

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000200010



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

A

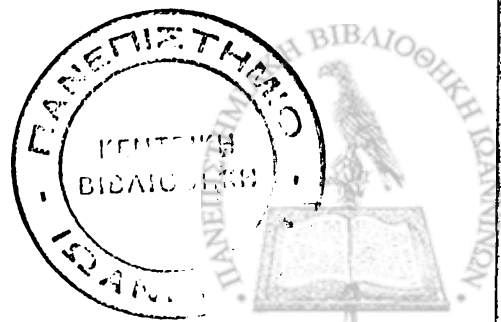
25

Σοφία Μ. Νάσιου
Μαθηματικός

Συμβολή στη θεωρητική μελέτη των ηλεκτρικών
ιδιοτήτων μορίων σε συνδυασμό με την
τρειςδιάστατη γεωμετρία

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα 2000





Ιωάννινα,

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

της Υποψήφιας Διδάκτορος Σοφίας Νάσιου
Πτυχιούχου Μαθηματικών του Παν/μίου Ιωαννίνων

Τα επτά μέλη της 7μελούς Επιτροπής που ορίσθηκε σύμφωνα με το άρθρο 13 του Νόμου 2083/92 και την υπ. αρ. 424^Α/23-6-2000 απόφαση της Γενικής Συνέλευσης με την Ειδική Σύνοψη του τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Παν/μίου Ιωαννίνων για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της διδας Σοφίας Νάσιου συνήλθαν σε συνεδρίαση σήμερα Δευτέρα 17 Ιουλίου 2000 και ώρα 17.00 στην Αίθουσα Χ3 230 του Χημικού Τμήματος και παρακολούθησαν την δημόσια παρουσίαση της διατριβής της υποψήφιας με τίτλο

‘Συμβολή στην θεωρητική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μορίων σε συνδυασμό με την τρισδιάστατη γεωμετρία’

Μετά την προφορική παρουσίαση της διατριβής διάρκειας μιας ώρας τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής και το κοινό έκαναν ερωτήσεις στην υποψήφια τόσο γενικού επιστημονικού περιεχομένου όσο και σχετικές με το θέμα της διατριβής. Στην συνέχεια και μετά την αποχώρηση του ακροατηρίου και της υποψηφίας ακολούθησε διεξοδική συζήτηση μεταξύ των μελών της επιτροπής.

Τα μέλη της επιτροπής δήλωσαν ότι η παρούσα διατριβή προάγει την επιστήμη και ότι η προφορική παρουσίαση ήταν ικανοποιητική και υψηλού επιπέδου.

Τα επτά μέλη της επιτροπής μετά από ψηφοφορία έκριναν ομόφωνα

- α) ότι η διατριβή της διδας Σοφίας Νάσιου παρουσιάζει εξαιρετική πρωτοτυπία
- β) ότι αποτελεί ουσιαστική συμβολή στη επιστήμη,
- γ) η υποψήφια απέκτησε τόσο τις γνώσεις όσο και την τεχνική κατάρτιση ώστε να προσεγγίζει με ωριμότητα τα σύγχρονα ερευνητικά προβλήματα του επιστημονικού της πεδίου. Στη συνέχεια τα μέλη της επιτροπής αποφάσισαν ομόφωνα να απονεύμουν τον βαθμό ΑΡΙΣΤΑ

1. Γ. Ν. Δημητρόπουλος Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Χημείας Παν/μο Ιωαννίνων (Επιβλέπων Καθηγητής)
2. Γ. Τσαπαρλής Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Χημείας Παν/μο Ιωαννίνων (Μέλος της Ειδικής Συμβουλευτικής Επιτροπής)
3. Α. Μιχαηλίδης Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Χημείας Παν/μο Ιωαννίνων (Μέλος της Ειδικής Συμβουλευτικής Επιτροπής)
4. Σ. Φαράντος Καθηγητής Τμήμα Χημείας Παν/μο Κρήτης
5. Γ. Κατσούλος Καθηγητής Τμήμα Χημείας Αριστοτέλειο Παν/μο Θεσσαλονίκης
6. Χ. Μασσαλάς Καθηγητής Τμήμα Μαθηματικών Παν/μο Ιωαννίνων
7. Ι. Λαγαράς Αναπληρωτής Καθηγητής τμήμα Πληροφορικής Παν/μο Ιωαννίνων



Χαριστίες

ΣΤΟΥΣ ΓΟΝΕΙΣ ΜΟΥ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΔΕΛΦΙΑ ΜΟΥ

Οι χαριστίες, που παραστήσατε για μένα από την προέλευσή μου, είναι τόσο μεγάλες, ώστε να μην μπορώ να σας ευχαριστήσω με κανένα τρόπο. Η μόνη ευχαριστία που μπορώ να σας προσφέρω με διαφορετικές μορφές είναι η προσπάθειά μου να είμαι καλύτερος άνθρωπος.

Εάν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους δασκάλους, καθηγητές του Τμήματός μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.

Εάν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.

Εάν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συγγενείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.

Εάν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.

Εάν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συγγενείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.

Εάν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους γονείς μου, που με βοήθησαν να γίνω αυτό που είμαι σήμερα.



Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της παρούσης διατριβής εκτός από την προσωπική προσπάθεια οφείλεται στους καθηγητές μου, στους γονείς μου και στους φίλους μου, οι οποίοι συνέβαλαν με διάφορους τρόπους στη διεκπεραίωσή της. Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω:

- Τον Επιβλέποντα Καθηγητή Ιωάννη Ν. Δημητρόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη βοήθειά του και τις πολύτιμες συμβουλές του που μου παρείχε κατά τη διεξαγωγή της διατριβής μου.
- Τα μέλη της Τριμελούς μου Επιτροπής και συγκεκριμένα, τον κύριο Γεώργιο Τσαπαρλή, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τον κύριο Άδωνη Μιχαηλίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την παρακολούθηση της προόδου της εργασίας μου.
- Τον ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, Δρ. Μάνθο Γ. Παπαδόπουλο στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για την πολύτιμη ηθική, υλική και πνευματική βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διεξαγωγή της διατριβής μου. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω διότι σε συνεργασία με τον κύριο Ιωάννη Δημητρόπουλο επέλεξαν το θέμα της διατριβής μου.
- Τον Δρ. Αλκιβιάδη Τσιμπή για την πολύτιμη βοήθειά του στα πρώτα βήματα της διδακτορικής μου διατριβής.
- Τους φίλους μου Heribert Reis, Victoria Ingamells, Βασίλειο Καρανάσο, Βασίλειο Μόκα, Σπυριδώνα Σαράκη και Άγγελο Αβραμόπουλο για την ηθική και υλική τους υποστήριξη.
- Τους γονείς μου και τ' αδέρφια μου για την συμπαράσταση και την κατανόηση που επέδειξαν όλα αυτά τα χρόνια.



Συμβολισμός

Τυπογραφικές συμβάσεις

Με μικρά έντονα γράμματα x, a , κ.λ.π. δηλώνονται τα διανύσματα ή οι μονοδιάστατοι πίνακες στήλη στο χώρο των n διαστάσεων. Με τη χρήση δεικτών π.χ. x_i, a_i κ.λ.π. συμβολίζονται οι συνιστώσες (επιμέρους στοιχεία) των x, a .

Με έντονα και κεφαλαία γράμματα π.χ. G συμβολίζονται οι πίνακες. Τα επιμέρους στοιχεία τους συμβολίζονται με τη χρήση δύο δεικτών π.χ. G_{ij} .

Οι τελεστές συμβολίζονται με πλάγια κεφαλαία γράμματα, π.χ. ο Χαμιλτώνιος τελεστής H .

Με το σύμβολο T συμβολίζεται ο ανάστροφος ενός πίνακα ενώ με το $^{-1}$ ο αντίστροφός του.



Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
---------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Κβαντική Μηχανική

1.1. Εισαγωγή.....	3
1.1.1. Προσέγγιση Born-Oppenheimer.....	4
1.1.2. Θεωρία Αυτοσυνεπούς Πεδίου (SCF -Self Consistent Field).....	5
1.1.3. Επέκταση Roothaan.....	7
1.1.4. Επιλογή βάσεων.....	9
1.1.4.1. Είδη ατομικών τροχιακών.....	9
1.1.4.2. Σύνολα διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (split-valence basis sets).....	10
1.1.4.3. Συναρτήσεις πόλωσης.....	11
1.1.4.4. Συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions).....	11
1.1.4.5. Οι βάσεις Pol και HyPol.....	11
1.2. Ημ εμπειρικές μέθοδοι.....	11
1.2.1. Θεωρίες π-ηλεκτρονίων.....	12
1.2.2. Προσεγγίσεις της Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης.....	12
1.2.3. Προσέγγιση ZDO.....	13
1.2.4. Προσέγγιση NDDO.....	13
1.2.5. Μέθοδος MNDO.....	14
1.2.6. Μέθοδος AM1.....	14
1.2.7. Μέθοδος PM3.....	14
1.3. Μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης.....	15
1.3.1. Θεωρία των διαταραχών Møller- Plesset.....	15
1.3.2. Μέθοδοι coupled cluster (CC).....	17
1.3.2.1. Μέθοδος coupled cluster doubles (CCD).....	18
1.3.2.2. Οι μέθοδοι coupled cluster singles doubles και triples (CCSD και CCSD(T)).....	18
1.3.3. Quadratic Configuration Interaction με απλές και διπλές υποκαταστάσεις (QCISD).....	18
1.3.4. Μέθοδος Brueckner (BD).....	19
1.3.5. Συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των ελαχιστοποιήσεων και τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της παρούσας διατριβής.....	20



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ηλεκτρικές ιδιότητες

2.1. Εισαγωγή	23
2.2. Ορισμοί.....	24
2.3. Ερμηνευτικά σχόλια	25
2.4. Διπολική ροπή.....	27
2.5. Μέθοδος υπολογισμού των ηλεκτρικών ιδιοτήτων	28
2.5.1. Παραγωγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τη μέθοδο των διαταραχών.....	28
2.5.2. Μέθοδος Πεπερασμένων διαταραχών (Finite perturbation method)	29
2.6. Στατικές τιμές ιδιοτήτων	30
2.7. Δυναμικές ιδιότητες.....	31
2.8. Δονητικές πολωσιμότητες	33
2.9. Επιλογή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου	34
2.10. Μονάδες μοριακών ηλεκτρικών ιδιοτήτων	34
2.11. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ιδιότητες.....	35
2.12. Μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μ , α , β και γ	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Ενεργειακή αριστοποίηση των γεωμετρικών παραμέτρων των μορίων

3.1. Εισαγωγή	37
3.2. Ελαχιστοποίηση μη γραμμικών συναρτήσεων πολλών μεταβλητών.....	37
3.2.1. Περιγραφή του προβλήματος.....	37
3.2.2. Τοπικό ελάχιστο-Γενικευμένο ελάχιστο.....	38
3.3. Μέθοδοι βελτιστοποίησης	42
3.3.1. Τοπικές μέθοδοι ελαχιστοποίησης (local methods)	42
3.3.1.1. Ελαχιστοποιήσεις χωρίς τη χρήση παραγώγων	42
3.3.1.2. Ελαχιστοποιήσεις με τη χρήση παραγώγων	43
3.3.1.2.1 Μέθοδοι παραγώγων.....	43
3.3.1.2.2. Τοπικοί ελαχιστοποιητές με χρήση παραγώγων κατηγορίας conjugate gradient (συζυγών διευθύνσεων)	43
3.3.1.2.3. Ελαχιστοποίηση με τη χρήση της μεθόδου Newton.....	44
3.3.1.2.3.1. Τοπικοί ελαχιστοποιητές με χρήση παραγώγων κατηγορίας Newton - Raphson	44
3.3.1.2.3.2. Μέθοδοι quasi-Newton	45
3.4. Μέθοδοι γενικευμένης βελτιστοποίησης (global methods)	46
3.4.1. Στοχαστικές μέθοδοι για γενικευμένα ελάχιστα	47
3.5. Εφαρμογές της θεωρίας ελαχιστοποιήσεων στον εντοπισμό ευσταθούς γεωμετρίας ενός μορίου	50
3.6. Εύρεση-σχεδιασμός διαμορφώσεων των μορίων	50



3.7. Είσοδος γεωμετρίας στα υπολογιστικά πακέτα.....	51
3.8. Αλγόριθμοι Σύγκλισης.....	51
3.9. Υπολογισμός Παραγώγων.....	53
3.10. Υπολογισμός Αναλυτικών Παραγώγων.....	55
3.10.1. Συστηματικές μέθοδοι.....	55
3.10.2. Στοχαστικές μέθοδοι.....	55
3.10.2.1. Στοχαστική διερεύνηση του χώρου με τη χρήση καρτεσιανών συντεταγμένων .	55
3.10.2.2. GMMX.....	56
3.11. Συσχέτιση μοριακής γεωμετρίας και ιδιοτήτων	56
3.12. Συμβολή της γεωμετρίας στον υπολογισμό των τιμών των ηλεκτρικών ιδιοτήτων...	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Συσχέτιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών ευκάμπτων και συζευγμένων συστημάτων με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες

4.1. Εισαγωγή.....	59
4.2. Μελέτη ευκάμπτων ενώσεων	60
4.2.1. Αλυσίδες θείου	60
4.2.1.1. Υπολογιστικές μέθοδοι	61
4.2.1.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	61
4.2.1.3. Γεωμετρικά Υποδείγματα.....	62
4.2.1.4. Μελέτη του μορίου H_2S_4	65
4.2.1.5. Μελέτη του μορίου H_2S_{12}	69
4.2.1.6. Η επίδραση της μορφής της σπείρας στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ελικοειδούς δομής	72
4.2.1.7. Συσχέτιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των υποδειγμάτων 1, 2 και 3	72
4.2.1.8. Διπολικές Ροπές.....	73
4.2.1.9. Πολωσιμότητες	74
4.2.1.10. Πρώτες Υπερπολωσιμότητες.....	79
4.2.1.11. Δεύτερες Υπερπολωσιμότητες	79
4.2.1.12. Μελέτη της μεταβολής των ηλεκτρικών ιδιοτήτων συναρτήσει της απόστασης των ακραίων ατόμων H, στην περίπτωση της ένωσης H_2S_{22}	82
4.2.1.13. Βιβλιογραφική αναζήτηση κρυσταλλικών δομών	83
4.2.2. Υπολογιστική μελέτη των διαμορφώσεων της τριακετίνης.....	86
4.2.2.1. Μεθοδολογία	88
4.2.2.2. Ενεργειακά διαγράμματα και ηλεκτρικές ιδιότητες	91
4.2.2.3. Συσχέτιση της γεωμετρίας με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα	92
4.2.2.3.1. Επιφάνεια και όγκος ενός μορίου	93
4.2.2.4. Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	94
4.2.2.4.1. Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά	94
4.2.2.4.2. Συσχέτιση της δεύτερης υπερπολωσιμότητας με τη μοριακή γεωμετρία	95
4.2.2.4.3. Εύρεση μέγιστων τιμών της γ ($9963 \geq \gamma \geq 9000$ a.u.).....	95



4.2.2.4.4. Συσχέτιση του εμβαδού (S_{abc}) με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα.....	96
4.2.2.4.5. Η τριακετίνη στη φύση.....	97
4.3. Μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων. 99	
4.3.1. Υπολογιστικές μέθοδοι.....	99
4.3.2. Μελέτη βουτανίου.....	100
4.3.3. Μελέτη ενώσεων της μορφής C_4H_n	103
4.3.4. Μελέτη συζευγμένων συστημάτων.....	107
4.3.4.1. Υπολογιστικές Μέθοδοι.....	108
4.3.4.2. Ενώσεις της σειράς $C_{2n}H_{2n+2}$	108
4.3.4.2.1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	108
4.3.5. Μελέτη των ενώσεων της σειράς των $C_{2n}H_{2n+2}$	109
4.3.6. Σύγκριση των ιδιοτήτων των γραμμικών πολυενίων μ' αυτές των αλυσίδων θείου.....	112
4.3.7. Δυναμικές τιμές των ιδιοτήτων του 1,3 trans-βουταδιενίου.....	113
4.3.8. Σύγκριση των ιδιοτήτων (α, γ) ορισμένων συζευγμένων συστημάτων με 34 άτομα άνθρακα με τις αντίστοιχες ιδιότητες της ένωσης H_2S_{34}	114
4.4. Σχεδιασμός ενώσεων ευκάμπτων συστημάτων.....	117
4.4.1. Ενώσεις οι οποίες περιέχουν ως δομικούς λίθους διαμορφώσεις της τριακετίνης και αλυσίδες θείου.....	117
4.4.2. Ενώσεις οι οποίες περιέχουν S, C και H.....	121
4.4.2.1. Συγκριτική μελέτη των ενώσεων $C_2S_{10}H_4$ (A) και $C_2S_{10}H_6$ (B).....	121
4.5. Συμπεράσματα.....	122

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Λιθωμένα παράγωγα ενώσεων που περιέχουν S

5.1. Εισαγωγή.....	125
5.2. Υπολογιστικές Μέθοδοι.....	126
5.3. Επίδραση της λιθώσης στις ιδιότητες α και γ	126
5.4. Υπολογιστική μελέτη των τριών πρώτων μελών της σειράς των ενώσεων H_2S_n και των λιθωμένων παραγώγων τους.....	127
5.4.1. Μελέτη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ενώσεων $LiHS$, Li_2S , Li_2S_2 και Li_2S_3	127
5.4.1.1. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης H_2S και των λιθωμένων παραγώγων της.....	128
5.4.1.2. Γεωμετρικά στοιχεία της ένωσης H_2S_2 και των λιθωμένων παραγώγων της.....	129
5.4.1.3. Γεωμετρικά στοιχεία της ένωσης H_2S_3 και των λιθωμένων παραγώγων της.....	130
5.5. Ανάλυση ηλεκτρικών ιδιοτήτων.....	132
5.5.1. Διπολική ροπή.....	132
5.5.2. Πολωσιμότητα.....	134



5.5.3. Πρώτη υπερπλωσιμότητα	135
5.5.4. Δεύτερη υπερπλωσιμότητα	136
5.6. Δονητικές συμβολές στον υπολογισμό της πλωσιμότητας	137
5.7. Εύρεση και σχεδιασμός μονολιθωμένων παραγώγων των ενώσεων της μορφής H_2S_n , $n=2, \dots$	137
5.8. Υπολογιστική μελέτη του TTF και των λιθωμένων παραγώγων του	139
5.9. Συμπεράσματα	141

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Αξιολόγηση υπολογιστικών μοντέλων

6.1. Εισαγωγή	143
6.2. Υδραλογόνα	144
6.3. Υπολογιστικές μέθοδοι	144
6.4. Ανάλυση αποτελεσμάτων	145
6.4.1. Διπολική ροπή	145
6.4.2. Πλωσιμότητα	146
6.4.3. Πρώτη υπερπλωσιμότητα	148
6.4.4. Δεύτερη υπερπλωσιμότητα	149
6.5. Επίδραση της μεταβολής της γεωμετρίας στις ιδιότητες μ , α , β και γ του HF	150
6.6. Συμβολή των μεθόδων υπολογισμού στις τιμές των ιδιοτήτων στην περίπτωση του HF	151
6.7. Συμπεράσματα	152
 Συμπεράσματα	 153
 Παράρτημα Α	 157
 Παράρτημα Β	 161
 Βιβλιογραφία	 183



Εισαγωγή

Τα φαινόμενα που σχετίζονται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε μόρια είναι σημαντικά και πρόσφατα αξιοποιούνται τεχνολογικά^{1,2} (π.χ. στην κατασκευή μνήμης υπολογιστών, στις τηλεπικοινωνίες κ.λ.π.).

Αντικείμενο της παρούσης διατριβής αποτελεί η σχέση της χωροδιευθέτησης των ατόμων ενός μορίου (τρισδιάστατη γεωμετρία) με τις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μορίων και ιδιαίτερα με τις τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.

Οι εναλλακτικές χωροδιευθετήσεις των ατόμων ενός μορίου (με τη διατήρηση της συνδεσιμότητας) αυξάνει εκθετικά με τον αριθμό των ατόμων – κατά συνέπεια η μοριακή τρισδιάστατη γεωμετρία και ακραίες μεταβολές στο συνολικό μοριακό σχήμα να εμφανίζονται σε μόρια με ικανό αριθμό ατόμων.

Έχει αναπτυχθεί ολόκληρος ειδικός κλάδος της Χημείας, ο οποίος ασχολείται με τις επιπτώσεις της τρισδιάστατης μοριακής γεωμετρίας, στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μορίων (Στερεοχημεία). Για διάφορους λόγους η μελέτη της χωροδιευθέτησης σε συνδυασμό με τις ηλεκτρικές ιδιότητες έχει μελετηθεί ελάχιστα.

Γενικά η ποσοτική σχέση μεταξύ δομής και ιδιότητας χαρακτηρίζεται ως μοντέλο QSPR. Η ονομασία QSPR προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων Quantitative Structure- Property Relation (Ποσοτική σχέση δομής-ιδιότητας). Επιπλέον ακρότατες τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων συσχετίζονται με βέλτιστες τιμές δραστηριότητας – ένας όρος που φέρει βιολογικούς / φαρμακολογικούς συνειρμούς³. Έτσι αναπτύχθηκε η γενικότερη κατηγορία QSAR [Quantitative Structure-Activity Relation (Ποσοτική σχέση δομής-δραστηριότητας)]. Οι συσχετίσεις δομής-δραστηριότητας μπορούν να επιτευχθούν με τη μορφή γραφικών παραστάσεων, μαθηματικών σχέσεων, τοπολογικών δεικτών κ.λ.π. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται σε παρατηρήσεις και αναλύσεις που έχουν γίνει στη βιολογική δράση και γενικότερα στη δράση των μορίων^{4,5}.

Ο σκοπός των τοπολογικών δεικτών είναι η μετατροπή της μοριακής δομής σε ένα αριθμητικό δείκτη ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμες συσχετίσεις και εκτιμήσεις. Τέτοιου είδους τοπολογικοί δείκτες είναι ο δείκτης συνδεσιμότητας, η μοριακή επιφάνεια, ο μοριακός όγκος κ.λ.π.

Κατόπιν αναφέρονται μερικά είδη μοντέλων QSPR στα οποία παρουσιάζεται η ποσοτική σχέση μεταξύ του τοπολογικού δείκτη⁶ της μοριακής επιφάνειας και του μοριακού όγκου με την πυκνότητα, τη διάθλαση και την πόλωση του μορίου, την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, τις ηλεκτρικές ιδιότητες κ.λ.π.



Στην παρούσα διατριβή ως μοντέλα QSPR μπορεί να θεωρηθούν οι ενώσεις H_2S_n , $n=1, \dots, 51$ (n αριθμός ατόμων S) (Κεφάλαιο 4), όπου στο υπόδειγμα (μοντέλο) των ελικοειδών δομών γίνεται συσχέτιση του n με τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Επίσης ως μοντέλο QSPR μπορεί να θεωρηθεί η ένωση της τριακετίνης (Κεφάλαιο 4) όπου εκεί, τα διάφορα γεωμετρικά μοτίβα συσχετίστηκαν με τις τιμές της δεύτερης υπερπλωσιμότητας. Για τη διεξαγωγή των ελαχιστοποιήσεων και τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν *ab-initio* και ημιεμπειρικές μέθοδοι. Ο υπολογισμός των ηλεκτρικών ιδιοτήτων έγινε χρησιμοποιώντας αριθμητικές και αναλυτικές μεθόδους (όπου βέβαια ήταν εφικτή η χρήση τους). Για την πλήρη περιγραφή των μοριακών ηλεκτρικών ιδιοτήτων υπολογίστηκαν τόσο οι στατικές όσο και οι δυναμικές τιμές τους. Σε μερικές περιπτώσεις υπολογίστηκε και η δονητική συμβολή στην πλωσιμότητα. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της ηλεκτρονιακής συσχέτισης στις ηλεκτρικές ιδιότητες.

Στη συνέχεια ακολουθεί μία συνοπτική παρουσίαση των θεμάτων που διαπραγματεύονται στα κεφάλαια της παρούσας διατριβής. Συγκεκριμένα:

- Στο 1^ο κεφάλαιο αναφέρονται επιλεγμένα σημεία από τη θεωρία της Κβαντικής Μηχανικής, στα οποία βασίστηκαν οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των ελαχιστοποιήσεων και τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Επίσης γίνεται μία σύντομη περιγραφή των *ab-initio* (εξ-υπαρχής) και ημιεμπειρικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Τέλος, περιγράφονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συμβολής της ηλεκτρονιακής συσχέτισης στις ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Στο 2^ο κεφάλαιο περιγράφεται ο τρόπος υπολογισμού των στατικών, δυναμικών και δονητικών τιμών των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Επίσης αναφέρεται ο τρόπος σύνδεσης των μοριακών ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τις μακροσκοπικές ιδιότητες (επιδεικτικότητα).
- Στο 3^ο κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη αναφορά στους τρόπους-μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την εύρεση των ελαχίστων και των γενικευμένων ελαχίστων μίας ένωσης.
- Στο 4^ο κεφάλαιο επιχειρήθηκε η συσχέτιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών ευκάμπτων και συζευγμένων συστημάτων με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.
- Στο 5^ο κεφάλαιο αναγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη λιθωμένων παραγώγων της σειράς των ενώσεων H_2S_n και της ένωσης TTF.
- Στο 6^ο κεφάλαιο έγινε μία αξιολόγηση των μεθόδων και των βάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των μοριακών ηλεκτρικών ιδιοτήτων στο πεδίο των διατομικών μορίων HF, HCl και HBr.

Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκαν σύγχρονες υπολογιστικές μηχανές (H/Y) σε διάφορα λειτουργικά συστήματα (Unix, Windows- NT, Windows 95-98 κ.λ.π.), και διάφορα πακέτα λογισμικού (σχεδιαστικά – υπολογιστικά – χημικά).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Κβαντική Μηχανική

1.1. Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσης διδακτορικής διατριβής αποτελεί αρχικά η εύρεση προσεγγιστικών λύσεων στη μη σχετικιστική, χρονικά ανεξάρτητη, εξίσωση του Schrödinger και ακολούθως η χρησιμοποίηση αυτών των λύσεων για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μικρών και μεγάλων μορίων. Η προαναφερθείσα εξίσωση δίνεται από τη σχέση:

$$H\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})=E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

όπου

- H είναι ο Χαμιλτώνιος τελεστής του συστήματος (σε a.u).

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

- Ψ είναι η κυματοσυνάρτηση
- $E(\mathbf{R})$ είναι μία συνάρτηση η οποία περιγράφει την ενέργεια του μορίου
- ∇^2 είναι ο Λαπλασιανός τελεστής (ανάδελτα-τετράγωνο), η οποία σε τρισσορθόγωνιο σύστημα αξόνων εκφράζεται ως

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (1.3)$$

- m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου
- m_A είναι η μάζα του πυρήνα A
- r_{iA} είναι η απόσταση του i ηλεκτρονίου με τον πυρήνα A
- r_{ij} είναι η απόσταση του i και του j ηλεκτρονίου
- R_{AB} είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων A και B
- Z_A και Z_B είναι οι ατομικοί αριθμοί των πυρήνων A και B
- N και M είναι οι αριθμοί των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα.



Στην εξίσωση (1.2) ο πρώτος όρος, μετά την ισότητα, είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος όρος είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των πυρήνων, ο τρίτος όρος εκπροσωπεί τις έλξεις coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, ενώ ο τέταρτος και ο πέμπτος όρος συνδέονται με τις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα⁷.

1.1.1. Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Είναι γνωστό ότι ένα μόριο έχει δύο ειδών ενέργειες: τη μεταφορική (translation energy) E_T και την εσωτερική ενέργεια U ⁹. Γενικά σε ένα μόριο παρατηρούνται οι εξής κινήσεις των σωματιδίων του (πυρήνες – ηλεκτρόνια):

- κίνηση των ηλεκτρονίων του μορίου
- δονητικές κινήσεις των πυρήνων
- περιστροφικές κινήσεις του μορίου

Η εσωτερική ενέργεια εκφράζεται ως άθροισμα της ηλεκτρονιακής (E_{el}), της δονητικής (E_v) και της περιστροφικής ενέργειας (E_r)

$$U \approx E_{el} + E_v + E_r \quad (1.4)$$

Από τα τρία είδη εσωτερικής ενέργειας, αυτή που έχει ιδιαίτερη σημασία για τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής είναι η ηλεκτρονιακή ενέργεια.

Το 1927⁸ οι Born και Oppenheimer κατάφεραν να διαχωρίσουν την ηλεκτρονιακή ενέργεια από τις άλλες δύο μορφές εσωτερικής ενέργειας. Συγκεκριμένα⁹ παρατήρησαν ότι επειδή η μάζα του ηλεκτρονίου είναι πολύ μικρότερη από τη μάζα ενός πρωτονίου (1/1850 φορές μικρότερη), μπορεί να γίνει διαχωρισμός μεταξύ των ηλεκτρονιακών και των πυρηνικών κινήσεων. Έτσι έδειξαν ότι η μοριακή κυματοσυνάρτηση, μπορεί να προσεγγισθεί επαρκώς από τη σχέση (1.5) εάν $(m_e/m_N)^{1/4} \ll 1$. Πρότειναν λοιπόν, την προσέγγιση που έγινε γνωστή ως *προσέγγιση Born-Oppenheimer*.

Έστω $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, η οποία εκφράζεται με την παρακάτω σχέση:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.5)$$

όπου

- Φ_{el} είναι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση, η οποία εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες και παραμετρικά από τις πυρηνικές

$$\Phi_{el} = \Phi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.6)$$

- Φ_{nuc} είναι η πυρηνική κυματοσυνάρτηση

$$\Phi_{nuc} = \Phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.7)$$

Τότε σύμφωνα με την προαναφερθείσα προσέγγιση, αυτά τα δύο σύνολα κινήσεων, μπορούν να περιγραφούν ανεξάρτητα. Έτσι προκύπτουν οι εξισώσεις (1.8) και (1.9)



$$H_{el} \Phi_{el} = E_{el} \Phi_{el} \quad (1.8)$$

$$H_{nuc} \Phi_{nuc} = E \Phi_{nuc} \quad (1.9)$$

όπου

- H_{el} είναι ο ηλεκτρονιακός Χαμιλτώνιος τελεστής

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.10)$$

- E_{el} είναι η ηλεκτρονιακή ενέργεια
- H_{nuc} είναι ο πυρηνικός Χαμιλτώνιος τελεστής

$$H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.11)$$

όπου με $E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$ είναι μια συνάρτηση που εκφράζει το δυναμικό εντός του οποίου κινούνται οι πυρήνες.

Οι λύσεις της πυρηνικής εξίσωσης του Schrödinger (1.9) παρέχουν πληροφορίες για τη δονητική, περιστροφική και μεταφορική κίνηση του μορίου. Συνεπώς η E (1.9), η οποία είναι η Born-Oppenheimer προσέγγιση της ολικής ενέργειας, περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή, δονητική και μεταφορική ενέργεια του μορίου.

Σημειώνεται ότι η προσέγγιση Born-Oppenheimer δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις. Υπάρχουν όμως και εξαιρέσεις όπου η προσέγγιση αυτή δε δίνει επαρκείς λύσεις (π.χ. όταν οι ταχύτητες των πυρήνων είναι πολύ μεγάλες)⁹. Συνέπεια της προσέγγισης Born-Oppenheimer είναι ότι προκύπτει ένα μικρό σφάλμα στις ιδιότητες της βασικής κατάστασης (θεμελιώδης κατάσταση). Το σφάλμα αυτό είναι μεγαλύτερο στις ιδιότητες των διηγερμένων καταστάσεων, αλλά πάντως είναι μικρότερο από το σφάλμα που οφείλεται στις προσεγγίσεις που συνήθως υιοθετούνται για να λυθεί η εξίσωση του Schrödinger για ένα πολυατομικό μόριο.

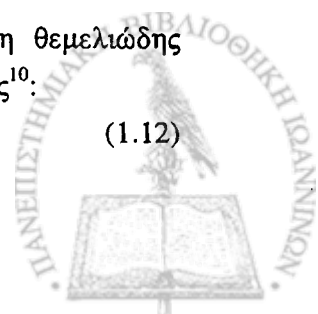
Οι μέθοδοι που συνοπτικά περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια, *ab-initio* και ημειμπειρικές, βασίζονται στην προσέγγιση Born-Oppenheimer και επικεντρώνονται στη λύση της ηλεκτρονιακής εξίσωσης του Schrödinger (1.8).

1.1.2. Θεωρία Αυτοσυνεπούς Πεδίου (SCF -Self Consistent Field)

Η μέθοδος SCF είναι γνωστή ως *μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (self-consistent field, SCF)* είναι μία μέθοδος επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger. Η εισαγωγή αυτής της μεθόδου, έγινε αρχικά από τον Hartree και κατόπιν η τεχνική βελτιώθηκε από τους Fock και Slater, ώστε να συμπεριλάβει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων. Η μέθοδος SCF είναι επίσης γνωστή ως Hartree-Fock ή ως single-determinant theory. Ακολουθεί η περιγραφή της μεθόδου.

Η κανονικοποιημένη HF κυματοσυνάρτηση Φ_0 , με την οποία περιγράφεται η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου, εκφράζεται από την n -ηλεκτρονιακή ορίζουσα Slater ως εξής¹⁰:

$$\Phi_0 = (n!)^{-1/2} \det[\chi_a(1)\chi_b(2) \dots \chi_k(n)]. \quad (1.12)$$



Η ηλεκτρονιακή ενέργεια* της θεμελιώδους κατάστασης δίνεται από τη σχέση:

$$E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (1.13)$$

όπου H είναι ο Χαμιλτώνιος τελεστής (1.10).

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (1.13) την (1.10) και μετά από μια σειρά πράξεων προκύπτει η σχέση:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle \alpha | h | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle = \sum_a [\alpha | h | \alpha] + \frac{1}{2} \sum_{ab} [\alpha\alpha | \beta\beta] - [\alpha\alpha | \beta\alpha] \quad (1.14)$$

όπου

- $\int \chi_a^*(1) h(1) \chi_a(1) dx_1 = \langle \alpha | h | \alpha \rangle$
- $\int \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) dx_1 dx_2 = [\alpha\alpha | \beta\beta]$
- $\int \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) dx_1 dx_2 = [\alpha\beta | \beta\alpha]$

η οποία αποτελεί μία έκφραση της ενέργειας συναρτήσει των τροχιακών spin.

Για την παραγωγή των εξισώσεων Hartree-Fock χρησιμοποιείται η τεχνική των συναρτησιακών μεταβολών (functional variations). Κατά τη μέθοδο⁷ αυτή, εισάγεται μία δοκιμαστική συνάρτηση Φ' , στην οποία αντιστοιχεί η ενέργεια $E[\Phi']$:

$$E[\Phi'] = \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle \quad (1.15)$$

Η Φ' μεταβάλλεται κατά μία αυθαίρετα μικρή ποσότητα :

$$\Phi' \rightarrow \Phi' + \delta\Phi' \quad (1.16)$$

οπότε η ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} E[\Phi' + \delta\Phi'] &= \langle \Phi' + \delta\Phi' | H | \Phi' + \delta\Phi' \rangle \\ &= E[\Phi] + \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle + \langle \delta\Phi' | H | \Phi' \rangle + \dots \\ &= E[\Phi'] + \delta E + \dots \end{aligned} \quad (1.17)$$

Στη μέθοδο των συναρτησιακών μεταβολών αναζητείται η Φ' για την οποία η $E[\Phi']$ είναι ελάχιστη, δηλαδή $\delta E = 0$.

Επειδή τα τροχιακά spin πρέπει να είναι ορθοκανονικά θα πρέπει να ισχύει η σχέση

$$\int \chi_i^*(1) \chi_j(1) dx_1 = \delta_{ij} \quad (1.18)$$

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη τον παραπάνω περιορισμό και μετά από πράξεις προκύπτει η εξής σχέση⁷:

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} [\int |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}] \chi_a(1) dx_2 - \sum_{b \neq a} [\int \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1}] \chi_b(1) dx_2 = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (1.19)$$

η οποία αποτελεί μια εξίσωση Hartree-Fock.

* Χωρίς βλάβη της γενικότητας από το σημείο αυτό και πέρα θα υιοθετηθεί ο εξής συμβολισμός για την ηλεκτρονιακή ενέργεια: $E_{el} = E$.



Ο $h(1)$ δίνεται από τη σχέση⁷

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.20)$$

όπου οι τελεστές μετά την ισότητα, εκπροσωπούν την κινητική ενέργεια και την έλξη ενός ηλεκτρονίου από τον πυρήνα.

Επίσης η ε_α είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου που περιγράφεται από το τροχιακό spin χ_α . Ο όρος $\int |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} dx_2$ στην εξίσωση (1.19) ονομάζεται *τελεστής Coulomb* ($J_b(1)$) και εκπροσωπεί το μέσο (τοπικό) δυναμικό στο σημείο x_1 , το οποίο προκαλείται από ένα ηλεκτρόνιο στο τροχιακό spin χ_b , ενώ ο τελεστής ανταλλαγής (exchange operator) ($K_b(1)$) ορίζεται από τη σχέση :

$$K_b(1)\chi_\alpha(1) = \left[\int \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_\alpha(2) \right] \chi_b(1) dx_2. \quad (1.21)$$

Έτσι λοιπόν η εξίσωση Hartree-Fock μπορεί να γραφτεί ως:

$$\left[h_1 + \sum_{b \neq \alpha} J_b(1) - \sum_{b \neq \alpha} K_b(1) \right] \chi_\alpha(1) = \varepsilon_\alpha \chi_\alpha(1) \quad (1.22)$$

η οποία αποτελεί μία εξίσωση ιδιοτιμών.

Ακολούθως προσδιορίζεται ο τελεστής Fock (f) από τη σχέση (για κλειστή στοιβάδα)

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (1.23)$$

οπότε οι εξισώσεις Hartree-Fock γίνονται

$$f|\chi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha |\chi_\alpha\rangle. \quad (1.24)$$

Ο τελεστής Fock όμως εκφράζεται και ως άθροισμα

$$f(1) = h(1) + v^{\text{HF}}(1) \quad (1.25)$$

όπου $v^{\text{HF}}(1)$ είναι ένας μονο-ηλεκτρονιακός τελεστής, ο οποίος ονομάζεται δυναμικό Hartree-Fock και είναι ίσος με

$$v^{\text{HF}}(1) = \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (1.26)$$

Στηριζόμενη στην αρχή των παραλλαγών (variational principle) τα “καλύτερα” τροχιακά spin είναι αυτά τα οποία ελαχιστοποιούν την ηλεκτρονιακή ενέργεια (ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης).

Για την επίλυση των εξισώσεων Hartree-Fock εισάγεται μία βάση και κατόπιν λύνεται ένα σύνολο από εξισώσεις πινάκων.

1.1.3. Επέκταση Roothaan

Στη μέθοδο LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals – Γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών) ένα μοριακό τροχιακό ψ μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών ϕ_i ¹⁰:

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (1.27)$$



Οι συντελεστές c_i υπολογίζονται εφαρμόζοντας τη θεωρία των παραλλαγών. Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο το οποίο καταλαμβάνει ένα τροχιακό ψ να βρεθεί στο τροχιακό ϕ_i της βάσης, είναι ίση με $|c_i|^2$. Έτσι ένα μοριακό τροχιακό εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός από ατομικά τροχιακά¹⁷.

Ο Roothaan¹¹ το 1951 πρότεινε την χρησιμοποίηση ενός συνόλου από γνωστές χωρικές συναρτήσεις βάσης, με τις οποίες διαφορικές εξισώσεις που περιέχουν ολοκληρώματα (1.28), μπορούν να μετατραπούν σε ένα σύνολο από αλγεβρικές εξισώσεις και να λυθούν με τις τεχνικές των πινάκων⁷.

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.28)$$

Κατόπιν εισήχθηκε ένα σύνολο από K γνωστές συναρτήσεις βάσης, οι οποίες στηρίζονται στην τεχνική LCAO :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.29)$$

όπου $C_{\mu i}$ είναι άγνωστοι συντελεστές. Το πρόβλημα πλέον επικεντρώνεται στον υπολογισμό των συντελεστών $C_{\mu i}$.

Όταν η επέκταση της εξίσωσης (1.29) αντικατασταθεί στην εξίσωση (1.28) προκύπτει

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (1.30)$$

Στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται και τα δύο μέλη της εξίσωσης (1.30) με τη συνάρτηση βάσης $\phi_{\mu}^*(1)$ και με ολοκλήρωση ως προς $d\mathbf{r}_1$ προκύπτει η

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1 = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.31)$$

Εισάγονται δύο πίνακες, ο πίνακας αλληλοεπικάλυψης S (overlap matrix) και ο πίνακας Fock F . Ο πίνακας S είναι ερμιτιανός και έχει ως στοιχεία του

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.32)$$

ο οποίος γενικά δεν είναι μοναδιαίος πίνακας, επειδή δεν είναι απαραίτητο οι συναρτήσεις βάσης να είναι ορθογώνιες. Οι τιμές των ολοκληρωμάτων αλληλοεπικάλυψης βρίσκονται στην περιοχή $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ ⁹. Τα διαγώνια στοιχεία δίδονται από τη σχέση $S_{\mu\mu}=1$. Το πρόσημο των μη-διαγωνίων στοιχείων εξαρτάται από το σχετικό πρόσημο των δύο συναρτήσεων βάσης και από το σχετικό προσανατολισμό τους στο χώρο. Σε περίπτωση που υπάρχει γραμμική εξάρτηση τότε η τιμή του ολοκληρώματος είναι περίπου μονάδα.

Ο πίνακας Fock F , είναι επίσης ερμιτιανός, με στοιχεία

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1 \quad (1.33)$$

Έτσι η εξίσωση (1.31) διαμορφώνεται ως εξής:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.34)$$



Η εξίσωση (1.34) αποτελεί μία έκφραση ενός συνόλου K γραμμικών ταυτόχρονων εξισώσεων (μία για κάθε τιμή του ν) με άγνωστες μεταβλητές τους συντελεστές $C_{\mu i}$. Οι εξισώσεις αυτές είναι γνωστές ως εξισώσεις *Roothaan* και μπορούν να γραφούν με τη μορφή πινάκων ως εξής:

$$FC=SC\varepsilon \quad (1.35)$$

όπου

- C είναι ένας $K \times K$ πίνακας με στοιχεία τους συντελεστές $C_{\mu i}$ (ιδιοδιανύσματα). Ο πίνακας C ονομάζεται πίνακας ιδιοδιανυσμάτων.
- ε είναι ένας διαγώνιος $K \times K$ πίνακας των ενεργειών των τροχιακών ε_i (ιδιοτιμές).

Τα μοριακά τροχιακά μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = (\chi_1 \chi_2 \dots \chi_K) \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{iK} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

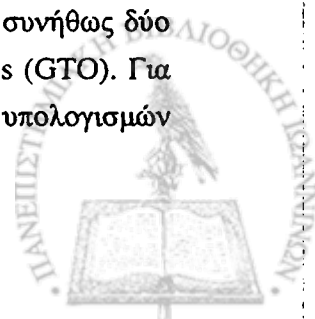
1.1.4. Επιλογή βάσεων

Θεμελιώδους σημασίας για την ορθή περιγραφή της μοριακής γεωμετρίας και πόλωσης είναι η επιλογή της κατάλληλης βάσης και ο υπολογισμός της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι βάσεις που είναι επαρκείς και δίνουν ακριβή αποτελέσματα συγχρόνως για την ενέργεια αλλά και για αρκετές μοριακές ιδιότητες, αποτελούνται από μεγάλο αριθμό ατομικών τροχιακών, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης. Κατόπιν τούτου, υπολογισμοί με τέτοιες βάσεις είναι πολύ δαπανηροί ακόμα και για μόρια του μεγέθους του βενζολίου (C_6H_6). Στην πράξη λοιπόν, σχεδιάζεται η βάση ώστε αφ' ενός να απαιτεί μικρό υπολογιστικό κόστος και αφ' ετέρου να δίνει επαρκή και φυσικώς αποδεκτά αποτελέσματα για τις ιδιότητες που αποτελούν αντικείμενο μελέτης. Μεταξύ των βάσεων που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και οι οποίες ικανοποιούν τα προαναφερθέντα κριτήρια είναι οι βάσεις Pol^{12} και $HyPol^{13}$ που προτάθηκαν από τον Sadlej και τους συνεργάτες του.

1.1.4.1. Είδη ατομικών τροχιακών

Για τη διεξαγωγή των μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών χρησιμοποιούνται συνήθως δύο είδη τροχιακά: α) τα τροχιακά τύπου Slater (STO) και β) τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO). Για λόγους που θα αναφερθούν ακολούθως, η συντριπτική πλειοψηφία των μοριακών υπολογισμών



που υπάρχουν στη βιβλιογραφία την τελευταία δεκαετία έχουν διεξαχθεί με τροχιακά τύπου Gauss. Για να γίνουν σαφή όμως τα πλεονεκτήματα των GTO και οι διαφορές τους με τα STO, στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται συνοπτική παρουσίαση τόσο των GTO όσο και των STO.

Τροχιακά τύπου Slater

Το 1930 ο Slater¹⁴ πρότεινε την εκθετική συνάρτηση

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

η οποία καλείται τροχιακό Slater (STO)¹⁵.

Στην παραπάνω σχέση εμφανίζονται οι εξής όροι:

- N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης
- με $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές
- n, l, m είναι οι κβαντικοί αριθμοί
- ζ είναι μία παράμετρος η οποία χρησιμοποιείται για την εύρεση των βέλτιστων τιμών των συντελεστών.

Τροχιακά τύπου Gaussian (GTO)

Για την απλοποίηση των υπολογισμών των ολοκληρωμάτων το 1950 ο Boys¹⁶ πρότεινε τη χρήση των τροχιακών τύπου Gauss (GTO) αντί των STO στην LC-AO κυματοσυνάρτηση (1.27).

Τα τροχιακά τύπου Gauss δίνονται σε σφαιρική και σε καρτεσιανή μορφή¹⁵:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi, \zeta) = N_{n\zeta} r^{n-1} \exp(-\zeta r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{σφαιρική μορφή})$$

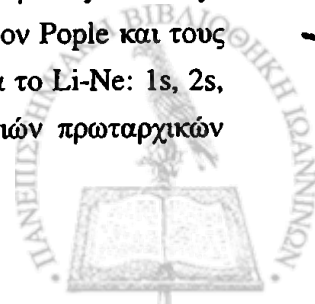
$$\chi_{nlm}(x, y, z, \zeta) = N_n x^l y^m z^n \exp(-\zeta r^2) \quad (\text{καρτεσιανή μορφή})$$

Η ουσιαστική διαφορά μεταξύ των συναρτήσεων Gauss και Slater επικεντρώνεται στη διαφορετική τάξη του εκθετικού όρου ($\exp(-\zeta r^2)$ και $\exp(-\zeta r)$ αντίστοιχα). Η απλοποίηση των υπολογισμών των ολοκληρωμάτων οφείλεται στην εξής ιδιότητα των GTO, η οποία είναι γνωστή ως θεώρημα του γινομένου Gaussian¹⁵:

«Το γινόμενο δύο GTO που έχουν διαφορετικά κέντρα, αποτελεί επίσης ένα GTO με κέντρο κάπου πάνω στη γραμμή που ενώνει τα δύο κέντρα».

1.1.4.2. Σύνολα διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (split-valence basis sets)

Στα σύνολα SV τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους διαχωρίζονται σε “εσωτερικά” και “εξωτερικά”. Ο διαχωρισμός αυτός επιτρέπει την ανεξάρτητη μεταβολή των τροχιακών αυτών κατά τους υπολογισμούς¹⁵. Στην κατηγορία των συνόλων διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους¹⁷ ανήκουν οι βάσεις 3-21G¹⁸, 4-31G, 6-31G κ.λ.π. οι οποίες αναπτύχθηκαν από τον Pople και τους συνεργάτες του. Στη βάση 3-21G κάθε εσωτερικός φλοιός του AO (π.χ. 1s για το Li-Ne: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z για το Na-Ar κ.λ.π.) εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός τριών πρωταρχικών



συναρτήσεων Gauss. Για κάθε ΑΟ της στοιβάδας σθένους (π.χ. 1s για το H, 2s και 2p για το Li-Ne κ.λ.π.) υπάρχουν δύο συναρτήσεις βάσης. Η μία είναι συνεπτυγμένη GTO (CGTF), η οποία είναι γραμμικός συνδυασμός δύο πρωταρχικών GTO, ενώ η άλλη είναι μία απλή GTO¹⁷.

1.1.4.3. Συναρτήσεις πόλωσης

Για την πόλωση των τροχιακών η οποία προκύπτει π.χ. κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων ή λόγω της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου, απαιτούνται συναρτήσεις με μεγαλύτερο κβαντικό αριθμό l από εκείνον που χρειάζονται για την περιγραφή της θεμελιώδους κατάστασης του ατόμου. Έτσι για να περιγραφεί, σε πρώτη προσέγγιση, η πόλωση των τροχιακών s και p χρειάζονται τροχιακά p και d αντίστοιχα¹⁰. Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τον υπολογισμό των υπερπολωσιμοτήτων β και γ . Σημειώνεται λοιπόν, ότι όπως αποδεικνύεται με τη θεωρία των διαταραχών¹⁹ για να περιγραφεί η πόλωση (μέχρι την τρίτη τάξη στην ισχύ του πεδίου, F^3) των συναρτήσεων s χρειάζονται συναρτήσεις s, p, και d ενώ για να περιγραφεί η πόλωση των συναρτήσεων p χρειάζονται d και f.

1.1.4.4. Συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions)

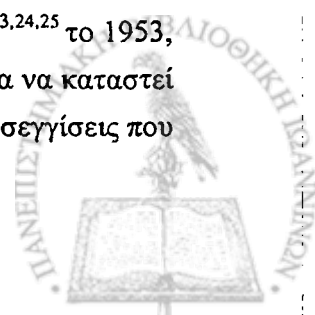
Για τον επαρκή υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων χρειάζονται και συναρτήσεις με πολύ μικρό εκθέτη, οι οποίες λέγονται συναρτήσεις διάχυσης.

1.1.4.5. Οι βάσεις Pol και HyPol

Ο Sadlej και οι συνεργάτες του²⁰ πρότειναν μια σειρά συναρτήσεων για τον επαρκή υπολογισμό της διπολικής ροπής και των πολωσιμοτήτων των μορίων. Για την περιγραφή των βάσεων αυτών χρησιμοποιούνται τα αρχικά Pol¹². Οι βάσεις αυτές στοχεύουν στην ορθή απόδοση της πόλωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, μέχρι την πρώτη τάξη στο πεδίο. Οι βάσεις Pol έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές και τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί θεωρούνται πολύ ικανοποιητικά^{21,22}. Κατά τρόπο ανάλογο προς τις βάσεις Pol παράγονται και οι βάσεις HyPol¹³ οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των μοριακών υπερπολωσιμοτήτων.

1.2. Ημιεμπειρικές μέθοδοι

Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι πρωτοπαρουσιάστηκαν από τους Pariser, Parr και Pople^{23,24,25} το 1953, πριν ακόμη γενικευθεί η χρήση των υπολογιστών. Οι μέθοδοι αυτές αναπτύχθηκαν για να καταστεί απλούστερη, η μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής και των μοριακών ιδιοτήτων. Οι προσεγγίσεις που



υιοθετούνται από τις ημιεμπειρικές μεθόδους έχουν ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό ενός σχετικά μικρού αριθμού ολοκληρωμάτων (η τιμή μεγάλου αριθμού δι-ηλεκτρονιακών ολοκληρωμάτων, των οποίων ο υπολογισμός είναι χρονοβόρος, θεωρείται μηδέν) και την εισαγωγή παραμέτρων, των οποίων η τιμή βελτιστοποιείται σε σχέση με επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα, ώστε οι ημιεμπειρικά υπολογισμένες τιμές ορισμένων ιδιοτήτων να είναι σε “επαρκή” συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές.

Οι πρώτες ημιεμπειρικές μέθοδοι που αναπτύχθηκαν αναφερόντουσαν σε π-ηλεκτρονικά συστήματα¹⁷. Αργότερα αναπτύχθηκαν κι άλλες τεχνικές οι οποίες εφαρμόζονται σε γενικά μοριακά συστήματα¹⁷. Γενικότερα, οι ημιεμπειρικές μέθοδοι χρησιμοποιούν έναν συνδυασμό από προσεγγίσεις και πειραματικά δεδομένα για να ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις και οι παράγοντες που προσδιορίζουν το μόριο, με τελικό σκοπό τη σμίκρυνση ή και ελαχιστοποίηση του υπολογιστικού κόστους.

Το κεφάλαιο αυτό έχει την εξής διάρθρωση: Κατ’ αρχάς θα γίνει μια συνοπτική αναφορά στις προσεγγίσεις και θεωρίες που χρησιμοποιήθηκαν και ως ένα βαθμό χρησιμοποιούνται ακόμα για τη μελέτη των π-ηλεκτρονιακών, συζευγμένων συστημάτων. Ακολούθως, θα γίνει συνοπτική περιγραφή της ιεραρχίας των προσεγγίσεων που χρησιμοποιούνται για τα μη επίπεδα συστήματα. Λεπτομερέστερη αναφορά θα γίνει στην προσέγγιση NDDO και τις μεθόδους MNDO και PM3 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

1.2.1. Θεωρίες π-ηλεκτρονίων

Τα MO ενός επίπεδου συζευγμένου οργανικού μορίου μπορούν να διαχωριστούν σε σ και π MO. Ορισμένες ημιεμπειρικές μέθοδοι υιοθετούν την προσέγγιση / άποψη ότι τα σ και π MO μπορούν να μελετηθούν χωριστά¹⁷. Η θέση αυτή ενισχύεται από τη διαφορετική συμμετρία των σ και π MO και τη μεγαλύτερη πολωσιμότητα των π MO.

Σ’ αυτές τις θεωρίες χρησιμοποιείται ένα μόνο p -π τροχιακό για κάθε άτομο. Μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούν την προσέγγιση αυτή αναφέρονται η SHMO (Simple Hückel MO theory) και η PPP (Paisier – Parr – Pople)²⁶. Σημειώνεται ότι υπάρχει και η EMO (extended HMO) η οποία λαμβάνει υπόψη όλα τα ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι για παράδειγμα η βάση που χρησιμοποιείται για το H περιλαμβάνει $1s$ τροχιακό ενώ για τον C αποτελείται από τα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά.

1.2.2. Προσεγγίσεις της Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης

Στα μη επίπεδα συστήματα όλα τα ηλεκτρόνια σθένους πρέπει να μελετηθούν μαζί. Οι προσεγγίσεις αυτές αποτελούν βελτίωση σε σχέση με τις π θεωρίες δεδομένου ότι λαμβάνεται υπόψη άμεσα και όχι δια μέσου παραμέτρων, η επίδραση των σ ηλεκτρονίων.



Οι θεωρίες που θα συζητηθούν στην ενότητα αυτή αναφέρονται στον τρόπο προσέγγισης της διαφορικής αλληλοεπικάλυψης $f_r^*(1) f_s(1) du_1$. Η πλέον δραστική εξ αυτών είναι η ZDO (Zero Differential Overlap Approximation - Μηδενική Προσέγγιση της Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης), την οποία αξιοποιεί η CNDO²⁷ (Complete Neglect of Differential Overlap-Πλήρης Παράλειψη της Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης). Σημειώνεται ότι κατά τον Schaeffer²⁸ η CNDO αποτελεί την ημιεμπειρική μέθοδο με τη μεγαλύτερη συμβολή στην κβαντοχημεία. Ακολουθεί η μέθοδος INDO²⁹ (Intermediate Neglect of Differential Overlap - Ενδιάμεση Παράλειψη της Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης) στην οποία η διαφορική αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των ατομικών τροχιακών που βρίσκονται στο ίδιο άτομο, θεωρείται διάφορη του μηδενός, για ολοκληρώματα άπωσης του ενός κέντρου, αλλά μηδενίζεται στα ολοκληρώματα άπωσης δύο κέντρων. Ακολούθως εισάγεται η NDDO³⁰ (Neglect of Differential Overlap - Παράλειψη της Διατομικής Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης). Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των προσεγγίσεων ZDO και NDDO και των μεθόδων MNDO, AM1 και PM3.

1.2.3. Προσέγγιση ZDO

Κατά την προσέγγιση ZDO ισχύει¹⁷:

$$f_r^*(1) f_s(1) du_1 = 0 \text{ όταν } r \neq s \quad (1.37)$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει:

$$(rs|tu) = \delta_{rs} \delta_{tu} (rr|tt) \equiv \delta_{rs} \delta_{tu} \gamma_{rr} \quad (1.38)$$

όπου $\gamma_{rr} = (rr|tt)$.

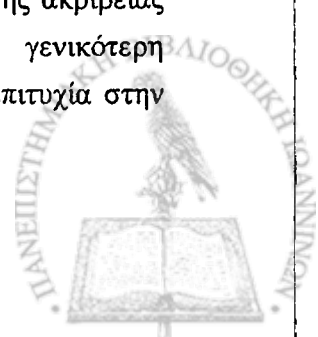
Υπενθυμίζεται ότι:

$$(rs|tu) \equiv \left\langle f_r^*(1) f_t(2) \left| r_{12}^{-1} \right| f_s(1) f_u(2) \right\rangle \quad (1.39)$$

Κατά την προσέγγιση ZDO δεν λαμβάνονται υπόψη πολλά από τα ολοκληρώματα άπωσης των ηλεκτρονίων. Έτσι απλοποιούνται σημαντικά οι υπολογισμοί.

1.2.4. Προσέγγιση NDDO

Η μέθοδος της Παράλειψης της Διατομικής Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης (Neglect of Diatomic Differential Overlap-NDDO) προτάθηκε από τους Pople, Santry και Segal το 1965³⁰. Η μέθοδος NDDO αποτελεί μία βελτίωση σε σχέση με τις προηγούμενες ημιεμπειρικές μεθόδους (π.χ. CNDO/2, INDO κ.λ.π.). Σε αυτή τη μέθοδο παραλείπεται η διαφορική αλληλοεπικάλυψη ($f_r^*(1) f_s(1) du_1 = 0$)¹⁷, μόνο όταν τα ατομικά τροχιακά r και s ανήκουν σε διαφορετικά άτομα. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι προσεγγίσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ακρίβειας των υπολογισμών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται παράμετροι για τη γενικότερη αντιστάθμιση των σφαλμάτων³¹. Οι παραδοχές της NDDO χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία στην ανάπτυξη της μεθόδου MNDO από τους Dewar και Thiel³².



1.2.5. Μέθοδος MNDO

Η μέθοδος της Τροποποιημένης Παράλειψης της Διαφορικής Αλληλοεπικάλυψης (Modified Neglect of Differential Overlap-MNDO)³² βασίζεται στην προσέγγιση NDDO. Η MNDO είναι μία μέθοδος η οποία αναφέρεται στα ηλεκτρόνια σθένους³³. Είναι από τις ημιεμπειρικές μεθόδους, που χρησιμοποιούνται πιο συχνά γιατί δίνει συνήθως ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η παράλειψη ενός μεγάλου αριθμού ολοκληρωμάτων στη μέθοδο MNDO, παρέχει τα εξής πλεονεκτήματα, εν συγκρίσει με τους υπολογισμούς ab-initio¹⁷:

- α) Μικρό υπολογιστικό κόστος
- β) Δυνατότητα διεξαγωγής υπολογισμών σε μεγάλα μόρια
- γ) Μικρές απαιτήσεις σε δίσκο και μνήμη.

Σημειώνεται ότι η επίδραση της συσχέτισης των ηλεκτρονίων λαμβάνεται υπόψη στην MNDO, όπως και στις άλλες ημιεμπειρικές μεθόδους, με τη βελτιστοποίηση κατάλληλα επιλεγμένων παραμέτρων σε σχέση με ιδιότητες που έχουν προσδιορισθεί πειραματικά. Παρ' όλα αυτά ορισμένοι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει μεθόδους υπολογισμού της διόρθωσης που οφείλεται στη συσχέτιση των ηλεκτρονίων (π.χ. CI) με σκοπό τη βελτίωση των υπολογισμένων ιδιοτήτων από τη μέθοδο MNDO³¹. Με τον τρόπο αυτό όμως η επίδραση της συσχέτισης των ηλεκτρονίων λαμβάνεται υπόψη δύο φορές.

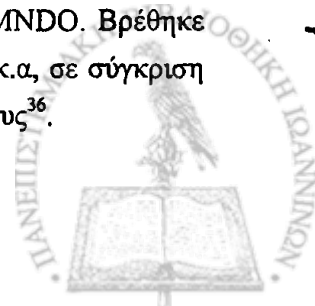
Γενικότερα στη μέθοδο MNDO χρησιμοποιούνται 12 παράμετροι³⁴. Οι επτά πρώτες έχουν βελτιστοποιηθεί, ενώ οι υπόλοιπες πέντε έχουν τιμές οι οποίες καθορίζονται από τα ατομικά φάσματα.

1.2.6. Μέθοδος AM1

Μια βελτιωμένη έκδοση της μεθόδου MNDO είναι η AM1 (Austin Model 1)³⁵ που πήρε το όνομά της από το Πανεπιστήμιο Austin του Τέξας. Η μέθοδος στοχεύει στην αντιμετώπιση ορισμένων αδυναμιών της MNDO, μεταξύ των οποίων η πιο γνωστή είναι η δυσκολία της τεχνικής αυτής στη σωστή πρόβλεψη του δεσμού H. Ο τρόπος που επελέγη να διορθωθεί η αδυναμία αυτή είναι η τροποποίηση της συνάρτησης δια της οποίας λαμβάνεται υπόψη η άπωση των πυρήνων (core repulsion function). Με τη μέθοδο AM1 βρίσκονται καλύτερα ελάχιστα, απ' ότι με την MNDO. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς εκθέτες των τροχιακών. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην AM1 κάθε στοιχείο περιγράφεται από 7 έως 21 παραμέτρους³⁶.

1.2.7. Μέθοδος PM3

Η προσέγγιση PM3^{34,37,38} αποτελεί την τρίτη παραμετροποίηση της μεθόδου MNDO. Βρέθηκε ότι η μέθοδος αυτή δίνει καλύτερα μήκη δεσμών, ενέργειες ιονισμού, ενθαλπίες κ.α, σε σύγκριση με τις AM1 και MNDO. Στην PM3 κάθε στοιχείο περιγράφεται από 18 παραμέτρους³⁶.



1.3. Μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης

Η συμβολή της συσχέτισης των ηλεκτρονίων είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον ικανοποιητικό υπολογισμό των πολωσιμότητων και ιδιαίτερα των υπερπολωσιμότητων, όπως θα φανεί στα κεφάλαια που περιγράφονται τα αποτελέσματα της παρούσης διατριβής.

Κατ' αρχάς θα πρέπει να δοθεί ο ορισμός της ενέργειας συσχέτισης, E_{cor} . Η ενέργεια αυτή ορίζεται από τη σχέση:

$$E_{cor} \equiv E_{nr} - E_{HF} \quad (1.40)$$

όπου E_{nr} είναι η ακριβής ενέργεια του n-ηλεκτρονιακού, μη σχετικιστικού (non-relativistic) Χαμιλτώνιου τελεστή και E_{HF} είναι η ενέργεια Hartree-Fock³⁹. Ο ορισμός αυτός είναι επαρκής υπό την προϋπόθεση ότι τα σχετικιστικά φαινόμενα είναι μικρά.

Τρεις είναι κυρίως οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων⁴⁰:

- (α) η αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (Configuration Interaction - CI)^{41,42}
- (β) η θεωρία διαταραχών (Many Body Perturbation Theory - MBPT)^{43,44} και
- (γ) η Coupled Cluster (CC)^{45,46,47}.

Η πρώτη στηρίζεται στη θεωρία των παραλλαγών, ενώ οι άλλες δύο όχι. Στα πλαίσια της παρούσης διατριβής χρησιμοποιήθηκαν και οι 3 προαναφερθείσες μέθοδοι. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει μια σύντομη παρουσίασή τους.

1.3.1. Θεωρία των διαταραχών Møller- Plesset

Στη θεωρία Møller-Plesset, ο όρος των ηλεκτρονιακών απώσεων εκφράζεται ως διαταραχή στο Χαμιλτώνιο τελεστή της HF:

$$H=H_0+V \quad (1.41)$$

όπου

$$H_0 = \sum_i^n f(i) + V_{nuc} = \sum_i^n [h(i) + v^{HF}(i)] + V_{nuc} \quad (1.42)$$

ενώ η διαταραχή V είναι ίση με

$$V = \sum_{i>j}^n r_{ij}^{-1} - \sum_i^n v^{HF}(i) \quad (1.43)$$

Η πρώτης τάξης ενέργεια δίνεται από τη σχέση

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ij} (ij||ij) \quad (1.44)$$

όπου η HF κυματοσυνάρτηση $|\Psi_0\rangle$, είναι ιδιοσυνάρτηση του H_0



$$H_0|\Psi_0\rangle = E^{(0)}|\Psi_0\rangle \quad (1.45)$$

Η ενέργεια Hartree-Fock E_0 δίνεται από την εξίσωση

$$E_0 = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (1.46)$$

Οι εκφράσεις της ενέργειας μέχρι την 4η τάξη δίνονται από τις σχέσεις⁴⁸:

$$E^{(2)} = -\sum_m \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|0\rangle}{(E_m - E_0)} \quad (1.47)$$

$$E^{(3)} = \sum_{mn} \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|D_n\rangle\langle D_n|V|0\rangle}{(E_m - E_0)(E_n - E_0)} - \sum_{mn} \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|0\rangle\langle 0|V|0\rangle}{(E_m - E_0)^2} \quad (1.48)$$

$$\begin{aligned} E^{(4)} = & \sum_{mn} \sum_p \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|X_p\rangle\langle X_p|V|D_n\rangle\langle D_n|V|0\rangle}{(E_m - E_0)(E_p - E_0)(E_n - E_0)} \\ & + \sum_{mn} \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|0\rangle\langle 0|V|D_n\rangle\langle D_n|V|0\rangle}{(E_m - E_0)(E_n - E_0)^2} \\ & - \sum_{mn} \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|0\rangle\langle 0|V|0\rangle\langle 0|V|0\rangle}{(E_m - E_0)^3} \\ & + 2 \sum_{mn} \frac{\langle 0|V|D_m\rangle\langle D_m|V|D_n\rangle\langle D_n|V|0\rangle\langle 0|V|0\rangle}{(E_m - E_0)^2(E_n - E_0)} \end{aligned} \quad (1.49)$$

όπου τα m και n καλύπτουν τις διπλές διεγέρσεις και X_p περιλαμβάνει τις απλές, διπλές, τριπλές και τετραπλές διεγέρσεις (S , D , T και Q).

Η E_m δίνεται από τη σχέση:

$$E_m = \langle m|H_0|m\rangle \quad (1.50)$$

Η ενέργεια $E^{(4)}$ εκφράζεται επίσης και από τη σχέση⁴⁹:

$$E^{(4)} = E_R^{(4)} + E_S^{(4)} + E_D^{(4)} + E_T^{(4)} + E_Q^{(4)} \quad (1.51)$$

όπου ο όρος $E_R^{(4)}$ είναι ίσος με⁴⁹

$$E_R^{(4)} = -E^{(2)} \sum_n \frac{V_{0n} V_{n0}}{(E_n - E_0)^2} \quad (1.52)$$

και $V_{pq} = \langle p|V|q\rangle$.

Είναι γνωστό ότι η μελέτη των ιδιοτήτων σύγκλισης της σειράς MPn έχει οδηγήσει σε επικριτικές παρατηρήσεις για την απόδοση της θεωρίας MPn. Έτσι ο Halkier και οι συνεργάτες του⁵⁰ στην πρόσφατη μελέτη για τη διπολική ροπή (μ) και την τετραπολική (Θ) ροπή του HF, βρήκαν ότι η σειρά MPn, σε σύγκριση με την πλήρη CI (FCI), αποκλίνει και για τις δύο προαναφερθείσες ιδιότητες. Σημειώνεται ότι γενικότερη αποδοχή βρίσκει η θεωρία MP2.

Πρέπει να επισημανθεί ότι όσο κάποιος κινείται σε υψηλότερες τάξεις της θεωρίας διαταραχών, η άλγεβρα που περικλείεται γίνεται όλο και περισσότερο πολύπλοκη και είναι σύνηθες να χρησι-



μπορούνται διαγραμματικές τεχνικές. Αυτές οι τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποδείξουν ότι η ΜΡη είναι size-consistent* για όλες τις τιμές του n^{10} .

1.3.2. Μέθοδοι coupled cluster (CC)

Η θεμελιώδη εξίσωση της θεωρίας CC⁵¹ είναι η

$$\psi = e^T \Phi_0 \quad (1.53)$$

όπου ψ είναι η ακριβής μη σχετικιστική μοριακή ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης, Φ_0 είναι η κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση Hartree-Fock της θεμελιώδους κατάστασης και ο τελεστής e^T ορίζεται από τη σειρά Taylor⁷:

$$e^T \equiv 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (1.54)$$

όπου T είναι ο τελεστής cluster, ο οποίος εκφράζεται με το παρακάτω άθροισμα

$$T \equiv T_1 + T_2 + \dots + T_n \quad (1.55)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του μορίου. Οι τελεστές διέγερσης του ενός και των δύο σωματιδίων, T_1 και T_2 αντίστοιχα ορίζονται από τις σχέσεις:

$$T_1 \Phi_0 \equiv \sum_{b=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^{\alpha} \Phi_i^{\alpha}, \quad T_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{\alpha=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (1.56)$$

όπου Φ_i^{α} είναι μία ορίζουσα Slater όπου τα κατειλημμένα (occupied) τροχιακά spin u_i , έχουν αντικατασταθεί από τα εικονικά ή μη κατειλημμένα (virtual) τροχιακά spin u_{α} . Οι t_i^{α} , t_{ij}^{ab} είναι αριθμητικοί συντελεστές των οποίων η τιμή εξαρτάται από το i και το α . Ο τελεστής T_1 μετατρέπει την ορίζουσα Slater, $|u_1 \dots u_n| = \Phi_0$, σε έναν γραμμικό συνδυασμό όλων των απλά διεγερμένων (singly excited) ορίζουσών Slater. Η Φ_{ij}^{ab} είναι μία ορίζουσα Slater όπου τα κατειλημμένα τροχιακά spin u_i και u_j έχουν αντικατασταθεί από τα εικονικά (κενά) τροχιακά spin u_{α} και u_{β} αντίστοιχα. Ανάλογα ορίζονται και οι υπόλοιποι τελεστές T_3, \dots, T_n . Το εξεταζόμενο σύστημα θεωρείται ότι έχει n ηλεκτρόνια. Για το λόγο αυτό δεν μπορούν να διεγερθούν περισσότερα από n ηλεκτρόνια από μια n -ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση Φ_0 . Η παρουσία του τελεστή e^T στην εξίσωση (1.54) έγινε έτσι ώστε να εκφράζεται η ψ ως γραμμικός συνδυασμός ορίζουσών Slater, οι οποίες περικλείουν τη Φ_0 και όλες τις πιθανές διεγέρσεις των ηλεκτρονίων από τα κατειλημμένα στα εικονικά τροχιακά spin. Σκοπός ενός CC υπολογισμού είναι η εύρεση των συντελεστών (amplitudes) $t_i^{\alpha}, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}$ κ.λ.π., για όλα τα i, j, k, \dots και $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

* Μία μέθοδος χαρακτηρίζεται ως size-consistent όταν αυξάνοντας το υπό μελέτη σύστημα γίνεται ανάλογη αύξηση της ενέργειας και του σφάλματος της ενέργειας⁷.



1.3.2.1. Μέθοδος coupled cluster doubles (CCD)

Από τη θεωρία προκύπτει ότι ο τελεστής T_2 έχει πιο σημαντική συμβολή στον T . Η προσέγγιση $T \approx T_2$ δίνει

$$\Psi_{\text{CCD}} = e^{T_2} \Phi_0 \quad (1.57)$$

Η προκύπτουσα προσέγγιση ονομάζεται coupled cluster doubles (CCD). Επειδή

$$e^{T_2} \equiv 1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} \quad (1.58)$$

η κυματοσυνάρτηση Ψ_{CCD} περιέχει ορίζουσες με διπλές, τετραπλές κ.λ.π., υποκαταστάσεις. Η μέθοδος CCD είναι size-consistent αλλά δεν προκύπτει από χρήση της θεωρίας των παραλλαγών (δηλ. Δεν είναι variational).

1.3.2.2. Οι μέθοδοι coupled cluster singles doubles και triples (CCSD και CCSD(T))

Η επόμενη προσέγγιση αξιοποιεί και τον τελεστή T_1 , δηλαδή $T = T_1 + T_2$. Η προκύπτουσα προσέγγιση είναι η CCSD (coupled cluster singles and doubles).

Η χρήση του τελεστή $T = T_1 + T_2 + T_3$ οδηγεί στη μέθοδο CCSDT⁵² (coupled cluster with singles, doubles and triples). Έχουν προταθεί διάφορες προσεγγιστικές μορφές της Ψ_{CCSDT} , εκ των οποίων η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη είναι η $\Psi_{\text{CCSD(T)}}$. Σ' αυτή την προσέγγιση η συμβολή των τριπλών υποκαταστάσεων έχει υπολογισθεί με τη θεωρία MP4, χρησιμοποιώντας όμως τους CCSD συντελεστές (amplitudes)⁵³.

1.3.3. Quadratic Configuration Interaction με απλές και διπλές υποκαταστάσεις (QCISD)

Η μέθοδος επροτάθει από τον Pople και τους συνεργάτες του⁵⁴ για τον υπολογισμό της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Σημείο εκκίνησης αποτελεί μία κυματοσυνάρτηση που προσεγγίζεται από μία ορίζουσα.

Κατόπιν ορίζονται οι τελεστές απλής, διπλής και τριπλής υποκατάστασης⁵⁴, ως εξής:

$$T_1 = \sum_{ia} \alpha_i^a t_i^a \quad (1.59)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \alpha_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} \quad (1.60)$$

$$T_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} \alpha_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \quad (1.61)$$



όπου $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ είναι τελεστές υποκατάστασης και οι πίνακες α περιέχουν τους συντελεστές που πρέπει να προσδιορισθούν.

Οι σχέσεις (1.59-1.61) ορίζουν τις εξισώσεις QCISD:

$$\langle \Psi_0 | H | T_2 \Psi_0 \rangle = E^{\text{corr}} \quad (1.62)$$

$$\langle \Psi_i^a | \bar{H} | (T_1 + T_2 + T_1 T_2) \Psi_0 \rangle = \alpha_i^a E^{\text{corr}} \quad (1.63)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2) \Psi_0 \rangle = \alpha_{ij}^{ab} E^{\text{corr}} \quad (1.64)$$

Επεξηγώντας τον όρο “quadratic cent. interaction” ο Pople και οι συνεργάτες του σημείωσαν⁵⁵:

“The theory is certainly related to CCSD but the approach outlined above shows that the QCISD equations can also be presented as a development of the full configuration interaction method, thereby avoiding some of the complex superstructure of coupled cluster theory”.

Η μέθοδος διασφαλίζει τη *size consistency* στην ολική ενέργεια.

Ο πλήρης υπολογισμός των τριπλών υποκαταστάσεων οδηγεί στη θεωρία QCISDT, η οποία όμως είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, από άποψη υπολογιστικού χρόνου⁵⁴. Προσέγγιση της επίδρασης των τριπλών υποκαταστάσεων με μία μέθοδο που είναι παρόμοια μ’ αυτήν που χρησιμοποιείται από τη θεωρία MP4[SDTQ] οδηγεί στη μέθοδο QCISD(T)⁵⁴.

1.3.4. Μέθοδος Brueckner (BD)

Οι εξισώσεις της μεθόδου BD⁵⁶ έχουν την μορφή:

$$\langle \Phi_0 | H | (1 + T_2) \Phi_0 \rangle = E \quad (1.65)$$

$$\langle \Phi_i^a | H | (1 + T_2) \Phi_0 \rangle = 0 \quad (1.66)$$

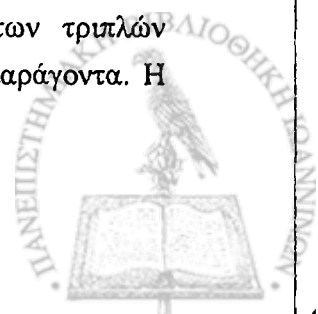
$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | (1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2) \Phi_0 \rangle = \alpha_{ij}^{ab} E \quad (1.67)$$

όπου με E συμβολίζεται η ολική ενέργεια, Φ_0 είναι η ορίζουσα των τροχιακών Brueckner⁵⁷, Φ_i^a, Φ_{ij}^{ab} είναι οι απλές και διπλές υποκαταστάσεις από τη Φ_0 και α_{ij}^{ab} είναι οι άγνωστοι συντελεστές (amplitudes). Οι εξισώσεις αυτές είναι ισοδύναμες με την FCI ή την CISD για δύο ηλεκτρόνια (όταν $T_2^2 \Phi_0 = 0$). Η μέθοδος Brueckner είναι size-consistent.

Ο Handy και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι:

$$E_{\text{CCSD}} = \frac{1}{2} (E_{\text{QCISD}} + E_{\text{BD}}) \quad (1.68)$$

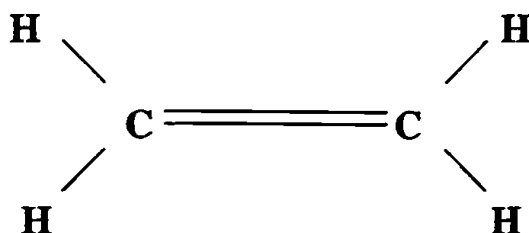
Έχει αποδειχθεί ότι⁵⁶ με τη χρήση της θεωρίας των διαταραχών πέμπτου βαθμού, η θεωρία BD περιέχει περισσότερες από τις μεθόδους CCSD και QCISD⁵⁶. Η επίδραση των τριπλών υποκαταστάσεων μπορεί να ληφθεί υπόψη με τον υπολογισμό ενός διορθωτικού παράγοντα. Η προκύπτουσα θεωρία συμβολίζεται με BD(T).



1.3.5. Συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των ελαχιστοποιήσεων και τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της παρούσης διατριβής

Στην παράγραφο αυτή θα γίνει μία σύντομη παρουσίαση ορισμένων από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των ελαχιστοποιήσεων και των υπολογισμών των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, της παρούσης διατριβής. Ως υπόδειγμα μορίου έχει χρησιμοποιήσει το αιθυλένιο.

Για τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου ελαχιστοποίησης στη γεωμετρία έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διατριβή, μία ποικιλία από ημιεμπειρικές και ab-initio μεθόδους. Μερικές από αυτές αναφέρονται στον πίνακα 1.1 όπου δίνονται τα ελαχιστοποιημένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μορίου του αιθυλενίου (υπόδειγμα μορίου) καθώς και η αντίστοιχη μέθοδος ελαχιστοποίησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις μεθόδους ελαχιστοποίησης ab-initio έχει χρησιμοποιηθεί η βάση που προτάθηκε από τον Sadlej (§1.1.4.5).



Σχήμα 1.2. Το μόριο της ένωσης του αιθυλενίου.

Πίνακας 1.1. Τα ελαχιστοποιημένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αιθυλενίου τα οποία προέκυψαν με τη χρήση μιας ποικιλίας μεθόδων. Στους υπολογισμούς ab-initio έχει χρησιμοποιηθεί η βάση που προτάθηκε από τον Sadlej.

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά	Μέθοδοι ^a							Πειραματικές τιμές ^{58,59}
	Ημιεμπειρικές			ab-initio				
	MNDO	AM1	PM3	HF/Pol	MP2/Pol	MP3/Pol	MP4(SDQ)/Pol	
C-C (Å)	1.335	1.326	1.322	1.306	1.345	1.348	1.351	1.339(1) ^β
C-H (Å)	1.089	1.098	1.086	1.082	1.098	1.102	1.104	1.085(2) ^β
C-C-H (°)	123.2	122.7	123.1	122.2	121.7	121.9	121.9	-
H-C-H (°)	113.6	114.6	113.8	115.6	116.5	116.2	116.2	117.83 (25)

α. Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών έχει χρησιμοποιηθεί το πακέτο GAUSSIAN98⁶⁰.

β. Ο αριθμός μέσα στις παρενθέσεις δηλώνει το σφάλμα που υπάρχει στις μετρήσεις.

Τα σχόλια που προκύπτουν από τον πίνακα 1.1 είναι τα εξής:



1. Οι παραμετροποιήσεις που έχουν διεξαχθεί στις ημιεμπειρικές μεθόδους οδηγούν στην εύρεση ελαχίστων των οποίων τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την πειραματική γεωμετρία.
2. Η γεωμετρία εξαρτάται από τη μέθοδο ελαχιστοποίησης και γενικότερα από τη συμβολή της ηλεκτρονιακής συσχέτισης.
3. Γενικά όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, ab-initio και ημιεμπειρικές δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη γεωμετρία.

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται μερικές από τις μεθόδους (ab-initio και ημιεμπειρικές) που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Ως γεωμετρία αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αυτή που προέκυψε από την ελαχιστοποίηση με τη χρήση της HF/6-31G*. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες α και γ υπολογίστηκαν με τη χρήση της βάσης που προτάθηκε από τον Sadlej σε διάφορες μεθόδους και στην τιμή πεδίου 0.001a.u.

Από τον πίνακα 1.2 προκύπτουν τα εξής: Η προσθήκη του διορθωτικού παράγοντα στη μέθοδο MNDO κατά τον υπολογισμό της πολωσιμότητας έχει ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό ικανοποιητικών τιμών α σε αντίθεση με τις τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας γ . Σημειώνεται ότι οι ημιεμπειρικές μέθοδοι για μικρά μόρια παρουσιάζουν αδυναμίες παρόμοιες μ' αυτές που διαπιστώθηκαν στον υπολογισμό της δεύτερης υπερπολωσιμότητας του C_2H_4 . Όσο αυξάνεται το μέγεθος του μορίου βελτιώνεται και η απόδοση της ημιεμπειρικής μεθόδου. Αυτό θα φανεί και στα αποτελέσματα της σειράς H_2S_n (Κεφάλαιο 4).

Πίνακας 1.2. Οι υπολογισμένες τιμές των α και γ του αιθυλενίου, χρησιμοποιώντας μια ποικιλία μεθόδων. Η γεωμετρία έχει βελτιστοποιηθεί με τη μέθοδο HF/6-31G* ενώ για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η βάση που προτάθηκε από τον Sadlej. Τιμή πεδίου: 0.001a.u

Μέθοδοι / Ιδιότητες ^a	α /a.u.	$\gamma \times 10^{-3}$ /a.u.
Ημιεμπειρικές μέθοδοι		
MNDO	25.5	-0.100
AM1	15.9	0.008
PM3	14.8	0.010
μέθοδοι ab-initio		
HF/Pol	27.3	6.20
MP2/Pol	26.9	7.31
MP3/Pol	26.5	6.52
MP4(SDQ)/Pol	26.4	6.32
MP4/Pol	26.6	6.87
CCSD/Pol	26.4	6.31
CCSD(T)/Pol	26.5	6.63

a. Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών έχει χρησιμοποιηθεί το πακέτο GAUSSIAN98⁶⁰.



Πίνακας 1.3. Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών τιμών για τις ιδιότητες $\alpha(-\omega;\omega)$ και $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$ του αιθυλενίου. Οι ιδιότητες παρουσιάζονται σε a.u.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Θεωρητικές τιμές	Πειραματικές τιμές
$\alpha(-\omega;\omega)$	27.98	$27.70 \pm 0.28^{\beta}$
$\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)^{\alpha}$	9084	$9029 \pm 202^{\beta}$

α. Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών έχει χρησιμοποιηθεί το πακέτο DALTON⁶¹.

β. Η πειραματική τιμή⁶² υπολογίστηκε για $\lambda=694\text{nm}$.

Στον πίνακα 1.3 παρουσιάζονται οι τιμές των ιδιοτήτων $\alpha(-\omega;\omega)$ και $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$ του C_2H_4 . Φαίνεται ότι τα θεωρητικά και τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται σε επαρκή συμφωνία.

Συνοψίζοντας, στην παράγραφο αυτή έγινε μία σύντομη παρουσίαση των μεθόδων που εφαρμόζονται στα επόμενα κεφάλαια και σχολιάστηκε η απόδοσή τους. Στην παρουσίαση αυτή χρησιμοποιήθηκε ως υπόδειγμα το αιθυλένιο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ηλεκτρικές ιδιότητες

2.1. Εισαγωγή

Κατά την τελευταία δεκαετία η μελέτη των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των οργανικών, ανόργανων και οργανομεταλλικών συστημάτων έχει γνωρίσει ταχεία ανάπτυξη. Μία ένδειξη αυτής της ανάπτυξης αποτελεί η αύξηση του αριθμού των άρθρων που δημοσιεύτηκαν στα σχετικά περιοδικά. Πιο συγκεκριμένα, την τετραετή περίοδο 1980-83 δημοσιεύτηκαν 124 άρθρα ενώ την επόμενη δεκαετία, σε μία τετραετή περίοδο, η παραγωγή των άρθρων είχε αυξηθεί στα 736.

Η αλματώδης πρόοδος που παρατηρείται στο πεδίο αυτό συνδέεται με τις μεγάλες τεχνολογικές εφαρμογές που έχουν τα μη γραμμικά οπτικά υλικά^{1,2} και το ενδιαφέρον που έχουν οι ιδιότητες αυτές, για την κατανόηση της συμπεριφοράς των μορίων, όταν αυτά βρίσκονται μέσα σε ηλεκτρικά πεδία. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθεί ο τρόπος υπολογισμού των ιδιοτήτων αυτών.

Αρχικά γίνεται η επιλογή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί και η οποία μπορεί να είναι ab-initio ή ημιεμπειρική. Κριτήριο για την επιλογή αυτή είναι το υπολογιστικό κόστος, το οποίο είναι συνάρτηση του μεγέθους του μορίου. Είναι γνωστό ότι οι ημιεμπειρικές μέθοδοι χρειάζονται μικρό υπολογιστικό κόστος σε σχέση μ' αυτό που απαιτούν οι μέθοδοι ab-initio. Σε περίπτωση που αποφασισθεί η χρήση μεθόδου ab-initio επιλέγεται η βάση η οποία όπως έχει αναφερθεί θα πρέπει να περιέχει τις κατάλληλες συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η επιλογή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι υπερπολωσιμότητες ορισμένων μορίων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη μοριακή γεωμετρία και κατόπιν τούτου θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την σωστή επιλογή των γεωμετρικών στοιχείων, ανάλογα με το υπό μελέτη πρόβλημα. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε η πειραματικά προσδιορισμένη



γεωμετρία είτε αυτή που προκύπτει από τη θεωρητική μέθοδο που έχει επιλεγεί. Κατόπιν παρουσιάζεται ένα σχεδιάγραμμα υπολογισμού των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Σχεδιάγραμμα Υπολογισμού των Ηλεκτρικών ιδιοτήτων

Ορισμοί

Η ενέργεια και η διπολική ροπή εκφράζονται με τη μορφή σειράς Taylor, με μεταβλητή την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

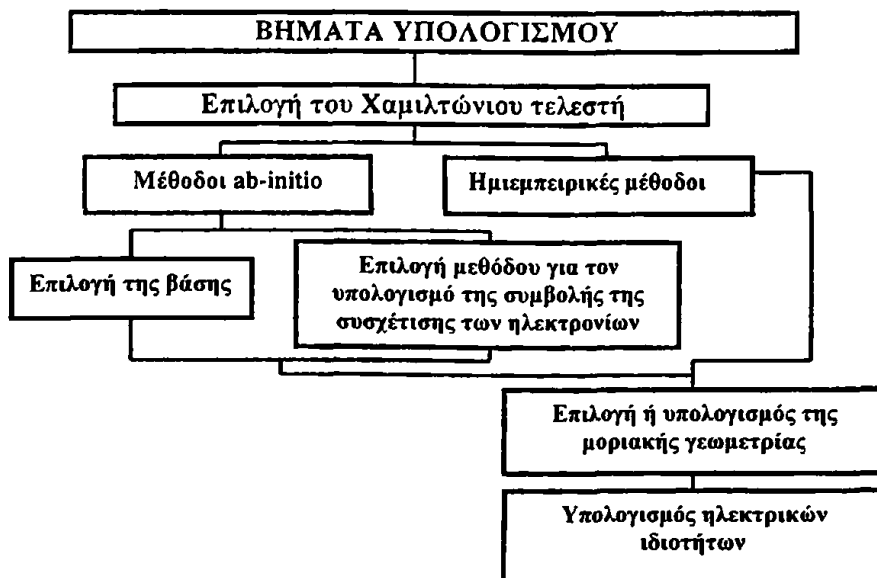
$\alpha = 2η$ παράγωγος της ενέργειας (ή 1η παράγωγος της διπολικής ροπής)

$\beta = 3η$ παράγωγος της ενέργειας (ή 2η παράγωγος της διπολικής ροπής)

$\gamma = 4η$ παράγωγος της ενέργειας (ή 3η παράγωγος της διπολικής ροπής)

Τρόποι υπολογισμού των ιδιοτήτων (παραγώγων):

- 1) Θεωρία των πεπερασμένων διαταραχών (Finite Perturbation theory)
- 2) Αναλυτικές μέθοδοι



2.2. Ορισμοί

Η ενέργεια ενός μορίου, το οποίο τοποθετείται σε ένα ομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να εκφραστεί ως σειρά Taylor^{63,64}:

$$E = E^{(0)} - \mu_i F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (2.1)$$

όπου

- με τους $ijkl$ δείκτες συμβολίζονται οι καρτεσιανές συντεταγμένες
- E είναι η διαταραγμένη ενέργεια
- $E^{(0)} = E(0) = E_0$ είναι η μη διαταραγμένη ενέργεια
- F_i , $i = x, y, z$, είναι οι συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου F .



Από το ανάπτυγμα (2.1) προκύπτει ότι οι ιδιότητες ορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

- $-\mu_i = -\left. \frac{\partial E}{\partial F_i} \right|_{F=0}$ είναι συνιστώσα της διπολικής ροπής⁶⁵
- $\alpha_{ij} = -\left. \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right|_{F=0}$ είναι στοιχείο του τανυστή της πολωσιμότητας⁶⁵
- $\beta_{ijk} = -\left. \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0}$ είναι στοιχείο του τανυστή της πρώτης υπερπολωσιμότητας⁶⁵
- $\gamma_{ijkl} = -\left. \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0}$ είναι στοιχείο του τανυστή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.

Είναι γνωστό ότι και η διπολική ροπή μπορεί να εκφραστεί ως σειρά Taylor⁶⁹:

$$\mu_i = -\frac{\partial E}{\partial F_i} = \mu_{i0} + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l \quad (2.2)$$

Η μέση τιμή της πολωσιμότητας δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.3)$$

Η πρώτη υπερπολωσιμότητα

$$\beta = \sum_{i=x,y,z} \mu_i \beta_i / \|\mu\| \quad (2.4)$$

$$\text{με } \beta_i = \frac{1}{5} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (2.5)$$

Σημειώνεται ότι η β δεν είναι μέση τιμή. Αν η διπολική ροπή συμπίπτει με τον άξονα z και αν το εξωτερικό πεδίο είναι στατικό ($\omega_\sigma = \omega_1 = \omega_2 = 0$) τότε:

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_{j=x,y,z} \beta_{zjj} \quad (2.6)$$

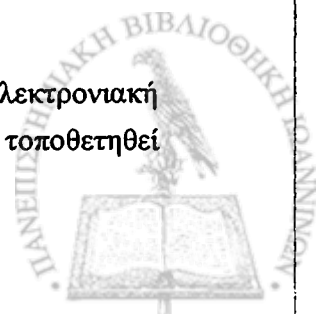
Η μέση δεύτερη υπερπολωσιμότητα ορίζεται:

$$\gamma = \langle \gamma \rangle_{zzzz} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \kappa_\alpha \kappa_\beta \kappa_\gamma \kappa_\delta \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{1}{15} (\gamma_{\xi_5\eta_1} + \gamma_{\xi_1\eta_5} + \gamma_{\xi_1\eta_5}) \quad (2.7)$$

όπου κ_α είναι ίσο με το συνημίτονο της γωνίας που σχηματίζεται από τον άξονα z ενός συστήματος συντεταγμένων σταθερού στο χώρο (space fixed) και τον άξονα a του μορίου.

2.3. Ερμηνευτικά σχόλια

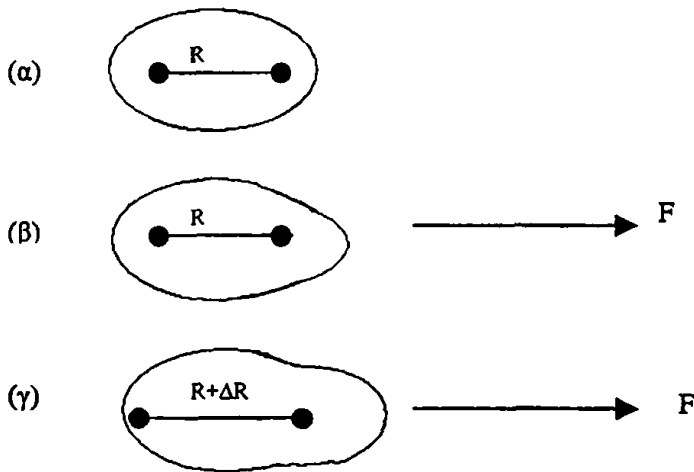
Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου τόσο στην ηλεκτρονιακή κατανομή όσο και στους πυρήνες ενός διατομικού μορίου. Εάν ένα διατομικό μόριο τοποθετηθεί



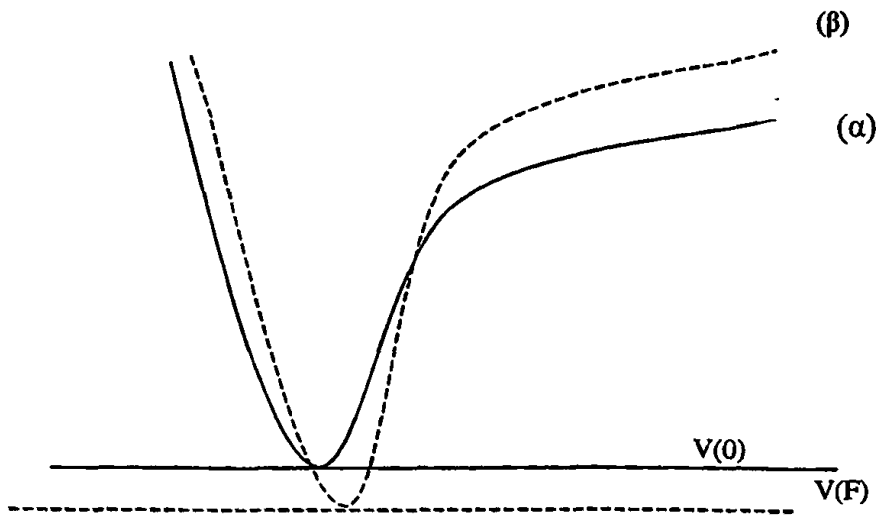
σε ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, η ηλεκτρονιακή κατανομή του θα παραμορφωθεί ή αλλιώς το μόριο θα πολωθεί. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται στο σχήμα 2.1⁶⁶ και συνδέεται με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες α^e , β^e και γ^e . Το ηλεκτρικό πεδίο θα μεταβάλει και τις θέσεις των πυρήνων⁶⁷, οπότε η νέα απόσταση θα είναι $R+\Delta R$. Αυτή ακριβώς η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στις θέσεις των πυρήνων, λαμβάνεται υπόψη από τις δονητικές συμβολές στις ηλεκτρικές ιδιότητες (α^v , β^v και γ^v). Σημειώνεται ότι ο διαχωρισμός

$$p = p^e + p^v \quad (2.8)$$

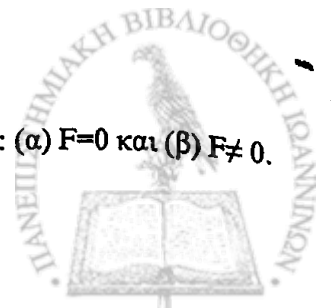
όπου $p = \alpha, \beta$ ή γ , είναι δυνατός λόγω της προσέγγισης Born-Oppenheimer που έχει υιοθετηθεί.



Σχήμα 2.1. Επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου σ' ένα διατομικό μόριο (R: απόσταση μεταξύ των πυρήνων, ΔR : μεταβολή της απόστασης).



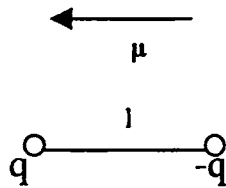
Σχήμα 2.2. Η καμπύλη της μοριακής δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου: (α) $F=0$ και (β) $F \neq 0$.



Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η μεταβολή της καμπύλης της μοριακής δυναμικής ενέργειας, η οποία έχει επέλθει λόγω της επίδρασης ενός ηλεκτρικού πεδίου.

2.4. Διπολική ροπή

Ένα ηλεκτρικό δίπολο το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρικά φορτία q και $-q$ τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση l (Σχήμα 2.3) παρίσταται με τη μορφή ενός διανύσματος μ με διεύθυνση και φορά από το αρνητικό στο θετικό φορτίο και μέγεθος ίσο με ql . Το διάνυσμα αυτό ονομάζεται ηλεκτρική διπολική ροπή¹⁰.



Σχήμα 2.3. Η ηλεκτρική διπολική ροπή μεταξύ των φορτίων q και $-q$.

Η διπολική ροπή ενός συστήματος, το οποίο αποτελείται από v πυρήνες που βρίσκονται σε απόσταση R_a και από n ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται αντίστοιχα σε απόσταση r_i δίνεται από τη σχέση⁶⁸

$$\mu = e \sum_{a=1}^v Z_a R_a - e \sum_{i=1}^n r_i \quad (2.9)$$

όπου Z_a είναι το φορτίο του πυρήνα a . Η προσδοκώμενη τιμή (expectation value) της διπολικής ροπής μπορεί να εκφραστεί με τη χρήση των κανονικοποιημένων κυματοσυναρτήσεων Ψ ως εξής:

$$\langle \mu \rangle = \int \Psi^* \mu \Psi dt = e \sum_{a=1}^v Z_a R_a - e \int \Psi^* \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \Psi dt \quad (2.10)$$

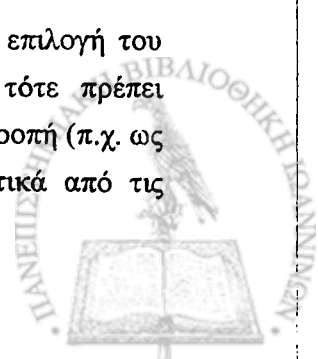
Όταν η κυματοσυνάρτηση προσεγγίζεται από μία ορίζουσα τότε,

$$\langle \mu \rangle = e \sum_{a=1}^v Z_a R_a - e \sum_{n=1}^n \mu_n \quad (2.11)$$

όπου $-e\mu_n$ είναι η συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου στο τροχιακό ψ_n :

$$\mu_n = \int r \psi_n^* \psi_n dv \quad (2.12)$$

Όταν το μόριο είναι ουδέτερο (δεν έχει φορτίο), η μ είναι ανεξάρτητη από την επιλογή του συστήματος συντεταγμένων. Αντίθετα όταν το μόριο είναι φορτισμένο (ión), τότε πρέπει απαραίτητα να διευκρινισθεί ως προς ποιο σημείο αναφοράς υπολογίζεται η διπολική ροπή (π.χ. ως προς το κέντρο μάζας). Οι διπολικές ροπές μπορούν να υπολογιστούν πειραματικά από τις



διηλεκτρικές σταθερές ή από το διαχωρισμό των περιστροφικών γραμμών στη φασματοσκοπία μικροκυμάτων. Ένα μόριο το οποίο έχει μόνιμη διπολική ροπή χαρακτηρίζεται ως πολωμένο.

Τα μη πολωμένα μόρια μπορούν να αποκτήσουν μια επαγόμενη διπολική ροπή (induced dipole moment) όταν εφαρμοστεί σε αυτά ένα ηλεκτρικό πεδίο του οποίου η παρουσία έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση τόσο της ηλεκτρονιακής κατανομής όσο και της θέσης των πυρήνων. Όμοια στα πολωμένα μόρια η μόνιμη διπολική ροπή τροποποιείται από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Η μέση διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου καλείται πόλωση P .

Η μόνιμη και η επαγόμενη διπολική ροπή είναι σημαντικές στη χημεία λόγω της συμβολής τους στην κατανόηση μεγάλου αριθμού φαινομένων μεταξύ των οποίων αναφέρονται οι ενδομοριακές δυνάμεις, η ικανότητα των ουσιών να δρουν ως διαλύτες ιοντικών στερεών¹⁰ κ.λ.π.

2.5. Μέθοδος υπολογισμού των ηλεκτρικών ιδιοτήτων

Η διπολική ροπή και οι όροι των τανυστών α , β και γ μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πεπερασμένων διαταραχών⁶⁹ ή αναλυτικές μεθόδους^{69, 70, 71}.

2.5.1. Παραγωγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τη μέθοδο των διαταραχών

Η διαταραχή στην περίπτωση ενός στατικού πεδίου εκφράζεται από την παρακάτω σχέση⁷²

$$F \cdot W = F \sum_i e_i r_i \quad (2.13)$$

όπου W είναι ο τελεστής της διπολικής ροπής. Η διαταραχή αυτή περιγράφει την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου i (που βρίσκεται σε απόσταση r_i από τον πυρήνα) με το στατικό πεδίο $\mathbf{F} = F_x \hat{i} + F_y \hat{j} + F_z \hat{k}$ όπου F_x, F_y, F_z δηλώνουν την ένταση του πεδίου κατά τις κατευθύνσεις x, y, z αντίστοιχα. Τότε ο Χαμιλτώνιος τελεστής παίρνει τη μορφή (σε ατομικές μονάδες):

$$H(\mathbf{F}) = H_0 + F \cdot W = H_0 - F \sum_i r_i \quad (2.14)$$

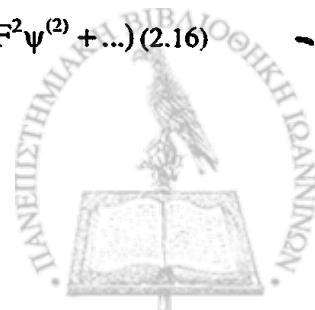
Η ερμηνεία αυτών των όρων του H_0 έχει δοθεί στο κεφάλαιο 1.

Ακολουθώς θα αναζητηθεί η λύση του διαταραγμένου Χαμιλτώνιου τελεστή στη θεμελιώδη κατάσταση.

$$H(\mathbf{F})\Psi(\mathbf{F}) = E(\mathbf{F})\Psi(\mathbf{F}) \quad (2.15)$$

Αναπτύσσονται οι $H(\mathbf{F})$, $\Psi(\mathbf{F})$ και $E(\mathbf{F})$ ως προς το πεδίο, που για απλούστευση των πράξεων υποτίθεται ότι βρίσκεται κατά μήκος του άξονα z ($F_z = F$):

$$(H_0 + FW)(\psi_0 + F\psi^{(1)} + F^2\psi^{(2)} + \dots) = (E_0 + FE^{(1)} + F^2E^{(2)} + \dots)(\psi_0 + F\psi^{(1)} + F^2\psi^{(2)} + \dots) \quad (2.16)$$



Κατόπιν κάνοντας τις πράξεις και εξισώνοντας ως προς τις διαφορές δυνάμεις του πεδίου προκύπτει ότι :

$$\text{για } F^1 \quad (E_0 - H_0)\psi^{(1)} = (W - E^{(1)})\psi_0 \quad (2.17)$$

$$\text{για } F^2 \quad (E_0 - H_0)\psi^{(2)} = (W - E^{(1)})\psi^{(1)} - E^{(2)}\psi_0 \quad (2.18)$$

$$\text{για } F^3 \quad (E_0 - H_0)\psi^{(3)} = (W - E^{(1)})\psi^{(2)} - E^{(3)}\psi_0 - E^{(2)}\psi_0^{(1)} \quad (2.19)$$

$$\text{για } F^4 \quad (E_0 - H_0)\psi^{(4)} = (W - E^{(1)})\psi^{(3)} - E^{(4)}\psi_0 - E^{(3)}\psi_0^{(1)} - E^{(2)}\psi_0^{(2)} \quad (2.20)$$

Έτσι

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle \quad (2.21)$$

Ανάλογα προκύπτει

$$E^{(2)} = \langle \psi_0 | (W - E^{(1)}) | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi_0 | W | \psi^{(1)} \rangle \quad (2.22)$$

$$E^{(3)} = \langle \psi_0 | W | \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(1)} | W - E^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (2.23)$$

$$E^{(4)} = \langle \psi_0 | W | \psi^{(3)} \rangle = \langle \psi^{(2)} | E_0 - H_0 | \psi^{(2)} \rangle - E^{(2)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (2.24)$$

όπου $\langle \psi_0 | \psi^{(m)} \rangle = 0, m \neq 0$.

Εάν $F \rightarrow 0$ τότε προκύπτουν οι σχέσεις:

η διπολική ροπή

$$\frac{\partial E}{\partial F} = -\mu_z = \langle \psi_0 | \frac{\partial H}{\partial F} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle = E^{(1)} \quad (2.25)$$

η πολωσιμότητα

$$\frac{\partial^2 E}{\partial F^2} = -\alpha_{zz} = \langle \psi_0 | \frac{\partial H}{\partial F} \frac{\partial \psi}{\partial F} \rangle = 2 \langle \psi_0 | W | \psi^{(1)} \rangle = 2E^{(2)} \quad (2.26)$$

η πρώτη υπερπολωσιμότητα

$$\frac{\partial^3 E}{\partial F^3} = -\beta_{zzz} = 3 \langle \psi_0 | \frac{\partial H}{\partial F} \frac{\partial^2 \psi}{\partial F^2} \rangle = 3! \langle \psi_0 | W | \psi^{(2)} \rangle = 3!E^{(3)} \quad (2.27)$$

η δεύτερη υπερπολωσιμότητα

$$\frac{\partial^4 E}{\partial F^4} = -\gamma_{zzzz} = 4 \langle \psi_0 | \frac{\partial H}{\partial F} \frac{\partial^3 \psi}{\partial F^3} \rangle = 4! \langle \psi_0 | W | \psi^{(3)} \rangle = 4!E^{(4)} \quad (2.28)$$

2.5.2. Μέθοδος πεπερασμένων διαταραχών (Finite perturbation method)

Οι Cohen και Roothaan⁷³ εισήγαγαν τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων δια της θεωρίας των πεπερασμένων διαταραχών. Κατ' αυτήν την προσέγγιση η διαταραχή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εισάγεται στον Χαμιλτόνιο και οι ενέργειες για επιλεγμένες τιμές του πεδίου υπολογίζονται δια των μεθόδων που χρησιμοποιούνται.



Πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαταραχές θα πρέπει να είναι τόσο μικρές, ώστε να αποφεύγεται η επίδρασή τους στις μεγαλύτερες τάξεις παραγώγων. Ταυτόχρονα, θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες ώστε να αποφεύγονται τα υπολογιστικά λάθη.

Κατόπιν παρουσιάζονται οι εξισώσεις, με τις οποίες υπολογίζονται τα στοιχεία των τανυστών της πολωσιμότητας και των υπερπολωσιμοτήτων⁶⁹:

$$\alpha_{ii} = \left\{ \frac{5}{2}E(0) - \frac{4}{3}[E(F_i) + E(-F_i)] + \frac{1}{12}[E(2F_i) + E(-2F_i)] \right\} / F_i^2 \quad (2.29)$$

$$\alpha_{ij} = \left\{ \frac{1}{48}[E(2F_i, 2F_j) - E(2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j) + E(-2F_i, -2F_j)] - \frac{1}{3}[E(F_i, F_j) - E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) + E(-F_i, -F_j)] \right\} / F_i F_j \quad (2.30)$$

$$\beta_{iii} = \left\{ [E(F_i) - E(-F_i)] - \frac{1}{2}[E(2F_i) - E(-2F_i)] \right\} / F_i^3 \quad (2.31)$$

$$\beta_{ijj} = \left\{ \frac{1}{2}[E(-F_i, -F_j) - E(F_i, F_j) + E(-F_i, F_j) - E(F_i, -F_j)] + [E(F_i) - E(-F_i)] \right\} / F_i F_j^2 \quad (2.32)$$

$$\gamma_{ijj} = \left\{ -4E(0) - [E(F_i, F_j) + E(-F_i, -F_j) + E(F_i, -F_j) + E(-F_i, F_j)] + 2[E(F_i) + E(-F_i)] + 2[E(F_j) + E(-F_j)] \right\} / F_i^2 F_j^2 \quad (2.33)$$

$$\gamma_{iiii} = \left\{ -E(0) + \frac{2}{3}[E(F_i) + E(-F_i)] - \frac{1}{6}[E(2F_i) + E(-2F_i)] \right\} / F_i^4 \quad (2.34)$$

Ανάλογες εξισώσεις υπάρχουν και για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων συναρτήσει της διπολικής ροπής.

2.6. Στατικές τιμές ιδιοτήτων

Οι στατικές τιμές των ιδιοτήτων υπολογίζονται για $\omega=0$ (optical frequency) και συμβολίζονται ως:

$$\begin{aligned} \alpha(0;0) &\equiv \alpha \text{ (πολωσιμότητα)} \\ \beta(0;0,0) &\equiv \beta \text{ (πρώτη υπερπολωσιμότητα)} \\ \gamma(0;0,0,0) &\equiv \gamma \text{ (δεύτερη υπερπολωσιμότητα)} \end{aligned}$$

Οι τιμές των στατικών ιδιοτήτων μπορούν να υπολογισθούν από τις σχέσεις της παραγράφου 2.5. Σημειώνεται ότι μέχρι πρόσφατα, τουλάχιστον, ο κύριος όγκος της βιβλιογραφίας αναφερόταν σε στατικές τιμές. Τα τελευταία 2-3 χρόνια, κυρίως, παρουσιάζεται με αυξανόμενους ρυθμούς η δημοσίευση δυναμικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Σημειώνεται ότι δυναμικές είναι οι ιδιότητες που προσδιορίζονται πειραματικά.



2.7. Δυναμικές ιδιότητες

Η διαταραχή ενός n-ηλεκτρονιακού μορίου που προκύπτει από την αλληλεπίδραση με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αποτελείται από ένα δυναμικό, μονοχρωματικό και ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\lambda = F(e^{\pm i\omega t} + 1) = F(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1) \quad (2.35)$$

Ο όρος του Χαμιλτώνιου τελεστή που περιγράφει τη διαταραχή* $H'(r,t)$ ισούται με :

$$H'(r,t) = \mu \cdot F(e^{\pm i\omega t} + 1) \quad (2.36)$$

όπου μ είναι ο τελεστής της διπολικής ροπής

$$\mu = - \sum_j^n (e \cdot r_j) \quad (2.37)$$

Με e συμβολίζεται το φορτίο του ηλεκτρονίου ενώ r_j είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου j . Έτσι στη χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger το ηλεκτρονιακό τμήμα, σε ατομικές μονάδες, έχει τη μορφή:

$$\left[H^0(r) + H'(r,t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(r,t) = 0 \quad (2.38)$$

Με εφαρμογή της αρχής των παραλλαγών του Frenkel's⁷² στην εξίσωση (2.38), προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$fC - i \frac{\partial}{\partial t} SC = SC\varepsilon \quad (2.39)$$

Επίσης

$$\frac{\partial}{\partial t} C^+ SC = 0 \quad (2.40)$$

Η εξίσωση (2.40) παρουσιάζει τη συνθήκη κανονικοποίησης των τροχιακών spin.

Στις εξισώσεις (2.39) και (2.40) εμφανίζονται οι πίνακες:

- C των χρονικά εξαρτημένων συντελεστών των τροχιακών spin ($\varphi = \chi C$)
- αλληλοεπικάλυψης S όπου τα στοιχεία του εκφράζονται από τη σχέση:

$$S_{st}(1) = (\chi_s(1) | \chi_t(1)) \quad (2.41)$$

- Fock f , με $f = H + D[2J - K]$, όπου D είναι ο πίνακας πυκνότητας $D = CnC^+$. Στον πίνακα πυκνότητας εμφανίζεται ο πίνακας n ο οποίος είναι ο διαγώνιος πίνακας των κατειλημμένων τροχιακών [$n=2$ για όλα τα κατειλημμένα τροχιακά και $n=0$ για τα μη κατειλημμένα (virtual) τροχιακά].

* Ο Χαμιλτώνιος τελεστής, λαμβάνοντας υπόψη τη διαταραχή, εκφράζεται από το άθροισμα:

$$H(r,t) = H_0(r) + H'(r,t) \text{ όπου } H_0(r) = \sum_j \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{jA}} + \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}} \right)$$



Κατόπιν οι \mathbf{f} , \mathbf{C} , \mathbf{D} , $\boldsymbol{\varepsilon}$ εκφράζονται ως συνάρτηση των εξωτερικών διαταραχών οπότε προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}^0 + F^\alpha \mathbf{f}^a + \frac{1}{2!} F^\alpha F^b \mathbf{f}^{ab} + \frac{1}{3!} F^\alpha F^b F^c \mathbf{f}^{abc} + \dots \quad (2.42)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 + F^\alpha \mathbf{C}^a + \frac{1}{2!} F^\alpha F^b \mathbf{C}^{ab} + \frac{1}{3!} F^\alpha F^b F^c \mathbf{C}^{abc} + \dots \quad (2.43)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^0 + F^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^a + \frac{1}{2!} F^\alpha F^b \boldsymbol{\varepsilon}^{ab} + \frac{1}{3!} F^\alpha F^b F^c \boldsymbol{\varepsilon}^{abc} + \dots \quad (2.44)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^0 + F^\alpha \mathbf{D}^a + \frac{1}{2!} F^\alpha F^b \mathbf{D}^{ab} + \frac{1}{3!} F^\alpha F^b F^c \mathbf{D}^{abc} + \dots \quad (2.45)$$

Τα a , b , c δηλώνουν την κατεύθυνση της διαταραχής. Οι εκθέτες δηλώνουν τη διεύθυνση της διαταραχής, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα:

$$\mathbf{f}^a = \mathbf{f}_a^{(1)} \quad (a = x, y, z) \quad (2.46)$$

$$\mathbf{f}^{ab} = \mathbf{f}_{ab}^{(2)} \quad (a, b = x, y, z) \quad (2.47)$$

$$\mathbf{f}^{abc} = \mathbf{f}_{abc}^{(3)} \quad (a, b, c = x, y, z) \quad (2.48)$$

Χρησιμοποιώντας τις προαναφερθείσες σχέσεις οι Sekino και Bartlett⁷² και Kama και Dupuis⁷⁵, παρήγαγαν τις εξισώσεις που δίνουν τις δυναμικές ιδιότητες που εμφανίζονται στις διάφορες μη γραμμικές οπτικές διεργασίες και οι οποίες συνοπτικά παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Ονόματα και συμβολισμοί των NLO ιδιοτήτων⁷⁴.

Ιδιότητες	Ονόματα ιδιοτήτων	Ορισμός των όρων που εμφανίζονται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων (TDHF) ⁷⁵	Συμβολισμός Ιδιοτήτων
$\alpha(0;0)$	Στατική πολωσιμότητα	$\alpha_{ab}(0;0) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^b(0)]$	
$\alpha(\mp \omega; \pm \omega)$	Δυναμική πολωσιμότητα	$\alpha_{ab}(\mp \omega; \pm \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^b(\pm \omega)]$	
$\beta(0;0,0)$	Στατική πρώτη υπερπολωσιμότητα	$\beta_{abc}(0;0,0) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bc}(0,0)]$	
$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$	Second Harmonic Generation	$\beta_{abc}(\mp 2\omega; \pm \omega, \pm \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bc}(\pm \omega, \pm \omega)]$	SHG
$\beta(-\omega; \omega, 0)$	dc-Pockels effect		dc-P
	Electro-Optical Pockels Effect	$\beta_{abc}(\mp \omega; 0, \pm \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bc}(0, \pm \omega)]$	EOPE
$\beta(0; \omega, -\omega)$	Optical Rectification	$\beta_{abc}(0; \pm \omega, \mp \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bc}(\pm \omega, \mp \omega)]$	OR
$\gamma(0;0,0,0)$	Στατική δεύτερη υπερπολωσιμότητα	$\gamma_{abcd}(0;0,0,0) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}(0,0,0)]$	
$\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Third Harmonic Generation	$\gamma_{abcd}(\mp 3\omega; \pm \omega, \pm \omega, \pm \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}(\pm \omega, \pm \omega, \pm \omega)]$	THG
$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$	dc-Second Harmonic Generation		dc-SHG
	Electric Field Induced Second Harmonic Generation	$\gamma_{abcd}(\mp 2\omega; 0, \pm \omega, \pm \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}(0, \pm \omega, \pm \omega)]$	EFISH ή ESHG
$\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$	Intensity Dependent Refractive Index	$\gamma_{abcd}(\mp \omega; \pm \omega, \pm \omega, \mp \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}(\pm \omega, \pm \omega, \mp \omega)]$	IDRI
$\gamma(-\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2)$	ac-Kerr effect		ac-K
	Optical Kerr Effect	$\gamma_{abcd}(\mp \omega; 0, 0, \pm \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}(0, 0, \pm \omega)]$	OKE
$\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$	dc-Kerr effect		dc-K
	Electro-Optical Kerr Effect		EOKE
$\gamma(0; \omega, -\omega, 0)$	dc-Optical Rectification		dc-OR
	Electric Field Induced Optical Rectification	$\gamma_{abcd}(\mp \omega; \pm \omega, \pm \omega, \mp \omega) = -\text{Tr}[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}(\pm \omega, \pm \omega, \mp \omega)]$	EFIOR



Με T συμβολίζεται το ίχνος του γινομένου των πινάκων που βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Στις αναφορές των Sekino και Bartlett⁷² καθώς επίσης των Karra και Dupuis⁷⁵ υπάρχει λεπτομερής περιγραφή των παραπάνω όρων και γενικότερα της μεθόδου TDHF (Time Dependent Hartree-Fock).

Θα ήταν χρήσιμο να παρουσιασθεί η σύνδεση της διπολικής ροπής με τις διάφορες μη γραμμικές οπτικές διεργασίες. Είναι γνωστό ότι το πεδίο μπορεί να γραφτεί ως

$$F = F_0 + F_\omega \cos(\omega t) \quad (2.49)$$

όπου με F_0 και $F_\omega \cos(\omega t)$ συμβολίζονται το στατικό και το δυναμικό τμήμα του πεδίου, αντίστοιχα.

Κατόπιν χρησιμοποιώντας γνωστές τριγωνομετρικές σχέσεις προκύπτει:

$$\bullet \quad F^2 = F_0^2 + 2F_0F_\omega \cos(\omega t) + F_\omega^2 \cos^2(\omega t) = F_0^2 + \frac{1}{2}F_\omega^2 + 2F_0F_\omega \cos(\omega t) + \frac{1}{2}F_\omega^2 \cos(2\omega t) \quad (2.50)$$

$$\bullet \quad F^3 = F_0^3 + 3F_0^2F_\omega \cos(\omega t) + 3F_0F_\omega^2 \cos^2(\omega t) + F_\omega^3 \cos^3(\omega t) \\ = F_0^3 + \frac{3}{2}F_0F_\omega^2 + 3F_0^2F_\omega \cos(\omega t) + \frac{3}{4}F_\omega^3 \cos(\omega t) + \frac{3}{2}F_0F_\omega^2 \cos(2\omega t) + \frac{1}{4}F_\omega^3 \cos(3\omega t) \quad (2.51)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις (2.2), (2.50) και (2.51) προκύπτει:

$$\mu = \mu(0) + \alpha(0;0)F_0 + \alpha(-\omega; \omega)F_\omega \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\beta(0;0,0)F_0^2 + \frac{1}{4}\beta(0; \omega, -\omega)F_\omega^2 \\ + \beta(-\omega; 0, \omega)F_0F_\omega \cos(\omega t) + \frac{1}{4}\beta(-2\omega; \omega, \omega)F_\omega^2 \cos(2\omega t) + \frac{1}{6}\gamma(0;0,0,0)F_0^3 \\ + \frac{1}{4}\gamma(0;0, -\omega, \omega)F_0F_\omega^2 + \frac{1}{2}\gamma(-\omega; 0, 0, \omega)F_0^2F_\omega \cos(\omega t) + \frac{1}{8}\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega)F_0^3 \cos(\omega t) \\ + \frac{1}{4}\gamma(-2\omega; 0, \omega, \omega)F_0F_\omega^2 \cos(2\omega t) + \frac{1}{24}\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)F_\omega^3 \cos(3\omega t) \quad (2.52)$$

2.8. Δονητικές πολωσιμότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να γραφούν με τη μορφή:

$$p = p^e + p^v + p^r \quad (2.53)$$

όπου p^e , β ή γ και e , v και r δηλώνουν την ηλεκτρονιακή, τη δονητική και την περιστροφική συμβολή, αντίστοιχα. Η p^r είναι πολύ μικρή και σπάνια υπολογίζεται⁷⁶. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν τιμές κυρίως για τις ιδιότητες p^e των μορίων. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις δονητικές ιδιότητες.

Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται κυρίως στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες, παρουσιάζεται όμως και η α^v των H_2S και $HLiS$. Η α^v δίνεται από την εξίσωση⁷⁷:

$$\alpha^v = [\mu^2]^{0,0} + [\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1} \quad (2.54)$$



όπου οι εκθέτες e , m στους όρους $[A]^{e,m}$ δηλώνουν την τάξη της ηλεκτρικής και μηχανικής αναρμονικότητας. Είναι γνωστό ότι η διπολική ροπή μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά συναρτήσεων των κανονικών συντεταγμένων (normal coordinates):

$$\mu_a = \mu_a^0 + \sum_a \frac{\partial \mu_a}{\partial Q_a} Q_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 \mu_a}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b + \dots \quad (2.55)$$

Κατά τρόπο ανάλογο αναπτύσσεται και η δυναμική ενέργεια:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a Q_a + \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} F_{abc} Q_a Q_b Q_c + \dots \quad (2.56)$$

όπου ω_a και F_{abc} είναι οι αρμονικές συχνότητες (harmonic frequencies) και οι κυβικές σταθερές δύναμης (force constants) αντίστοιχα. Η ηλεκτρική αναρμονικότητα αποτελείται από όρους που περιλαμβάνουν τουλάχιστον δεύτερες παραγώγους της διπολικής ροπής, ενώ η μηχανική αναρμονικότητα, από όρους που περιλαμβάνουν τουλάχιστον κυβικές σταθερές δύναμης.

Οι Bishop και Kirtman⁷⁸ στηρίχτηκαν στη θεωρία των διαταραχών και πρότειναν μία μεθοδολογία για τον υπολογισμό των όρων της εξίσωσης (2.54). Για τον υπολογισμό των όρων αυτών απαιτούνται (α) οι παράγωγοι της διπολικής ροπής (μέχρι την τρίτη τάξη) ως προς τις κανονικές συντεταγμένες (normal coordinates) β) οι αρμονικές συχνότητες και γ) οι σταθερές δύναμης (force constants). Για τον υπολογισμό των παραγώγων χρησιμοποιήθηκε το πακέτο προγραμμάτων CADPAC⁷⁹. Αυτές ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν από το πακέτο SPECTRO⁸⁰ για τον υπολογισμό της α^V .

2.9. Επιλογή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου

Από υπολογισμούς που έγιναν στα πλαίσια της παρούσης διατριβής αλλά και από στοιχεία που υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία^{81,82,83,84} προκύπτει ότι απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του πεδίου το οποίο χρησιμοποιείται για τον αριθμητικό υπολογισμό των παραγώγων. Για να επιβεβαιωθεί η ορθότητα της επιλεγείσας έντασης χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, όπως η μέθοδος της προσαρμογής (fitting) ή SVD⁸⁵ (Singular Value Decomposition) κ.λ.π. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το πακέτο GAMESS που δίνει αναλυτικές παραγώγους και έτσι οι αριθμητικές ιδιότητες συγκρίθηκαν με τις αναλυτικές και επελέγη η ορθότερη τιμή πεδίου.

2.10. Μονάδες μοριακών ηλεκτρικών ιδιοτήτων

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες α , β και γ συνήθως εκφράζονται σε ατομικές μονάδες. Η διπολική ροπή εκφράζεται τόσο σε debyes (D) όσο και σε ατομικές μονάδες. Για λόγους πληρότητας στον πίνακα 2.2 αναγράφονται οι σταθερές μετατροπής των ατομικών μονάδων σε άλλα εν χρήσει συστήματα μονάδων.



Πίνακας 2.2. Μονάδες του ηλεκτρικού πεδίου και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων⁸⁶.

F (ηλεκτρικό πεδίο)	1 a.u. $\equiv 1.71514 \times 10^7$ esu $\equiv 5.14192 \times 10^{11}$ Vm ⁻¹
μ (διπολική ροπή)	1 a.u. $\equiv 2.54174$ D $\equiv 8.47831 \times 10^{-30}$ Cm
α (πολωσιμότητα)	1 a.u. $\equiv 0.148176 \times 10^{-24}$ esu $\equiv 0.164867 \times 10^{-40}$ C ² m ² J ⁻¹
β (πρώτη υπερπολωσιμότητα)	1 a.u. $\equiv 0.863993 \times 10^{-32}$ esu $\equiv 0.320662 \times 10^{-52}$ C ³ m ³ J ⁻²
γ (δεύτερη υπερπολωσιμότητα)	1 a.u. $\equiv 0.503717 \times 10^{-39}$ esu $\equiv 0.623597 \times 10^{-64}$ C ⁴ m ⁴ J ⁻³

2.11. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ιδιότητες

Στην παράγραφο αυτή θα γίνει μία σύντομη αναφορά στον τρόπο σύνδεσης των μικροσκοπικών με τις μακροσκοπικές ιδιότητες (επιδεκτικότητες). Μικροσκοπικές ιδιότητες είναι η πολωσιμότητα και οι υπερπολωσιμότητες στις οποίες έχει ήδη γίνει αναφορά. Η ολική πόλωση P σε ένα διηλεκτρικό μέσο εκφράζεται ως το άθροισμα ενός γραμμικού και μιας σειράς μη-γραμμικών όρων οι οποίοι προσδιορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις⁸⁷:

$$\mathbf{P}^L = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (2.57)$$

$$\mathbf{P}^{NL} = \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.58)$$

όπου \mathbf{P}^L και \mathbf{P}^{NL} είναι ο γραμμικός και ο μη γραμμικός όρος της πόλωσης αντιστοίχως. Οι όροι $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ και $\chi^{(3)}$ είναι οι ταυιστές επιδεκτικότητας οι οποίοι μπορούν να συσχετιστούν με τις πολωσιμότητες σε μικροσκοπικό επίπεδο. Οι σχέσεις που δίνουν το συσχετισμό αυτό παρουσιάζονται στη συνέχεια:

$$\chi_{a,b}^{(1)}(\omega) = \sum_p \sum_{i,j} N_{a,i}^{(p)}(\omega) N_{b,j}^{(p)}(\omega) \alpha_{i,j}^{(p)}(\omega) \quad (2.59)$$

$$\chi_{a,b,c}^{(2)}(\omega_\sigma = \omega_2 + \omega_1) = \sum_p \sum_{i,j,k} N_{a,i}^{(p)}(\omega_\sigma) N_{b,j}^{(p)}(\omega_2) N_{c,k}^{(p)}(\omega_1) \beta_{i,j,k}^{(p)}(\omega_\sigma = \omega_2 + \omega_1) \quad (2.60)$$

$$\chi_{a,b,c,d}^{(3)}(\omega_\sigma = \omega_3 + \omega_2 + \omega_1) = \sum_p \sum_{i,j,k,l} N_{a,i}^{(p)}(\omega_\sigma) N_{b,j}^{(p)}(\omega_3) N_{c,k}^{(p)}(\omega_2) N_{d,l}^{(p)}(\omega_1) \gamma_{i,j,k,l}^{(p)}(\omega_\sigma = \omega_3 + \omega_2 + \omega_1) \quad (2.61)$$

όπου

- $\alpha_{i,j}^{(p)}(\omega)$ είναι όρος του ταυιστή της πολωσιμότητας που συνδέεται με το p μικροσκοπικό τμήμα του μορίου.



- $N_{b,j}^{(p)}(\omega)$ είναι το τοπικό πεδίο (local field) το οποίο δημιουργείται από τη δέσμη φωτός συχνότητας ω .

Ανάλογα ορίζονται και οι υπόλοιπες ιδιότητες.

2.12. Μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μ , α , β και γ

α) Διπολική ροπή και πολωσιμότητα

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της παραμέτρου $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$, όπου ϵ είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά ενός ρευστού, σταθερής πυκνότητας, μπορεί να δοθεί από μία συνάρτηση της μορφής $A+B/T$. Ο προσδιορισμός των σταθερών A και B , επιτρέπει τον υπολογισμό της διπολικής ροπής και της πολωσιμότητας⁸⁸.

β) Υπερπολωσιμότητες

Οι υπερπολωσιμότητες προσδιορίζονται πειραματικά από διάφορες μη γραμμικές οπτικές διεργασίες όπως⁸⁹:

- EFISHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation)
- THG (Third Harmonic Generation)
- Kerr effect κ.λ.π.

Η μέση τιμή της γ εκφράζεται από το άθροισμα⁹⁰

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^v + \gamma^f \quad (2.62)$$

όπου

- γ^e είναι ο όρος της γ που αναφέρεται στη μέση ηλεκτρονιακή συμβολή
- γ^v είναι ο όρος της γ που αναφέρεται στη μέση δονητική μη γραμμικότητα
- γ^f είναι ένας όρος ο οποίος δίνεται από τη σχέση: $\gamma^f \equiv \mu\beta/5kT$ και εκφράζει τη μέση dipolar συμβολή λόγω περιστροφής η οποία παράγεται από το διανυσματικό τμήμα του τανυστή δεύτερης τάξης β (μοριακή πρώτη υπερπολωσιμότητα).

Η πειραματική τιμή της μη γραμμικότητας τρίτης τάξης συμβολίζεται με Γ και εκφράζει την ολική μη γραμμικότητα η οποία παράγεται από N μόρια, σε αντίθεση με την γ (μοριακή δεύτερη υπερπολωσιμότητα) η οποία εκφράζει τη μη γραμμικότητα ενός μορίου. Η Γ εκφράζεται σε cm^3 από την παρακάτω σχέση:

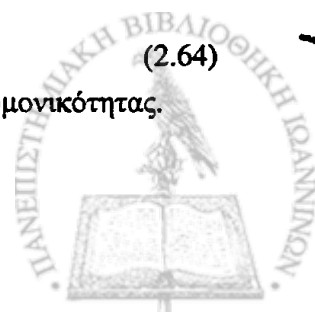
$$\Gamma = N\gamma f_0^2 f_{2\omega}^2 \quad (2.63)$$

όπου με f συμβολίζονται οι συνιστώσες του πεδίου.

Η πειραματική αρμονική πόλωση $P^{2\omega}$ εκφράζεται από τη σχέση:

$$P^{2\omega} = \Gamma E^0 (E^\omega)^2 \equiv d_{\text{eff}} (E^\omega)^2 \quad (2.64)$$

όπου $d_{\text{eff}} \equiv \Gamma E^0$ είναι ένας ενεργός μακροσκοπικός συντελεστής της δεύτερης αρμονικότητας.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Ενεργειακή αριστοποίηση των γεωμετρικών παραμέτρων των μορίων

3.1. Εισαγωγή

Είναι γνωστό ότι για την περιγραφή πολύπλοκων μοριακών συστημάτων χρησιμοποιούνται πολυδιάστατες συναρτήσεις. Στα προβλήματα ελαχιστοποίησης το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην εύρεση της χαμηλότερης ενέργειας της διαμόρφωσης (configuration). Από την παραπάνω περιγραφή φαίνεται ότι η ενέργεια εξαρτάται από την κάθε διαμόρφωση. Η εξάρτηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εύρεση ενός συνόλου σημείων-παραμέτρων τα οποία να ελαχιστοποιούν την αντικειμενική συνάρτηση, στην περίπτωση που το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην εύρεση της ελάχιστης ενεργειακά διαμόρφωσης. Τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό μορίων, σε μαθηματικά βιολογικά μοντέλα κ.λ.π. Κατόπιν ακολουθεί η περιγραφή του προβλήματος.

3.2. Ελαχιστοποίηση μη γραμμικών συναρτήσεων πολλών μεταβλητών

3.2.1. Περιγραφή του προβλήματος

Το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης περιγράφεται από τη σχέση

$$\text{Εύρεση ελαχίστου της συνάρτησης } f(x), x \in \mathcal{R}^n \quad (3.1)$$

όπου η f είναι μια πραγματική συνάρτηση και \mathcal{R}^n είναι το σύνολο όλων των διατεταγμένων n -άδων των πραγματικών αριθμών, $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$.



Το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης απαιτεί την ύπαρξη παραγώγων πρώτης και δεύτερης τάξης. Για το λόγο αυτό στο παράρτημα Α θα αναφερθούν ορισμένες μαθηματικές έννοιες^{91,92} για την καλύτερη κατανόηση του κεφαλαίου αυτού.

3.2.2. Τοπικό ελάχιστο –Γενικευμένο ελάχιστο

Στην παράγραφο αυτή θα αναφερθούν οι ορισμοί και οι συνθήκες ύπαρξης των ελαχίστων πολυδιάστατων συναρτήσεων*.

Γενικευμένο ελάχιστο

Έστω f μία πραγματική συνάρτηση η οποία ορίζεται σε ένα υποσύνολο V του \mathbb{R}^n .

Θα λέμε ότι η f έχει ένα γενικευμένο ελάχιστο* επί του V στο $x_0 \in V$ εάν $f(x) \geq f(x_0), \forall x \in V$.

Τοπικό ελάχιστο

Η συνάρτηση f έχει ένα τοπικό ελάχιστο στο $x_0 \in V$, εάν $\exists r > 0$ τέτοιο ώστε $\forall x \in V$ με $\|x - x_0\| < r$ να ισχύει $f(x) \geq f(x_0)$.

Γνήσιο τοπικό ελάχιστο

Εάν η συνάρτηση f έχει ένα τοπικό ελάχιστο στο $x_0 \in V$ και εάν $\exists r > 0$ τέτοιο ώστε $\forall x \in V, x \neq x_0$ με $\|x - x_0\| < r$ να ισχύει $f(x) > f(x_0)$, τότε λέμε ότι η συνάρτηση f έχει ένα γνήσιο τοπικό ελάχιστο επί του V στο x_0 .

Τοπικό ακρότατο

Η συνάρτηση f έχει ένα τοπικό ακρότατο επί του V στο $x_0 \in V$ εάν έχει ένα τοπικό μέγιστο ή ένα τοπικό ελάχιστο επί του V στο x_0 .

Συνθήκες ύπαρξης ακροτάτων

Κατόπιν θα αναφερθούν ικανές συνθήκες για την ύπαρξη τοπικών ακροτάτων μίας συνάρτησης.

Θεώρημα 1^ο

Έστω f μία πραγματική συνάρτηση η οποία ορίζεται και είναι συνεχής σε ένα συμπαγές σύνολο V υποσύνολο του \mathbb{R}^n . Τότε υπάρχουν σημεία $x_0, y_0 \in V$ στα οποία η f παρουσιάζει γενικευμένο μέγιστο και γενικευμένο ελάχιστο αντίστοιχα.

* Τα ακρότατα που αποτελούν αντικείμενο της μελέτης της παρούσας διατριβής είναι τα ελάχιστα. Για το λόγο αυτό δεν γίνεται εκτενής αναφορά στους ορισμούς των μεγίστων μιας συνάρτησης.

* Σε πολλά συγγράμματα το γενικευμένο (καθολικό) ελάχιστο ονομάζεται και απόλυτο ελάχιστο.



Θεώρημα 2°

Έστω f μία πραγματική συνάρτηση η οποία ορίζεται επί ενός συνόλου V υποσυνόλου του \mathbb{R}^n . Εάν η συνάρτηση έχει ένα τοπικό ακρότατο σε ένα εσωτερικό σημείο α του V και εάν οι μερικές παράγωγοι πρώτης τάξης της f υπάρχουν στο α , τότε $\nabla f(\alpha) = 0$.

Θεώρημα 3°

Έστω f μία πραγματική συνάρτηση η οποία έχει συνεχείς μερικές παραγώγους μέχρι δεύτερης τάξης επί ενός ανοικτού υποσυνόλου V του \mathbb{R}^n . Έστω $\alpha \in V$ τέτοιο ώστε $\nabla f(\alpha) = 0$ και έστω $G(\alpha)$ * ο Εσσιανός πίνακας της f στο α .

- 1) Εάν η ορίζουσα του $G(\alpha)$ είναι διάφορη του μηδενός τότε:
 - α) Αν η f έχει ένα τοπικό ακρότατο στο α , τότε το ακρότατο αυτό είναι ένα γνήσιο τοπικό ακρότατο.
 - β) Η f έχει ένα γνήσιο τοπικό ελάχιστο στο α αν, και μόνο αν, ο πίνακας $G(\alpha)$ είναι θετικά ορισμένος.
 - γ) Η f έχει ένα γνήσιο τοπικό μέγιστο στο α αν, και μόνο αν, ο πίνακας $G(\alpha)$ είναι αρνητικά ορισμένος.
 - δ) Η f δεν έχει ούτε τοπικό μέγιστο ούτε τοπικό ελάχιστο στο α αν, και μόνο αν, ο πίνακας $G(\alpha)$ είναι μη ορισμένος.
- 2) Εάν $\exists \delta > 0$ τέτοιο ώστε $\forall \mathbf{h} \in \mathbb{R}^n$ με $0 < \|\mathbf{h}\| < \delta$ ο πίνακας $G(\alpha + \mathbf{h})$ να είναι θετικά ορισμένος, αρνητικά ορισμένος, θετικά ημιορισμένος, αρνητικά ημιορισμένος, τότε η f έχει στο α ένα γνήσιο τοπικό ελάχιστο, γνήσιο τοπικό μέγιστο, τοπικό ελάχιστο, τοπικό μέγιστο, αντίστοιχα.

Θεώρημα 4°

Έστω ότι η συνάρτηση f είναι λεία* (smooth) με συνεχείς παραγώγους πρώτης, δεύτερης και τρίτης τάξης $\forall x \in \mathbb{R}^n$. Έστω επίσης ένα σημείο $x_0 \in \mathbb{R}^n$ της συνάρτησης f για το οποίο ισχύει:

1. $g(x_0) = 0$ (όπου g είναι το διάνυσμα των πρώτων παραγώγων ή αλλιώς η κλίση)
2. $G(x_0)$ είναι θετικά ορισμένος

Το σημείο x_0 χαρακτηρίζεται ως⁹⁴:

- Αυστηρά τοπικό ελάχιστο (strict local minimum) της συνάρτησης f εάν ικανοποιούνται η (1) και η (2).
- Ασθενές ελάχιστο (weak minimum) εάν στη συνθήκη (2) ο G είναι θετικά ημιορισμένος (positive-semidefinite δηλαδή έχει μη αρνητικές ιδιοτιμές).
- Σαγματικό σημείο (saddle point) εάν ο G είναι αόριστος (indefinite) και μη ιδιάζων (nonsingular) (δηλαδή καμία ιδιοτιμή δεν είναι μηδέν).

* Σε πολλά συγγράμματα ο Εσσιανός πίνακας συμβολίζεται με H . Εδώ έχει υιοθετηθεί ο συμβολισμός G .

* Λεία είναι η παραγωγίσιμη συνάρτηση.



- Στάσιμο σημείο της συνάρτησης f εάν για το x_0 ισχύει η συνθήκη $g(x_0)=0$ ενώ ο πίνακας $G(x_0)$ δεν είναι απαραίτητα θετικά ορισμένος.

Έτσι τα σημεία τα οποία υπολογίζονται μετά την ελαχιστοποίηση χαρακτηρίζονται ως *στάσιμα σημεία (stationary points)*. Τα σημεία αυτά ανάλογα με τις ιδιότητές τους (ανάλογα δηλαδή με το αν ικανοποιούνται οι συνθήκες (1) και (2) χωρίζονται στις εξής βασικές κατηγορίες:

- **Γενικευμένο ελάχιστο - μέγιστο (global minimum- maximum)**. Το γενικευμένο ελάχιστο (μέγιστο) αντιστοιχεί στη γεωμετρία του μορίου, η οποία παρουσιάζει τη μικρότερη (μεγαλύτερη) ενέργεια, στην κατάσταση ισορροπίας, από όλες τις δυνατές διαμορφώσεις του μορίου.
- **Τοπικό ελάχιστο -μέγιστο (local minimum - maximum)**. Το τοπικό ελάχιστο (μέγιστο) αντιστοιχεί στη γεωμετρία του μορίου η οποία παρουσιάζει τη μικρότερη (μεγαλύτερη) ενέργεια, στην κατάσταση ισορροπίας, σε μια περιοχή γύρω από αυτό το σημείο.
- **Σαγματικό σημείο (saddle point)**. Ως σαγματικό χαρακτηρίζεται ένα σημείο στο οποίο εμφανίζονται αλλαγές της κλίσης της δυναμικής επιφάνειας. Οι αλλαγές αυτές της κλίσης αποτελούν ένα μεταβατικό στάδιο της δομής.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι σε πολλούς τομείς των μαθηματικών και ειδικά στην μοντέρνα θεωρία της βελτιστοποίησης χρησιμοποιείται ευρύτατα η έννοια της κυρτής συνάρτησης. Στη συνέχεια θα δοθεί η έννοια της κυρτής συνάρτησης⁹³ στο \mathcal{R} . Σχέσεις μεταξύ της κυρτότητας και της παραγωγίσης αναφέρονται στο παράρτημα Α (Θεωρήματα Α3-Α4).

Ορισμός

Έστω $I \subseteq \mathcal{R}$ ένα διάστημα. Μία συνάρτηση $f: I \rightarrow \mathcal{R}$ λέγεται κυρτή αν για κάθε λ με $0 \leq \lambda \leq 1$ και οποιαδήποτε x_1 και x_2 στο I ισχύει

$$f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1-\lambda)f(x_2)$$

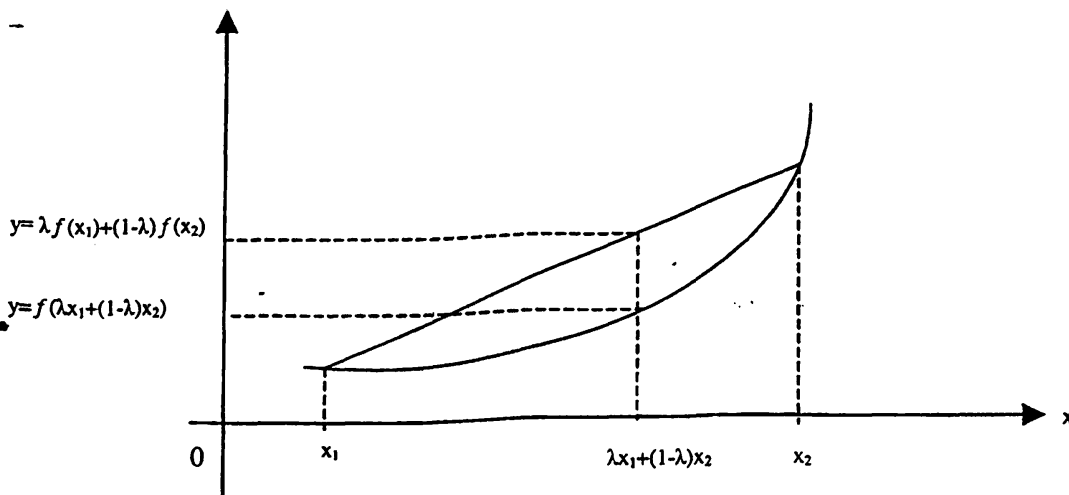
Η συνάρτηση f θα λέγεται κοίλη όταν η $-f$ είναι κυρτή.

Θεώρημα 5^ο

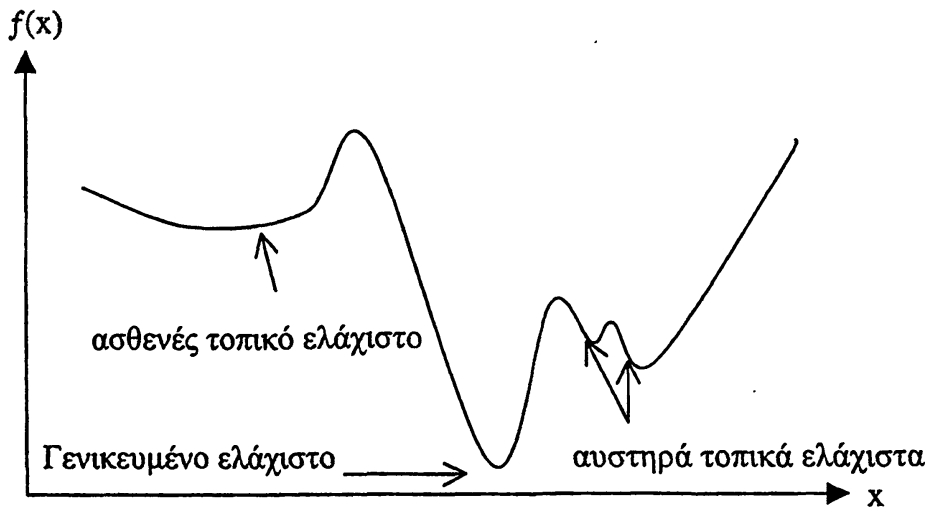
Μία συνάρτηση $f: I \rightarrow \mathcal{R}$ θα είναι κυρτή στο διάστημα I , αν και μόνο αν, για κάθε $x_1, x_2 \in I$ ισχύει:

$$f(x) \leq f(x_2) + \frac{f(x_1) - f(x_2)}{x_1 - x_2}(x - x_2), \quad \forall x \in [x_1, x_2]$$





Σχήμα 3.1. Εάν η f είναι κυρτή και $x_1, x_2 \in I$ τότε η χορδή που συνδέει τα σημεία $(x_1, f(x_1)), (x_2, f(x_2))$, του γραφήματος της f βρίσκεται πάνω από το γράφημα της f .



Σχήμα 3.2. Μορφές ελαχίστων.

Κατόπιν αναφέρεται ένα παράδειγμα εύρεσης ακροτάτων της συνάρτησης f ,

$$f: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}, \quad f(x,y) = 2x^4 + y^2$$

Η συνάρτηση αυτή είναι συνεχής. Οι μερικές παράγωγοι πρώτης τάξης δίνονται από τις σχέσεις:

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = 8x^3, \quad \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = 2y$$



Το διάνυσμα \mathbf{g} είναι ίσο με

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} 8x^3 \\ 2y \end{bmatrix}$$

ενώ ο Εσσιανός πίνακας είναι ίσος με

$$\mathbf{G}(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} 24x^2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Οι μερικές παράγωγοι πρώτης τάξης είναι μηδέν, ($\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = 0$), όταν $x=0$ και $y=0$. Έτσι στο σημείο $(0,0)$ ισχύει: $\mathbf{g}(0,0)=0$ και $\mathbf{G}(0,0)=0$. Άρα στο σημείο $(0,0)$ η f έχει ένα γενικευμένο ελάχιστο.

3.3. Μέθοδοι βελτιστοποίησης

Οι μέθοδοι βελτιστοποίησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στις τοπικές (local methods) και στις γενικευμένες μεθόδους (global methods), οι οποίες ερευνούν μεγαλύτερες περιοχές για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου σε αντίθεση με τις τοπικές⁹⁴.

3.3.1. Τοπικές μέθοδοι ελαχιστοποίησης (local methods)

Οι τοπικές μέθοδοι ελαχιστοποίησης χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Ελαχιστοποιήσεις χωρίς τη χρήση παραγώγων
- Ελαχιστοποιήσεις με τη χρήση παραγώγων

Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ανάλογα με το αν χρησιμοποιούνται, κατά τη διεξαγωγή της ελαχιστοποίησης, παράγωγοι ή όχι.

3.3.1.1. Ελαχιστοποιήσεις χωρίς τη χρήση παραγώγων

Υπάρχουν αρκετοί ελαχιστοποιητές οι οποίοι βρίσκουν τη βέλτιστη λύση μιας συνάρτησης χωρίς να χρησιμοποιούν παραγώγους. Ο πιο γνωστός αλγόριθμος της κατηγορίας αυτής είναι ο Simplex^{95,96}.



3.3.1.2. Ελαχιστοποιήσεις με τη χρήση παραγώγων

Στην κατηγορία αυτή οι τοπικοί ελαχιστοποιητές βασίζονται στον υπολογισμό των παραγώγων. Κατόπιν αναφέρονται ορισμένες μέθοδοι τοπικής ελαχιστοποίησης οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία αυτή.

3.3.1.2.1. Μέθοδοι παραγώγων

Οι μέθοδοι που βασίζονται στον υπολογισμό των παραγώγων για τον εντοπισμό/εύρεση των ελαχίστων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που τις υπολογίζουν. Έτσι οι μέθοδοι αυτές διακρίνονται στις¹⁰:

- 1) *Αριθμητικές.*
- 2) *Αναλυτικές μεθόδους,* οι οποίες είναι περισσότερο ακριβείς από τις αριθμητικές μεθόδους.

Από το 1969, όταν ο P. Pulay έγραψε το πρώτο υπολογιστικό πρόγραμμα για τον αναλυτικό προσδιορισμό των πρώτων παραγώγων των ενεργειών HF, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τις παραγώγους εξελίχτηκαν σε έναν από τους πιο εντατικά μελετημένους τομείς της μοντέρνας Κβαντικής Χημείας. Οι μέθοδοι αυτές αρχικά εφαρμόστηκαν σε υπολογισμούς HF πλήρους στοιβάδας (close shell model) και κατόπιν γενικεύτηκαν σε κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων.

3.3.1.2.2. Τοπικοί ελαχιστοποιητές με χρήση παραγώγων κατηγορίας conjugate gradient (συζύγων διευθύνσεων)

Οι μέθοδοι των συζυγών διευθύνσεων (conjugate gradient methods) είναι αρκετά οικονομικές όσον αφορά την απαιτούμενη υπολογιστική μνήμη. Στους ελαχιστοποιητές αυτής της κατηγορίας δίνεται αρχικά ένα σημείο εκκίνησης $x^{(1)}$ και οι πρώτες παράγωγοι της συνάρτησης $g^{(1)}$. Κατόπιν θέτεται ως πρώτη διεύθυνση αναζήτησης η $s^{(1)} = -g^{(1)}$. Η k επανάληψη αποτελείται από τα εξής βήματα⁹⁷, τα οποία παρατίθενται ως αλγοριθμική διαδικασία:

- (1) Εκτελείται μία γραμμική αναζήτηση κατά μήκος της διεύθυνσης $s^{(k)}$ από την οποία προκύπτει το $x^{(k+1)} = x^{(k)} + \alpha s^{(k)}$.
- (2) Ελέγχονται τα κριτήρια τερματισμού, έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν θα τερματίσει ή όχι η διαδικασία σύγκλισης.
- (3) Υπολογίζεται το διάνυσμα $g^{(k+1)}$.
- (4) Υπολογίζεται η παράμετρος $\beta^{(k)}$ χρησιμοποιώντας μία από τις δύο παρακάτω μεθόδους:

$$(α) \quad \beta^{(k)} = \frac{g^{(k+1)T} g^{(k+1)}}{g^{(k)T} g^{(k)}} \quad (\text{μέθοδος Fletcher - Reeves}) \quad (3.2)$$



$$(β) \quad \beta^{(k)} = \frac{(\mathbf{g}^{(k+1)} - \mathbf{g}^{(k)})^T \mathbf{g}^{(k+1)}}{\mathbf{g}^{(k)T} \mathbf{g}^{(k)}} \quad (\text{μέθοδος Polak - Ribiere}) \quad (3.3)$$

3.3.1.2.3. Ελαχιστοποίηση με τη χρήση της μεθόδου Newton

Έστω ότι η διαδικασία ελαχιστοποίησης αποσκοπεί στην εύρεση του ελαχίστου μίας συνάρτησης $f(\mathbf{x})$, όπου $\mathbf{x} \in \mathcal{R}^n$. Η μέθοδος Newton προτάθηκε για την επίλυση των N μη γραμμικών εξισώσεων που απαιτούνται για την εύρεση της ελάχιστης τιμής $\mathbf{g}(\mathbf{x})=0$. Η μέθοδος Newton συγκλίνει πολύ γρήγορα. Βασικό της μειονέκτημα αποτελεί ο υπολογισμός του Εσσιανού πίνακα, σε κάθε επανάληψη. Γι' αυτό το λόγο έγιναν αρκετές αλλαγές στον τρόπο σύγκλισής της από τις οποίες προέκυψαν οι αλγόριθμοι που περιγράφονται στις §3.3.1.2.3.1 και §3.3.1.2.3.2.

3.3.1.2.3.1. Τοπικοί ελαχιστοποιητές με χρήση παραγώγων κατηγορίας Newton - Raphson

Στους τοπικούς ελαχιστοποιητές που χρησιμοποιούν τις παραγώγους της κατηγορίας Newton-Raphson θεωρείται ότι η αρχική συνάρτηση f εκφράζεται ως μια δυναμοσειρά δεύτερης τάξης γύρω από το σημείο \mathbf{x}_0 ⁵⁰.

$$f(\mathbf{x}) \approx f(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}'(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)' \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (3.4)$$

Στη συνέχεια, απαιτείται η \mathbf{g} να είναι 0, οπότε η εξίσωση (3.4) γίνεται:

$$(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = -\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{G}} = -\mathbf{G}^{-1}\mathbf{g} \quad (3.5)$$

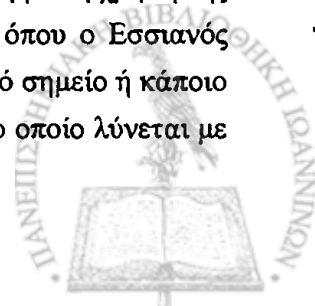
Εάν ο Εσσιανός πίνακας (πίνακας δευτέρων παραγώγων \mathbf{G}) είναι διαγώνιος, τότε η εξίσωση (3.5) έχει τη μορφή

$$\Delta \mathbf{x}' = \sum_i \Delta x'_i, \quad \Delta x'_i = -\frac{f_i}{\varepsilon_i} \quad (3.6)$$

όπου

- f_i είναι η συνιστώσα της \mathbf{g} κατά μήκος της κατεύθυνσης του i ιδιοδιανύσματος του Εσσιανού πίνακα με ιδιοτιμή ε_i .
- \mathbf{x}' είναι το σύστημα συντεταγμένων

Ένα από τα προβλήματα που μπορεί να παρουσιαστεί κατά την ελαχιστοποίηση με τη χρήση της NR μεθόδου είναι το εξής: Εάν η ελαχιστοποίηση ξεκινάει από μία περιοχή όπου ο Εσσιανός πίνακας έχει αρνητικές ιδιοτιμές τότε η εξίσωση (3.6) θα δώσει κάποιο σαγματικό σημείο ή κάποιο μέγιστο. Αυτό αποτελεί ένα από τα βασικότερα προβλήματα της NR μεθόδου, το οποίο λύνεται με



την προσθήκη της παραμέτρου λ στον παρονομαστή της εξίσωσης (3.6). Από την τιμή του λ εξαρτάται και το είδος του ελαχιστοποιητή που θα χρησιμοποιηθεί. Έτσι λοιπόν η εξίσωση (3.6) γίνεται:

$$\Delta \mathbf{x}' = \sum_i \Delta x_i' \quad , \quad \Delta x_i' = -\frac{f_i}{\varepsilon_i - \lambda} \quad (3.7)$$

Οι πιο γνωστές NR μέθοδοι είναι οι: Eigenvector Following (EF), Quadratic Approximation (QA) κ.λ.π.

3.3.1.2.3.2. Μέθοδοι quasi-Newton

Στους ελαχιστοποιητές αυτής της κατηγορίας δίνεται αρχικά ένα σημείο εκκίνησης $\mathbf{x}^{(1)}$, οι πρώτες παράγωγοι της συνάρτησης $\mathbf{g}^{(1)}$ και ένας θετικά ορισμένος πίνακας των δευτέρων παραγώγων $\mathbf{G}^{(1)}$. Στην αρχή της k επανάληψης είναι διαθέσιμα το σημείο $\mathbf{x}^{(k)}$, η κλίση $\mathbf{g}^{(k)}$ και μία προσέγγιση $\mathbf{B}^{(k)}$ του Εσσιανού πίνακα $\mathbf{G}^{(k)}$. Στην επανάληψη αυτή εκτελούνται τα εξής βήματα⁹⁷ που περιγράφουν τον αλγόριθμο:

- (1) Ελέγχονται τα κριτήρια τερματισμού, έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν θα τερματίσει ή όχι η διαδικασία σύγκλισης.
- (2) Επιλύεται η $\mathbf{B}^{(k)}\mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{g}^{(k)}$ για $\mathbf{s}^{(k)}$.
- (3) Επιλέγεται ένα «καλύτερο» σημείο $\mathbf{x}^{(k+1)}$.
- (4) Υπολογίζεται το διάνυσμα παραγώγων (gradient) $\mathbf{g}^{(k+1)}$.
- (5) Ενημέρωση του $\mathbf{B}^{(k)}$ με αντικατάστασή του από τον $\mathbf{B}^{(k+1)}$ χρησιμοποιώντας τη φόρμουλα quasi-Newton.

Δύο είναι οι πιο διαδεδομένοι τύποι για την ενημέρωση του $\mathbf{G}^{(k)}$. Οι μέθοδοι αυτές είναι οι:

- DFP (Davidon⁹⁸, Fletcher και Powell⁹⁹)
- BFGS (Broyden¹⁰⁰, Fletcher¹⁰¹, Goldfarb¹⁰² και Shanno¹⁰³).

Χρησιμοποιώντας τους ορισμούς: $\delta^{(k)} = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}$ και $\gamma^{(k)} = \mathbf{g}^{(k+1)} - \mathbf{g}^{(k)}$ οι τύποι που περιγράφουν την ενημέρωση στις μεθόδους BFGS και DFP είναι αντίστοιχα:

$$\mathbf{B}^{(k+1)} = \mathbf{B} + \frac{\gamma\gamma^T}{\delta^T\gamma} - \frac{\mathbf{B}\delta\delta^T\mathbf{B}}{\delta^T\mathbf{B}\delta} \quad (\text{BFGS})$$

$$\mathbf{B}^{(k+1)} = \mathbf{B} + \left(1 + \frac{\delta^T\mathbf{B}\delta}{\delta^T\gamma}\right) \frac{\gamma\gamma^T}{\delta^T\gamma} - \frac{\gamma\delta^T\mathbf{B} + \mathbf{B}\delta\gamma^T}{\delta^T\gamma} \quad (\text{DFP})$$



3.4. Μέθοδοι γενικευμένης βελτιστοποίησης (global methods)

Οι μέθοδοι γενικευμένης βελτιστοποίησης διαχωρίζονται ανάλογα με τον τρόπο που χρησιμοποιούν για την εύρεση του ελαχίστου σε¹⁰⁴:

- **Συστηματικές μέθοδοι (deterministic methods)**, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον συστηματικό τρόπο διερεύνησης του χώρου για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου.
- **Στοχαστικές μέθοδοι**, οι οποίες χαρακτηρίζονται από την τυχαία διερεύνηση του χώρου για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου.
- **Υβριδικές**, οι οποίες αποτελούν ένα συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων.

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζεται μία οπτική απεικόνιση του τρόπου διερεύνησης του γενικευμένου ελαχίστου μιας συνάρτησης f από ένα δοσμένο x_0 χρησιμοποιώντας διάφορους αλγόριθμους (τοπικό-στοχαστικό γενικευμένο – συστηματικό γενικευμένο αλγόριθμο). Πρέπει να σημειωθεί ότι η εύρεση των ελαχίστων με τις μεθόδους γενικευμένης βελτιστοποίησης αποτελεί μία εξαιρετικά δύσκολη υπόθεση. Για το λόγο αυτό στη συνέχεια θα αναφερθεί ένα παράδειγμα ενός μονοδιάστατου προβλήματος.

Μονοδιάστατες συναρτήσεις (μονοδιάστατο πρόβλημα)

Έστω f μία μονοδιάστατη συνάρτηση η οποία ορίζεται ως εξής ($D \subset \mathcal{R}$):

$$f: D \rightarrow \mathcal{R} \text{ με } f(x) = \frac{x^2}{20} - \cos x + 2$$

Στην εργασία του ο Ratz¹⁰⁵ χρησιμοποιεί δύο διαφορετικούς αλγόριθμους για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου της παραπάνω συνάρτησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι για να μπορέσει να γίνει η διερεύνηση του γενικευμένου ελαχίστου πρέπει να οριστεί ένα “διάστημα διερεύνησης” (search interval) το οποίο είναι ίδιο και στις δύο περιπτώσεις. Η τιμή του γενικευμένου ελαχίστου που προκύπτει μετά την εφαρμογή των δύο αυτών διαφορετικών αλγορίθμων είναι ακριβώς η ίδια (δηλαδή η αναμενόμενη). Υπάρχουν όμως αρκετές διαφορές στον τρόπο εύρεσης του γενικευμένου ελαχίστου. Οι διαφορές αυτές επικεντρώνονται στα εξής σημεία:

- Στον αριθμό F των κλίσεων των συναρτήσεων από τους δύο αλγορίθμους

$$\left(\frac{F_A}{F_B} = \frac{150}{58} \cong 2,6 \right)$$

- Στον αριθμό των υποπεριοχών δ στις οποίες έχει διαμεριστεί το αρχικό διάστημα διερεύνησης

$$\left(\frac{\delta_A}{\delta_B} = \frac{37}{1} = 37 \right)$$



- Στον απαιτούμενο χρόνο εύρεσης-εντοπισμού του γενικευμένου ελαχίστου

$$\left(\frac{t_A}{t_B} = \frac{0.700 \text{ sec}}{0.270 \text{ sec}} \cong 2,6 \right)$$

Στις παραπάνω σχέσεις με τους δείκτες A και B συμβολίζονται οι δύο διαφορετικοί αλγόριθμοι, όπου:

- Ο A χρησιμοποιεί τις παραγώγους και τα κριτήρια της μονοτονίας που πρέπει να ικανοποιεί η συνάρτηση.
- Ο B προτάθηκε από τον Ratz και βασίζεται στη λεία μορφή της συνάρτησης.

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο παράδειγμα παρουσιάζονται στην εργασία του Ratz, ο οποίος πρότεινε και άλλους αλγορίθμους για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου. Οι αλγόριθμοι αυτοί δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα σε περιπτώσεις όπου η γραφική παράσταση της συνάρτησης είναι λεία. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι σε αυτές τις περιπτώσεις δεν απαιτείται η μονοτονία της συνάρτησης.

Πολυδιάστατες συναρτήσεις (πολυδιάστατο πρόβλημα)

Είναι αρκετοί οι ερευνητές οι οποίοι ασχολήθηκαν με τη δημιουργία αλγορίθμων οι οποίοι χρησιμοποιούν ένα συστηματικό τρόπο για την εύρεση-εντοπισμό γενικευμένων ελαχίστων. Συγκεκριμένα ο Floudas¹⁰⁶ αναφέρει ότι οι προσεγγίσεις που υπάρχουν για τη διεξαγωγή της γενικευμένης βελτιστοποίησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) στις συστηματικές (deterministic) και β) στις προσεγγίσεις οι οποίες βασίζονται στην τυχαιότητα (probablistic). Στον πίνακα A.1 (Παράρτημα A) αναφέρονται επιγραμματικά οι δύο κατηγορίες, με τις μεθόδους που περιλαμβάνουν.

3.4.1. Στοχαστικές μέθοδοι για γενικευμένα ελάχιστα

Έστω f μία πραγματική συνάρτηση με πεδίο ορισμού το $A \subset \mathcal{R}^n$, και $x_0 \in A$.

Η εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου εξαρτάται από τους εξής παράγοντες¹⁰⁷:

1. Από το μέγεθος p^* της περιοχής έλξης (προσέγγισης) $S(x_m)$ του γενικευμένου ελαχίστου.
2. Από τον αριθμό των συναρτήσεων που θα εκτιμηθούν N_f .
3. Από το γενικευμένο ελάχιστο (π.χ. εάν το γενικευμένο ελάχιστο είναι απομονωμένο σε κάποια περιοχή).
4. Από τον αριθμό των τοπικών ελαχιστοποιητών.

Η περιοχή έλξης ενός ελαχιστοποιητή $S(x_m)$ ορίζεται ως η μεγαλύτερη περιοχή προσέγγισης του ελαχιστοποιητή x_m (δηλ. ενός σημείου x_m).



Στις στοχαστικές μεθόδους γενικευμένης βελτιστοποίησης χρησιμοποιούνται οι τεχνικές:

- Γενικευμένες (global), στις οποίες ερευνάται όλη η περιοχή A. Με τις τεχνικές αυτές είναι σίγουρο ότι θα βρεθεί κάποιο σημείο στην περιοχή έλξης του γενικευμένου ελαχίστου.
- Τοπικές (local), στις οποίες βρίσκονται σημεία στη γειτονιά κάποιων “καλών” σημείων. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται έτσι ώστε να αποδειχθεί η ακρίβεια της λύσης.

Κατά τη χρήση των στοχαστικών μεθόδων βελτιστοποίησης εμφανίζονται τα εξής προβλήματα:

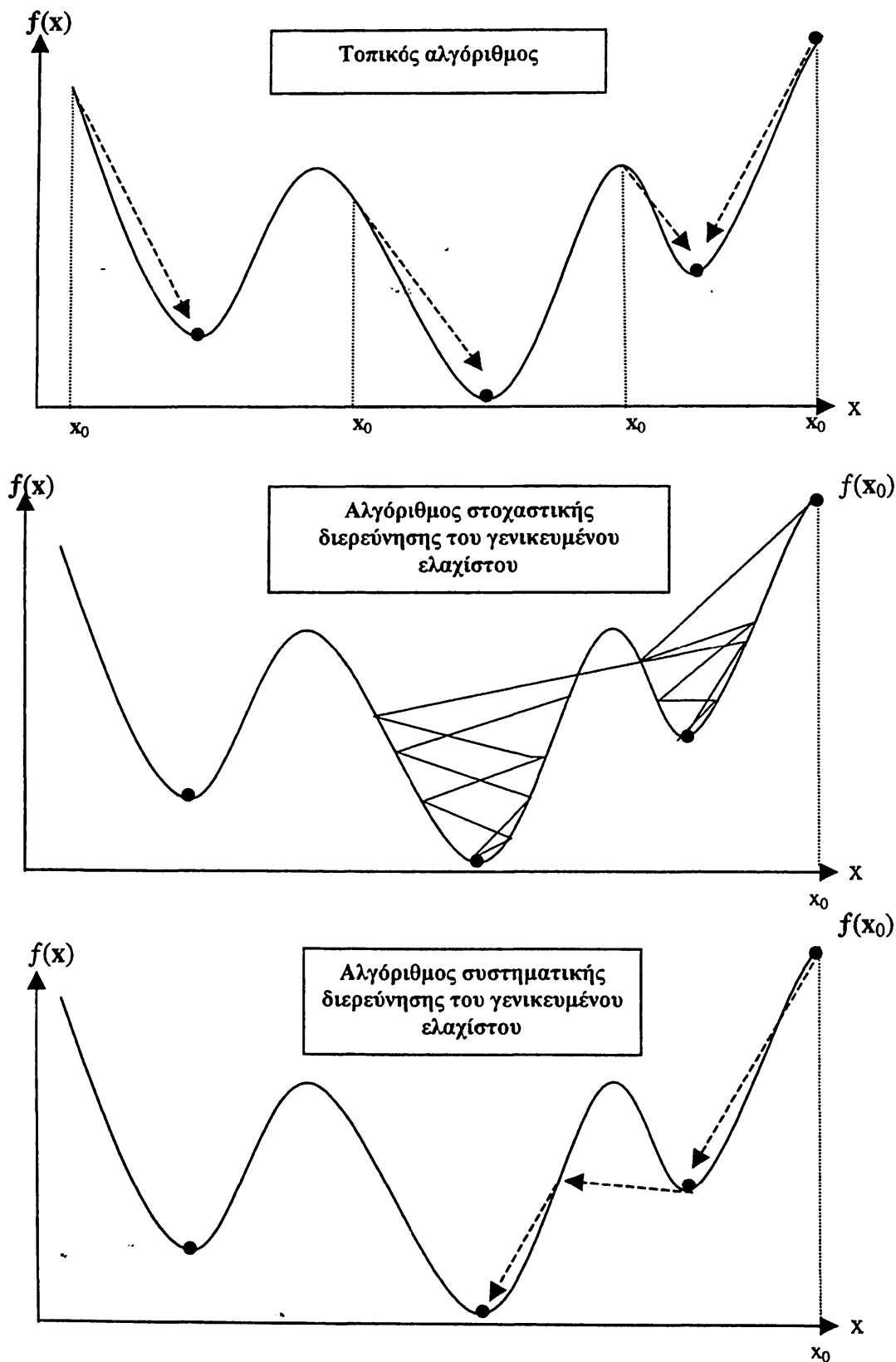
A) Τα μονοδιάστατα (unimodal) προβλήματα.

B) Τα εύκολα (easy) προβλήματα, τα οποία επικεντρώνονται στις μικρές αλλαγές που γίνονται εξαιτίας των οποίων μπορεί να χαθεί η προσέγγιση της περιοχής έλξης του γενικευμένου ελαχίστου.

Γ) Τα προβλήματα μέτριας δυσκολίας (moderately), τα οποία χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη πιθανότητα της αποτυχίας της προσέγγισης της περιοχής έλξης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε πρόβλημα ελαχιστοποίησης χρησιμοποιούνται κάποιες οριακές συνθήκες έτσι ώστε να σταματήσει η διαδικασία όταν ολοκληρωθεί ή όταν δεν ικανοποιείται κάποια από τις συνθήκες αυτές. Η πιο συνηθισμένη συνθήκη εστιάζεται στο όριο της σύγκλισης.





Σχήμα 3.3. Γραφική απεικόνιση της διαδικασίας εύρεσης ελαχίστων χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη αλγορίθμων⁹⁴.



3.5. Εφαρμογές της θεωρίας ελαχιστοποιήσεων στον εντοπισμό ευσταθούς γεωμετρίας ενός μορίου

Στις παρακάτω παραγράφους θα παρουσιαστεί το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης της γεωμετρίας των μορίων ως συνάρτηση της ενέργειας.

3.6. Εύρεση-σχεδιασμός διαμορφώσεων των μορίων

Το πρώτο βήμα στον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων αποτελεί η επιλογή της γεωμετρίας του μορίου. Η σωστή αναπαράσταση του μορίου στο χώρο, είναι ουσιώδους σημασίας για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του. Ο βασικός σχεδιασμός των ενώσεων στηρίζεται στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μορίων (τα οποία όμως δεν έχουν τον ίδιο συντελεστή βαρύτητας). Αυτό που πρέπει να γνωρίζει κανείς είναι ότι η επιτυχής ελαχιστοποίηση, εξασφαλίζεται από την αρχική γεωμετρία η οποία χρησιμοποιείται ως είσοδος στο πρόγραμμα με το οποίο θα εκτελεστεί αυτή η διαδικασία. Έτσι εάν δοθούν ως είσοδος γεωμετρίας υπαρκτά μήκη ή γωνίες ή διέδρες γωνίες, το κόστος της ελαχιστοποίησης θα είναι μικρότερο και το ποσοστό επιτυχίας για την εύρεση ελαχίστου μεγαλύτερο. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι τα πειραματικά δεδομένα συνήθως αναφέρονται σε μέσους όρους μοριακών ποσοτήτων. Επομένως εάν γίνει απευθείας σύγκριση των θεωρητικών με τις πειραματικές γεωμετρίες θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ταλαντευόμενοι μέσοι όροι μηκών δεσμών και γωνιών.

Ιδιαίτερα κρίσιμες για τη μοριακή γεωμετρία είναι οι διέδρες γωνίες. Η μεταβολή μίας διέδρης γωνίας έχει κατά πολύ μικρότερο ενεργειακό κόστος από τις μεταβολές στους δεσμούς και στις γωνίες δεσμού¹⁰⁸ και κατά δεύτερο η μεταβολή στις διέδρες μπορεί να επάγει σημαντικές μεταβολές στη γεωμετρία του μορίου. Μια διέδρη γωνία π.χ. $C_1C_2C_3C_4$ του βουτανίου παρουσιάζει ενεργειακές προτιμήσεις (ενεργειακά ελάχιστα) σε τρεις τιμές της διέδρου. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των ελαχίστων αυξάνει εκθετικά με το μέγεθος του μορίου¹⁰⁹.

Η ενεργειακή ελαχιστοποίηση μπορεί να επιτευχθεί τόσο:

- α) με τη χρήση γενικών πακέτων λογισμικού μοριακής προσομοίωσης με οδηγό ένα γραφικό περιβάλλον όπως τα σχεδιαστικά προγράμματα HyperChem, Chem3d κ.λ.π.
- β) με προγράμματα μη γραμμικής ελαχιστοποίησης πολλών μεταβλητών όπως το Merlin⁹⁷, MINUIT, ή τις αντίστοιχες υπορουτίνες ελαχιστοποίησης της βιβλιοθήκης μαθηματικού λογισμικού NAG, κ.λ.π.
- γ) προγράμματα με τα οποία γίνονται διαφόρων ειδών υπολογισμοί ατομικής και μοριακής δομής, όπως το Morac¹¹⁰, το Gaussian, το Gamess¹¹¹, Dalton κ.λ.π.



3.7. Είσοδος γεωμετρίας στα υπολογιστικά πακέτα

Ως είσοδος στα διάφορα υπολογιστικά πακέτα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- α) Η πειραματική γεωμετρία ή
- β) Η γεωμετρία που υπολογίστηκε με κάποια θεωρητική μέθοδο.

Σ' αυτό το σημείο πρέπει να συγκεκριμενοποιηθεί το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης στην περίπτωση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ενώσεων. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2. το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης επικεντρώνεται στην

$$\text{Εύρεση ελαχίστου της συνάρτησης } f(x), x \in \mathcal{R}^n$$

Η συνάρτηση αυτή στην περίπτωση της ελαχιστοποίησης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ενώσεων είναι η επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία ξεκινά από μία αρχική γεωμετρία, όπου οι υπολογισμοί επικεντρώνονται στις πυρηνικές συντεταγμένες q_i οι οποίες αποτελούν τις μεταβλητές με τις οποίες θα υπολογιστεί, για παράδειγμα, η ηλεκτρονιακή ενέργεια HF. Με αυτό τον τρόπο γίνεται ο υπολογισμός της επιφάνειας της δυναμικής ενέργειας του μορίου ως προς την αρχική του γεωμετρία. Η ονομασία αυτή της επιφάνειας οφείλεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες κινούνται μέσα στο δυναμικό που δημιουργείται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συστήματος. Ο χρόνος κλίσεων καθώς επίσης και η εύρεση των επιθυμητών ελαχίστων εξαρτάται από την αρχική (είσοδο) γεωμετρία. Η ελαχιστοποίηση μπορεί επίσης να γίνει με περιορισμούς στην αρχική γεωμετρία δηλαδή στην αρχική συνάρτηση*. Έτσι λοιπόν μπορεί να απαιτηθεί η ελάχιστη δομή να είναι π.χ. ελικοειδής. Τότε η διαδικασία της ελαχιστοποίησης γίνεται με σταδιακούς περιορισμούς, ώσπου να επιτευχθεί το επιθυμητό τελικό στάδιο, στο οποίο η δομή ελαχιστοποιείται πλήρως.

3.8. Αλγόριθμοι Σύγκλισης

Για τη γραφική αναπαράσταση του μορίου στο χώρο χρησιμοποιούνται διάφορα χημικά προγράμματα [Rasmol, Chem3d, Hyper Chem κ.λ.π.]. Με τον τρόπο αυτό παρουσιάζεται το γεωμετρικό σχήμα του μορίου σαν ένα σύνολο σημείων, γίνεται δηλαδή χρήση της επιστήμης της Γεωμετρίας (Αναλυτική Γεωμετρία-Διαφορική Γεωμετρία). Στην Αναλυτική Γεωμετρία σε κάθε σημείο του χώρου αντιστοιχίζεται μία τριάδα πραγματικών αριθμών. Μ' αυτόν τον τρόπο οι σχέσεις που υπάρχουν μεταξύ των σημείων μετασχηματίζονται σε σχέσεις μεταξύ αριθμών και έτσι τα γεωμετρικά σχήματα μπορούν να αναλυθούν με αλγεβρικές μεθόδους. Υπάρχουν πολλοί τρόποι παρουσίασης αυτής της αντιστοιχίας σημείων και αριθμών, οι πιο συνηθισμένες είναι οι:

- A. Καρτεσιανές Συντεταγμένες
- B. Εσωτερικές Συντεταγμένες

*Τέτοιου είδους προβλήματα είναι τα προβλήματα γραμμικών και μη γραμμικών περιορισμών.



Οι καρτεσιανές συντεταγμένες παριστάνουν με έναν ομοιογενή τρόπο τη δομή του μορίου σε αντίθεση με τις εσωτερικές συντεταγμένες, όπου για την αναπαράσταση του μορίου χρησιμοποιούνται τρεις παράμετροι: το μήκος δεσμού, οι γωνίες μεταξύ των ατόμων και οι διέδρες γωνίες. Η αναπαράσταση που χρησιμοποιείται στις εσωτερικές συντεταγμένες έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του υπολογιστικού χρόνου για τη διεξαγωγή της ελαχιστοποίησης¹¹¹.

Υπάρχει ένας αριθμός διαθέσιμων αλγορίθμων με τη χρήση των οποίων εντοπίζονται τα στάσιμα σημεία μιας επιφάνειας δυναμικού. Γενικά σε έναν αλγόριθμο θα πρέπει να εξετάζεται η σταθερότητα, η αξιοπιστία, η ταχύτητα της σύγκλισης καθώς επίσης και το υπολογιστικό του κόστος. Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι κάθε μέθοδος ελαχιστοποίησης είναι μία επαναληπτική μέθοδος η οποία ακολουθεί ένα μοντέλο, δηλαδή μία προσέγγιση της αντικειμενικής συνάρτησης, η οποία χρησιμοποιείται για την εύρεση-πρόβλεψη του ελαχίστου¹⁰⁴.

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή της διαδικασίας της ελαχιστοποίησης μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες¹⁰:

1. Αλγόριθμοι που χρησιμοποιούν την τιμή της συνάρτησης $f(x)$, η οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι η συνάρτηση της ενέργειας. Είναι δυνατόν με αυτούς τους αλγόριθμους να χρησιμοποιηθούν αριθμητικές παράγωγοι. Για την κάθε παράγωγο απαιτούνται n τουλάχιστον κλίσεις της συνάρτησης, όπου n είναι ο αριθμός των μεταβλητών. Το βασικό τους μειονέκτημα είναι η αργή τους σύγκλιση (μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος). Είναι όμως χρήσιμοι εάν οι αναλυτικές παράγωγοι δεν είναι διαθέσιμες (όπως π.χ. η μέθοδος Simplex^{95, 96}).
2. Αλγόριθμοι που χρησιμοποιούν μαζί την ενέργεια και τις αναλυτικές πρώτες παραγώγους της, οι οποίοι είναι αποτελεσματικοί σε μεγαλύτερο βαθμό (σχεδόν μιας τάξης μεγέθους) επομένως, οι ρυθμοί της σύγκλισης μπορούν να βελτιωθούν εάν κάποιος έχει μια καλή αρχική εκτίμηση του Εσσιανού πίνακα, την οποία μπορεί να έχει λάβει από χαμηλότερου επιπέδου *ab-initio* υπολογισμούς (π.χ. μέθοδοι quasi-Newton και conjugated gradient).
3. Αλγόριθμοι που χρησιμοποιούν την ενέργεια μαζί με τις αναλυτικές πρώτες και δεύτερες παραγώγους της, οι οποίοι συνιστούν τις πιο ακριβείς και αποτελεσματικές μεθόδους. Το προγραμματιστικό κόστος είναι n^2 (§3.3.1.2.3.1).

Γενικά όποιος αλγόριθμος και αν χρησιμοποιείται, όλες οι πυρηνικές συντεταγμένες θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν πλήρως. Αυτή η βελτιστοποίηση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα μεταβατικά σημεία, όπου βελτιστοποιώντας ένα υποσύνολο (sub-set) όλων των πυρηνικών συντεταγμένων μπορεί να εντοπιστεί ένα σαγματικό σημείο. Η ελαχιστοποίηση σταματά όταν όλες οι συντεταγμένες βελτιστοποιούνται.



3.9. Υπολογισμός Παραγώγων

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστεί ο υπολογισμός των παραγώγων για τις περιπτώσεις: διατομικού και πολυατομικών μορίων.

Περίπτωση Διατομικού Μορίου

Στο διατομικό μόριο, η μοριακή επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας, $E(\mathbf{R})$, η οποία δίνεται στη σχέση (1.11) στην προσέγγιση Born-Oppenheimer, εξαρτάται μόνο από την ενδοπυρηνική (internuclear) απόσταση, \mathbf{R} . Επομένως, για να βρεθεί το ελάχιστο δυναμικό (γενικότερα κάθε στάσιμο σημείο) χρειάζεται να προσδιοριστεί η γεωμετρία για την οποία ισχύει η σχέση¹⁰

$$\frac{dE(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = 0 \quad (3.8)$$

(στην δυναμική ενέργεια περιλαμβάνονται οι απώσεις πυρήνα-πυρήνα).

Περίπτωση Πολυατομικού Μορίου

Η έρευνα στα πολυατομικά μόρια είναι πιο πολύπλοκη επειδή η επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας ($E(\mathbf{R})$) είναι μια συνάρτηση (έστω ότι αυτή η συνάρτηση συμβολίζεται με \mathbf{q}' και ότι έχει διάσταση k), η οποία αποτελείται από πολλές πυρηνικές συντεταγμένες, q_i ($\mathbf{q}' = \{ q_1 \dots q_k \}$)¹¹². Ο υπολογισμός της ηλεκτρονιακής ενέργειας γίνεται χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Η ενέργεια HF χρησιμοποιείται για τον αναλυτικό υπολογισμό της \mathbf{g} του συστήματος. Για να γίνουν οι υπολογισμοί θα πρέπει η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας να είναι συνεχής και διαφορίσιμη. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη διαδικασία ελαχιστοποίησης είναι οι παρακάτω¹¹²:

$$E_{\mathbf{x}} = E(q_{\mathbf{x}}) \quad (3.9)$$

$$\mathbf{g}_{\mathbf{x}} = (\nabla E)_{q=q_{\mathbf{x}}} = \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{q=q_{\mathbf{x}}} \right\} \quad \forall i=1,2,\dots,k \quad (3.10)$$

$$\mathbf{G}_{\mathbf{x}} = (\nabla \nabla' E)_{q=q_{\mathbf{x}}} = \left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q=q_{\mathbf{x}}} \right\} \quad \forall i,j=1,2,\dots,k \quad (3.11)$$

όπου \mathbf{g} είναι το διάνυσμα¹⁵

$$\mathbf{g} = \left(\frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_1} \quad \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_2} \quad \dots \quad \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_i} \right) \quad (3.12)$$

Ο πίνακας \mathbf{G} είναι ένας τετραγωνικός συμμετρικός πίνακας ο οποίος καλείται πίνακας των δευτέρων παραγώγων (Εσσιανός πίνακας).

Εάν f_i είναι κάθε μία από τις δυνάμεις, στην κατάσταση ισορροπίας, οι οποίες ασκούνται σε έναν πυρήνα από τα ηλεκτρόνια και τους άλλους πυρήνες θα πρέπει να ισχύει¹⁰:



$$f_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad (3.13)$$

Πρέπει δηλαδή να μηδενίζεται η g . Έτσι, η γεωμετρία στην κατάσταση ισορροπίας μπορεί να βρεθεί υπολογίζοντας όλες τις παραγώγους, σε μια δεδομένη γεωμετρία του μορίου και παρατηρώντας στη συνέχεια εάν μηδενίζονται. Εάν δεν μηδενίζονται, γίνονται κάποιες αλλαγές στην αρχική γεωμετρία έως ότου να “ανταποκριθούν” στις μηδενικές δυνάμεις. Υπολογιστικά, οι δυνάμεις δεν θα μηδενιστούν ιδανικά. Η διαδικασία αυτή σταματάει όταν όλα τα μεγέθη βρεθούν σε μια περιοχή του μηδενός (γεωμετρία στην κατάσταση ισορροπίας).

Δεύτεροι Παράγωγοι

Για να μπορέσει να γίνει διάκριση του τύπου των *στάσιμων σημείων* είναι απαραίτητο να μελετηθούν οι δεύτερες παράγωγοι της ενέργειας σε σχέση με τις πυρηνικές συντεταγμένες. Οι

μερικές παράγωγοι δευτέρας τάξης ($\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$) είναι στοιχεία του Εσσιανού πίνακα. Ένα *ελάχιστο*

(*μέγιστο*) μιας καμπύλης αντιστοιχεί σε μια *θετική (αρνητική)* δεύτερη παράγωγο, ενώ ένα *ελάχιστο (μέγιστο)* σε μια πολυδιάστατη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, χαρακτηρίζεται από τις “ιδιοτιμές” του Εσσιανού πίνακα, που είναι όλες *θετικές (αρνητικές)*. Ένα *μεταβατικό στάδιο* (ένα *πρώτης τάξης σαγματικό σημείο*) αντιστοιχεί σε μια *αρνητική ιδιοτιμή* και σε όλες τις άλλες *θετικές*.

Σε ένα στάσιμο σημείο Σ η μεταβολή της ενέργειας περιγράφεται από τη σχέση:

$$\Delta E(Q_\Sigma) = E(Q_\Sigma) - E_\Sigma = \frac{1}{2} Q_\Sigma' G_\Sigma Q_\Sigma + \dots \quad (3.14)$$

όπου Q_Σ είναι η μετατόπιση από το στάσιμο σημείο*. Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι η μεταβολή της ενέργειας εξαρτάται μόνο από τον πίνακα G των δευτέρων (μερικών) παραγώγων ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$G = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_i} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_i} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

* Σε τυχαίο σημείο O ισχύει: $E(Q_0) = E_0 + g_0' Q_0 + \frac{1}{2} Q_0' G_0 Q_0 + \dots$



3.10. Υπολογισμός Αναλυτικών Παραγώγων

Για τον υπολογισμό των αναλυτικών παραγώγων της ενέργειας σε σχέση με τις πυρηνικές συντεταγμένες είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι παράγωγοι των μονο-και δι-ηλεκτρονιακών ολοκληρωμάτων¹⁰ πάνω στις συναρτήσεις βάσης. Το υπολογιστικό κόστος μπορεί να μειωθεί (μέγεθος υπολογισμών) εάν για παράδειγμα στο μόριο υπάρχει συμμετρία.

3.10.1. Συστηματικές μέθοδοι

Οι συστηματικές μέθοδοι βασίζονται στην πλήρη και ταυτόχρονα συστηματική κάλυψη του χώρου των διαμορφώσεων¹¹³. Η πλήρη κάλυψη του χώρου των διαμορφώσεων επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας τις διέδρες γωνίες της γεωμετρίας του μορίου, παίρνοντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς τους. Οι ευρεθείσες γεωμετρίες κατόπιν ελαχιστοποιούνται πλήρως. Η διαμόρφωση που έχει την χαμηλότερη ενέργεια αντιστοιχεί στη γεωμετρία του γενικευμένου ελαχίστου.

3.10.2. Στοχαστικές μέθοδοι

Στις στοχαστικές μεθόδους χρησιμοποιούνται αλγόριθμοι οι οποίοι βασίζονται στην τυχαιότητα. Η διαδικασία που ακολουθείται στον αλγόριθμο εξαρτάται από τον τρόπο αναπαράστασης της δομής του μορίου. Η αναπαράσταση του μορίου μπορεί να γίνει με τη χρήση καρτεσιανών και εσωτερικών συντεταγμένων.

3.10.2.1. Στοχαστική διερεύνηση του χώρου με τη χρήση καρτεσιανών συντεταγμένων

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο η ευκολότερη αναπαράσταση της γεωμετρίας του μορίου στο χώρο γίνεται με τη χρήση των καρτεσιανών συντεταγμένων. Η στοχαστική μέθοδος χρησιμοποιεί έναν αλγόριθμο ο οποίος βασίζεται, για την παραγωγή νέων γεωμετριών, στην τυχαία μετατόπιση¹¹³. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιεί ως όρια, τυχαίες μετατοπίσεις, ή "kicks" (άλματα) για το κάθε άτομο της (γνωστής) διαμόρφωσης. Με τον τρόπο αυτό εντοπίζονται νέες γεωμετρίες για την ενεργειακή ελαχιστοποίηση. Το προτέρημα της αναπαράστασης της δομής του μορίου με τις καρτεσιανές συντεταγμένες, σε σχέση με τις εσωτερικές, είναι ότι ο αλγόριθμος στην περίπτωση των καρτεσιανών μπορεί να εφαρμοστεί σε ακυκλικές, μονοκυκλικές και πολυκυκλικές δομές (σε αντίθεση με τις εσωτερικές).

Στη στοχαστική διερεύνηση με τη χρήση καρτεσιανών συντεταγμένων ο αλγόριθμος εφαρμόζει, σε κάθε κύκλο, ένα τυχαίο άλμα στο κάθε άτομο του μορίου. Τα όρια του άλματος πρέπει να τηρούνται διότι σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν τα εξής προβλήματα:



α) Εάν το βήμα του κάθε άλματος γίνει μικρότερο των 1.5 Å υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ο αλγόριθμος να επιστρέψει στην αρχική γεωμετρία.

β) Εάν το βήμα του κάθε άλματος είναι μεγαλύτερο των 3 Å, τότε αυξάνει ο χρόνος βελτιστοποίησης της γεωμετρίας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε στοχαστικό άλμα ακολουθείται από τη βελτιστοποίηση της ευρεθείσας γεωμετρίας. Κατόπιν γίνεται σύγκριση της ευρεθείσας βελτιστοποιημένης (πλέον) γεωμετρίας με τις ήδη ευρεθείσες.

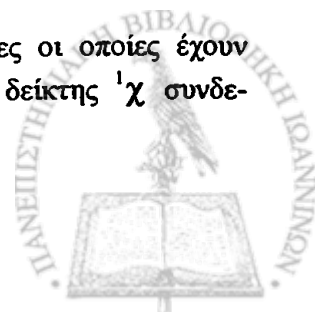
3.10.2.2. GMMX

Το πρόγραμμα GMMX (Global-MMX)¹¹⁴ είναι ένα πρόγραμμα το οποίο χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό ενός συστηματικού και ενός στοχαστικού τρόπου εύρεσης των ελαχίστων της συνάρτησης της ενέργειας $f(\mathbf{x})$, όπου \mathbf{x} είναι οι χωρικές μεταβλητές των ατόμων που συνιστούν το μόριο. Για τη διεξαγωγή της ελαχιστοποίησης χρησιμοποιείται το πεδίο δυνάμεων MM2, το οποίο ονομάστηκε MMX γιατί έχει εμπλουτισθεί με παραμέτρους εκτός των ατόμων των οργανικών μορίων (μέταλλα). Με το πρόγραμμα αυτό επιχειρείται η διερεύνηση του χώρου των διαμορφώσεων χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό συστηματικών και στοχαστικών τρόπων διερεύνησης (του χώρου) με σκοπό, την εύρεση της ελάχιστης διαμόρφωσης.

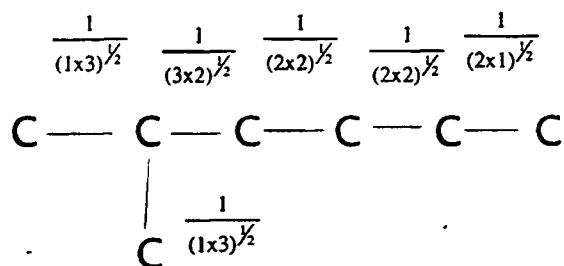
Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα στη σχεδίαση μορίων, αποτελεί το πρόβλημα των τοπικών ελαχίστων της ενέργειας. Τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται για τις ελαχιστοποιήσεις έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να αφαιρούν ενέργεια από το σύστημα προχωρώντας προς τα κάτω, στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας. Αυτού του είδους τα προγράμματα εντοπίζουν τα τοπικά ελάχιστα, τα οποία βρίσκονται κοντά στην αρχική γεωμετρία. Πρέπει να επισημανθεί ότι από τα ευρεθέντα τοπικά ελάχιστα μπορεί κανένα να μην είναι το γενικευμένο ελάχιστο. Το GMMX¹¹³ έχει σχεδιαστεί για την επίλυση του προβλήματος των τοπικών ελαχίστων. Με το πρόγραμμα αυτό παράγονται, ελαχιστοποιούνται και συγκρίνονται ενεργειακά οι διαμορφώσεις του μορίου. Οι διαμορφώσεις αυτές που συγκρίνονται είναι μοναδικές. Δεν αναφέρονται δηλαδή διπλές διαμορφώσεις. Η τυχαιότητα του αλγορίθμου εντοπίζεται μόνο στις διέδρες γωνίες, αφού έχει γίνει η κατάλληλη βελτιστοποίηση των 1-3 γωνιών της αρχικής γεωμετρίας¹¹⁵. Έτσι μπορούν να ακολουθηθούν πολλοί τρόποι διερεύνησης του χώρου των διαμορφώσεων. Πρέπει να επισημανθεί ότι ύστερα από κάθε τυχαία διερεύνηση η δομή ελαχιστοποιείται και η ενέργεια (ενέργεια της δυναμικής επιφάνειας) που προκύπτει χρησιμοποιείται ως κριτήριο για την αποδοχή ή την απόρριψη της δομής, για την μετέπειτα τυχαία διερεύνηση.

3.11. Συσχέτιση μοριακής γεωμετρίας και ιδιοτήτων

Στις σχέσεις δομής-ιδιότητας έχουν αναφερθεί πολλές μοριακές ιδιότητες οι οποίες έχουν συσχετισθεί με τη γεωμετρία ή με κάποιο δείκτη της δομής, όπως είναι ο δείκτης χ συνδε-



σιμότητας⁶. Έτσι για παράδειγμα ο δείκτης αυτός στην περίπτωση του 2-μεθυλοεξανίου $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ είναι:



$$\begin{aligned} {}^1\chi &= 2 \frac{1}{(1 \times 3)^{1/2}} + \frac{1}{(3 \times 2)^{1/2}} + 2 \frac{1}{(2 \times 2)^{1/2}} + \frac{1}{(2 \times 1)^{1/2}} \\ &= 3.2700 \end{aligned}$$

ο οποίος αυξάνει συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα αυξάνει κατά $\frac{1}{2}$ για κάθε άτομο άνθρακα.

3.12. Συμβολή της γεωμετρίας στον υπολογισμό των τιμών των ηλεκτρικών ιδιοτήτων

Στις προηγούμενες παραγράφους περιγράφηκε ο τρόπος εισόδου της γεωμετρίας σε κάποιο υπολογιστικό πακέτο, καθώς επίσης και η διαδικασία εύρεσης των ελαχίστων. Αναφέρθηκε επίσης ότι ο χρόνος ελαχιστοποίησης και η εύρεση των επιθυμητών ελαχίστων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την είσοδο της γεωμετρίας. Από την ελαχιστοποιημένη γεωμετρία εξαρτώνται και οι τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Η παρατήρηση αυτή έχει αναφερθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες, γι' αυτό το λόγο κατά τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενώσεων, σε αρκετές περιπτώσεις εκτός από τη θεωρητική (ελαχιστοποιημένη) γεωμετρία αναφέρονται οι ιδιότητες και με την πειραματική γεωμετρία, όταν αυτή φυσικά υπάρχει¹¹⁶. Η διαπίστωση αυτή γίνεται επίσης και στο κεφάλαιο 4.

Πρέπει να τονισθεί ότι στην εξάρτηση των τιμών ηλεκτρικών ιδιοτήτων από την ελαχιστοποιημένη γεωμετρία σημαντική συμβολή έχει και ο τρόπος ελαχιστοποίησης της γεωμετρίας του μορίου. Εάν δηλαδή χρησιμοποιείται:

- α) Κατάλληλη βάση για τη διεξαγωγή της ελαχιστοποίησης της γεωμετρίας.
- β) Εάν κατά την ελαχιστοποίηση της γεωμετρίας λαμβάνεται υπόψη, η ηλεκτρονιακή συμβολή ή όχι.

Όπως παρατηρεί κανείς στο κεφάλαιο 5, η ελαχιστοποίηση που έγινε λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτρονιακή συσχέτιση (MP2) είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των μορίων HLiS και HLiS_3 .



Κεφάλαιο 4^ο

Συσχέτιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών ευκάμπτων και συζευγμένων συστημάτων με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες

4.1. Εισαγωγή

Τα εύκαμπτα μόρια έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων που ασχολούνται με την εύρεση και σχεδίαση νέων διαμορφώσεων. Συγκεκριμένα υπάρχουν πάνω από 300 μελέτες που έγιναν σε εύκαμπτα μόρια. Από τις αναφορές που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία μία μόνο αναφέρεται στη σχέση της γεωμετρίας με τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Η μελέτη αυτή δημοσιεύτηκε από τον Dunmur και τους συνεργάτες του¹¹⁷. Η ομάδα αυτή μελέτησε τις ηλεκτρικές ιδιότητες (μ , α , β και γ) ορισμένων εύκαμπτων μορίων (με ένα όμως μόνο βαθμό ελευθερίας) (π.χ. βουτάνιο, 4-κυανοανιλίνη κ.λ.π.). Κατόπιν τούτου οι παρόντες υπολογισμοί συμβάλλουν στη μελέτη των πολωσιμότητων και υπερπολωσιμότητων ευκάμπτων μορίων, ένα θέμα το οποίο όπως έχει προαναφερθεί έχει μελετηθεί ελάχιστα. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η επίδραση της αλλαγής της γεωμετρίας στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, σε συζευγμένα συστήματα¹¹⁸ έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες.

Σ' αυτό το κεφάλαιο μελετάται ο τρόπος που μεταβάλλονται η πολωσιμότητα και οι υπερπολωσιμότητες ευκάμπτων ενώσεων; όπως οι C_nH_{2n+2} (αλκάνια), οι H_2S_n (πολυθειφάνια), τα βιομόρια (τριγλυκερίδια ($CH_2-CH-CH_2$), σάκχαρα και πρωτεΐνες).



Τα εύκαμπτα μόρια εμφανίζονται να έχουν πολλούς απλούς δεσμούς $[R-X \text{---} Y-R]$ γύρω από τους οποίους η περιστροφή έχει μικρό ενεργειακό κόστος. Κατά συνέπεια εμφανίζονται να έχουν πολλές διαμορφώσεις (conformations).

Στο παρών κεφάλαιο μελετούνται οι παρακάτω ενώσεις:

- α) Τα πολυσουλφάνια H_2S_n .
- β) Τα τριγλυκερίδια και συγκεκριμένα όλα τα ευσταθή περιστροφομερή της τριακετίνης.
- γ) Το βουτάνιο C_4H_{10} , στο οποίο μελετήθηκαν όλες οι ευσταθείς και μη, διαμορφώσεις (όλα τα σημεία του χώρου των διαμορφώσεων του άνθρακα).
- δ) Οι ενώσεις $C_9O_6H_{16}S_{36}$ ως υβρίδια των πολυσουλφανίων και της τριακετίνης.
- ε) Τα πολυσουλφάνια με κάποια άτομα άνθρακα ενδιάμεσα στις αλυσίδες των θείων.

Επιπλέον, για συγκριτικούς λόγους, αναφέρεται και μία σειρά άκαμπτων ενώσεων υδρογονανθράκων κυκλικών και μη.

4.2. Μελέτη ευκάμπτων ενώσεων

Στις παραγράφους 4.2.1.- 4.2.1.13. θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της σχέσης δομής-πόλωσης στις εύκαμπτες ενώσεις των πολυσουλφανίων.

4.2.1. Αλυσίδες θείου

Οι ενώσεις H_2S_n , $n=1, \dots, 51$ (πολυσουλφάνια) επελέγησαν διότι αποτελούν πρότυπο εύκαμπτων αλυσίδων. Είναι δευτεροταγείς δομές στις οποίες η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα άτομο S, το οποίο είναι το μικρότερο μονομερές (πρωτοταγής δομή).

Έτσι χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο αλλαγών στη δομή των ενώσεων H_2S_n , ώστε να γίνει πλέον κατανοητή η επίδραση της γεωμετρίας στις ηλεκτρικές ιδιότητες των εύκαμπτων συστημάτων. Το πρόβλημα αυτό έχει μελετηθεί διεξοδικά σε συζευγμένα συστήματα, όχι όμως σε εύκαμπτα. Γι' αυτό το λόγο επελέγησαν προς μελέτη οι συγκεκριμένες κατηγορίες ενώσεων.

Είναι γνωστό ότι οι διέδρες γωνίες μιας διαμόρφωσης μπορούν να χαρακτηριστούν ως εξής¹⁹:

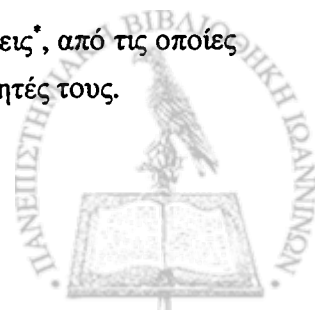
- gauche [g (90°)]
- gauche⁻ [g⁻ (-90°)]
- trans [t (180°)]

Έτσι θεωρητικά σε μία διαμόρφωση οι διέδρες γωνίες της προκύπτουν από όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των τριών αυτών κατηγοριών.

Στην περίπτωση των ενώσεων H_2S_n ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Αρχικά, έγινε μελέτη της ένωσης H_2S_4 , όπου βρέθηκαν 18 δυνατές διαμορφώσεις*, από τις οποίες προέκυψαν τρία διαφορετικά διαμορφομερή, στα οποία υπολογίστηκαν οι ιδιότητές τους.

* Έχουν ληφθεί υπόψη οι συμμετρικές δομές.



Στη συνέχεια η μελέτη αυτή επεκτάθηκε και σε άλλα μέλη της σειράς των ενώσεων των H_2S_n όπου ακολουθήθηκαν δύο τρόποι σχεδιασμού:

α) Ο πρώτος τρόπος βασίστηκε στο σχεδιασμό διαμορφώσεων της μορφής tttt...

β) Ο δεύτερος τρόπος βασίστηκε στο σχεδιασμό ελικοειδών δομών της μορφής gggg...

Κατόπιν ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή των δύο τρόπων σχεδίασης:

Στον πρώτο τρόπο σχεδίασης εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι ελαχιστοποίησης.

- Στην πρώτη ελαχιστοποιήθηκαν όλα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μορίου της ένωσης, εκτός από τις διέδρες γωνίες (υπόδειγμα 1).
- Στη δεύτερη ελαχιστοποιήθηκαν όλα τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά (πλήρης βελτιστοποίηση). Από αυτή την ελαχιστοποίηση προέκυψαν οι δομές του υποδείγματος 2.

Στη συνέχεια έγινε μια μελέτη της ένωσης H_2S_{12} , χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό στοχαστικών και συστηματικών μεθόδων για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου. Στη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι η ελικοειδής δομή αποτελεί το γενικευμένο ελάχιστο της ένωσης H_2S_{12} . Αυτή η διαπίστωση αποτέλεσε και το κίνητρο για το δεύτερο τρόπο σχεδίασης στον οποίο χρησιμοποιήθηκαν ως είσοδος γεωμετρίας, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που βρέθηκαν στην περίπτωση της ελικοειδούς δομής της ένωσης του H_2S_{12} , για όλες τις δομές των H_2S_n , $n=1, \dots, 20, 30, 40, \dots, 51$. Κατόπιν οι διαμορφώσεις αυτές βελτιστοποιήθηκαν πλήρως και στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι ήταν ενεργειακά ελάχιστα.

4.2.1.1. Υπολογιστικές μέθοδοι

Οι πολωσιμότητες και οι υπερπολωσιμότητες των πολυσουλφανίων έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο MNDO (κυματοσυνάρτηση, §1.2.5), σε συνδυασμό με τη Θεωρία των Πεπερασμένων Διαταραχών (finite perturbation theory). Η παραπάνω υπολογιστική-συγκριτική διαδικασία επιτρέπει την κατανόηση των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων σ' αυτή την σειρά των ενώσεων. Για να ελεγχθεί η επάρκεια της χρησιμοποιούμενης ημιεμπειρικής μεθόδου για τη μελέτη του προβλήματος που επελέγη, έγιναν εκτεταμένες δοκιμές και συγκρίσεις χρησιμοποιώντας αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, τα οποία υπολογίστηκαν με πολλές θεωρητικές τεχνικές καθώς και πειραματικά δεδομένα.

4.2.1.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η σχέση δομής-πόλωσης έχει ερευνηθεί λεπτομερέστερα σε συζυγή συστήματα¹¹⁸. Μπορούν να παρουσιαστούν τέσσερα σημεία στα οποία επικεντρώνεται το ενδιαφέρον των διάφορων ερευνητικών ομάδων:



- (α) Στην παραγωγή κανόνων οι οποίοι συνδέουν το μέγεθος (αριθμός των διπλών δεσμών κ.λ.π.), με τις ιδιότητες (συνιστώσες της πολωσιμότητας ή της υπερπολωσιμότητας ή τις μέσες τιμές αυτών των ιδιοτήτων) ¹¹⁸.
- (β) Στη χρήση της γεωμετρίας του μορίου για την πραγματοποίηση των απαιτούμενων μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων ^{118στ,ς}. Ο Marder και οι συνεργάτες του ^{118στ} έδειξαν ότι με τη μείωση της μέσης διαφοράς του μήκους, μεταξύ απλών και διπλών δεσμών ^{118στ}, οι ενώσεις αποκτούν μεγαλύτερες υπερπολωσιμότητες. Μ' αυτόν τον τρόπο αποδεικνύεται ότι η γεωμετρία μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή υψηλών τιμών μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων.
- (γ) Στη μελέτη της επίδρασης των αλλαγών της διαμόρφωσης ή της γεωμετρίας γενικότερα, σε διάφορες ιδιότητες της ηλεκτρονιακής δομής και ειδικότερα στις πολωσιμότητες και τις υπερπολωσιμότητες ^{118δ, ε, θ}.
- (δ) Στη μελέτη της επίδρασης της επιφάνειας και του όγκου του μορίου στις ηλεκτρικές ιδιότητες και ιδιαίτερα στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Συγκεκριμένα ο R. Thomas ¹²⁰ πρότεινε τη συσχέτιση των τιμών της δεύτερης υπερπολωσιμότητας αρωματικών ενώσεων (άκαμπτων ενώσεων), με τον όγκο και την επιφάνεια των μορίων. Στην παράγραφο 4.2.2.3.1 γίνεται μία σύντομη αναφορά της μελέτης του R. Thomas ¹²⁰.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση των αλλαγών της διαμόρφωσης, στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας κατ' εξοχήν συζευγμένα συστήματα. Η παρούσα μελέτη, η οποία εξετάζει 3 διαφορετικά υποδείγματα (μοντέλα) / διαμορφώσεις, επιτρέπει την καταγραφή και την ανάλυση των επιδράσεων της γεωμετρίας των ενώσεων H_2S_n , στις ιδιότητες μ , α , β και γ όπως επίσης και τη μεταβολή τους με τον αριθμό των ατόμων θείου, n (H_2S_n). Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι υπάρχουν πειραματικές τιμές γεωμετρίας, για τις διαμορφώσεις του H_2S_3 , στις αναφορές 121 και 122. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά αυτών των διαμορφώσεων παρουσιάζουν τις ίδιες τάσεις με τις γεωμετρίες MNDO του H_2S_3 (Παράτημα Β).

4.2.1.3. Γεωμετρικά Υποδείγματα

Χρησιμοποιήθηκαν αρκετά υποδείγματα των ενώσεων H_2S_n με σκοπό τη μελέτη των επιδράσεων που προκαλούνται από τις αλλαγές της γεωμετρίας του μορίου πάνω στις ιδιότητες μ , α και γ . Ακολουθεί περιγραφή των υποδειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (Σχήματα 4.1, 4.2, 4.3):

- **Υπόδειγμα 1:** Σ' αυτό το υπόδειγμα γίνεται η παραδοχή ότι το μόριο είναι επίπεδο και εξορισμού όλες οι διέδρες γωνίες λαμβάνουν τιμή ίση με 180° . Η βελτιστοποίηση έγινε έχοντας ως μεταβλητές τα μήκη δεσμών (H-S και S-S) και τις γωνίες (S-S-S και H-S-S), περιορίζοντας τις διέδρες γωνίες στις προκαθορισμένες τιμές.

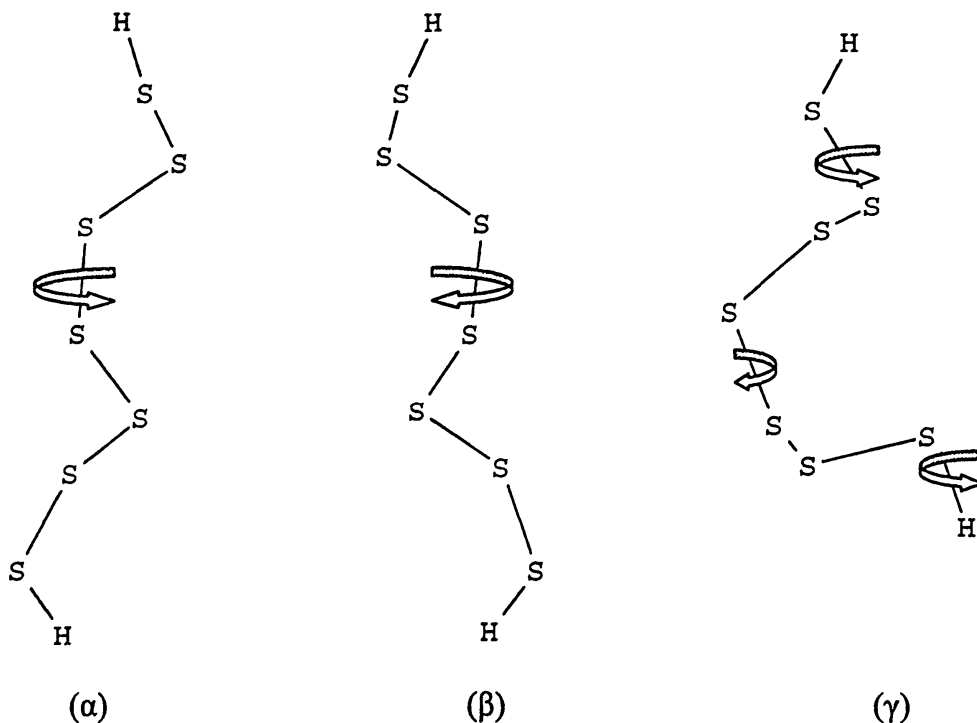


- **Υπόδειγμα 2:** Σ' αυτό το υπόδειγμα η αρχική γεωμετρία σε κάθε μόριο των ενώσεων H_2S_n τίθεται όπως στο υπόδειγμα 1. Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε για όλους τους δεσμούς, τις γωνίες και τις διεδρες γωνίες [ελαχιστοποίηση χωρίς περιορισμούς (unconstrained minimization)] των ευκάμπτων διαμορφωμερών που μπορούν να περιγραφούν ως:

α) έλικες και

β) τμήματα ελίκων με αναστροφές (reverse turns).

Οι έλικες είναι δευτερεύουσες δομές φτιαγμένες από μια ακολουθία διαδοχικών διεδρων γωνιών, με περίπου ίσες τιμές. Κάθε διεδρη γωνία συνιστά μία σπείρα της έλικας. Αν συμβολιστεί με g αυτή η τιμή, ($g \approx 90^\circ$ μοίρες), τότε $gggg$ είναι η σειρά που περιγράφει επτά άτομα S, της έλικας (Σχήμα 4.1 (α)). Ως ανάστροφη της έλικας $gggg$ χαρακτηρίζεται η έλικα στην οποία υπάρχει αλληλουχία γωνιών της μορφής g^- , δηλαδή στην περίπτωση των επτά ατόμων S $g^-g^-g^-g^-$ (Σχήμα 4.1 (β)). Επίσης μπορούν να υπάρχουν έλικες με επιμέρους αναστροφές, δηλαδή μπορεί να εμφανίζεται μία αλληλουχία της μορφής $gggg^-$ ή gg^-gg ή ggg^-g κ.ο.κ (Σχήμα 4.1 (γ)).



Σχήμα 4.1. α) Η ελικοειδής δομή της ένωσης H_2S_7 . β) Η ανάστροφη δομή της έλικας για την ένωση H_2S_7 . γ) Η ελικοειδής δομή με ένα σπάσιμο (αναστροφή) της ένωσης H_2S_7 .

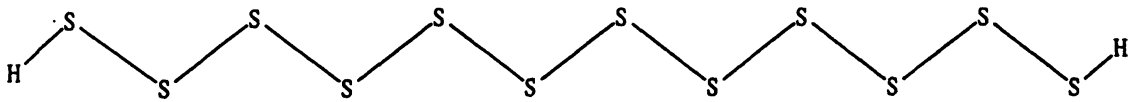
- **Υπόδειγμα 3:** Σ' αυτό το υπόδειγμα υποθέτεται ότι η αρχική γεωμετρία είναι ελικοειδής. Η διαμόρφωση αυτή υιοθετήθηκε γιατί εκτιμήθηκε ότι είναι το πιο κατάλληλο υπόδειγμα, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο την ενέργεια¹²³. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε μετά από λεπτομερείς υπολογισμούς στα μόρια H_2S_4 και H_2S_{12} . Διαπιστώθηκε ότι οι



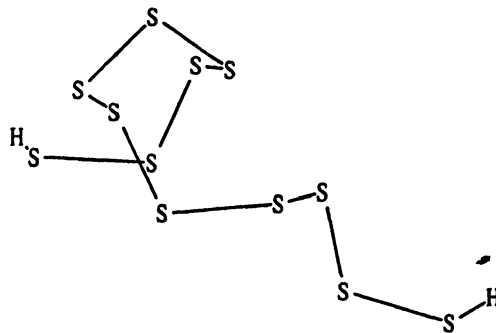
διαμορφώσεις που προέκυψαν από την βελτιστοποίηση είναι ελάχιστα. Οι απαιτούμενες δευτερες παράγωγοι της ενέργειας υπολογίστηκαν αναλυτικά.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι τα τρία υποδείγματα των H_2S_n ορίζονται για $n=1, \dots, 20, 30, 40, \dots, 51$. Είναι φανερό ότι για $n=1$ δεν μπορεί να οριστεί ελικοειδής δομή αλλά ούτε δομή του υποδείματος 1. Αυτό φαίνεται από τον τρόπο που ορίστηκαν τα τρία υποδείγματα. Έτσι για $n=1$ προκύπτει η ένωση H_2S , η οποία είναι κοινή και στα τρία υποδείγματα.

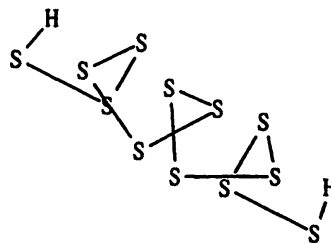
Υπόδειγμα 1



Υπόδειγμα 2



Υπόδειγμα 3



Σχήμα 4.2. Απεικόνιση των υποδειγμάτων 1,2,3 των μορίων των H_2S_n .

4.2.1.4. Μελέτη του μορίου H_2S_4

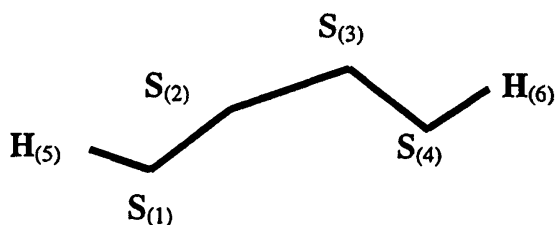
Ορισμός του προβλήματος

Το μόριο H_2S_4 χρησιμοποιήθηκε για την υπολογιστική μελέτη της συσχέτισης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των διαφόρων διαμορφωμερών με τις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες.

Υπολογιστικές μέθοδοι

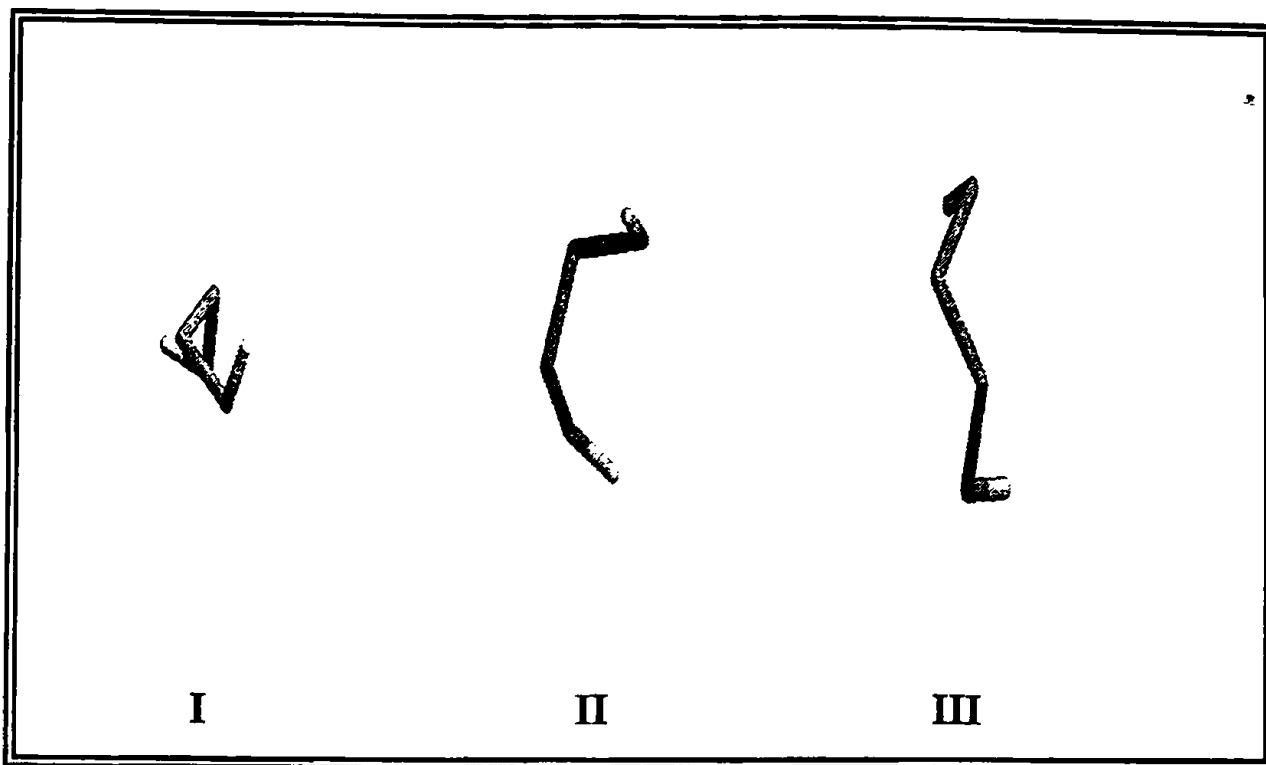
Οι υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση του πακέτου MOPAC 6.0 και της ημιεμπειρικής μεθόδου MNDO (Σχήμα 4.4).

Ανάλυση των αποτελεσμάτων



Σχήμα 4.3. Το μόριο του H_2S_4 .

Στο μόριο του H_2S_4 (Σχήμα 4.3) παρατηρήθηκε ότι κάθε μία από τις διέδρες γωνίες $S^1S^2S^3S^4$, $H^5S^1S^2S^3$ και $H^6S^4S^3S^2$ μπορούν να πάρουν τις τιμές : g (90°), g- (-90°), t (180°). Με βάση αυτή την περιγραφή και λαμβάνοντας υπόψη τη συμμετρία του μορίου, προέκυψαν 18 δυνατές διαμορφώσεις που στην περίπτωση αυτή λέγονται rotamers (ισομερή εκ περιστροφής ή περιστροφομερή). Στη συνέχεια μελετήθηκαν όλες αυτές οι περιπτώσεις (Σχήμα 4.4) και τελικά προέκυψαν τρία διαφορετικά διαμορφωμερή, τα I, II και III (Παράρτημα Β, Σχήμα Β.1). Οι γεωμετρίες, οι ενέργειες, η διπολική ροπή, η πολωσιμότητα και οι υπερπολωσιμότητες των τριών διαμορφώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.



Σχήμα 4.4. Τα τρία διαμορφωμερή του H_2S_4 .

Από τον πίνακα B1 του παραρτήματος παρατηρείται ότι η διαμόρφωση I και η διαμόρφωση που αναφέρεται από τους Dewar και McKee¹²⁴ ανήκουν στην ίδια γενική κατηγορία μοριακής έλικας, αλλά επιμέρους γεωμετρικοί παράμετροι διαφέρουν, οπότε πρόκειται για δύο διακριτά τοπικά ελάχιστα ή για σαγματικά σημεία. Για το λόγο αυτό, έγινε ένας έλεγχος στα κριτήρια σύγκλισης της ενέργειας, χρησιμοποιώντας τις γεωμετρίες των δύο διαμορφώσεων. Για τη βελτιστοποίηση χρησιμοποιήθηκε η αρχική μέθοδος υπολογισμών, η MNDO. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι δεν είχε γίνει επαρκή βελτιστοποίηση ($\text{gradient} \approx 10^{-3}$) στη διαμόρφωση της βιβλιογραφίας. Τα κριτήρια σύγκλισης ήταν πολύ ελαστικά, όπως θα μπορούσε κάποιος να τα χαρακτηρίσει. Κατόπιν έγινε αύξηση αυτών των κριτηρίων σύγκλισης ($\text{gradient} \approx 10^{-6}$). Μετά την ελαχιστοποίηση προέκυψε η δομή I.

Ακολουθώντας για τις τρεις αυτές διαμορφώσεις έγιναν υπολογισμοί *ab-initio* χρησιμοποιώντας τη βάση 6-31G** σε επίπεδο HF (Πίνακας 4.2). Παρατηρείται, ότι σε αντίθεση με τα αποτελέσματα MNDO, η διαμόρφωση που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή δεύτερης υπερπλωσιμότητας είναι η ελικοειδής δομή (I). Όμως θα πρέπει να σημειωθεί ότι και στις δύο μεθόδους η διαφορά των τιμών των δεύτερων υπερπλωσιμότητων για τις τρεις διαμορφώσεις (I, II, III) είναι μικρή.

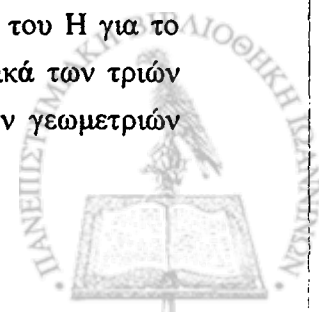
Πίνακας 4.1. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά των τριών διαμορφώσεων (I, II, III) του μορίου του H_2S_4 . Για την ελαχιστοποίηση έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος ab-initio HF/6-31G**. Επίσης αναφέρονται οι γεωμετρίες MP2/6-311G** που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία (με A1, A2, A3 συμβολίζονται οι τρεις διαμορφώσεις του H_2S_4 της βιβλιογραφίας).

ΜΟΡΙΟ	HF/6-31G**			MP2/6-311G**		
	I	II	III	A1	A2	A3
S^1S^2 (a.u.)	3.927	3.934	3.927	3.923	3.921	3.923
S^2S^3 (a.u.)	3.931	3.927	3.927	3.921	3.921	3.917
S^3S^4 (a.u.)	3.927	3.925	3.927	3.923	3.925	3.923
S^5H^1 (a.u.)	2.523	2.519	2.525	2.527	2.528	2.528
S^6H^4 (a.u.)	2.523	2.525	2.525	2.527	2.528	2.528
$S^1S^2S^3$ (°)	106.2	106.1	106.3	107.4	107.1	106.8
$S^2S^3S^4$ (°)	106.2	106.2	106.3	107.4	106.8	106.8
$S^2S^1H^5$ (°)	98.2	98.3	98.2	97.8	97.4	97.3
$S^3S^4H^6$ (°)	98.2	98.0	98.2	97.8	98.0	97.3
$S^1S^2S^3S^4$ (°)	80.3	-82.6	-87.1	79.9	-80.5	-80.4
$H^5S^1S^2S^3$ (°)	84.2	-83.3	92.7	83.8	-82.9	92.3
$H^6S^4S^3S^2$ (°)	84.2	89.4	92.8	83.8	89.3	92.3
H^6H^5 (a.u.)	10.894	8.740	6.864	-	-	-
S^1S^4 (a.u.)	7.818	7.886	8.035	-	-	-

Πίνακας 4.2. Οι υπολογισμένες τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας, των αποστάσεων των ακραίων ατόμων H, $d_{(H_4,H_1)}$, και των ακραίων ατόμων S, $d_{(S_4,S_1)}$, για τις τρεις διαμορφώσεις του H_2S_4 . Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος HF/6-31G**.

Διαμορφώσεις	H_2S_4		
	$d_{(H_4,H_1)}$ / a.u.	$d_{(S_4,S_1)}$ / a.u.	$\gamma \times 10^{-2}$ / a.u.
I	10.894	7.818	16.4
II	8.740	7.886	15.8
III	6.864	8.035	16.0

Στον πίνακα 4.2 δίνονται οι αποστάσεις των ακραίων ατόμων του S καθώς και του H για το H_2S_4 , ενώ στο παράρτημα Β (Πίνακας Β.1) δίνονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των τριών αυτών διαμορφώσεων. Παρατηρείται ότι στην περίπτωση των βελτιστοποιημένων γεωμετριών



HF/6-31G** παρουσιάζονται τάσεις (αυξήσεις- μειώσεις), οι οποίες εμφανίζονται και στις γεωμετρίες MNDO. Μικρές αποκλίσεις παρουσιάζονται στις τάσεις μεταβολής των μηκών δεσμού. Μπορεί όμως κανείς να εντοπίσει, μόνο μία ουσιαστική διαφορά, η οποία αναφέρεται στη μεγάλη διακύμανση που παρουσιάζουν οι αποστάσεις των ακραίων ατόμων H στις δύο μεθόδους, σε αντίθεση με τις διαφορές που παρουσιάζουν τα ακραία άτομα S. Πιο αναλυτικά προκύπτουν τα παρακάτω:

$$\text{I διαμόρφωση} \quad d_{(\text{H}_6, \text{H}_5)}^{\text{MNDO}} - d_{(\text{H}_6, \text{H}_5)}^{\text{HF/6-31G}^{**}} = 0.176 \text{ a.u.}$$

$$\text{II διαμόρφωση} \quad d_{(\text{H}_6, \text{H}_5)}^{\text{MNDO}} - d_{(\text{H}_6, \text{H}_5)}^{\text{HF/6-31G}^{**}} = 0.860 \text{ a.u.}$$

$$\text{III διαμόρφωση} \quad d_{(\text{H}_6, \text{H}_5)}^{\text{MNDO}} - d_{(\text{H}_6, \text{H}_5)}^{\text{HF/6-31G}^{**}} = 1.092 \text{ a.u.}$$

ενώ για τις αποστάσεις των ακραίων ατόμων S ισχύει:

$$\text{I διαμόρφωση} \quad d_{(\text{S}_1, \text{S}_4)}^{\text{HF/6-31G}^{**}} - d_{(\text{S}_1, \text{S}_4)}^{\text{MNDO}} = 0.032 \text{ a.u.}$$

$$\text{II διαμόρφωση} \quad d_{(\text{S}_1, \text{S}_4)}^{\text{MNDO}} - d_{(\text{S}_1, \text{S}_4)}^{\text{HF/6-31G}^{**}} = 0.013 \text{ a.u.}$$

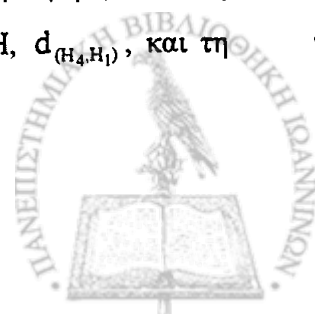
$$\text{III διαμόρφωση} \quad d_{(\text{S}_1, \text{S}_4)}^{\text{HF/6-31G}^{**}} - d_{(\text{S}_1, \text{S}_4)}^{\text{MNDO}} = 0.117 \text{ a.u.}$$

Οι μεγάλες αυτές διαφορές οφείλονται στις τιμές των διεδρων γωνιών HSSS, οι οποίες παρουσιάζουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις στην περίπτωση της μεθόδου MNDO ($105.2^\circ - 90.7^\circ = 14.5^\circ$)

Στον πίνακα 4.1 αναφέρονται επίσης οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες MP2/6-311G** που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία¹²⁵. Εάν συγκριθούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των τριών διαμορφώσεων A1, A2, A3 (γεωμετρία MP2/6-311G**) του H₂S₄, με τις διαμορφώσεις I, II και III (γεωμετρία HF/6-31G**), αντίστοιχα, εντοπίζονται κάποιες μικρές διαφορές στις τάσεις μεταβολής των μηκών δεσμού (διαμόρφωση I και III). Επίσης η μεγαλύτερη μεταβολή διεδρης γωνίας είναι 7° (διαμορφώσεις III και A3, στη γωνία S¹S²S³S⁴). Γενικά όμως και σ' αυτή την περίπτωση παρατηρούνται οι ίδιες τάσεις μεταβολής των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δύο μεθόδων (MP2/6-311G** και HF/6-31G**).

Από τους υπολογισμούς MNDO για το H₂S₄ παρατηρούνται τα εξής:

1. Τα διαμορφωμερή II και III παρουσιάζουν περίπου την ίδια τιμή για τη διεδρη γωνία S¹S²S³S⁴.
2. Οι γωνίες S¹S²S³ και S²S³S⁴ για τα II και III παρουσιάζουν μικρή διαφοροποίηση (περίπου 0.3°), η οποία οφείλεται στο διαφορετικό προσανατολισμό των υδρογόνων.
3. Η διαμόρφωση καλύτερης ενέργειας είναι η I, η οποία έχει ελικοειδή δομή. Η διαμόρφωση αυτή παρουσιάζει σε επίπεδο υπολογισμών ab-initio τη μεγαλύτερη τιμή γ. Επίσης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των ακραίων ατόμων H, $d_{(\text{H}_4, \text{H}_1)}$, και τη μικρότερη μεταξύ των ακραίων ατόμων S, $d_{(\text{S}_4, \text{S}_1)}$.

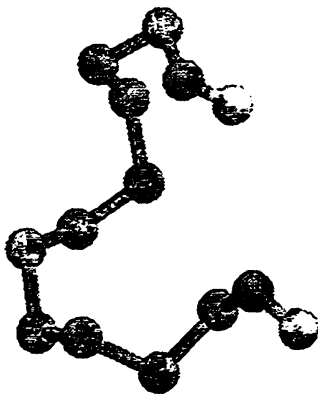


4.2.1.5. Μελέτη του μορίου H_2S_{12}

Ορισμός του προβλήματος

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η συσχέτιση ιδιοτήτων, όπως η ολική ενέργεια, το μήκος και το σχήμα του μορίου, με την πολωσιμότητα και τις υπερπολωσιμότητες του H_2S_{12} .

Υπολογιστικές Μέθοδοι

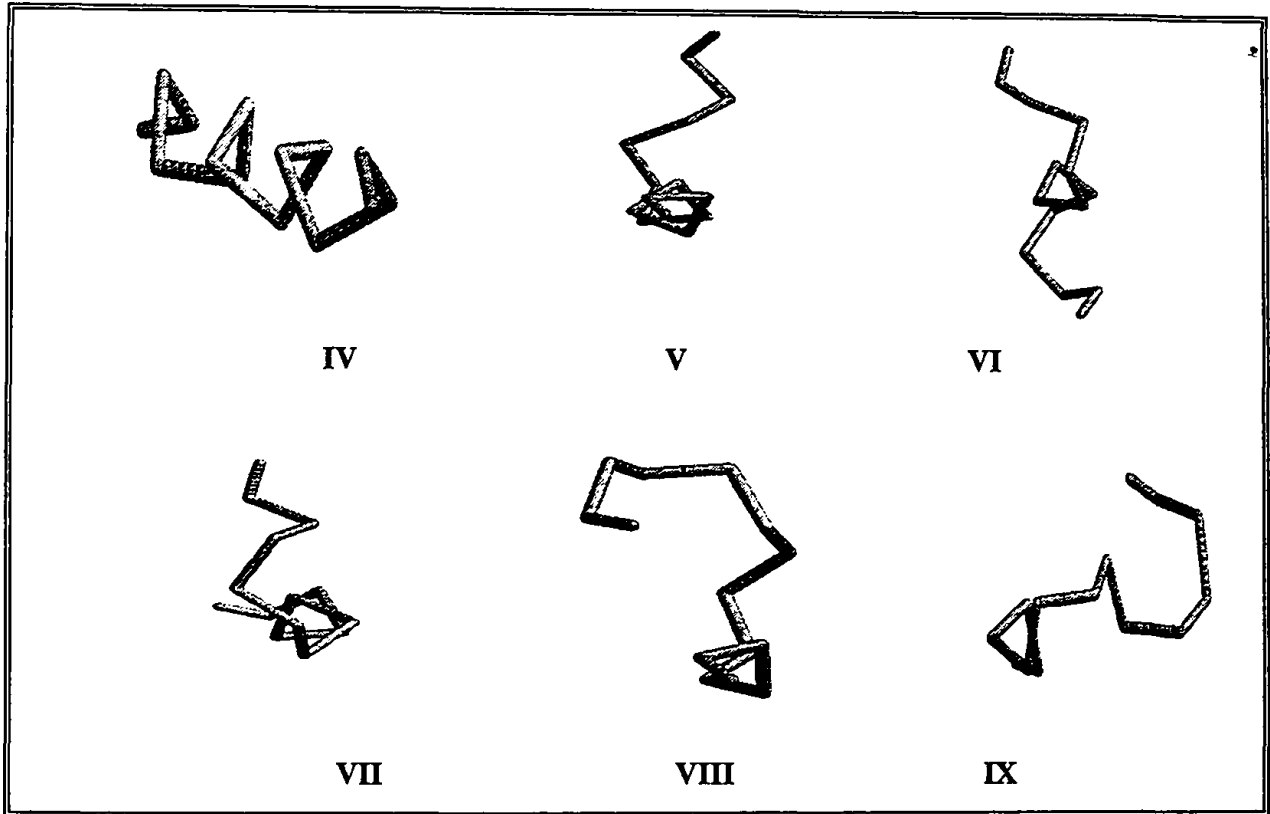


Σχήμα 4.5. Το μόριο του H_2S_{12} .

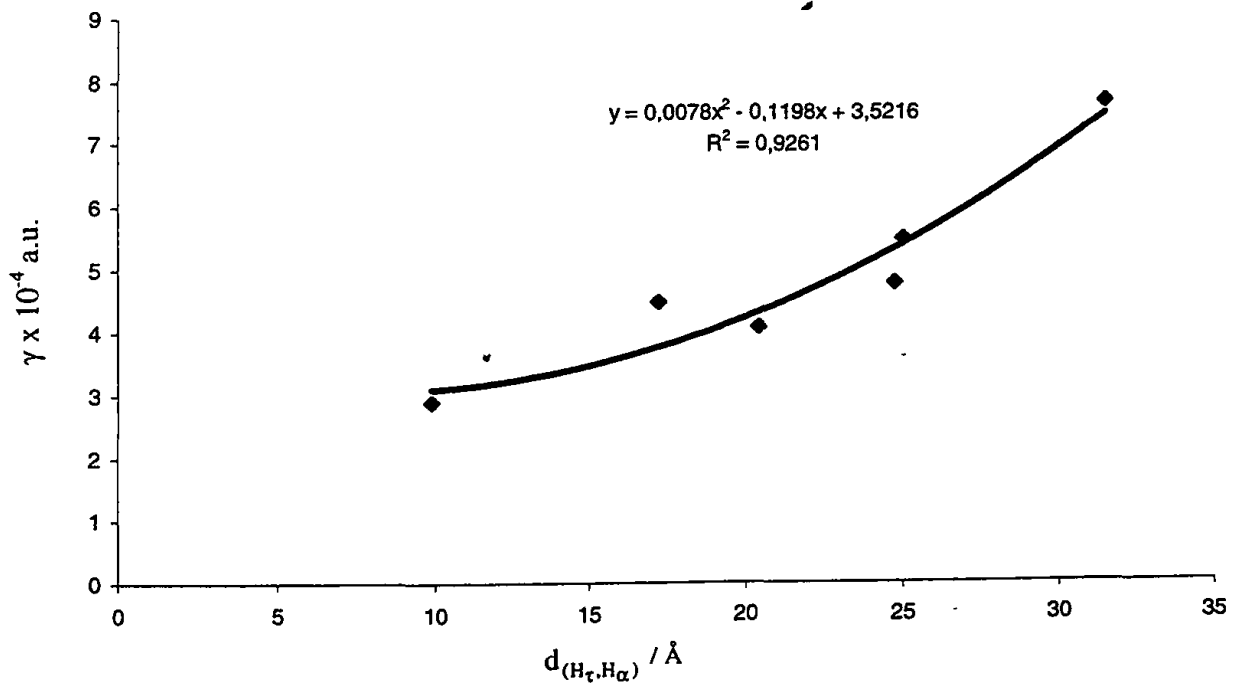
Η διεξαγωγή της μελέτης της ένωσης H_2S_{12} (Σχήμα 4.5) έγινε σε δύο στάδια.

- Κατ' αρχήν, έγινε βελτιστοποίηση κάνοντας χρήση των προγραμμάτων GMMX (§3.10.2.2) τα οποία χρησιμοποιούν το πεδίο δυνάμεων^{126,108} του προγράμματος 2 της Μοριακής Μηχανικής MM2 (Molecular Mechanics, program 2). Με τη χρήση της ενεργειακής συνάρτησης MM2(87) διερευνήθηκε ο χώρος των διαμορφώσεων χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό στοχαστικών και συστηματικών προσεγγίσεων, οι οποίες περιγράφηκαν από τον Saunders και τους συνεργάτες του¹¹³. Απ' αυτούς τους υπολογισμούς προέκυψαν 6 διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας.
- Ακολούθως έγινε βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των 6 (χαμηλής ενέργειας) διαμορφώσεων με τη χρήση της μεθόδου MNDO του πακέτου MOPAC 6.0 (Σχήμα 4.6, Παράρτημα Β, Πίνακας Β.2). Τέλος υπολογίστηκαν οι τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιώντας την απευθείας διαταραχή των στοιχείων του Χαμιλτώνιου (Finite perturbation theory).

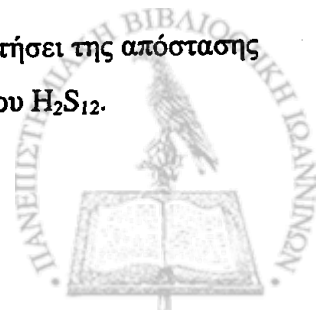




Σχήμα 4.6. Οι 6 (IV, V, VI, VII, VIII, IX) διαμορφώσεις ελαχίστης ενέργειας για το H₂S₁₂.



Σχήμα 4.7. Η μεταβολή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας συναρτήσει της απόστασης $d_{(H\tau, H\alpha)}$ για τις 6 διαμορφώσεις ελαχίστης ενέργειας του H₂S₁₂.



Παρατηρώντας το Σχήμα 4.7 φαίνεται ότι η μεταβολή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας συναρτήσει της απόστασης $d_{(H_\tau, H_\alpha)}$ για τις 6 ελάχιστης ενέργειας διαμορφώσεις του H_2S_{12} περιγράφεται ως μια πολυωνυμική συνάρτηση 2^{ου} βαθμού (συγκεκριμένα είναι σχεδόν 1^{ου} βαθμού διότι ο συντελεστής του δευτεροβάθμιου όρου είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα).

Πίνακας 4.3. Υπολογισμένες τιμές δεύτερης υπερπολωσιμότητας και αποστάσεις των ακραίων ατόμων H, $d_{(H_\tau, H_\alpha)}$, και των ακραίων ατόμων S, $d_{(S_\tau, S_\alpha)}$, για τις έξι διαμορφώσεις του H_2S_{12} . Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος MNDO.

H_2S_{12}			
Διαμορφώσεις	$d_{(H_\tau, H_\alpha)} / \text{a.u.}$	$d_{(S_\tau, S_\alpha)} / \text{a.u.}$	$\gamma \times 10^{-2} / \text{a.u.}$
IV	31.42	28.30	7.7
V	24.95	23.07	5.5
VI	24.69	21.97	4.8
VII	17.19	17.47	4.5
VIII	9.89	9.40	2.9
IX	20.39	19.19	4.1

Από τους πίνακες 4.3 και B.2 (Παράρτημα B) και τα σχήματα 4.6 και 4.7 παρατηρείται ότι:

1. Η δομή που αντιστοιχεί στο γενικευμένο ενεργειακό ελάχιστο (global energy minimum), είναι ελικοειδής [Σχήμα 4.6(IV), και Παράρτημα B, Πίνακας B.2 (IV)].
2. Η μέγιστη διαφορά των ολικών ενεργειών (E) των 6 διαμορφώσεων του H_2S_{12} είναι ίση με 0.0038 a.u. (MNDO).
3. Η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή της γ αντιστοιχούν στις διαμορφώσεις με τη μεγαλύτερη και τη μικρότερη απόσταση των ακραίων ατόμων H ή S.

Έτσι λοιπόν το γενικότερο συμπέρασμα αυτής της μελέτης* του H_2S_{12} είναι ότι η ελικοειδής δομή συνδέεται με το γενικευμένο ενεργειακό ελάχιστο, το οποίο παρουσιάζει:

- α. Τη μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των ακραίων ατόμων H και των ακραίων ατόμων S.
- β. Τη μεγαλύτερη τιμή πολωσιμότητας και δεύτερης υπερπολωσιμότητας.

Οι διαμορφώσεις που παριστάνονται ως τμήματα ελίκων με πολλαπλές αναστροφές είναι τοπικά ελάχιστα με μικρότερες τιμές α και γ και μικρότερες αποστάσεις.

* Σε μια πρόσφατη (2000) συστηματική μελέτη των πολυσουλφανίων ο Φ. Καλαντζής, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους MNDO, 6-31G** και MM2(87), έδειξε ότι η ελικοειδής δομή βρίσκεται πολύ κοντά στο καθολικό ελάχιστο.



4.2.1.6. Η επίδραση της μορφής της σπείρας στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ελικοειδούς δομής

Οι έλικες, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι δευτεροταγείς δομές οι οποίες αποτελούνται από μία αλληλουχία διέδρων γωνιών της μορφής ggggg..... Εάν κάποια από αυτές τις γωνίες αλλάξει τιμή ή πρόσημο τότε δε θα αλλάξουν μόνο οι τιμές κάποιων διέδρων γωνιών. Θα υπάρξουν αλλαγές τόσο στα μήκη δεσμού όσο και στις γωνίες του μορίου της ένωσης. Κατόπιν θα αναλυθεί ο τρόπος με τον οποίο επιδρά η αλλαγή μιας διέδρης γωνίας (από g σε g') στα υπόλοιπα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Η μελέτη αυτή θα στηριχτεί στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των διαμορφώσεων του H_2S_{12} .

Έστω ότι με ω_i συμβολίζονται οι διέδρες γωνίες $S_{i+3}S_{i+2}S_{i+1}S_i$, $\omega_i = S_{i+3}S_{i+2}S_{i+1}S_i$. Έστω επίσης ότι $\omega_i = 90^\circ$. Εάν στην παρακάτω αλληλουχία $\omega_{i-2} \omega_{i-1} \omega_i \omega_{i+1} \omega_{i+2}$ αλλάξει η τιμή της διέδρης γωνίας ω_i από 90° (g) σε -90° (g'), τότε μεταβάλλονται ιδιαίτερα (αυξάνουν) οι τιμές των διέδρων γωνιών ω_{i-1} και ω_{i+1} . Η αλλαγή αυτή επιφέρει επίσης μεταβολές (αυξήσεις – μειώσεις) στις γωνίες στις οποίες συμμετέχουν τα άτομα S, της διέδρης γωνίας ω_i . Ανάλογα μεταβάλλονται και τα μήκη δεσμού.

Το γενικό συμπέρασμα των παραπάνω είναι ότι η αναστροφή μίας ή και περισσότερων σπειρών της έλικας (διέδρες γωνίες), επιδρά στα χαρακτηριστικά της νέας δομής μεταβάλλοντας τόσο τις γωνίες, όσο και τα μήκη δεσμού στα οποία συμμετέχουν τα άτομα της σπείρας ή των σπειρών, που υπέστησαν τη μεταβολή.

4.2.1.7. Συσχέτιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των υποδειγμάτων 1, 2 και 3

Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζεται ο τρόπος που μεταβάλλονται, το μήκος και οι γωνίες των υποδειγμάτων 1 και 3. Η μεταβολή των μηκών δεσμού και των γωνιών, παρουσιάζει μια σταθερότητα και στα δύο υποδείγματα. Στο υπόδειγμα 3 οι τιμές των διέδρων γωνιών παρουσιάζουν τις εξής μεταβολές:

$$87.1^\circ \leq \omega_S \leq 90.3^\circ$$

$$90.6^\circ \leq \omega_H \leq 100^\circ$$

όπου με ω_S , συμβολίζονται οι διέδρες γωνίες της μορφής SSSS, και με ω_H , οι διέδρες γωνίες της μορφής HSSS. Στην περίπτωση του υποδείγματος 2 δεν παρατηρείται κάποιος σταθερός τρόπος μεταβολής των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (Παράρτημα Β, Πίνακες Β.3-10).



Πίνακας 4.4. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υποδειγμάτων 1 και 3 των H_2S_n για $n=1, \dots, 20, 30, 40, \dots, 51$.

μήκος δεσμού			Γωνίες		
	Υπόδειγμα 1	Υπόδειγμα 3		Υπόδειγμα 1	Υπόδειγμα 3
	a.u.	a.u.		(°)	(°)
S_2-S_1	3.676	3.638	$S_3-S_2-S_1$	103.4	109.3
S_n-S_{n-1}	3.676	3.638	$S_n-S_{n-1}-S_{n-2}$	103.4	109.3
S_3-S_2	3.677	3.653	$S_4-S_3-S_2$	102.3	109.8
$S_{n-1}-S_{n-2}$	3.677	3.653	$S_{n-1}-S_{n-2}-S_{n-3}$	102.3	109.8
S_4-S_3	3.683	3.647	$S_4-S_3-S_2$	102.3	109.6
$S_{n-2}-S_{n-3}$	3.683	3.647	$S_{n-2}-S_{n-3}-S_{n-4}$	102.3	109.6
$S_i-S_{i-1}^a$	3.683	3.649	$S_i-S_{i-1}-S_{i-2}^a$	102.3	109.6
$H_{n+1}-S_1$	2.462	2.464	$H_{n+1}-S_1-S_2$	99.2	102.8
$H_{n+2}-S_n$	2.462	2.464	$H_{n+2}-S_n-S_{n-1}$	99.2	102.8

α. Το i παίρνει τιμές, $3 < i < n-2$.

4.2.1.8. Διπολικές Ροπές

Στο Παράρτημα Β, Σχήμα Β.2 παρουσιάζεται ο τρόπος που μεταβάλλονται οι τιμές της διπολικής ροπής των υποδειγμάτων 1, 2 και 3 συναρτήσει του n . Παρατηρείται ότι το υπόδειγμα 2 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές διπολικής ροπής, ενώ το υπόδειγμα 1 παρουσιάζει σταθερότητα στον τρόπο μεταβολής των τιμών της μ συναρτήσει του n .

Ακολούθως έγινε σύγκριση των τιμών της διπολικής ροπής του υποδείγματος 3 (υπόδειγμα το οποίο παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές ενέργειας), με άλλες βιβλιογραφικές τιμές¹²⁷ (Πίνακας 4.5). Από τον πίνακα 4.5 φαίνεται ότι δεν υπάρχει καλή συμφωνία, στις τιμές των διπολικών ροπών που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία, με τις τιμές που προέκυψαν από τη χρήση της μεθόδου MNDO. Ωστόσο φαίνεται ότι στην MNDO, η μεταβολή της μ των ενώσεων H_2S_n ως συνάρτηση του n (αριθμός ατόμων S), περιγράφεται καλά (Πίνακας 4.5, Παράρτημα Β, Σχήμα Β.2).



Πίνακας 4.5. Η διπολική ροπή του H_2S_n , $n=1-9$ (ελικοειδή διαμόρφωση), υπολογίζεται με ποικιλία μεθόδων.

Ενώσεις	μ / a.u.					Πειραματικά αποτελέσματα
	MNDO	MNDO/d ^a	HF/STO-3G**++ ^{a,β}	MP2 / STO-3G**++ ^{a,β}	[3s2p/7s5p2d] ^{a,β}	
H_2S	.582	.407	0.677	0.671	0.445	0.383±0.002 ^γ
H_2S_2	.639	.465	0.716	0.703	0.479	
H_2S_3	.236	.227	0.223	0.217	0.183	
H_2S_4	.307	.130	0.390	0.369	0.237	
H_2S_5	.607	.386	0.675	0.638	0.468	
H_2S_6	.408	.326	0.398	0.376		
H_2S_7	.119	.004	0.192	0.180		
H_2S_8	.548	.320	0.623			
H_2S_9	.525	.380	0.538			

α. Αναφορά 127.

β. Τα δύο αστεράκια συμβολίζουν τις συναρτήσεις πόλωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για το H(p) και S(d).

Τα δύο + σημαίνουν ότι έχουν χρησιμοποιηθεί συναρτήσεις διάχυσης για τα H(s) και τα S(sp) του H_2S_n .

γ. Αναφορά 128.

4.2.1.9. Πολωσιμότητες

Ακολούθως θα συζητηθούν οι τιμές της πολωσιμότητας του H_2S_n που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο MNDO. Γενικά παρατηρείται ότι:

$$P(n+1) > P(n)$$

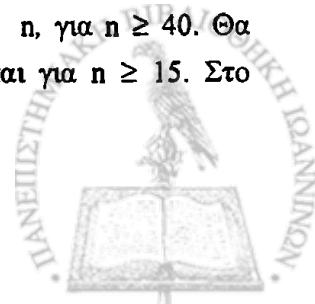
όπου $P = \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ και α (Σχήμα 4.9). Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές εξαιρέσεις στην παραπάνω σχέση, πολλές από τις οποίες παρατηρούνται για το υπόδειγμα 2. Γενικά έχει βρεθεί για το υπόδειγμα 1 (Σχήμα 4.9) ότι

$$\alpha_{xx} \gg \alpha_{yy} > \alpha_{zz}.$$

Για τα υποδείγματα 2 και 3 ισχύει

$$\alpha_{xx} \gg \alpha_{yy}$$

και μάλιστα στις περισσότερες περιπτώσεις οι τιμές των α_{zz} και α_{yy} διαφέρουν πολύ λίγο. Στα υποδείγματα 1 και 3, οι $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ και α μεταβάλλονται γραμμικά με το n , για $n \geq 40$. Θα αποτελούσε όμως ικανοποιητική προσέγγιση η υπόθεση ότι αυτό ισχύει και για $n \geq 15$. Στο



υπόδειγμα 2 παρουσιάζονται αρκετές ανωμαλίες στη μεταβολή των τιμών της πολωσιμότητας (π.χ. α_{av} , α) με το n (Σχήμα 4.9), οι οποίες οφείλονται στις ασυμμετρίες της δομής.

Επίσης υπολογίσθηκαν οι μέσες τιμές, χρησιμοποιώντας τις 3 τιμές του α (υποδείγματα 1-3) για τις ενώσεις H_2S_n και μια κατανομή Boltzmann¹²⁹ (Παράρτημα Β Πίνακας Β.11, πρόγραμμα H_2S_{12}):

$$P_{\text{av}} = \sum_i P_i \exp(-H_f^0(i)/kT) / \sum_i \exp(-H_f^0(i)/kT), \quad (4.1)$$

- P δηλώνει τις τιμές των α ή γ
- i ορίζει τα υποδείγματα (1-3)
- H_f^0 είναι η θερμότητα σχηματισμού
- k είναι η σταθερά Boltzmann
- T και η θερμοκρασία (300 K)

Η γραφική παράσταση των μέσων τιμών, α_{av} , για τις ενώσεις H_2S_n συναρτήσει του n φαίνεται στο σχήμα 4.10. Έχει βρεθεί ότι η α_{av} των H_2S_n είναι κοντά στις υπολογισμένες τιμές πολωσιμότητας για το υπόδειγμα 3. Αυτό οφείλεται στο ότι το υπόδειγμα 3, δίνει δομές χαμηλότερης ενέργειας, σε σχέση μ' αυτές που παράγονται από τα υποδείγματα 1 και 2. Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί μερικές εξαιρέσεις, π.χ. για $n = 13, 19$ και 20 , τα υποδείγματα 2 και 3 έχουν κατά προσέγγιση την ίδια ενέργεια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την ελαχιστοποίηση των δύο υποδειγμάτων (υπόδειγμα 2 και 3), οι διαμορφώσεις που προκύπτουν είναι οι ίδιες.

Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκε ότι η μοριακή δομή επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος της πολωσιμότητας. Αυτό επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας τις τιμές της πολωσιμότητας των κλειστών διαμορφώσεων του S (Σχήμα 4.8), μ' αυτές των υποδειγμάτων 1-3. Συγκεκριμένα παρατηρείται $\alpha(\text{H}_2\text{S}_n) > \alpha(\text{S}_n)$ (Πίνακας 4.6).

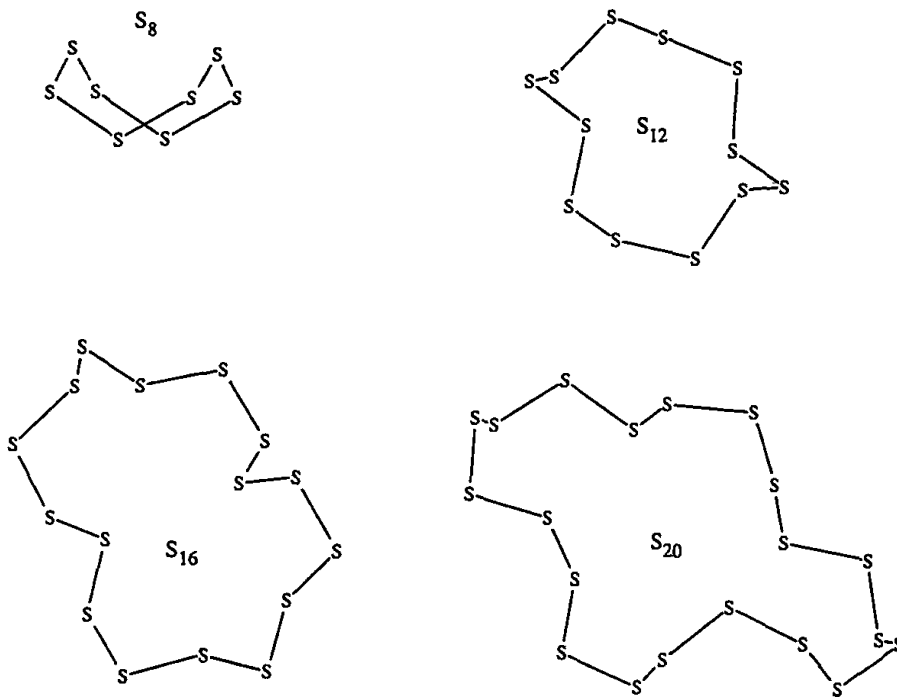
Πίνακας 4.6. Σύγκριση των πολωσιμοτήτων των υποδειγμάτων 1-3^a με τις τιμές των κλειστών αλυσίδων S_n^{b} .

Αριθμός ατόμων S	$\alpha / \text{a.u.}$			
	H_2S_n			S_n^{b}
	Υπόδειγμα 1	Υπόδειγμα 2	Υπόδειγμα 3	
8	119	115	126	108
12	190	189	206	174
16	262	267	287	241
20	335	370	370	308

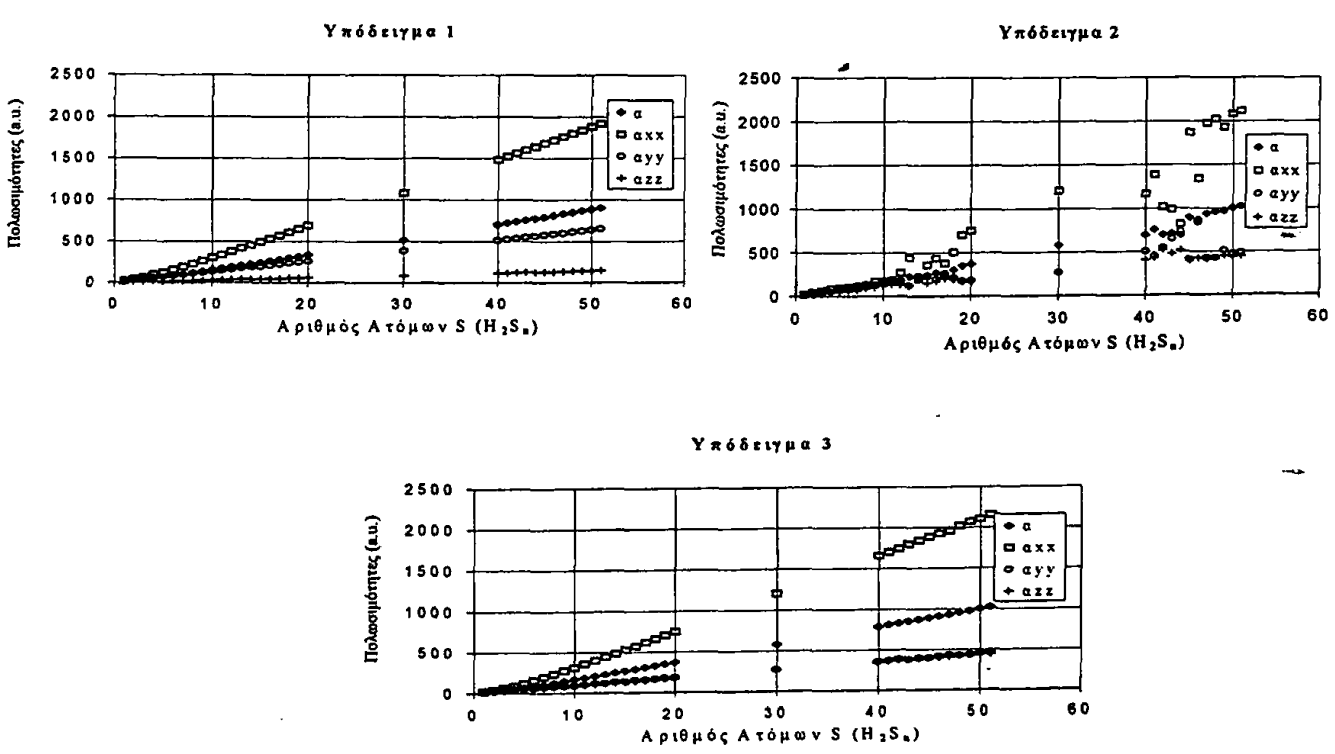
α. Οι τιμές της πολωσιμότητας έχουν υπολογισθεί με τη μέθοδο MNDO.

β. Αναφορά 127.

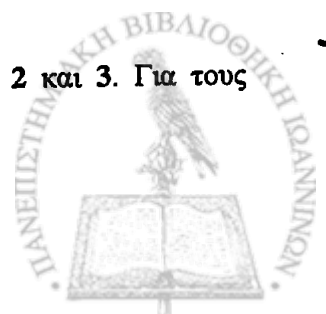


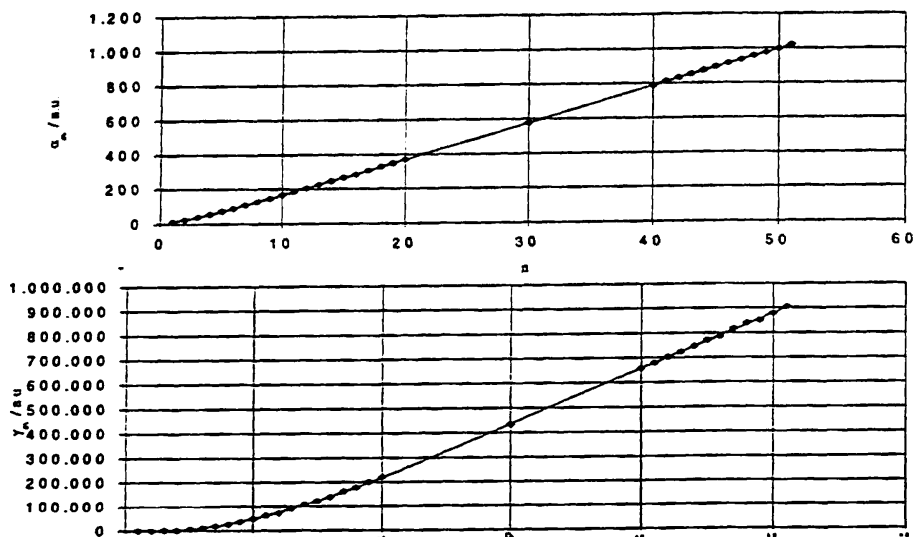


Σχήμα 4.8. Απεικόνιση των κλειστών αλυσίδων S₈, S₁₂, S₁₆, S₂₀.



Σχήμα 4.9. Οι πολωσιμότητες (α_{xx}, α_{yy}, α_{zz} και α) των υποδειγμάτων 1, 2 και 3. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος MNDO.





Σχήμα 4.10. Γραφική παράσταση των α_{av} και γ_{av} ως συνάρτηση του n (H_2S_n). Τα αποτελέσματα έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MNDO.

Θέλοντας να υπάρχει μία πλήρη εικόνα της συμπεριφοράς των τιμών της α (στατικών-δυναμικών), για τις ενώσεις της μορφής H_2S_n , συγκρίθηκαν οι υπολογισμένες τιμές MNDO της πολωσιμότητας (στατικών τιμών) του υποδείγματος 3, με τις στατικές και τις δυναμικές τιμές της πολωσιμότητας, οι οποίες έχουν υπολογιστεί από τον Σ. Ράπτη (Πίνακας 4.7). Από τον πίνακα 4.7 παρατηρείται η εξής σχέση:

$$\alpha[3s2p/7s5p2d] > \alpha[MP2/STO-3G^{**++}] > \alpha[STO-3G^{**++}] > \alpha[MNDO/d] > \alpha[MNDO]$$

Στη συνέχεια ορίζοντας ως

$$\Delta\alpha = \alpha(MNDO/d) - \alpha(MNDO)$$

παρατηρείται ότι η διαφορά ($\Delta\alpha$) είναι μικρή. Συγκεκριμένα για $n = 1, 4$ και 9 , η $\Delta\alpha$ ισούται με 1.22, 2.4 και 0.0 a.u., αντίστοιχα. Έτσι για $n \geq 9$ οι μέθοδοι MNDO και MNDO/d δίνουν τις ίδιες τιμές πολωσιμότητας για τις ενώσεις H_2S_n . Για τα αποτελέσματα της μεθόδου HF/STO-3G^{**++} παρατηρείται ότι η συνεισφορά της συσχέτισης (*correlation*) αυξάνει με το n . Για την ένωση H_2S_7 είναι 9.4%. Επίσης παρατηρείται ότι ο λόγος

$$\alpha[3s2p/7s5p2d] / \alpha[MNDO \text{ or } MNDO/d]$$

για τις ενώσεις H_2S_n μειώνεται με το n .



Πίνακας 4.7. Σύγκριση της α και της γ για το H_2S_n , $n=1-9$. Οι ιδιότητες υπολογίστηκαν με τις μεθόδους MNDO/d, HF/STO-3G**++ και MP2/STO-3G**++^a.

ΕΝΩΣΕΙΣ	$\alpha(0;0) / a.u.$		$\alpha(-\omega; \omega) / a.u.$		Exp. ^c
	Παρούσα μελέτη MNDO ^b	MNDO/d ^{b,k}	HF/STO-3G**++ ^{b,k}	MP2/STO-3G**++ ^{b,k}	
H_2S	9.98	11.2	14.1	23.2	26.0 ^{στ} 25.9 ^ς 25.5 ^η
H_2S_2	22.4	24.4	28.2	40.5	41.4
H_2S_3	37.2	39.5	45.8	59.8	61.2
H_2S_4	53.0	55.4	62.6	79.6	81.6
H_2S_5	69.8	71.9	79.7	100	103
H_2S_6	87.4	89.2	97.3	107	99.8
H_2S_7	106	107	115	127	118
H_2S_8	124	125	133		137
H_2S_9	144	144	151		156
H_2S	-1.98	0.04	35.0	53.8	53.1
			$\gamma(0;0,0,0) \times 10^{-2} / a.u.$		$\gamma(-2\omega;0,\omega,\omega) \times 10^{-2} / a.u.$
			43.8		133 ^{στ} 117 ^ς 85.5 ^η 78.2 ^θ 119 199 266 333
H_2S_2	-5.02	15.9	72.1	95.7	105
H_2S_3	9.07	58.7	139	202	199
H_2S_4	31.7	108	190	284	267
H_2S_5	65.7	172	244	377	343
H_2S_6	117	256	301	477	421
H_2S_7	188	358	358	578	501
H_2S_8	275	474	419		587
H_2S_9	378	605	483		677

α. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η βελτιστοποιημένη γεωμετρία MNDO του υποδείγματος 3.

β. Για τους υπολογισμούς εφαρμόστηκε η θεωρία διαταραχών (perturbation theory).

γ. Αυτά τα δεδομένα έχουν υπολογιστεί με τη θεωρία των πεπερασμένων διαταραχών (finite perturbation theory).

δ. Τα αποτελέσματα αυτής της στήλης έχουν υπολογιστεί για $\lambda = 694.3$ nm, εκτός αν υπάρχει αναφορά σ' άλλο μήκος κύματος.

ε. Πειραματικά δεδομένα¹⁹.

στ. $\lambda = 488$ nm

ς. $\lambda = 514.5$ nm.

η. $\lambda = 632.8$ nm.

θ. $\lambda = 694.3$ nm.

ι. Αναφορά 131.

κ. Αναφορά 127.

4.2.1.10. Πρώτες Υπερπολωσιμότητες

Οι Shelton και Rice¹³² σημειώνουν ότι μερικές από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες ημιεμπειρικές μεθόδους (AM1, PM3, MNDO κ.λ.π.) “are not reliable for either the quantitative or the qualitative determination” των πρώτων υπερπολωσιμότητων. Οι Malagoli και Thiel¹³³ ανέπτυξαν περαιτέρω τις μεθόδους MNDO και MNDO/d προσθέτοντας 2p συναρτήσεις για το H και συμπέραναν ότι “the resulting specialized MNDO and MNDO/d treatments ... are not useful for β”. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παρατηρήσεις δεν θα γίνει σχολιασμός των τιμών της πρώτης υπερπολωσιμότητας β, των H₂S_n για n>1, που προκύπτουν από τη χρήση της μεθόδου MNDO, διότι υπάρχουν αμφιβολίες για την ορθότητα των αποτελεσμάτων.

4.2.1.11. Δεύτερες Υπερπολωσιμότητες

Στη συνέχεια θα συζητηθούν οι δεύτερες υπερπολωσιμότητες των ενώσεων H₂S_n που έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο MNDO. Οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών εξαρτώνται από τη γεωμετρία που έχει υιοθετηθεί. Έτσι για τις ενώσεις H₂S_n, όπου n = 1-51 ισχύει (οι υπολογισμένες τιμές αναφέρονται σε a.u. (Σχήμα 4.12)):

$$\begin{array}{ll} -0.198 \times 10^3 \leq \gamma \leq 0.73 \times 10^5 & \text{υπόδειγμα 1} \\ -0.198 \times 10^3 \leq \gamma \leq 9.05 \times 10^5 & \text{υπόδειγμα 2} \\ -0.198 \times 10^3 \leq \gamma \leq 9.05 \times 10^5 & \text{υπόδειγμα 3} \end{array}$$

Στο σχήμα 4.12 φαίνεται ότι η γ_{xxx} παρουσιάζει σε όλα τα υποδείγματα τις μεγαλύτερες τιμές. Σε μερικές περιπτώσεις οι απόλυτες τιμές των γ_{xyy} και γ_{xzz} είναι μεγαλύτερες απ’ ότι οι τιμές των γ_{yyy} και γ_{zzz} . Ειδικότερα, έχει βρεθεί ότι αυτό ισχύει στο υπόδειγμα 1, για n ≥ 14.

Από το σχήμα 4.12 φαίνεται ότι η μεταβολή της γ συναρτήσει του n στο υπόδειγμα 2 παρουσιάζει αρκετές ανωμαλίες, ενώ στο υπόδειγμα 3 εμφανίζεται μία ομαλή αύξηση της γ με το n. Στα υποδείγματα 2 και 3 η μεταβολή της γ ως συνάρτησης του n παρουσιάζει πολλές διαφορές. Τα υποδείγματα 1 και 3 διαφέρουν ευρέως στις απόλυτες τιμές της γ για παράδειγμα στο H₂S₅₁ ισχύει:

$$\gamma(\text{υπόδειγμα 3}) / \gamma(\text{υπόδειγμα 1}) = 12.4$$

Οι δεύτερες υπερπολωσιμότητες με τις δομές που περιγράφονται από τις κλειστές αλυσίδες των ενώσεων S_n, είναι μικρότερες απ’ ότι αυτές των μορίων με τις γεωμετρίες των υποδειγμάτων 2 και 3, αλλά μεγαλύτερες από τις υπερπολωσιμότητες του υποδείματος 1 (Πίνακας 4.8).



Πίνακας 4.8. Σύγκριση των δεύτερων υπερπολωσιμοτήτων των υποδειγμάτων 1-4^α.

Αριθμός Ατόμων S	$\gamma \times 10^2 / \text{a.u.}$			
	H_2S_n			S_n^β
	Υπόδειγμα 1	Υπόδειγμα 2	Υπόδειγμα 3	Υπόδειγμα 4
8	-51.7	139	275	13.1
12	-15.2	455	773	191
16	44.3	970	1440	400
20	114	2210	2210	676

α. Η μέθοδος MNDO έχει χρησιμοποιηθεί γι' αυτούς τους υπολογισμούς.

β. Αναφορά 127.

Παρατηρείται ότι οι τιμές των δεύτερων υπερπολωσιμοτήτων για τις ενώσεις H_2S και H_2S_2 , οι οποίες υπολογίζονται με τη χρήση της μεθόδου MNDO, έχουν λάθος πρόσημο (θα έπρεπε να είναι θετικές, Πίνακας 4.7). Ωστόσο είναι ενθαρρυντικό να σημειωθεί ότι η διαφορά των ημιεμπειρικών (MNDO, MNDO/d) αποτελεσμάτων (α , γ), μ' αυτά που προκύπτουν από τις μεθόδους ab-initio, μειώνεται καθώς το n (H_2S_n) αυξάνει.

Ακολούθως υπολογίστηκαν οι αποστάσεις των ακραίων ατόμων H, $d_{(\text{H}_\tau, \text{H}_\alpha)}$, στη γεωμετρία MNDO του υποδείγματος 3, για τις ενώσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7. Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η μεταβολή των τιμών της γ ως συνάρτηση της απόστασης των ακραίων ατόμων H, $d_{(\text{H}_\tau, \text{H}_\alpha)}$. Παρατηρείται ότι την καλύτερη απόδοση ($R^2=0.9973$) στον τρόπο περιγραφής της μεταβολής της γ συναρτήσει της απόστασης, εμφανίζει η μέθοδος MP2/STO-3G**++ στην οποία λαμβάνεται υπόψη η ηλεκτρονιακή συσχέτιση.

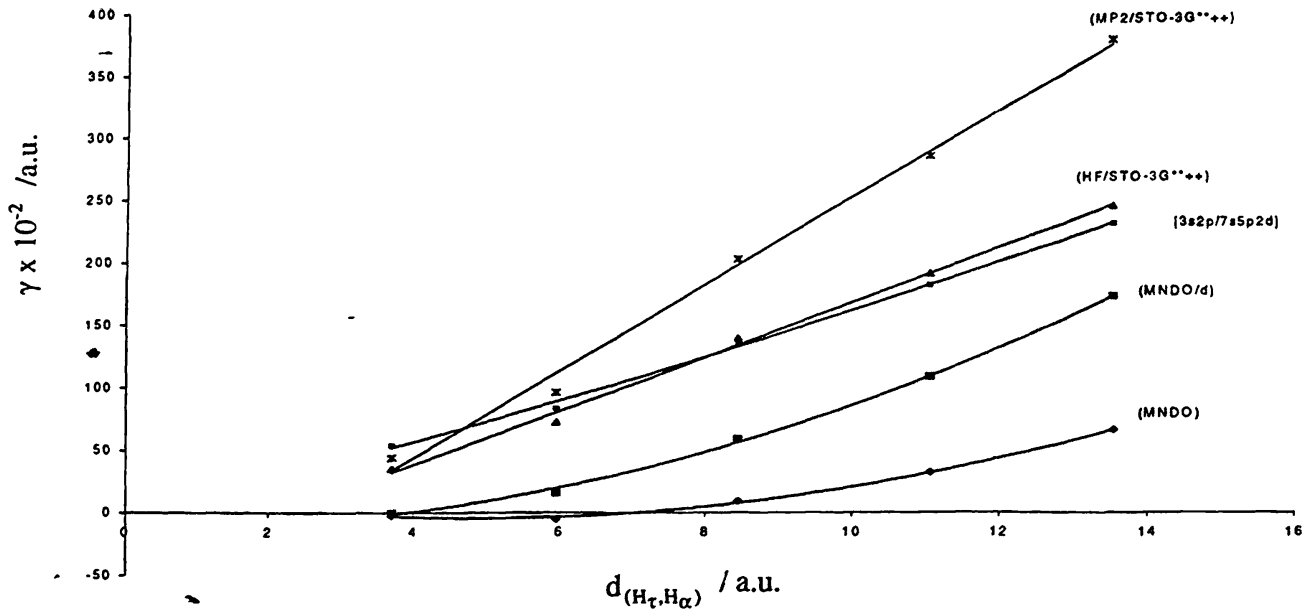
Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η μεταβολή της γ_{av} (H_2S_n) συναρτήσει του n . Οι μέσες τιμές, γ_{av} , έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.1). Έχει βρεθεί ότι στο υπόδειγμα 3 (H_2S_n), οι τιμές γ_{av} είναι κοντά στις γ των μορίων. Η ερμηνεία αυτής της παρατήρησης σχολιάστηκε σε σχέση με τη γραφική παράσταση της α_{av} συναρτήσει του n .

Παρατηρώντας τα σχήματα 4.9 και 4.12 προκύπτει ότι υπάρχει ομοιότητα στη μεταβολή των α_{ii} και γ_{iii} με το n , των ενώσεων H_2S_n η οποία μπορεί να ερμηνευτεί αν λάβει κανείς υπόψη του ότι στις συγκεκριμένες ενώσεις δεν γίνεται μεταφορά φορτίου. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της γ (ή γ_{iii}) από την α (ή α_{ii}). Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας τις τιμές της α για τις ενώσεις H_2S_n , $n=13-20$ και 30, μπορούν να προβλεφθούν οι τιμές της γ των ενώσεων H_2S_n , για $n=1-12$ και 40-51, για τα υποδείγματα 1-3.

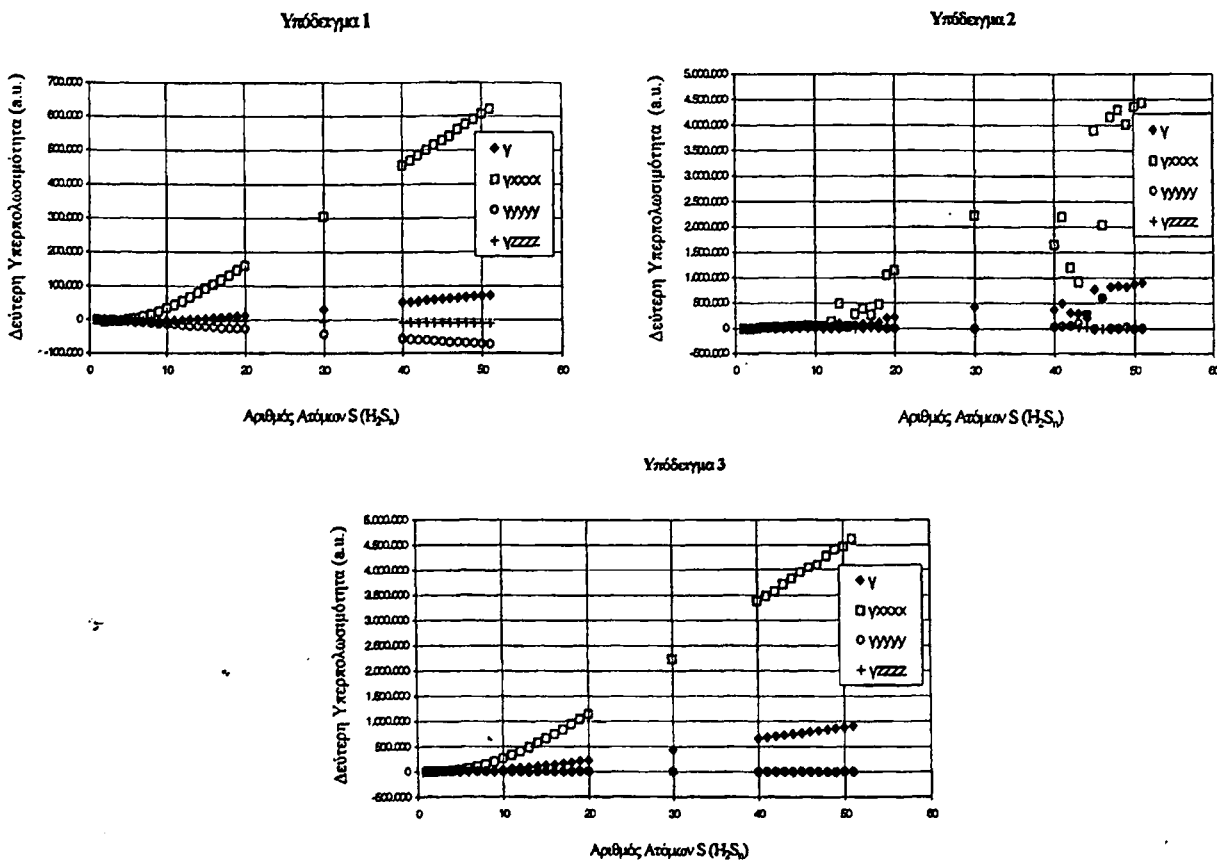
Από τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι:

- (1) η μ για τις ενώσεις H_2S_n μεταβάλλεται με το n ακολουθώντας έναν τελείως διαφορετικό τρόπο απ' ότι η α και η γ (Σχήματα 4.9, 4.12, Παράρτημα Β, Σχήμα Β.2) και
- (2) μεταβάλλοντας τη γεωμετρία των ενώσεων H_2S_n , μπορεί κάποιος να επηρεάσει πάρα πολύ τις ιδιότητες πόλωσης αυτών των μορίων.





Σχήμα 4.11. Μεταβολή των υπολογισμένων τιμών της δεύτερης υπερπολωσιμότητας (Πίνακας 4.7) συναρτήσει της απόστασης των ακραίων ατόμων H, $d_{(H_T, H_\alpha)}$, για τις ενώσεις των H_2S_n , για $n=1, \dots, 5$, του υποδείγματος 3.



Σχήμα 4.12. Οι υπερπολωσιμότητες (γ_{xxxx} , γ_{yyyy} , γ_{zzzz} και γ) των υποδειγμάτων 1, 2 και 3. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος MNDO.



4.2.1.12. Μελέτη της μεταβολής των ηλεκτρικών ιδιοτήτων συναρτήσει της απόστασης των ακραίων ατόμων H, στην περίπτωση της ένωσης H_2S_{22}

Στην παράγραφο αυτή γίνεται συσχέτιση των τιμών της μέσης δεύτερης υπερπολωσιμότητας και της γ_{xxx} , με την απόσταση των ακραίων ατόμων του H, $d_{(H_\tau, H_\alpha)}$ της ένωσης H_2S_{22} . Η συσχέτιση αυτή, έχει γίνει και στην ένωση H_2S_{12} (Παράγραφος 4.2.1.5).

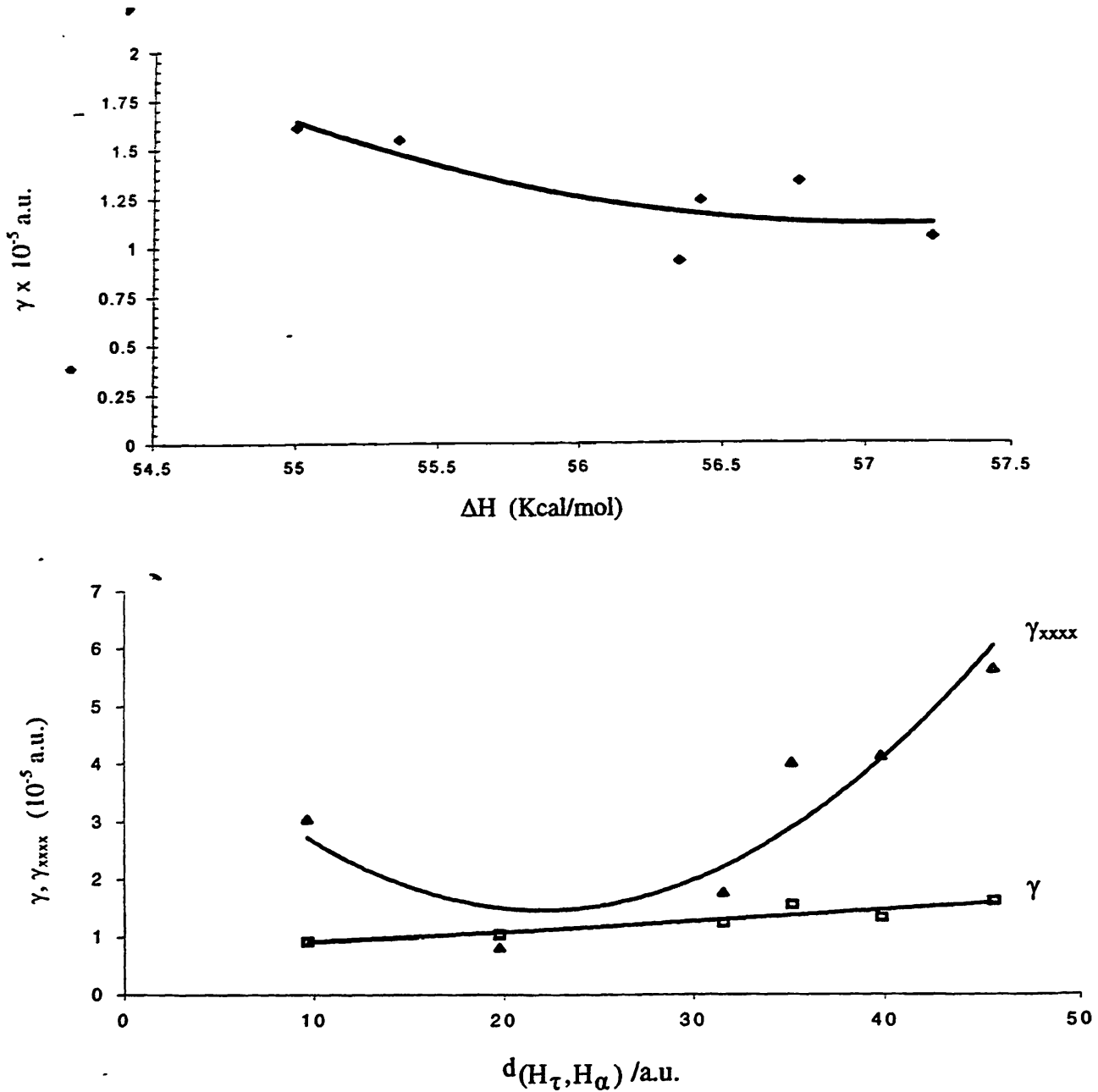
Η ελαχιστοποίηση και ο υπολογισμός των ιδιοτήτων των διαμορφώσεων της ένωσης H_2S_{22} έγιναν με τη μέθοδο MNDO. Στον πίνακα 4.9 αναγράφονται οι υπολογισμένες τιμές των ιδιοτήτων. Η διαμόρφωση XV, η οποία έχει τη μεγαλύτερη τιμή στην απόσταση μεταξύ των ακραίων ατόμων H, $d_{(H_\tau, H_\alpha)}$, παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενέργεια, τη μικρότερη τιμή διπολικής ροπής και τις μεγαλύτερες τιμές των α , γ και γ_{xxx} . Επίσης η διαμόρφωση XIV έχει τη μικρότερη απόσταση $d_{(H_\tau, H_\alpha)}$, και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή διπολικής ροπής και τις μικρότερες τιμές των α και γ . Οι τιμές των ιδιοτήτων των υπόλοιπων διαμορφώσεων δεν παρουσιάζουν κάτι ιδιαίτερο στον τρόπο μεταβολής τους ως συνάρτηση της απόστασης (Πίνακας 4.9, Σχήμα 4.13).

Πίνακας 4.9. Υπολογισμένες τιμές για τη συσχέτιση της απόστασης με τις γ και την γ_{xxx} . Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος MNDO.

Διαμορφώσεις	$d_{(S_\tau, S_\alpha)}$ / a.u.	$d_{(H_\tau, H_\alpha)}$ / a.u.	ΔH Kcal/mol	μ / a.u.	α / a.u.	$\gamma_{xxx} \times 10^{-5}$ / a.u.	$\gamma \times 10^{-5}$ / a.u.
X	37.386	39.857	56.774	1.02	358.9	4.104	1.325
XI	29.522	31.568	56.428	0.98	358.1	1.755	1.229
XII	36.675	35.192	55.362	1.14	368.9	3.996	1.540
XIII	19.098	19.756	57.236	1.18	350.7	0.823	1.045
XIV	9.475	9.696	56.353	1.46	346.3	3.033	0.925
XV	42.716	45.618	55.004	0.39	371.5	5.611	1.605

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι μεταβολές των γ και γ_{xxx} συναρτήσει της απόστασης των ακραίων ατόμων H, $d_{(H_\tau, H_\alpha)}$, είναι μη γραμμικές, και εκφράζονται ως πολυωνυμικές συναρτήσεις (Σχήμα 4.13).





Σχήμα 4.13. Γραφικές παραστάσεις των μεταβολών της γ συναρτήσει της ΔH και των γ_{xxxx} συναρτήσει της απόστασης των ακραίων ατόμων H για τις διαμορφώσεις της ένωσης H_2S_{22} .

4.2.1.13. Βιβλιογραφική αναζήτηση κρυσταλλικών δομών

Οι F. A. Cotton και G. Wilkinson¹³⁴, σε μία μελέτη τους αναφέρουν ότι: "When molten sulfur is poured into ice water, the so-called plastic sulfur is obtained; although normally this has S_8 inclusions, it can be obtained as long fibers by heating S_8 in nitrogen at 300°C for 5 min and quenching a thin stream in ice water. These fibers can be stretched under water and appear to contain helical chains of sulfur atoms with ~ 3.5 atoms per turn."



Σε μία μελέτη τους ο N. N. Greenwood και ο A. Earnshaw¹³⁵ αναφέρουν ότι οι δεσμοί S-S είναι πολύ εύκαμπτοι και ευμετάβλητοι. Οι γωνίες S-S-S παίρνουν τιμές από 90° έως 180°, σε αντίθεση με τις διέδρες οι οποίες μπορούν να πάρουν τιμές από 0° έως 180°. Πολλές από τις ενώσεις S είναι ελικοειδείς δομές. Οι έλικες αυτές χαρακτηρίζονται ως δεξιόστροφες και αριστερόστροφες, ανάλογα με τον τρόπο στρέψης τους (Σχήμα 4.1).

Έχει λοιπόν ήδη καταγραφεί η ύπαρξη-παρουσία ελίκων στη φύση. Για το λόγο αυτό έγινε μία επιπλέον διερεύνηση στην κρυσταλλογραφική βάση του Cambridge (CCDC), σε ανοιχτές αλυσίδες που περιείχαν S. Βρέθηκαν αρκετές δομές μορφής του υποδείγματος 3. Σε τέσσερις απ' αυτές υπολογίστηκαν οι ηλεκτρικές ιδιότητες, χωρίς να γίνει ελαχιστοποίηση της γεωμετρίας, με τη χρήση της μεθόδου MNDO (Πίνακας 4.10). Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας (γ'), στις έλικες, τις οποίες περιείχαν οι κρυσταλλικές δομές. Πρέπει σ' αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι κατά τον υπολογισμό των γ' των ελίκων, έγινε υποκατάσταση των ατόμων που είναι συνδεδεμένα τα ακραία άτομα S, με άτομα H, χωρίς να αλλάξει η γεωμετρία.

Από τον πίνακα 4.11 μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι βρέθηκαν δομές S στη φύση, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως έλικες ($g=90^\circ$) ή ανάστροφες έλικες ($g=-90^\circ$). Θεωρήθηκε πολύ σημαντική η σύγκριση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών και πιο συγκεκριμένα των διέδρων γωνιών των κρυσταλλικών δομών με τις αντίστοιχες διέδρες γωνίες του υποδείγματος 3.

Από τους πίνακες 4.10 και 4.4 φαίνεται ότι οι διαμορφώσεις ακολουθούν το ίδιο μοτίβο μεταβολής, υπάρχει όμως διαφορά στις απόλυτες τιμές των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών (στις τρεις από τις τέσσερις ενώσεις του πίνακα εμφανίζεται αντίθετο πρόσημο στις διέδρες γωνίες). Έτσι οι ενώσεις Zarsiu και Dmptsn ακολουθούν χωρίς καμία εξαίρεση το μοντέλο μεταβολής, που ακολουθεί η ένωση H₂S₄ (υπόδειγμα 3). Στις υπόλοιπες δύο κρυσταλλικές δομές εμφανίζονται μικρές ανομοιομορφίες στον τρόπο μεταβολής των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών.

Πίνακας 4.10. Γεωμετρίες κρυσταλλικών δομών που περιέχουν έλικες S.

Κρυσταλλικές δομές	S _i S _{i+1} / a.u.	S _i S _{i+1} S _{i+2} / (°)	S _i S _{i+1} S _{i+2} S _{i+3} / (°)
Rehkuk^a	3.81 (3.64)	105.9 (109.3)	-81.8 (89.0)
	3.89 (3.65)	105.6 (109.8)	-83.8 (87.2)
	3.85 (3.65)	107.1 (109.6)	-81.4 (87.4)
	3.85 (3.65)	106.0 (109.8)	-79.7 (89.1)
	3.88 (3.65)	106.3 (109.3)	
Dmptsn^a	3.89 (3.64)	105.8 (109.5)	-79.9 (90.3)
	3.93 (3.66)	105.8 (109.5)	
	3.89 (3.64)		
Zarsoa^a	3.85 (3.64)	107.4 (109.5)	75.4 (90.3)
	3.91 (3.66)	108.4 (109.5)	
	3.82 (3.64)		
Zarsiu^a	3.83 (3.64)	106.5 (109.5)	-78.5 (90.3)
	3.92 (3.66)	106.5 (109.5)	
	3.83 (3.64)		

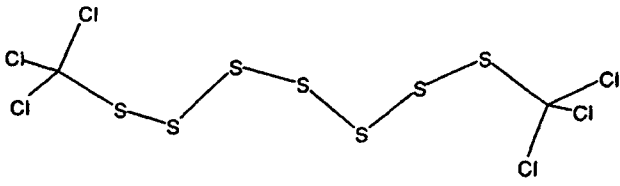
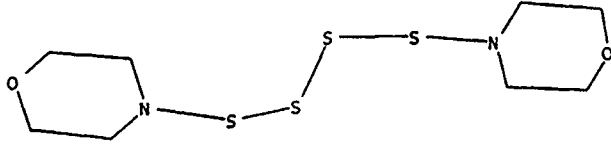
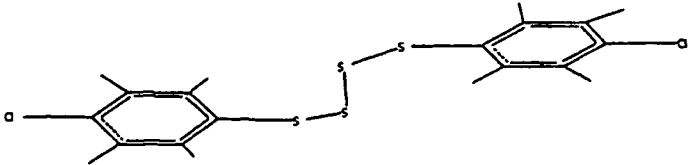
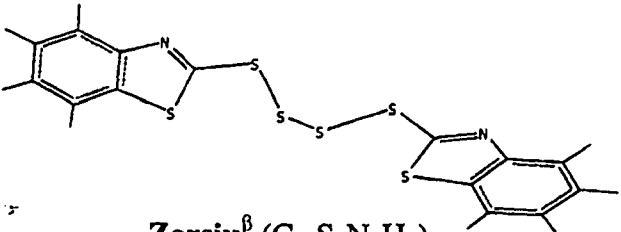
α. Κωδικοί καταχώρησης στην κρυσταλλογραφική βάση.

β. Εντός της παρενθέσεως αναφέρονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του υποδείγματος 3 των H₂S_n.



Οι τιμές των γ' που υπολογίστηκαν για τις ενώσεις H_2S_n για $n=4,7$ (Πίνακας 4.11), βρίσκονται σε συμφωνία με τις τιμές γ που αναγράφονται στον πίνακα 4.7, ενώ οι αντίστοιχες διεδρες γωνίες παρουσιάζουν διακύμανση έως και 15° (Zarsoa- H_2S_4).

Πίνακας 4.11. Οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας (γ' και γ) των κρυσταλλικών δομών που περιέχουν έλικες S.

Κρυσταλλικές δομές	$\gamma' \times 10^{-2} / \text{a.u.}^a$	$\gamma \times 10^{-2} / \text{a.u.}$
 Rehukuk^β ($C_2S_7Cl_6$)	187.7 (187.9) ^β	274.2
 Dmptsn^β ($C_8O_2S_4N_2$)	31.9 (31.7) ^β	362.4
 Zarsoa^β ($C_{12}S_4Cl_2$)	32.4 (31.7) ^β	448.2
 Zarsiu^β ($C_{14}S_6N_2H_8$)	31.7 (31.7) ^β	773.4

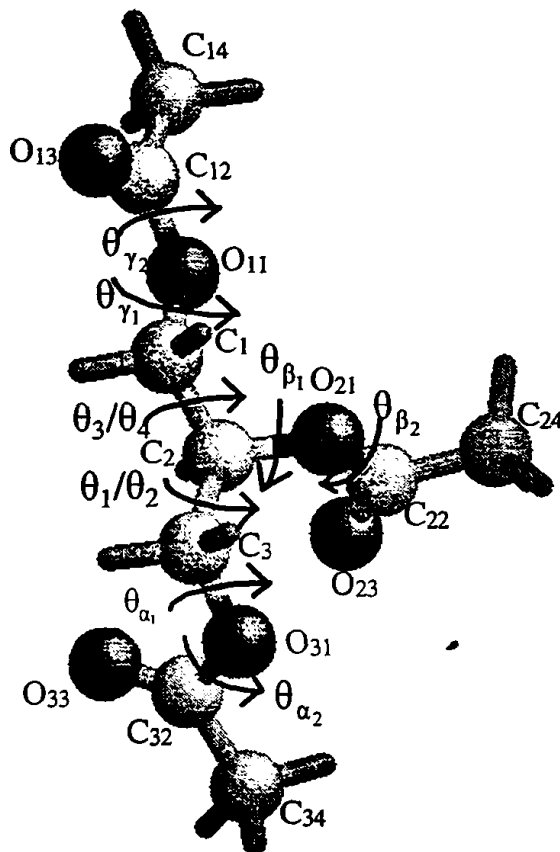
α. γ' είναι η τιμή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας της έλικας των ατόμων S (H_2S_n , $n=4,7$), η οποία υπάρχει στην κρυσταλλική δομή.

β. Εντός της παρενθέσεως αναφέρονται οι γ τιμές του υποδείγματος 3 των H_2S_n .

4.2.2. Υπολογιστική μελέτη των διαμορφώσεων της τριακετίνης

Στις παραγράφους αυτής της ενότητας, χρησιμοποιώντας ως υπόδειγμα την τριακετίνη, μελετήθηκε η σχέση της γεωμετρίας με τις ηλεκτρικές ιδιότητες και ιδιαίτερα, η σχέση της γεωμετρίας με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα.

Η τριακετίνη αποτελεί το πρώτο μέλος της σειράς των τριγλυκεριδίων, τα οποία είναι τριεστέρες της γλυκερίνης και ως μέλος της ομολόγου σειράς των 1, 2, 3 τρι-υποκατεστημένων προπανίων ($RCH_2-CHR-CH_2R$)- μπορεί να ονομαστεί και ως οξικός τριεστέρας της 1,2,3 προπανοτριόλης.



Σχήμα 4.14. Το Rot_1 της τριακετίνης (γενικευμένο ελάχιστο). Περιγραφή των διεδρων γωνιών που αποτελούν τον πυρήνα και τις περιφερειακές διέδρες γωνίες της τριακετίνης.

Ακολουθεί η περιγραφή της δομής της τριακετίνης. Οι διέδρες γωνίες της (Σχήμα 4.14) ορίζονται ως εξής*:

* Για λόγους ευκολίας και αποφυγή σύγχυσης των γωνιών με τις ηλεκτρικές ιδιότητες έγιναν οι εξής μετονομασίες των γωνιών σε σχέση με τις ονομασίες που δίνονται στις αναφορές 135 και 136:

$$\alpha_1 = \theta_{\alpha_1}, \beta_{1\alpha} = \theta_{\beta_{1\alpha}}, \beta_{1\gamma} = \theta_{\beta_{1\gamma}}, \gamma_1 = \theta_{\gamma_1}, \alpha_2 = \theta_{\alpha_2}, \beta_2 = \theta_{\beta_2}, \gamma_2 = \theta_{\gamma_2}.$$



$$\theta_1 = C_1 - C_2 - C_3 - O_{31}$$

$$\theta_2 = O_{21} - C_2 - C_3 - O_{31}$$

$$\theta_3 = C_3 - C_2 - C_1 - O_{11}$$

$$\theta_4 = O_{11} - C_1 - C_2 - O_{21}$$

$$\theta_{\alpha_1} = C_2 - C_3 - O_{31} - C_{32}$$

$$\theta_{\beta_{1\alpha}} = C_3 - C_2 - O_{21} - C_{22}$$

$$\theta_{\beta_{1\gamma}} = C_1 - C_2 - O_{21} - C_{22}$$

$$\theta_{\gamma_1} = C_2 - C_1 - O_{11} - C_{12}$$

$$\theta_{\alpha_2} = C_3 - O_{31} - C_{32} - C_{34}$$

$$\theta_{\beta_2} = C_2 - O_{21} - C_{22} - C_{24}$$

και μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

α) τις διέδρες γωνίες που περιγράφουν τον *πυρήνα* της τριακετίνης και

β) τις *περιφερειακές διέδρες γωνίες*.

Ο *πυρήνας* της τριακετίνης ορίζεται από τις πέντε εσωτερικές διέδρες γωνίες

$$\theta_{\alpha_1}, \theta_1 \text{ ή } \theta_2, \theta_3 \text{ ή } \theta_4, \theta_{\beta_{1\alpha}} \text{ ή } \theta_{1\gamma}, \theta_{\gamma_1},$$

ενώ ως *περιφερειακές διέδρες γωνίες* της τριακετίνης χαρακτηρίζονται οι $\theta_{\alpha_2}, \theta_{\beta_2}, \theta_{\gamma_2}$.

Σε μια πρόσφατη μελέτη^{104,136}, η οποία έγινε από τον Παπαγεωργίου και τους συνεργάτες του, διερευνήθηκε εξαντλητικά ο χώρος των διαμορφώσεων της τριακετίνης με αποτέλεσμα να εντοπιστούν 109 διαμορφώσεις (rotamers (Rot)-περιστροφομερή) με ενέργεια εντός των 3 Kcal/mol από τη διαμόρφωση που αντιστοιχεί στο γενικευμένο ενεργειακό ελάχιστο (Rot₁-περιστροφομερές 1). Συγκεκριμένα, 10.000 τυχαίες διαμορφώσεις του μορίου ελαχιστοποιήθηκαν με το MM2(87)¹³⁷ πεδίο δυνάμεων, προκειμένου να βρεθούν οι διαμορφώσεις με τη μικρότερη ενέργεια. Η ελαχιστοποίηση 10.000 επί πλέον διαμορφώσεων, δεν παρήγαγε νέα μέλη στο σύνολο των 109 [MM2(87) διαμορφώσεων].

Η τριακετίνη χρησιμοποιήθηκε ως υπόδειγμα διότι:

α) έχει διερευνηθεί πλήρως, ο χώρος των διαμορφώσεών της¹³⁶ και

β) είναι ένα πολύ εύκαμπτο μόριο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει ένα μεγάλο αριθμό διαμορφώσεων, με παραπλήσια ενέργεια. Θα ήταν λοιπόν χρήσιμο να διερευνηθεί πώς οι προκύπτουσες διαφορές στη γεωμετρία, επιδρούν στις ηλεκτρικές της ιδιότητες.

¹³⁷ Το 87 που βρίσκεται μέσα στην παρένθεση δηλώνει την χρονολογία δημιουργίας του προγράμματος.



4.2.2.1. Μεθοδολογία

Οι 109 διαμορφώσεις χαμηλότερης ενεργείας της τριακετίνης χρησιμοποιήθηκαν στο αρχείο εισόδου (input)¹³⁸ του GAMESS, με σκοπό τη διεξαγωγή υπολογισμών PM3 (§1.2.7), ώστε:

- α) να γίνει η ελαχιστοποίηση της κάθε διαμόρφωσης, χωρίς όμως να αλλάξουν ιδιαίτερα τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά. Μ' αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η μετάβαση σε κάποια άλλη διαμόρφωση
- β) να βρεθεί για κάθε διαμόρφωση το τοπικό ενεργειακό ελάχιστο και
- γ) να γίνει ο υπολογισμός των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε επιτυγχάνει την 1-1 αντιστοίχιση των MM2(87) και των διαμορφώσεων PM3. Συγκεκριμένα η επιλογή μικρών τιμών στις εντολές DXMAX, TRMAX και TRMIN που χρησιμοποιούνται στο πρόγραμμα Gaussian κατά την βελτιστοποίηση, οδηγούν στην ελαχιστοποίηση της τιμής της ακτίνας εμπιστοσύνης της περιοχής που διερευνάται για την εύρεση των ελαχίστων διαμορφώσεων. Ο λόγος είναι ότι τα σημεία εκκίνησης (αρχικές διαμορφώσεις υπολογισθείσες με το MM2(87)) είναι δυνατόν να συγκλίνουν σε σημείο του χώρου των διαμορφώσεων που να μην ανήκει στη γειτονιά του αρχικού x_i^{MM2} , παρόλο που υπάρχει αντίστοιχο ελάχιστο x_i^{PM3} (Σχήμα 4.15). Ο στόχος και γενικότερα ο σκοπός της ελαχιστοποίησης είναι ο εξής:

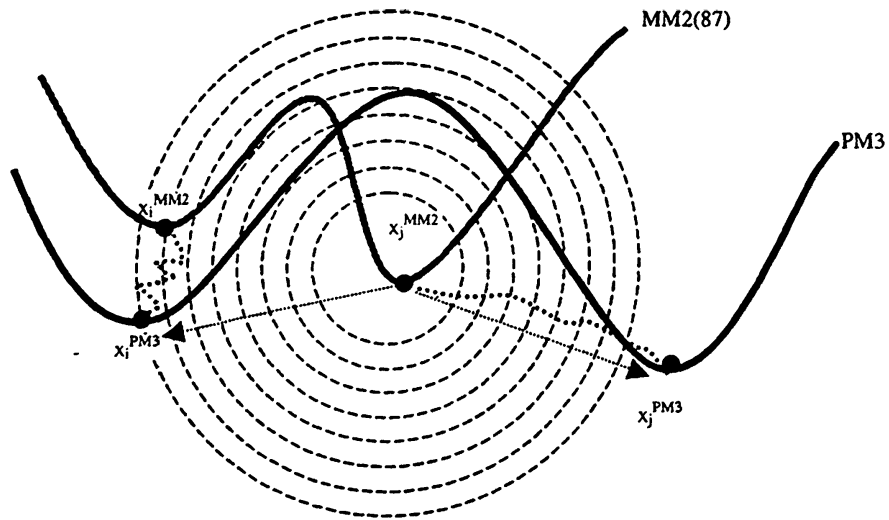
Κάθε x_i^{MM2} να αντιστοιχίζεται σε ένα x_i^{PM3} ($x_i^{MM2} \rightarrow x_i^{PM3}$) δηλαδή, $\forall x_i^{MM2}(k)$, να $\exists \alpha > 0$ και ένα $x_i^{PM3}(k)$ το οποίο να ανήκει στο χώρο των διαμορφώσεων της τριακετίνης τέτοιο ώστε $\|x_i^{MM2}(k) - x_i^{PM3}(k)\| < \alpha$, $\forall k=1, \dots, 8$.

Με k συμβολίζεται ο αριθμός των παραμέτρων δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση ο αριθμός των διέδρων γωνιών που συμβάλουν στην ύπαρξη των διαφορετικών διαμορφώσεων της τριακετίνης.

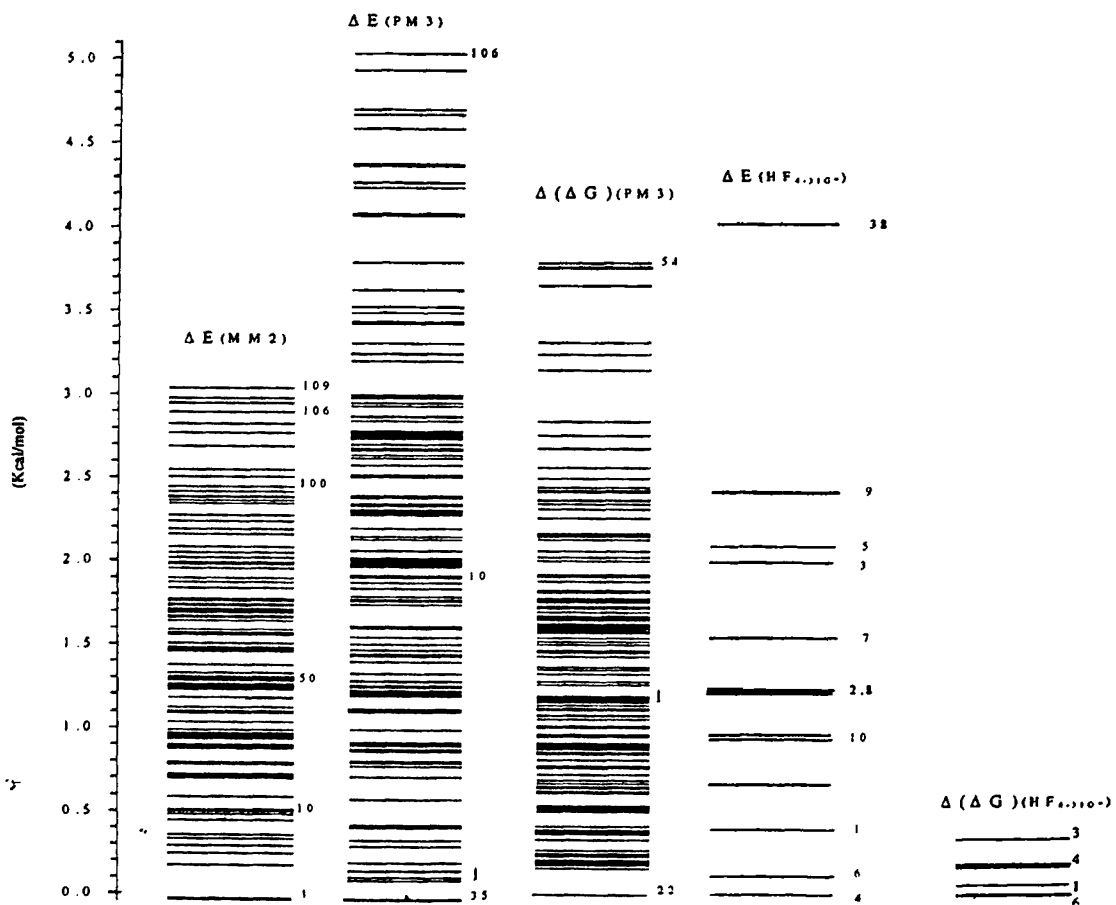
Έτσι περιορίζεται και ο αριθμός των ευρεθέντων διαμορφώσεων στην περιοχή διερεύνησης (Σχήμα 4.15). Κατά τον υπολογισμό του Εσσιανού πίνακα γίνεται έλεγχος σε κάθε ευρεθείσα γεωμετρία έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν είναι ελάχιστη ή όχι. Περισσότερες πληροφορίες για τις επιλεγμένες εντολές καθώς και η είσοδος του προγράμματος αναγράφονται στο παράρτημα Β [είσοδος (input) –εξοδος (output)].

Ως σύνολο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η ενεργειακή ταξινόμηση των 109 διαμορφώσεων ως προς το MM2(87) πεδίο δυνάμεων. Έτσι το Rot₃₅ είναι το 35 διαμορφωμέρες ως προς την ενεργειακά ευσταθέστερη διαμόρφωση (χαμηλότερη ενέργεια) με τη μέθοδο MM2(87).



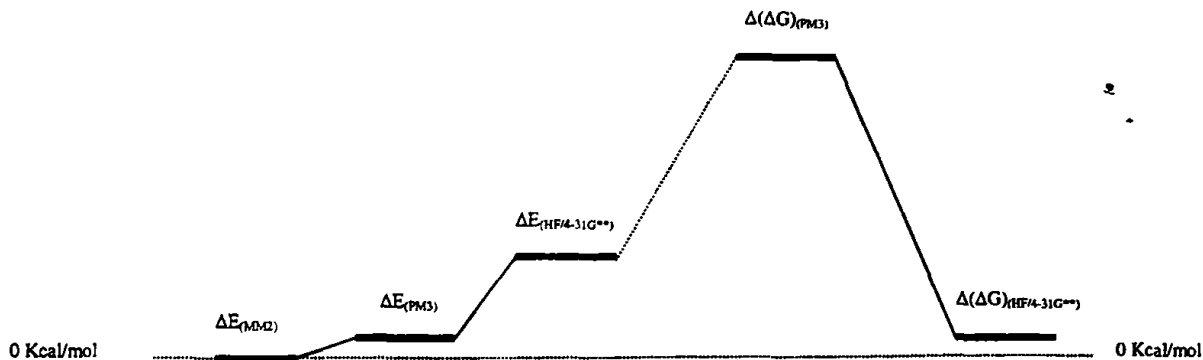


Σχήμα 4.15. Σχηματική αναπαράσταση του προβλήματος εύρεσης και αντιστοίχισης των διαμορφώσεων MM2 και PM3 της τριακετίνης.

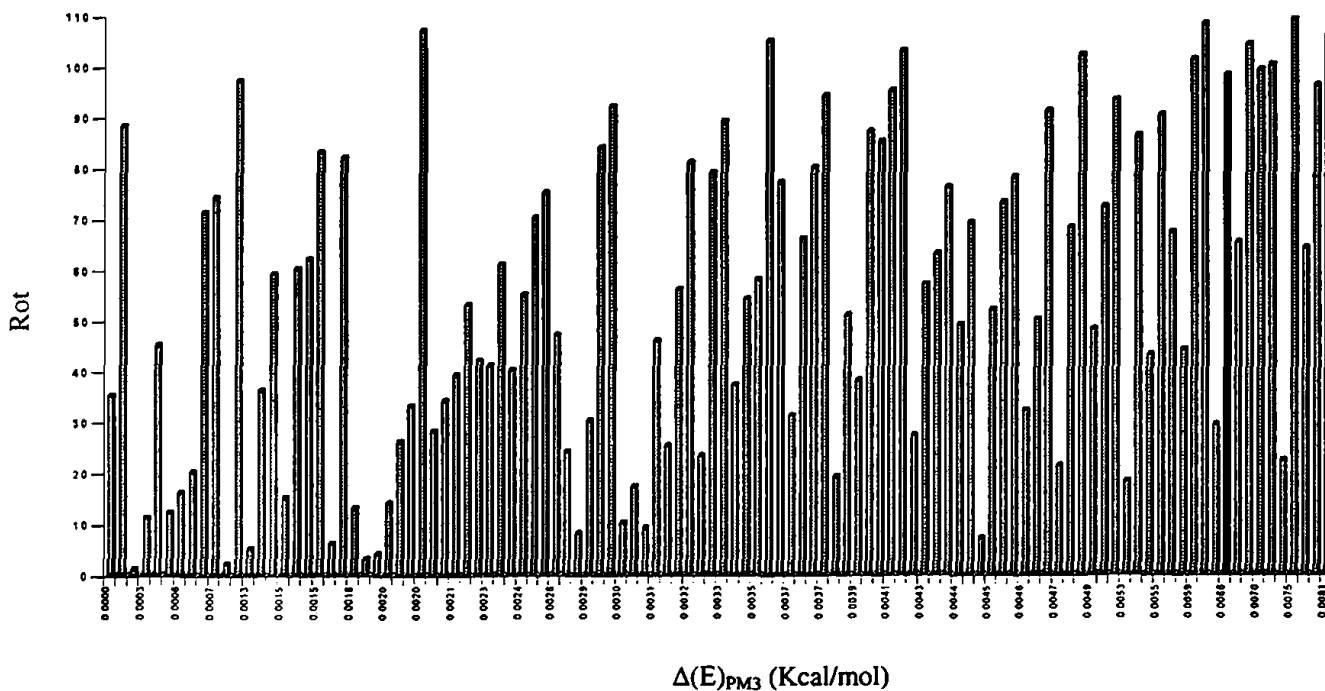


Σχήμα 4.16. Ενεργειακά επίπεδα των διαμορφώσεων της τριακετίνης που προέκυψαν με χρήση των μεθόδων MM2¹³⁷ και PM3 (ημιεμπειρική) και της ab-initio HF/4-31G*.





Σχήμα 4.17. Η μεταβολή της ενέργειας και της εσωτερικής ενέργειας* του Rot₁.



Σχήμα 4.18. Η μεταβολή της $\Delta(E)_{PM3}$ συναρτήσει της αριθμησης των Rot της τριακετίνης.

* Στην περίπτωση κλειστού συστήματος το οποίο περιορίζεται από συνοριακές συνθήκες τέτοιες ώστε η θερμοκρασία του T να διατηρείται σταθερή με ανταλλαγές θερμότητας με το περιβάλλον του, η ισορροπία δεν ορίζεται από το μέγιστο της εντροπίας S, αλλά από το ελάχιστο μιας ανάλογης συνάρτησης, της ελεύθερης ενέργειας ως εξής:

$$G = E - TS$$

όπου

- E είναι η ενέργεια του συστήματος
- T η απόλυτη θερμοκρασία του

Η εντροπία S για ένα απομονωμένο σύστημα και η ελεύθερη ενέργεια G για ένα σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία αποτελούν παραδείγματα «θερμοδυναμικών δυναμικών». Οι καταστάσεις προς τις οποίες τείνει αυθόρμητα κάθε σύστημα καθορίζονται από τα ακρότατα όρια των θερμοδυναμικών δυναμικών S και G, με συνοριακές συνθήκες που αντιστοιχούν στον ορισμό αυτού του δυναμικού.



Ενώ η ελαχιστοποίηση των διαμορφώσεων MM2(87) με τη μέθοδο PM3 έγινε έτσι ώστε να υπάρχει μια 1-1 αντιστοιχία με τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά, η ενεργειακή αντιστοιχία δεν έχει την ίδια συμπεριφορά (Σχήματα 4.17, 4.18). Όπως φαίνεται λοιπόν από το σχήμα 4.17 εμφανίζεται μία μη γραμμική σχέση μεταξύ των ενεργειών PM3 και της αρίθμησης MM2.

4.2.2.2. Ενεργειακά διαγράμματα και ηλεκτρικές ιδιότητες

Στον πίνακα B.13 του παραρτήματος Β, αναφέρονται οι τιμές της μεταβολής της ολικής ενέργειας $\Delta(T.E.) \equiv \Delta E$, της διπολικής ροπής μ , της πολωσιμότητας α , της πρώτης υπερπολωσιμότητας β , και της δεύτερης υπερπολωσιμότητας γ , που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο PM3. Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, παρατηρώντας τους πίνακες B.12 και B.13 του παραρτήματος Β, οι γεωμετρικές των διαμορφώσεων μετά την ελαχιστοποίηση, παραμένουν στα ίδια επίπεδα (παρατηρούνται όμως, όπως αναφέρθηκε παραπάνω μικρές μεταβολές). Οι 109 διαμορφώσεις με τη χρήση του πεδίου δυνάμεων MM2 βρίσκονται εντός των 3 Kcal/mol από το γενικευμένο ενεργειακό ελάχιστο, ενώ με τη χρήση της μεθόδου PM3 αυτό το διάστημα επεκτείνεται έως τα 5 Kcal/mol. Επιπλέον έχει αλλάξει η ενεργειακή κατανομή αυτών των διαμορφώσεων. Αυτό φαίνεται καλύτερα παρατηρώντας το σχήμα 4.16 στο οποίο παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα των 109 διαμορφώσεων με τη χρήση του πεδίου δυνάμεων MM2 και της ημιεμπειρικής μεθόδου PM3 (οι τιμές δίνονται σε Kcal/mol). Έτσι ενώ η πυκνότητα των γραμμών στο ενεργειακό διάγραμμα των 109 διαμορφώσεων της τριακετίνης, στο πεδίο δυνάμεων MM2 είναι πολύ πυκνό, εν συγκρίσει με τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη χρήση της μεθόδου PM3, στην οποία παρατηρείται μία αραιώση των γραμμών και ιδιαίτερα μετά την περιοχή των 3 Kcal/mol. Στο σχήμα 4.16 αναφέρονται επίσης οι ενέργειες HF/4-31G*, ενός υποσυνόλου των 109 διαμορφώσεων, οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Δρ. Α. Τσιμπίρη¹¹⁹. Επίσης (Σχήμα 4.16) αναφέρονται οι ελεύθερες ενέργειες των διαμορφώσεων της τριακετίνης, οι οποίες υπολογίστηκαν με τις μεθόδους PM3 και HF/4-31G*. Από το σχήμα 4.16 παρατηρούνται τα εξής:

- α. Η στήλη των ab-initio ενεργειών δείχνει μια αραιωμένη κατανομή των ενεργειακών επιπέδων σε σχέση με τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα MM2(87), σύμφωνα με την οποία η ενεργειακή MM2 περιοχή των (0 Kcal/mol, 0.5Kcal/mol) έχει διευρυνθεί σε (0 Kcal/mol, 2.5 Kcal/mol).
- β. Η αντίστοιχη ενεργειακή περιοχή για τα 1-10 διαμορφωμερή των υπολογισμών PM3 κυμαίνεται στο όριο των (0 Kcal/mol, 2.7 Kcal/mol).
- γ. Τα ενεργειακά επίπεδα που προέκυψαν με τη μέθοδο PM3 τελικά αδυνατούν να αναπαραστήσουν ένα φάσμα γραμμών τόσο πυκνό όσο αυτό των υπολογισμών MM2. Εμφανίζουν επίσης μια ουσιαστική αναδιάταξη της τάξης των 2-3 Kcal/mol μιας και η χαμηλότερη ενέργεια PM3 αντιστοιχεί στο Rot₃₅ και η διαμόρφωση υψηλότερης ενέργειας PM3 έχει τιμή 5 Kcal/mol πάνω από το γενικευμένο ενεργειακό ελάχιστο ως προς τη μέθοδο PM3.



δ. Σχετικά με τη μεταβολή της $\Delta(\Delta G)^*$ της PM3, παρουσιάζει πιο πυκνό φάσμα γραμμών (το οποίο μοιάζει αρκετά με το φάσμα γραμμών του $\Delta E_{(MM2)}$).

ε. Δεν παρατηρείται καμία συμφωνία στη μεταβολή της $\Delta(\Delta G)$ των δύο μεθόδων.

Από τα παραπάνω λοιπόν συμπεραίνεται ότι η $\Delta(\Delta G)$, η οποία περιέχει εντροπικούς παράγοντες, εμφανίζει ένα φάσμα γραμμών το οποίο μοιάζει αρκετά με το ενεργειακό φάσμα γραμμών του πεδίου δυνάμεων MM2(87). Ως παράδειγμα των παραπάνω διαπιστώσεων, παρουσιάζεται η συμπεριφορά του Rot₁ στο σχήμα 4.17.

Κατόπιν ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των μεταβολών των ιδιοτήτων (μ , α , β και γ) των 109 διαμορφώσεων της τριακετίνης (μέθοδος PM3).

Το Rot₃₅ έχει την ελάχιστη ενέργεια, ενώ τη μέγιστη μεταβολή $\Delta E_{\max} \cong 5$ Kcal/mol παρουσιάζει το Rot₁₀₆. Οι ιδιότητες (μ , α , β και γ) στο ενεργειακό διάστημα των 5 Kcal/mol μεταβάλλονται ως εξής :

$$0.17 \text{ a.u.} \leq \mu \leq 2.07 \text{ a.u.}$$

$$84.2 \text{ a.u.} \leq \alpha \leq 87.7 \text{ a.u.}$$

$$-17 \text{ a.u.} \leq \beta \leq 46 \text{ a.u.}$$

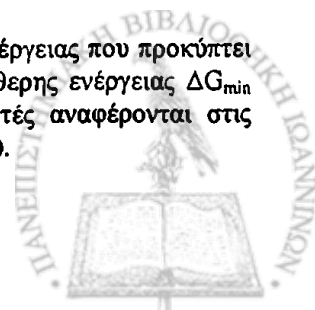
$$7045 \text{ a.u.} \leq \gamma \leq 9963 \text{ a.u.}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται η αξιοσημείωτη μεταβολή των μ και β , η οποία οφείλεται στην μεταβολή της γεωμετρίας. Η α δεν παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή σε αντίθεση με τη γ , της οποίας η διαφορά της μέγιστης από την ελάχιστη τιμή της είναι ίση με 2918 a.u.

4.2.2.3. Συσχέτιση της γεωμετρίας με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα

Αντικείμενο της παρούσας παραγράφου αποτελεί η συσχέτιση της γεωμετρίας με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Ως γεωμετρικές παραμέτρους για τη μελέτη της συσχέτισης της γεωμετρίας με τη γ , χρησιμοποιήθηκαν η επιφάνεια, ο όγκος και το S_{abc} .

* Ως $\Delta(\Delta G)$, $\Delta(\Delta G) = \Delta(\Delta G_{\min} - \Delta G_A)$ ορίζεται η μεταβολή της τιμής της εσωτερικής ενέργειας που προκύπτει εάν από την ΔG της διαμόρφωσης που παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή της ελεύθερης ενέργειας ΔG_{\min} αφαιρέσουμε την ελεύθερη ενέργεια οποιοδήποτε Rot_A, ΔG_A (οι μεταβολές αυτές αναφέρονται στις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των συγκεκριμένων ενεργειών).



4.2.2.3.1. Επιφάνεια και όγκος ενός μορίου

Το μέγεθος του μορίου αποτελεί έναν από τους πιο βασικούς παράγοντες για την περιγραφή / προσδιορισμό πολλών φυσικών, θερμοδυναμικών, βιολογικών κ.λ.π. ιδιοτήτων των μορίων. Εκτός από το μοριακό βάρος, ο μοριακός όγκος και η μοριακή επιφάνεια συμβάλουν σημαντικά στην εύρεση εξισώσεων συσχέτισης με τις διάφορες ιδιότητες των μορίων. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για την έκφραση φυσικών ποσοτήτων, όπως για παράδειγμα η διαλυτότητα στο νερό, στις οποίες η επιφάνεια του μορίου αντιμετωπίζεται ως ο βασικότερος παράγοντας με τον οποίο διεξάγεται η συσχέτιση.

Η πρώτη μέθοδος υπολογισμού της επιφάνειας και του όγκου των οργανικών μορίων προτάθηκε από τον Bondi το 1968⁶. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τις ακτίνες van der Waals και βασίζεται στον υπολογισμό των μοριακών όγκων και επιφανειών από το άθροισμα των όγκων και των επιφανειών των ατόμων των επιμέρους ομολόγων σειρών (και ατόμων).

Κατόπιν αναφέρεται ως παράδειγμα ο υπολογισμός της μοριακής επιφάνειας και του μοριακού όγκου του CH₄, βασιζόμενοι στη θεωρία του Bondi και χρησιμοποιώντας τις γνωστές τιμές του όγκου και της επιφάνειας του -H και του -CH₃. Η τιμή της επιφάνειας και του όγκου του -H είναι αντίστοιχα $A_{vdW}^{-H} = (0.78 \times 10^9) \text{ cm}^2/\text{mole}$ και $V_{vdW}^{-H} = 3.45 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Έτσι εάν για το -CH₃ ισχύει: $A_{vdW}^{-CH_3} = (2.12 \times 10^9) \text{ cm}^2/\text{mole}$ και $V_{vdW}^{-CH_3} = 13.67 \text{ cm}^3/\text{mole}$, τότε η επιφάνεια και ο όγκος του CH₄ προκύπτει από τη σχέση:

$$A_{vdW}^{CH_4} = A_{vdW}^{-CH_3} + A_{vdW}^{-H} = [(2.12 + 0.78) \times 10^9] \text{ cm}^2/\text{mole} = (2.90 \times 10^9) \text{ cm}^2/\text{mole}$$

$$V_{vdW}^{CH_4} = V_{vdW}^{-CH_3} + V_{vdW}^{-H} = (13.67 + 3.45) \text{ cm}^3/\text{mole} = 17.12 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Το 1972 ο Hermann ανέπτυξε μία μέθοδο όπου η επιφάνεια είναι ένα σύνολο από αλληλοεισχωρούσες σφαίρες (overlap due to intersecting spheres). Πολλά προγράμματα βασίζονται στη μέθοδο του Hermann. Τέτοια προγράμματα είναι του Meyer (1988), του Wang (1989) κ.λ.π., από τα οποία άλλα διεξάγονται με αριθμητικές και άλλα με αναλυτικές μεθόδους. Οι αναλυτικές μέθοδοι αναπτύχθηκαν εξαιτίας της ανάγκης οπτικοποίησης των μορίων (πρόγραμμα Grasp^{139,140}). Η χρήση γραφικών στα προγράμματα της χημείας / βιοχημείας / μοριακής βιολογίας ήταν το κύριο αίτιο για τη σημαντική χρηματοδότηση της γρήγορης οπτικοποίησης μεγάλων μορίων και συνακόλουθα την ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων (Grasp).

Η συσχέτιση της δεύτερης υπερπλωσιμότητας με τη μοριακή επιφάνεια και το μοριακό όγκο στηρίχθηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα και συγκεκριμένα σε μία μελέτη που έγινε από τον R. Thomas¹²⁰. Στη μελέτη του R. Thomas παρουσιάζει μία σχέση με την οποία συνέδεσε το $\log(\gamma)$ με το $\log(\text{surface})$, ως εξής:

$$\log(\gamma) \log(N_r) = 10.82 \log(\text{surface area} \cdot 0.015)$$

όπου γ είναι η δεύτερη υπερπλωσιμότητα και surface είναι η επιφάνεια του μορίου, με $R^2 = 0.995$. Η συσχέτιση έγινε σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Κατόπιν επιχειρήθηκε η εφαρμογή της παραπάνω σχέσης στις διαμορφώσεις της τριακετίνης. Για τον υπολογισμό της επιφάνειας και του όγκου της κάθε διαμόρφωσης της τριακετίνης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που προτάθηκε από τον Meyer¹⁴¹ (Παράρτημα Β, πρόγραμμα main). Κατά τον Meyer ο όγκος και η επιφάνεια του μορίου υπολογίζονται (τμηματικά) από τον όγκο και την επιφάνεια (της σφαίρας) του κάθε ατόμου. Η μεθοδολογία αυτή βασίζεται σε διαμερίσεις (διαχωρισμούς σε μικρά τμήματα) και στις ακτίνες van der Waals του κάθε ατόμου. Στους υπολογισμούς του όγκου και της επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν δύο σύνολα ακτίνων van der Waals. Το ένα προτάθηκε από τον Gavezzoti¹⁴² (H=1.17Å, C=1.75 Å, O=1.40Å) και το άλλο από τον Meyer (H=1.70Å, C=1.75Å, O=1.40Å).

Στη συνέχεια έγινε μία προσπάθεια εφαρμογής του παραπάνω τύπου στις επιφάνειες και τους όγκους των διαμορφώσεων της τριακετίνης. Δεν προέκυψε όμως κάποια σαφής σχέση (Παράρτημα Β, Πίνακας Β.13). Έτσι λοιπόν προέκυψε ότι ο τύπος του R. Thomas δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις κατηγορίες / ομάδες ενώσεων.

Το επόμενο βήμα ήταν η συσχέτιση του S_{abc} με τη δεύτερη υπερπλωσιμότητα, γ . Στην περίπτωση της τριακετίνης, το S_{abc} ορίζεται από τα ακραία άτομα άνθρακα του μεθυλίου του κάθε κλάδου ως εξής:

$$d_a = d_{(C_{14}, C_{34})}, \quad d_b = d_{(C_{24}, C_{34})}, \quad d_c = d_{(C_{14}, C_{24})}$$

$$S_{abc} = \frac{1}{4} \sqrt{(d_a + d_b + d_c) * (d_a + d_b - d_c) * (d_a - d_b + d_c) * (-d_a + d_b + d_c)}$$

όπου τα γράμματα a, b και c χρησιμοποιούνται για να ορισθούν οι κλάδοι της τριακετίνης και S_{abc} ισούται με το εμβαδόν του τριγώνου με πλευρές d_a , d_b , d_c .

4.2.2.4. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

4.2.2.4.1. Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά

Στον πίνακα Β.12 του παραρτήματος Β αναφέρονται οι διαφορές στις αντίστοιχες διέδρες των διαμορφώσεων της τριακετίνης. Από τον πίνακα αυτό παρατηρείται ότι οι διαφορές των αντίστοιχων διεδρών γωνιών, για την ίδια διαμόρφωση (Rot), με τις δύο διαφορετικές μεθόδους (MM2 και PM3) δεν είναι μεγάλες και μάλιστα δεν ξεπερνούν τις 20-25°. Σε λίγες περιπτώσεις, όπως π.χ. στην περίπτωση του Rot₁₀₅ η διαφορά είναι περίπου ίση με 46.8° για την θ_1 και 47.7° για τις θ_1 και θ_2 , αντίστοιχα. Παρατηρείται λοιπόν ότι υπάρχει συμφωνία στις γεωμετρίες που προκύπτουν μετά την ελαχιστοποίηση και με τους δύο τρόπους υπολογισμού (MM2 και PM3). Κατά συνέπεια παρατηρείται ότι υπάρχει μία 1-1 αντιστοίχιση ανάμεσα στις διαμορφώσεις των συνόλων MM2(87) και PM3. Πρέπει και πάλι να σημειωθεί ότι εάν η ελαχιστοποίηση επιτευχθεί με τις προκαθορισμένες από το πρόγραμμα μεθόδους τότε χάνεται η 1-1 αντιστοίχιση.



4.2.2.4.2. Συσχέτιση της δεύτερης υπερπολωσιμότητας με τη μοριακή γεωμετρία

Για τη συσχέτιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών με τις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των διαμορφώσεων της τριακετίνης χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στη διδακτορική διατριβή του Α. Τσιμπίρη¹¹⁹. Για να μελετηθεί κατά τρόπο συστηματικό η γεωμετρία, χώρισε σε τρεις ομάδες τις διέδρες γωνίες, ανάλογα με τις τιμές που μπορούν να πάρουν. Έτσι εάν φ είναι μία οποιαδήποτε διέδρη γωνία της τριακετίνης όρισε ως:

$$\begin{aligned} 0^\circ < \varphi < 120^\circ &\Rightarrow g+ \\ -120^\circ < \varphi < 0^\circ &\Rightarrow g- \\ 120^\circ \leq |\varphi| \leq 180^\circ &\Rightarrow t \end{aligned}$$

Έτσι χαρακτήρισε τις 109 δομές χαμηλότερης ενέργειας της τριακετίνης και βρήκε τη συχνότητα εμφάνισης των μοτίβων που περιγράφουν τις τέσσερις $(\theta_{\alpha_1}, \theta_1, \theta_3, \theta_{\gamma_1})$ και τις τρεις $((\theta_{\alpha_1}, \theta_2, \theta_{\beta_{1a}})$ ή $(\theta_{\gamma_1}, \theta_4, \theta_{\beta_{1r}})$) συνεχόμενες διέδρες γωνίες.

Το ενδιαφέρον της μελέτης αυτής επικεντρώθηκε στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα επειδή η ιδιότητα αυτή, αποτελεί μία από τις βασικές παραμέτρους, στη σχεδίαση μη γραμμικών οπτικών υλικών.

4.2.2.4.3. Εύρεση μέγιστων τιμών της γ ($9963 \geq \gamma \geq 9000$ a.u)

Στη διερεύνηση που έγινε χρησιμοποιώντας ως κατώτατο φράγμα την τιμή των 9000 a.u. για τη γ , βρέθηκαν 27 διαμορφώσεις οι οποίες παρουσίασαν 15 διαφορετικά μοτίβα μεταβολής των $(\theta_{\alpha_1}, \theta_1, \theta_3, \theta_{\gamma_1})$. Από τον πίνακα 4.12 παρατηρείται ότι για τα 3 πρώτα μοτίβα ισχύει,

$$v_\mu = v_\sigma$$

όπου

- v_μ είναι ο αριθμός των διαμορφώσεων που βρέθηκαν σ' αυτή την περιοχή της γ (και ανήκουν) στο συγκεκριμένο μοτίβο
- v_σ είναι ο αριθμός των διαμορφώσεων που βρέθηκαν στο σύνολο των 109 διαμορφώσεων και ανήκουν σ' αυτό το μοτίβο.

Η διαμόρφωση Rot₂₈ παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή γ και ανήκει στο πρώτο μοτίβο. Στο ίδιο μοτίβο ανήκει και η διαμόρφωση Rot₂₆, η οποία έχει την αμέσως μεγαλύτερη τιμή της γ . Στο δεύτερο μοτίβο ανήκει η διαμόρφωση Rot₃₈, η οποία έχει την τρίτη μεγαλύτερη τιμή της γ . Από την ανάλυση των δεδομένων του πίνακα 4.12 προκύπτει ότι οι μεγαλύτερες τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας γ , συνδέονται με ορισμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μοτίβα). Αξιοποίηση



του ευρήματος αυτού μπορεί να γίνει στη σχεδίαση παραγώγων της τριακετίνης με σκοπό τη μεγιστοποίηση της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.

Πίνακας 4.12. Εύρεση μοτίβων στην περιοχή των μέγιστων τιμών της γ .

θ_{γ_1}	θ_3	θ_1	θ_{α_1}			
θ_{α_1}	θ_1	θ_3	θ_{γ_1}	v_{μ}	v_{σ}	Rot
t	g+	t	t	4	4	Rot ₂₈ , Rot ₂₆ , Rot ₆₆ , Rot ₇
t	t	t	t	2	2	Rot ₃ , Rot ₃₈
t	g+	g-	t	3	3	Rot ₇₃ , Rot ₉₃
g+	g-	g+	t	1	2	Rot ₂₁
g-	g+	t	t	2	4	Rot ₇₅ , Rot ₇
t	g-	t	t	1	2	Rot ₁₀
t	g+	t	g-	2	5	Rot ₄₁ , Rot ₃₉
t	g+	g+	t	2	3	Rot ₂₇ , Rot ₃₂
g+	g+	t	t	3	4	Rot ₇₀ , Rot ₇₇ , Rot ₅₃
g-	g+	g-	t	1	3	Rot ₆₉
g+	t	g+	t	1	5	Rot ₁₇
g+	g-	t	t	1	2	Rot ₄₇
g+	t	t	t	2	7	Rot ₉ , Rot ₅
g+	g+	g-	t	1	3	Rot ₉₄
t	g+	g+	g-	1	6	Rot ₅₁

4.2.2.4.4. Συσχέτιση του εμβαδού (S_{abc}) με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα

Από τον πίνακα B.13 (Παράρτημα Β) παρατηρείται ότι το Rot₂₆ το οποίο έχει τη μεγαλύτερη τιμή της γ , παρουσιάζει επίσης τη μεγαλύτερη τιμή του S_{abc} . Ανάλογο φαινόμενο παρουσιάζεται και στην περιοχή της ελάχιστης τιμής γ . Έτσι η διαμόρφωση που παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή του S_{abc} , το Rot₅₄, έχει τη μικρότερη τιμή γ .

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν τα μοτίβα των γωνιών και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους, σε συνδυασμό με το S_{abc} και τις τιμές της γ . Επιλέχθηκαν οι διαμορφώσεις για τις οποίες το S_{abc} ανήκει στο διάστημα ($6.63 \geq S_{abc} \geq 5.81$ a.u).

Από τον πίνακα 4.13 παρατηρείται ότι τα πέντε πρώτα από τα επτά μοτίβα που εμφανίζονται στην περιοχή των μέγιστων τιμών του S_{abc} , εμφανίζονται και στην περιοχή των μέγιστων τιμών της γ . Άρα παρατηρείται ότι υπάρχει μία αρκετά καλή σχέση μεταξύ του S_{abc} και της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.



Πίνακας 4.13. Εύρεση μοτίβων^a στην περιοχή των μεγίστων τιμών του S_{abc} .

θ_{γ_1}	θ_3	θ_1	θ_{α_1}			διαμορφώσεις
θ_{α_1}	θ_1	θ_3	θ_{γ_1}	v_{μ}	v_{σ}	Rot
t	g+	t	t	3	4	Rot ₂₈ , Rot ₂₆ , Rot ₆₆
g-	g+	t	t	1	4	Rot ₇₅
t	g+	t	g+	2	5	Rot ₄₂ , Rot ₆
t	g+	g+	t	1	3	Rot ₂₇
g+	g+	t	t	2	4	Rot ₇₇ , Rot ₇₀
g+	g+	g+	t	-	7	Rot ₅₆ , Rot ₇₂ , Rot ₉₈
g-	g+	t	g+	-	5	Rot ₇₁ , Rot ₁₀₅

α. Η - δηλώνει ότι δεν βρέθηκε το συγκεκριμένο μοτίβο, σ' αυτά (τα μοτίβα) που αναφέρονται στις μέγιστες τιμές δεύτερης υπερπολωσιμότητας (Πίνακας 4.12).

4.2.2.4.5. Η τριακετίνη στη φύση

Οι διευθετήσεις στο χώρο των 3 διαστάσεων που αντιπροσωπεύουν τα περιστροφομερή της τριακετίνης εκτός από υπολογιστικές κατασκευές διαφόρων υπολογιστικών μοντέλων (MM2(87), PM3, MNDO, HF/4-31G*) ευρέθησαν ότι είναι εφικτές διευθετήσεις με αναζήτηση που έγινε στη βάση δεδομένων CCDB. Πράγματι ευρέθησαν 437 υποκατεστημένες μοριακές δομές από τις 181309 καταχωρηθείσες συνολικές εγγραφές της CCDB οι οποίες περιείχαν ως δομικό λίθο, διαμορφώσεις της τριακετίνης. Από αυτές τις 437 βρέθηκαν και αντιστοιχήθηκαν 26 μοτίβα, τα οποία ανήκουν στα μοτίβα των 109 υπολογιστικά ευρεθέντων διαμορφώσεων (Σχήμα 4.19), τα οποία με κατάλληλες υποκαταστάσεις οδηγούν σε ενώσεις που έχουν κρυσταλλωθεί. Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζονται οι αντιστοιχίσεις των υπολογισμένων περιστροφομερών (Rot) με τα ευρεθέντα στην CCDC. Εντός των παρενθέσεων αναγράφεται η συχνότητα εμφάνισης της διαμόρφωσης στη κρυσταλλογραφική βάση. Έτσι για παράδειγμα η διαμόρφωση με τον αριθμό 50 (Rot₅₀) εμφανίζεται στη κρυσταλλογραφική βάση 6 φορές (Rot₅₀(6)).

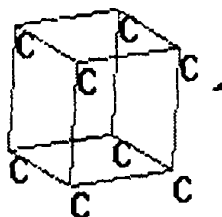
Rot₁(1)-Rot₅(1)-Rot₆(1)- Rot₇(1)- Rot₁₀(1)- Rot₁₄(2)- Rot₁₆(1)- Rot₂₀(2)- Rot₂₁(2)- Rot₂₇(1)-
Rot₂₉(2)- Rot₃₀(1)- Rot₃₁(2)- Rot₃₂(1)- Rot₃₄(1)- Rot₃₇(1)- Rot₄₃(1)- Rot₄₅(1)- Rot₄₇(5)- Rot₅₀(6)-
Rot₅₂(15)- Rot₆₃(6)-Rot₇₈(1)- Rot₈₂(1)- Rot₈₅(1)- Rot₈₉(1).

Σχήμα 4.19. Αντιστοίχιση των ευρεθέντων στις κρυσταλλικές δομές μοτίβων με τα αντίστοιχα των 109 διαμορφώσεων της τριακετίνης.



Οι υποκαταστάσεις του τριακετινικού σκελετού καθιστούν πλέον ενεργειακά δαπανηρή την αλληλομετατροπή των διαφόρων περιστροφωμερών της τριακετίνης. Αυτός είναι ο λόγος που είναι πολύ δύσκολη η κρυστάλλωση των τριγλυκεριδίων.

Κατόπιν ακολουθεί μία σύντομη αναφορά στα τριγλυκερίδια έτσι ώστε να γίνει πιο κατανοητός ο ρόλος τους στη φύση. Τα τριγλυκερίδια είναι η κατεξοχήν ομόλογος σειρά ενώσεων που παρουσιάζει μοριακή ευκαμψία. Ταυτόχρονα όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14 για να μελετηθεί (αξιολογηθεί) η οποιαδήποτε επιθυμητή διευθέτηση στο χώρο ατόμων ή χαρακτηριστικών ομάδων αρκεί να γίνει κατάλληλη χημική υποκατάσταση τελικών μέθυλο-υδρογόνων. Πολλές τέτοιες πλατφόρμες είναι δυνατές. Η φύση προμηθεύει τα σάκχαρα, τις πρωτεΐνες που είναι και βιοενεργές ουσίες. Οι διακλαδωμένοι υδρογονάνθρακες είναι μία άλλη ομόλογη σειρά που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ικρίωμα (σκαλωσιά) ώστε να τοποθετηθούν στο χώρο διάφορα μοριακά θραύσματα, για τα οποία υπάρχει θεωρητικό ή πρακτικό ενδιαφέρον, για το αν η σχετική τους διάταξη-διευθέτηση επηρεάζει μία μοριακή ιδιότητα. Είναι δυνατόν να κατασκευασθούν (κβαντομηχανικά) εύκαμπτα ή άκαμπτα μοριακά θραύσματα x , y , z τα οποία να έχουν συγκεκριμένες διευθετήσεις στο χώρο, οι οποίες υπαγορεύονται από τη δομή της πλατφόρμας, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα στην περίπτωση του κουβανίου.



Σχήμα 4.21. Η διευθέτηση στο χώρο της ένωσης του κουβανίου. Στις κορυφές του κύβου υπάρχουν άτομα C.

Η μοριακή πλατφόρμα επίσης είναι δυνατόν να έχει και άλλα χαρακτηριστικά όπως κατάλληλη χημική συνδεσμολογία (π.χ. εναλλαγή απλών-διπλών δεσμών). Ο σχεδιασμός καθοδηγείται από τις μοριακές ιδιότητες που επιδιώκονται για το «συνολικό μόριο» (ικρίωμα + μοριακά θραύσματα).

4.3. Μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων

Στις παρακάτω παραγράφους αναφέρονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την υπολογιστική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων διαμορφώσεων του βουτανίου. Επίσης αναφέρονται οι υπολογισμοί των ηλεκτρικών ιδιοτήτων που έγιναν σε κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες οι οποίοι περιέχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα (4C) (XVII-XXI) με το βουτάνιο. Τέλος η μελέτη επικεντρώθηκε σε π-συζευγμένα συστήματα. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με σκοπό τη διερεύνηση της συμβολής των απλών, διπλών και τριπλών δεσμών στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και ιδιαίτερα στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα.

4.3.1. Υπολογιστικές μέθοδοι

Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας στην περίπτωση των διαμορφώσεων του βουτανίου έγινε χρησιμοποιώντας ημιεμπειρικές (MNDO, AM1 και PM3) και ab-initio μεθόδους (HF/3-21G, HF/6-31G, HF/6-31G**, HF/6-31G++, HF/6-31G***). Οι τιμές των α και γ υπολογίστηκαν με τη μέθοδο με την οποία έγινε η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας (Πίνακας 4.15).

Η γεωμετρία των μορίων των ενώσεων XVI-XXI (Πίνακας 4.16) βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο HF/6-31G**. Κατόπιν υπολογίστηκαν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες χρησιμοποιώντας:

(α) Αναλυτικές μεθόδους υπολογισμού (Πίνακας 4.16)

(β) Τη θεωρία των πεπερασμένων διαταραχών (Finite Perturbation Theory, FPT)⁶⁹. Οι υπολογισμοί έγιναν με το πακέτο GAMESS και τιμή πεδίου 0.001 a.u. (Πίνακας 4.17). Η τιμή του πεδίου, βρέθηκε ύστερα από τη διερεύνηση που έγινε στις τιμές της ιδιότητας γ_{xxx} , χρησιμοποιώντας τις τιμές του πεδίου ± 0.001 , ... έως και 0.01. Από αυτές βρέθηκε ότι το πεδίο 0.001 δίνει τις ικανοποιητικότερες τιμές γ , για τις επιλεγμένες ενώσεις. Οι υπολογισμοί των ιδιοτήτων (α και γ) διεξήχθησαν σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης (HF, MP2, MP4[SDQ]).

Η επιλογή των ab-initio βάσεων, 6-31G** και 6-31G++, στηρίχτηκε στα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά από λεπτομερή διερεύνηση της ένωσης 1,3 trans-βουταδιένιο (XVII) (Πίνακας 4.14), στην οποία έγινε υπολογισμός των ιδιοτήτων α και γ χρησιμοποιώντας τις μεθόδους HF/6-31G, HF/6-31G**, HF/6-31G++ και HF/6-31G***. Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε με τη βάση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των α και γ .



Πίνακας 4.14. Η πολωσιμότητα α και η δεύτερη υπερπολωσιμότητα γ της ένωσης 1,3 trans – βουταδιένιο^a.

Βάσεις	α /a.u.	γ /a.u.
HF/6-31G	42.826	1098
HF/6-31G**	43.555	1043
HF/6-31G++	51.451	11357
HF/6-31G**++	52.481	11623

α. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και τους υπολογισμούς των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της ένωσης 1,3 trans-βουταδιένιο έχουν χρησιμοποιηθεί οι ab-initio μέθοδοι HF/6-31G, HF/6-31G**, HF/6-31G++ και HF/6-31G**++.

Από τον πίνακα 4.14 παρατηρείται ότι οι τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις μεθόδους HF/6-31G και HF/6-31G** είναι περίπου ίσες. Το ίδιο φαινόμενο παρουσιάζεται (Πίνακας 4.14) και στην περίπτωση των μεθόδων HF/6-31G**++ και HF/6-31G++. Γνωρίζοντας επίσης, ότι οι υπολογισμοί που γίνονται χρησιμοποιώντας βάσεις που περιέχουν συναρτήσεις διάχυσης και πόλωσης δίνουν καλύτερες τιμές πολωσιμότητας και υπερπολωσιμότητας συμπεραίνεται ότι:

- Μπορεί να γίνει πρόβλεψη των τιμών των α και γ που υπολογίζονται με τη μέθοδο HF/6-31G**++, από τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέθοδο HF/6-31G++, όπου χρησιμοποιείται μία βάση μικρότερου υπολογιστικού κόστους. Το ίδιο συμβαίνει και για την περίπτωση των μεθόδων HF/6-31G** και HF/6-31G.

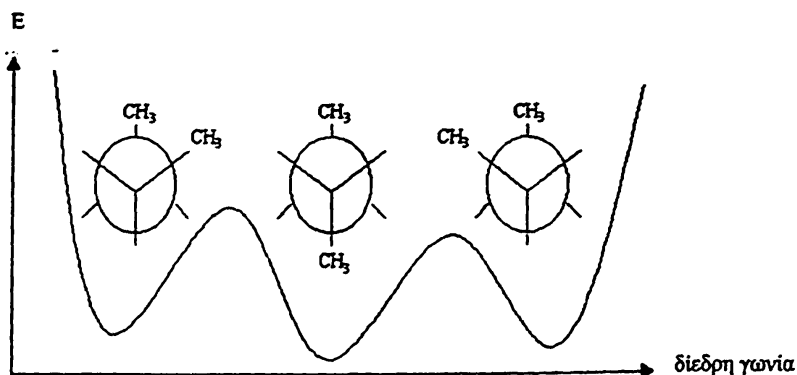
Τέλος για συγκριτικούς λόγους, σε μερικές ενώσεις (XVII, XVIII και XXI, Πίνακας 4.18), υπολογίστηκε η δεύτερη υπερπολωσιμότητα χρησιμοποιώντας την ίδια είσοδο γεωμετρίας (HF/6-31G**) και τη βάση Pol [7s5p2d/3s2p].

4.3.2. Μελέτη βουτανίου

Στη μελέτη του βουτανίου δεν ελήφθησαν υπόψη οι δυνατές θέσεις των υδρογόνων, οι οποίες είναι: staggered και eclipsed τύπου⁹⁴ (Σχήμα 4.22). Κατά την ελαχιστοποίηση προέκυψαν δύο ελάχιστα, τα t και g. Στον πίνακα 4.15 αναγράφονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, οι ενέργειες καθώς και οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας των δύο διαμορφώσεων. Πρέπει να επισημανθεί ότι τα υδρογόνα των t και g διαμορφώσεων είναι eclipsed τύπου. Για τους υπολογισμούς ημιεμπειρικούς (MNDO, AM1 και PM3) και ab-initio (3-21G, 6-31G, 6-31G**) έχει χρησιμοποιηθεί το πακέτο GAMESS.



Από τον πίνακα 4.15 προκύπτει ότι η χαμηλότερη ενεργειακά διαμόρφωση είναι η *t*, η οποία παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή δεύτερης υπερπολωσιμότητας, σε όλες τις μεθόδους. Επίσης παρατηρείται ότι στην περίπτωση των δύο διαμορφώσεων του βουτανίου, όπως και στο 1,3 *trans*-βουταδιένο (XVII), τα αποτελέσματα που προκύπτουν με την χρήση των μεθόδων HF/6-31G και HF/6-31G** διαφέρουν λίγο (Πίνακες 4.14 και 4.15).



Σχήμα 4.22. Οπτική απεικόνιση των staggered διαμορφώσεων του βουτανίου.

Πίνακας 4.15. Ιδιότητες των *t* και *g* διαμορφώσεων του βουτανίου. Για τους υπολογισμούς έχουν χρησιμοποιηθεί ημιεμπειρικές και *ab-initio* μέθοδοι.

Μέθοδος	Διαμορφώσεις	Διέδρες γωνίες (°)	Ολική Ενέργεια Kcal/mol	α /a.u.	γ /a.u.
MNDO		(C ₄ C ₃ C ₂ C ₁)	T.E ₀ = -24.05541 e.V		
	<i>t</i>	(-179.9)	0.0000	32.2	786
	<i>g</i>	(71.9)	0.0208	32.1	713
AM1		(C ₄ C ₃ C ₂ C ₁)	T.E _{min} = -23.916655 e.V		
	<i>t</i>	(179.9)	0.0000	33.2	1282
	<i>g</i>	(74.7)	0.0254	33.1	1152
PM3		(C ₄ C ₃ C ₂ C ₁)	T.E _{min} = -23.12052 e.V		
	<i>t</i>	(-179.9)	0.0000	28.9	1208
	<i>g</i>	(64.5)	0.0191	28.9	1131
HF/3-21G		(C ₄ C ₃ C ₂ C ₁)	T.E _{min} = -156.43247 a.u		
	<i>t</i>	(179.9)	0.0000	40.7	690
	<i>g</i>	(67.2)	0.6700	40.4	608
HF/6-31G		(C ₄ C ₃ C ₂ C ₁)	T.E _{min} = -157.2348 a.u		
	<i>t</i>	(-179.9)	0.0000	42.3	1059
	<i>g</i>	(66.7)	1.0078	42.0	960
HF/6-31G**		(C ₄ C ₃ C ₂ C ₁)	T.E _{min} = -157.2984 a.u		
	<i>t</i>	(-179.9)	0.0000	42.3	1046
	<i>g</i>	(65.4)	0.9157	42.1	949

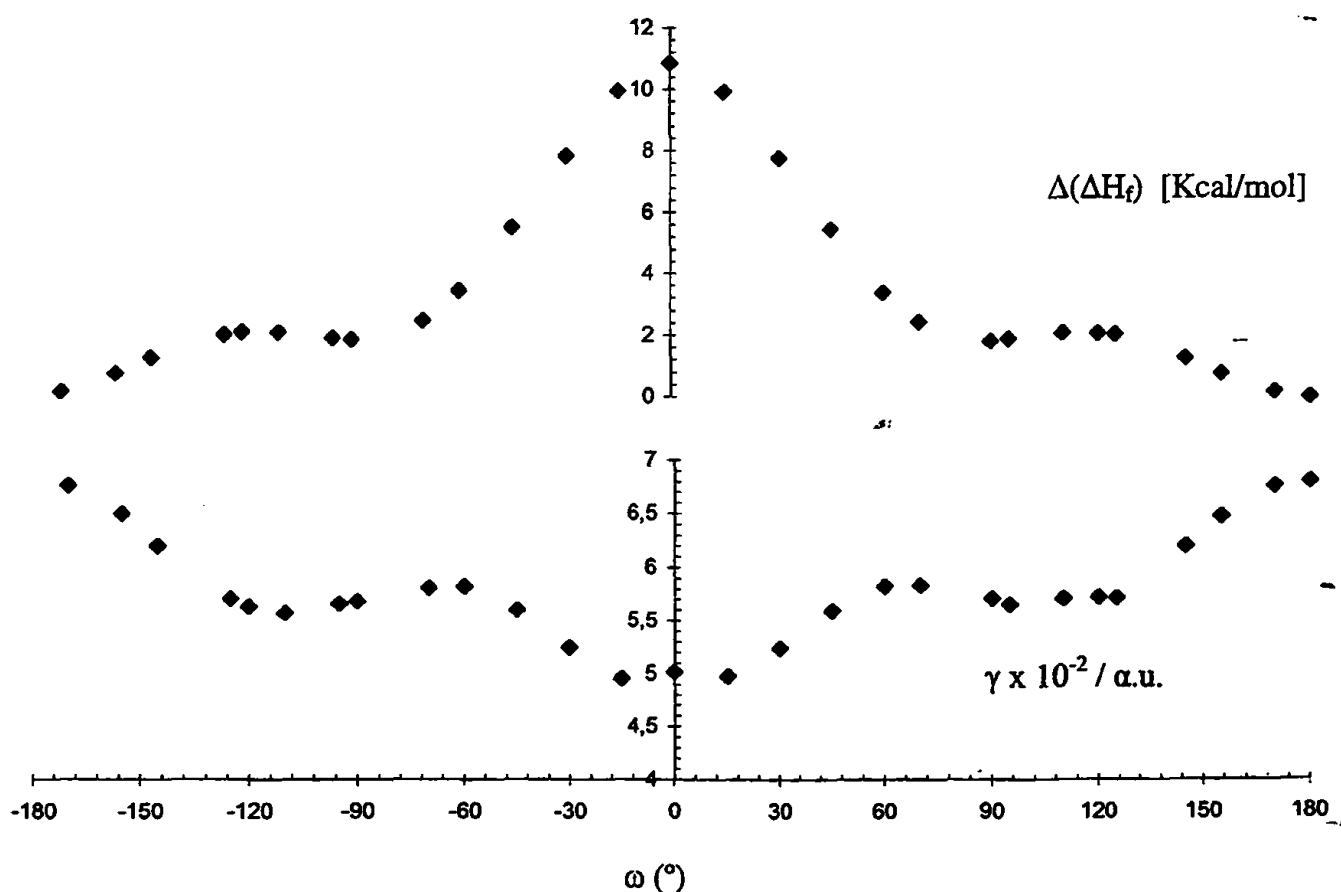
Ακολουθώντας θα γίνει συσχέτιση των γωνιών του βουτανίου, με τη μεταβολή της θερμότητας σχηματισμού και τις τιμές της δεύτερης υπερπλωσιμότητας, για ένα μεγάλο αριθμό διαμορφώσεών του. Ο Meyer περιγράφει έναν τρόπο σύνδεσης της απόστασης $d_{(C_1,C_4)}$, με τη διεδρη γωνία ω (όπου $\omega = (C_1 C_2 C_3 C_4)$):

$$d_{(C_1,C_4)} = 0.3323 - 0.0613 \cos \omega - 0.0029 \cos 2\omega - 0.0003 \cos 3\omega \quad (4.2)$$

Τοποθετώντας στην εξίσωση (4.2) την τιμή της διεδρης γωνίας MNDO και υπολογίζοντας την απόσταση $d_{(C_1,C_4)}$, η τιμή που προκύπτει είναι περίπου ίση με την τιμή που προέρχεται από τον υπολογισμό. Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζεται ο τρόπος μεταβολής της γ και της $\Delta(\Delta H_f)$ συναρτήσεων των διαφόρων τιμών της διεδρης γωνίας ω . Η $\Delta(\Delta H_f)$ δίνεται από τη σχέση

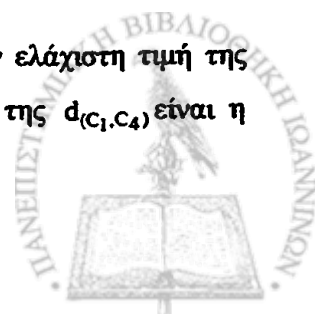
$$\Delta(\Delta H_f) = (\Delta H_f)_{\min} - (\Delta H_f)_i$$

όπου $(\Delta H_f)_{\min}$ και $(\Delta H_f)_i$ είναι οι θερμότητες σχηματισμού της ελάχιστης και της i διαμόρφωσης, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.23. Συσχέτιση των τιμών της γ και της $\Delta(\Delta H_f)$ συναρτήσεων των τιμών της γωνίας ω (°), για τις διαμορφώσεις του μορίου του βουτανίου.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.23 η μέγιστη τιμή της γ αντιστοιχεί στην ελάχιστη τιμή της $\Delta(\Delta H_f)$ η οποία υπολογίζεται όταν $\omega = 180^\circ$. Στην περίπτωση αυτή η τιμή της $d_{(C_1,C_4)}$ είναι η

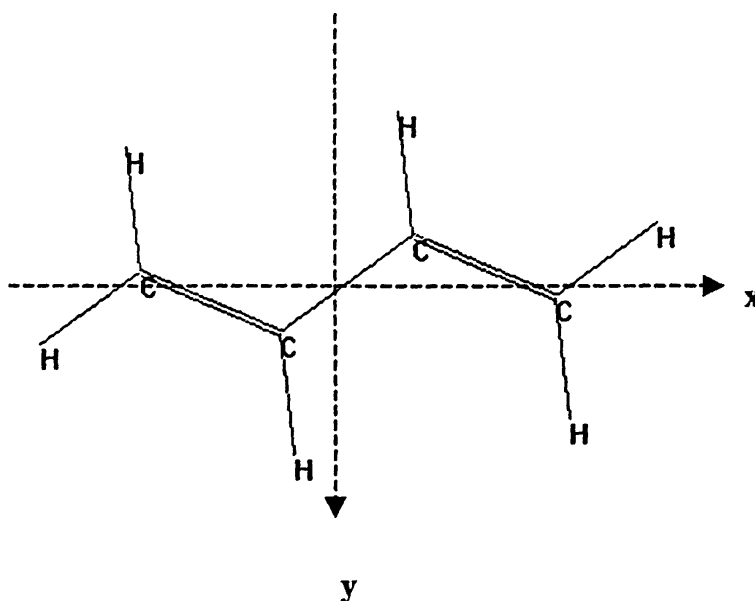


μέγιστη. Επίσης παρατηρείται ότι η ελάχιστη τιμή της $d_{(C_1,C_4)}$ υπολογίζεται για $\omega=0^\circ$. Τέλος η ελάχιστη τιμή της γ υπολογίζεται όταν $\omega=-15^\circ$.

4.3.3. Μελέτη ενώσεων της μορφής C_4H_n

Στην παράγραφο αυτή σχολιάζονται διάφοροι τρόποι σύζευξης ενώσεων, οι οποίες αποτελούνται από τέσσερα άτομα άνθρακα (XVI-XXI), (Πίνακας 4.16). Οι ενώσεις αυτές επιλέχτηκαν έτσι ώστε να ερευνηθεί η επίδραση του τρόπου σύζευξης, στην πολωσιμότητα και ειδικότερα στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Γι' αυτό το λόγο στις ενώσεις αυτές συγκαταλέγονται επίσης δομές με κλειστές αλυσίδες (XIX, XX). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις XVII-XXI είναι επίπεδες και έχουν τοποθετηθεί κατά μήκος του άξονα x, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.24.

1,3 trans-βουταδιένιο

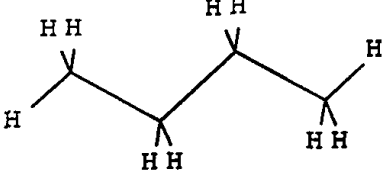
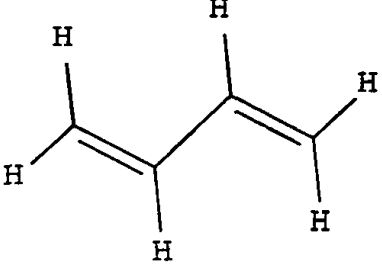
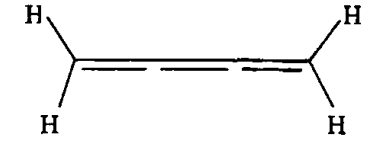
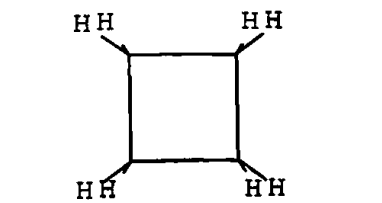
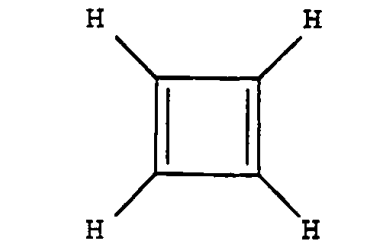
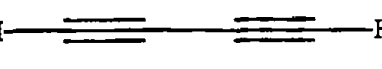


Σχήμα 4.24. Οπτική απεικόνιση του τρόπου τοποθέτησης της ένωσης 1,3 trans-βουταδιένιο (XVII) στο επίπεδο xy.

Από τον πίνακα 4.16 παρατηρείται ότι οι τιμές της α δεν μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο όπως οι τιμές της γ . Για παράδειγμα η ένωση XVIII παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της α , όχι όμως και τη μεγαλύτερη τιμή της γ . Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η δεύτερη υπερπολωσιμότητα γ , είναι ένας εξαιρετικά ευαίσθητος δείκτης για τη μελέτη των μεταβολών της μοριακής δομής.



Πίνακας 4.16. Η πολωσιμότητα α και η δεύτερη υπερπολωσιμότητα γ των ενώσεων (XVI-XXI)^α.

	Ενώσεις	α /a.u	$\gamma \times 10^{-3}$ /a.u. ²
		HF/6-31G++	
XVI		45.70	6.08
XVII		51.20	11.1
XVIII		54.50	8.64
XIX		41.72	6.06
XX		39.37	11.0
XXI		37.86	8.84

α. Οι ιδιότητες των ενώσεων (XVI-XXI) έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο HF/6-31G++ (αναλυτικές τιμές). Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος HF/6-31G**.



Τη μεγαλύτερη τιμή της γ παρουσιάζει η ένωση **XVII**, η οποία αποτελείται από δύο διπλούς δεσμούς και πιο συγκεκριμένα από εναλλαγή διπλού με απλό δεσμό (Πίνακας 4.16). Την αμέσως καλύτερη τιμή ($\gamma_{\text{XVII}} - \gamma_{\text{XX}} = 0.1 \times 10^3$ a.u.) παρουσιάζει η κλειστή ένωση **XX**, η οποία αποτελείται και αυτή από εναλλαγή απλού και διπλού δεσμού. Οι ενώσεις **XVIII** και **XXI** παρουσιάζουν περίπου τις ίδιες τιμές γ . Τη μικρότερη τιμή της γ έχει η κλειστή ένωση **XIX**, η οποία παρουσιάζει διαφορά 0.02×10^3 a.u. από την αντίστοιχη τιμή της γ της ένωσης **XVI**. Γενικότερα φαίνεται ότι η μορφή της δομής προκαλεί αλλαγή στις τιμές της γ (Πίνακας 4.16, μέθοδος HF/6-31G++). Έτσι λοιπόν παρατηρείται ότι:

- Η σύγκριση της ανοιχτής **XVI** και της κλειστής **XIX** δομής, οι οποίες σχηματίζονται από απλούς δεσμούς, φανερώνει μια μεταβολή της γ κατά 0.3%.

$$\frac{\gamma_{\text{XVI}} - \gamma_{\text{XIX}}}{\gamma_{\text{XVI}}} \times 100 = 0.3\% \text{ (απλοί δεσμοί)}$$

- Η σύγκριση της ανοιχτής **XVII** και της κλειστής **XX** δομής, οι οποίες σχηματίζονται από εναλλαγή απλού-διπλού δεσμού, φανερώνει μια μεταβολή της τιμής της γ κατά 0.9%.

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}} - \gamma_{\text{XX}}}{\gamma_{\text{XVII}}} \times 100 = 0.9\% \text{ (διαδοχή απλού-διπλού δεσμού)}$$

- Η μέγιστη μεταβολή προκύπτει συγκρίνοντας τις γ_{XVII} και γ_{XVI} :

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XVI}}} = 1.83$$

Από τον πίνακα 4.17 παρατηρείται ότι: όσο αυξάνει η ηλεκτρονιακή συσχέτιση, φαίνεται να αλλάζουν οι τάσεις που εμφανίστηκαν σε επίπεδο υπολογισμών HF. Συγκεκριμένα σε επίπεδο υπολογισμών MP4[SDQ], η ένωση **XVII** παρουσιάζει μεγάλη διαφορά από τις αντίστοιχες τιμές της ένωσης **XX**, όπως φαίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XX}}} = 1.08 \quad (\text{HF/6-31G++})$$

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XX}}} = 1.46 \quad (\text{MP2/6-31G++})$$

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XX}}} = 1.66 \quad (\text{MP4[SDQ]/6-31G++})$$

Τέλος παρατηρούνται ανάλογες διακυμάνσεις των τιμών της γ που υπολογίζονται με τις βάσεις 6-31G++ και [7s5p2d/3s2p], όπως φαίνεται και από τους λόγους (Πίνακας 4.18):

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XXI}}} = 1.22 \quad (\text{HF/6-31G++}) \quad , \quad \frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XXI}}} = 1.17 \quad (\text{HF/[7s5p2d/3s2p]})$$

$$\frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XXI}}} = 1.31 \quad (\text{MP2/6-31G++}) \quad , \quad \frac{\gamma_{\text{XVII}}}{\gamma_{\text{XXI}}} = 1.39 \quad (\text{MP2/[7s5p2d/3s2p]})$$

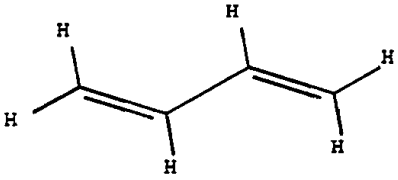
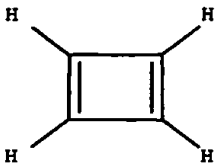
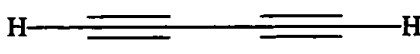


Η HF/[7s5p2d/3s2p] τιμή της γ ($\gamma = 13.8 \times 10^3$ a.u.) για την ένωση XVII, βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή της γ ($\gamma = 14.58 \times 10^3$ a.u.) που υπολόγισε ο Γ. Μαρούλης με την ίδια μέθοδο, χρησιμοποιώντας όμως την πειραματική γεωμετρία¹¹⁶ και μία μεγαλύτερη βάση¹¹⁶. Αντιθέτως σημαντική διαφορά παρουσιάζουν οι αντίστοιχες τιμές των α . (Παρούσα μελέτη $\alpha = 55.26$, Γ. Μαρούλης $\alpha = 57.32$ a.u.).

Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκαν τα εξής:

- οι διαφορές των τιμών και οι τάσεις των ιδιοτήτων εξαρτώνται ιδιαίτερα από το επίπεδο προσέγγισης
- η μεγάλη συμβολή του τρόπου σύζευξης (εναλλαγή απλού-διπλού ή απλού-τριπλού δεσμού, κλειστές- ανοιχτές αλυσίδες) στις ηλεκτρικές ιδιότητες.

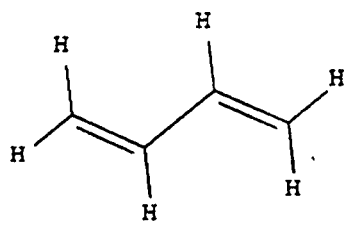
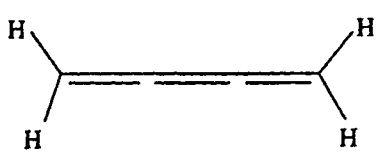
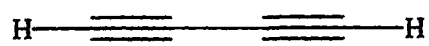
Πίνακας 4.17. Η πολωσιμότητα α και η δεύτερη υπερπλωσιμότητα γ των ενώσεων (XVII, XX, XXI)^α.

α/α	Ενώσεις	$\gamma \times 10^3$ /a.u.		
		6-31G++		
		HF	MP2	MP4[SDQ]
XVII		11.2	17.1	16.8
XX		10.4	11.7	10.1
XXI		9.16	13.1	

α. Οι ιδιότητες των ενώσεων έχουν υπολογιστεί με τη βάση 6-31G++, χρησιμοποιώντας διάφορες προσεγγιστικές μεθόδους και τιμή πεδίου 0.001a.u. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος HF/6-31G**.



Πίνακας 4.18. Η πολωσιμότητα α και η δεύτερη υπερπολωσιμότητα γ των ενώσεων (XVII, XVIII, XXI)^{α,β}.

α/α	Ενώσεις	$\gamma \times 10^{-3} / \text{a.u.}$	
		[7s5p2d/3s2p]	
		HF	MP2
XVII		13.8 (13.6) ^α	19.3
XVIII		11.9 (12.0)	18.0
XXI		11.8 (11.3)	13.9

α. Οι ιδιότητες των ενώσεων έχουν υπολογιστεί με τη βάση [7s5p2d/3s2p] χρησιμοποιώντας προσεγγιστικές μεθόδους. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος HF/6-31G**.

β. Εντός των παρενθέσεων αναφέρονται οι αναλυτικές τιμές των ιδιοτήτων, οι οποίες υπολογίστηκαν με τη μέθοδο [7s5p2d/3s2p] και τη γεωμετρία HF/6-31G**.

4.3.4. Μελέτη συζευγμένων συστημάτων

Στις παρακάτω παραγράφους γίνεται μελέτη των γραμμικών πολυενίων, για τα οποία έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία¹⁴³, ότι παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλες τρίτης-τάξης μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και πιθανόν τις μεγαλύτερες εξ όσων έχουν ήδη αναφερθεί. Ακολουθεί σύγκριση των ιδιοτήτων (α , γ) των πολυενίων αυτών με τις αντίστοιχες ιδιότητες των ενώσεων H_2S_n (υπόδειγμα 3).



Η τεχνογνωσία που προκύπτει από τη συγκριτική αυτή μελέτη είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη σχεδίαση νέων μη γραμμικών οπτικών υλικών.

4.3.4.1. Υπολογιστικές Μέθοδοι

Η παρούσα μελέτη εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας την ημιεμπειρική μέθοδο MNDO. Στους πίνακες 4.19. και 4.20 αναφέρονται πειραματικές και θεωρητικές τιμές, οι οποίες βρέθηκαν στην βιβλιογραφία για τις ενώσεις της μορφής $C_{2n}H_{2n+2}$. Οι τιμές αυτές, συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου (Πίνακες 4.19, 4.20).

4.3.4.2. Ενώσεις της σειράς $C_{2n}H_{2n+2}$

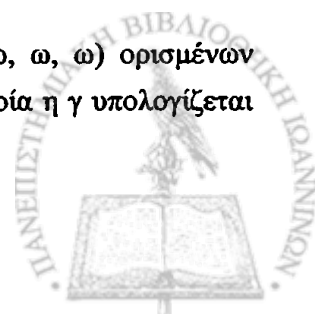
4.3.4.2.1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η ύπαρξη π -δεσμών στις ανοιχτές ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$ και ειδικότερα η εναλλαγή των διπλών με απλούς δεσμούς, έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων, οι οποίες ασχολούνται με τη μελέτη των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων. Η παρουσία των π -ηλεκτρονίων δεν αποτελεί το μοναδικό κριτήριο για την ανταπόκριση του μοριακού συστήματος στο ηλεκτρικό πεδίο. Υπάρχουν και άλλοι δύο παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την πόλωση του μορίου. Οι παράγοντες αυτοί είναι η γεωμετρία και ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων της ένωσης. Στην εργασία του ο Bodart και οι συνεργάτες του¹⁴⁴ αναφέρουν ότι υπάρχει μία «ιεραρχία» στις τιμές πόλωσης. Έτσι τα πολυένια, είναι πιο πολώσιμα απ' ό,τι οι ενώσεις που περιέχουν τριπλούς δεσμούς. Αυτό οφείλεται στο γεγονός¹⁴⁵, ότι η γέφυρα του ακετυλενίου, η οποία συμμετέχει στη μεταφορά φορτίου, δεν είναι δομικά ευμετάβλητη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την σχετικώς χαμηλότερη διασπορά των ηλεκτρονίων η οποία οδηγεί σε μικρότερες τιμές γ .

Όπως αναφέρει ο Wu και οι συνεργάτες του¹⁴⁶ για τα πολυένια, τα π -ηλεκτρόνια κινούνται κυρίως κατά μήκος μιας διεύθυνσης, αυτής που ορίζεται από το μοριακό σκελετό. Εξαιτίας αυτής της κίνησης αυξάνουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Έτσι το ηλεκτρόνιο επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των υπολοίπων, αυξάνει δηλαδή η ηλεκτρονιακή συσχέτιση η οποία έχει σημαντική συμβολή στο μέγεθος της γ . Εάν η αλυσίδα είναι κλειστή το φαινόμενο αυτό εξασθενεί, γιατί περιορίζεται ο διαθέσιμος χώρος κίνησης των π -ηλεκτρονίων.

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός άρθρων τα οποία αναφέρονται στην πολωσιμότητα και στις υπερπολωσιμότητες των πολυενίων. Στα άρθρα αυτά έχει γίνει χρήση μεθόδων ab-initio και ημιεμπειρικών τεχνικών. Εδώ σε συντομία, θα γίνει αναφορά στ' αποτελέσματα, που είναι σχετικά με τους σκοπούς και στόχους της παρούσας μελέτης.

Ο Pierce¹⁴⁷ υπολόγισε τις $\gamma(0; 0, 0, 0)$, $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ και $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ορισμένων γραμμικών πολυενίων χρησιμοποιώντας μία προσέγγιση σύμφωνα με την οποία η γ υπολογίζεται



ως άθροισμα των γ_σ (σ-ηλεκτρονιακή συμβολή - σ-electron contribution) και γ_π (π-ηλεκτρονιακή συμβολή - π-electron contribution). Για τους υπολογισμούς της γ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Orr και Ward (sum-over-states)¹⁴⁸.

Οι Matsuzawa και Dixon¹²⁹ χρησιμοποίησαν τη μέθοδο PM3 για να υπολογίσουν τις ιδιότητες α , β και γ μίας σειράς πολυενίων. Σύγκριναν τα αποτελέσματα της μελέτης τους, μ' αυτά που προσδιορίστηκαν πειραματικά χρησιμοποιώντας τις τεχνικές EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation) και THG (Third Harmonic Generation) και βρήκαν ότι οι υπολογισμένες τιμές βρίσκονται πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα.

• Ο Albert και οι συνεργάτες του¹⁴⁹ υπολόγισαν τις πολωσιμότητες και τις υπερπολωσιμότητες των $C_{2n}H_{2n+2}$, $n=1-5$, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο πSDCI, στην οποία η βάση περιέχει ένα σύνολο από οριζουσες απλά και διπλά διεγερμένων καταστάσεων.

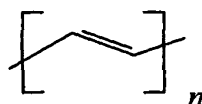
Ο Shuai και ο Brédas^{143β} υπολόγισαν τις τιμές των στατικών και δυναμικών α και γ για τις ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$, $n=2-15$, χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση του Χαμιλτωνίου τελεστή [valence effective-Hamiltonian (VEH)] συνδεδεμένη με τη μέθοδο sum-over-states (SOS).

Ο Heflin και οι συνεργάτες του¹⁵⁰ υπολόγισαν τις $\gamma_{xxx}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ για τις ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$, $n=2-8$. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποίησαν τη μέθοδο CNDO/S, συνδεδεμένη με τη CI.

Πιο πρόσφατη βιβλιογραφία περιλαμβάνει τη χρήση μεθόδων που στηρίζονται στη μέθοδο DFT (Density Functional Theory) για τον υπολογισμό της πολωσιμότητας και της δεύτερης υπερπολωσιμότητας π-συζευγμένων αλυσίδων¹⁵¹. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν επικεντρώσει τις μελέτες τους στον συστηματικό υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυενίων^{152,153,154,155}, διότι απώτερος στόχος τους είναι η εύρεση και ο σχεδιασμός νέων οργανικών υλικών, τα οποία να έχουν υψηλές τιμές NLO ιδιοτήτων¹⁵⁶. Οι μελέτες αυτές οδήγησαν τον Ledoux και τους συνεργάτες του¹⁵² στη συσχέτιση του αριθμού των διπλών δεσμών N , με τις τιμές της $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$, τις οποίες υπολόγισαν σε αρκετά μεγάλες αλυσίδες πολυενίων. Η συσχέτιση αυτή έγινε με σκοπό την εύρεση των τάσεων που παρουσιάζονται κατά τη μεταβολή της $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ συναρτήσει του N . Τέλος υπάρχουν πολλές αναφορές στις οποίες παρουσιάζονται οι τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται στα πολυακετυλένια^{156, 157} με διάφορες μεθόδους.

4.3.5. Μελέτη των ενώσεων της σειράς των $C_{2n}H_{2n+2}$

Σ' αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν οι ιδιότητες ορισμένων μελών της σειράς των $C_{2n}H_{2n+2}$ που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο MNDO. Τα γεωμετρικά στοιχεία όλων των μορίων που μελετήθηκαν, έχουν βελτιστοποιηθεί πλήρως.



Σχήμα 4.25. Ενώσεις της σειράς $C_{2n}H_{2n+2}$.



Η MNDO δίνει ικανοποιητικές τιμές πολωσιμότητας για τη σειρά των $C_{2n}H_{2n+2}$ όπως αποδεικνύεται κάνοντας σύγκριση των υπολογισμένων τιμών με τα πειραματικά δεδομένα για τα μόρια C_2H_4 , C_4H_6 και C_6H_8 (Πίνακας 4.19). Το μέσο σφάλμα είναι 5.7%. Επίσης τα αποτελέσματα MNDO είναι σε συμφωνία μ' αυτά που παράγονται από τη βάση 6-31G+pd (Πίνακας 4.19). Η μεγάλη επιτυχία της MNDO στον υπολογισμό των τιμών της πολωσιμότητας οφείλεται στο διορθωτικό παράγοντα που έχει προστεθεί (§1.2.5). Αυτή η παράμετρος διορθώνει το σφάλμα το οποίο οφείλεται στο ότι οι ατομικές πολωσιμότητες που προσδιορίζονται από την MNDO είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με τις τιμές που δίνονται από μεθόδους που στηρίζονται σε μικρό αριθμό προσεγγίσεων. Λόγω αυτής της διόρθωσης παρατηρείται ότι:

$$\alpha \text{ (MNDO)} > \alpha \text{ (PM3)}$$

Επίσης βρέθηκε ότι για τις ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$:

$$\gamma \text{ (MNDO)} > \gamma \text{ (PM3)}$$

Η διαφορά στις τιμές της δεύτερης υπερπλωσιμότητας γ που υπολογίσθηκαν με τις δύο μεθόδους δεν είναι μεγάλη.

Ακολούθως γίνεται σύγκριση των τιμών γ της MNDO με τις πειραματικές. Παρατηρείται ότι ο λόγος

$$\gamma \text{ (πειραματική τιμή)} / \gamma \text{ (θεωρητική τιμή)}$$

για τα μόρια C_2H_4 , C_4H_6 και C_6H_8 είναι -46, 6.4 και 3.0 αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η ποιότητα των τιμών της γ βελτιώνεται καθώς το n αυξάνει. Κατόπιν γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων MNDO για τη γ , μ' αυτά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη βάση 6-31G+pd¹⁶. Παρατηρείται ότι για το C_4H_6 , η διαφορά είναι της τάξης του 71.3%, ενώ για τις ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$, $n=3-8$, η μέση διαφορά είναι 29.9%. Για $n \geq 8$, παρατηρείται ότι

$$\gamma \text{ (MNDO)} > \gamma \text{ (6-31G)}$$

Απ' αυτή την ανισότητα και τα πειραματικά αποτελέσματα για $n=1-3$ (Πίνακας 4.20), συνάγεται ότι οι τιμές γ της MNDO, είναι πιθανό να έχουν μικρότερη διαφορά με τα πειραματικά δεδομένα απ' ότι εάν συγκριθούν με τις τιμές ab-initio (6-31G). Ικανοποιητικές τιμές γ δίνονται επίσης, για τις ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$, $n=1-3$, από τη μέθοδο CHF-PT-EB-CNDO²⁴.



Πίνακας 4.19. Η πολωσιμότητα των ενώσεων $C_{2n}H_{2n+2}$ (σε a.u.).

n	MNDO	PM3 ^a	VEH-SOS ^b	CHF-PT-EB-CNDO ^γ	6-31G ^δ	6-31G* ^δ	6-31G+pd ^δ	Πειραματικές τιμές
1	26.2	15.0		29.71				28.48 ^ε
2	55.1	35.3	37.12	69.73	42.82	43.24	53.27	58.3 ^δ
3	90.8	62.0	74.71	128.19	73.09	73.58	87.92	87.46 ^{στ}
4	132	94.1	139.02		109.84	110.36	129.02	
5	177	130	209.01		152.15	152.60	175.69	
6	225	169	289.79		198.89	199.21	226.81	
7	276	211	382.65		248.94	249.09	281.25	
8	328	254	485.23		303.20	302.97	339.86	
9	381	298			358.16			
10	434	343			416.35			
11	489	388			473.27			
12	544	434						
13	599	481						
14	654	528						
15	710	574						

- α. Αναφορά 161.
 β. Αναφορά 70.
 γ. Αναφορά 158.
 δ. Αναφορά 70.
 ε. Αναφορά 159.
 στ. Αναφορά 160.

Πίνακας 4.20. Η δεύτερη υπερπολωσιμότητα των ενώσεων $C_{2n}H_{2n+2}$ (σε 10^4 a.u.).

n	MNDO	PM3 ^β	SSH-SOS ^γ	VEH ^δ	CHF-PT-EB-CNDO ^ε	6-31G ^{στ}	6-31G* ^{στ}	6-31G+pd ^{στ}	Πειραματικές τιμές
1	-0.02 ^α	0.01			0.8263				0.90 ± 0.02 ^ζ
2	0.43	0.39	0.27	0.101	3.3447	0.1098	0.1055	1.4846	2.74 ± 0.16 ^ζ
3	3.01	2.54	2.819	1.275	7.2137	0.9878	0.9196	3.5118	8.97 ± 0.83 ^ζ
4	10.3	8.76	11.78	7.286		4.0775	3.7637	8.2212	
5	24.9	21.5	32.44	25.31		11.4624	10.5242	17.8443	
6	48.3	42.5	69.32	66.22		25.3843	23.1979	34.5721	
7	81.1	72.6	124.9	143.2		47.6398	43.3515	60.3537	
8	123	112	199.2	269.7		80.8879	73.2489	97.6279	
9	173	159	290.7	457.8		123.0311			
10	230	214	396.8	716.3		178.0479			
11	292	275	514.4	1051		238.0428			
12	360	341							
13	432	412							
14	508	487							
15	586	564							

- α. Η MNDO δίνει λάθος πρόσημο για την γ του C_2H_4 .
 β. Αναφορά 161.
 γ. Έχει χρησιμοποιηθεί η Su-Schrieffer-Heeger (SSH)¹⁶².
 δ. Valence effective Hamiltonian.
 ε. Έχει χρησιμοποιηθεί μια εκτεταμένη βάση (EB-CNDO) ατομικών τροχιακών. Οι ιδιότητες έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο του McWeeny και των συνεργατών του.
 στ. Αναφορά 70.
 ζ. Οι τιμές έχουν μετρηθεί στην αέριο φάση, με EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation)⁶².



4.3.6. Σύγκριση των ιδιοτήτων των γραμμικών πολυενίων μ' αυτές των αλυσίδων θείου

Στην ενότητα αυτή γίνεται συγκριτική μελέτη των ιδιοτήτων των $C_{2n}H_{2n+2}$ και H_2S_n . Αυτή η ανάλυση έγινε για τους εξής λόγους:

- για να συγκριθούν οι τιμές της δεύτερης υπερπλωσιμότητας γ των $C_{2n}H_{2n+2}$ με αυτές των H_2S_{2n} και
- για να παρουσιαστεί ο τρόπος μεταβολής των τιμών της δεύτερης υπερπλωσιμότητας συναρτήσει του $n=1-10$, όπου n είναι ο αριθμός των διπλών δεσμών $C=C$ ή των ομάδων $S-S$, για τις ενώσεις $C_{2n}H_{2n+2}$ και $(S-S)_nH_2$ (υπόδειγμα 3), αντίστοιχα.

Σημειώνεται ότι οι ενώσεις αυτές ανήκουν σε δύο διαφορετικές κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ($C_{2n}H_{2n+2}$) τα άτομα C ενώνονται μεταξύ τους με απλούς και διπλούς δεσμούς (εναλλαγή διπλού και απλού δεσμού). Η ύπαρξη συζευγμένου συστήματος απλών και διπλών δεσμών διευκολύνει την κίνηση των π -ηλεκτρονίων και αυξάνει τη δυνατότητα πόλωσης. Οι ενώσεις H_2S_n όμως, σχηματίζονται από σ -δεσμούς, των οποίων τα ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα (localized) και συνεπώς έχουν μικρότερη δυνατότητα πόλωσης. Η περιστροφή περί τον σ -δεσμό είναι σχετικά εύκολη, με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας να είναι εύκαμπτες και έτσι να παρουσιάζουν πολλές διαμορφώσεις (ελάχιστα).

Στο σχήμα 4.26 παρουσιάζεται ο τρόπος που μεταβάλλονται οι α και γ για τις δύο αυτές κατηγορίες ενώσεων. Παρατηρήθηκαν οι εξής σχέσεις:

$$25.5 \leq \alpha(H_2S_{2n}) \leq 369.9$$

$$26.2 \leq \alpha(C_{2n}H_{2n+2}) \leq 434$$

και

$$-0.05 \times 10^4 \leq \gamma(H_2S_{2n}) \leq 22.12 \times 10^4$$

$$-0.02 \times 10^4 \leq \gamma(C_{2n}H_{2n+2}) \leq 230 \times 10^4$$

Οι τιμές των ιδιοτήτων εκφράζονται σε a.u. και έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο MNDO.

Οι μεταβολές των τιμών των ιδιοτήτων των δύο κατηγοριών ενώσεων είναι μεγαλύτερες στην γ απ' ό τι στην α . Στη συνέχεια ορίζεται ως

$$\Delta\alpha = \alpha((C=C)_nH_{n+2}) - \alpha(H_2S_n)$$

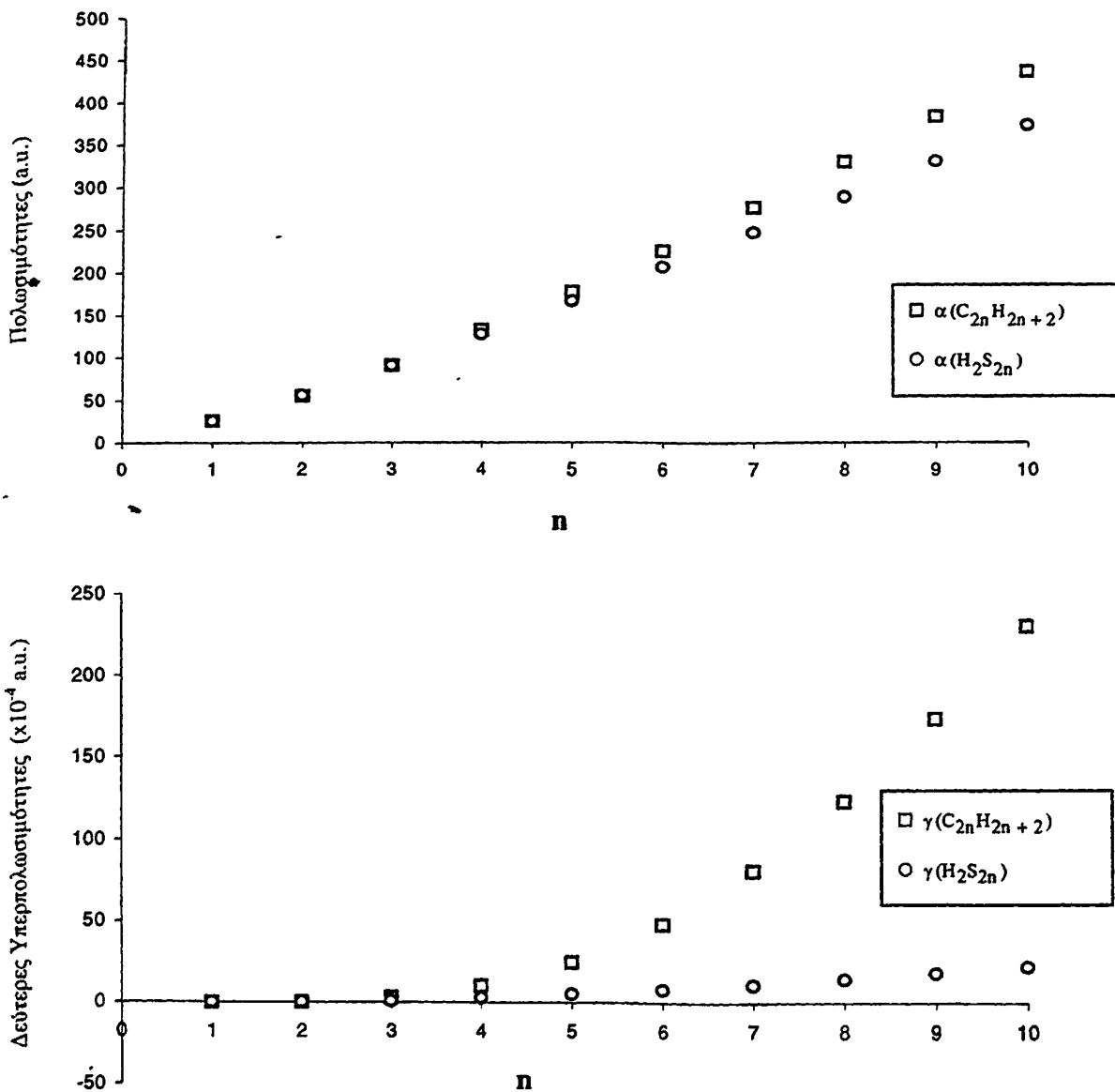
Παρατηρείται ότι η διαφορά $\Delta\alpha$ είναι μικρότερη της μονάδας για $n=1,3$, ίση με την μονάδα για $n=2$ και μεγαλύτερη σε κάθε άλλη περίπτωση. Έτσι καθώς το n αυξάνει, αυξάνει και η μεταξύ τους διαφορά. Για $n=10$ η διαφορά αυτή είναι 64 a.u.

Ανάλογα, ορίζεται η διαφορά

$$\Delta\gamma = \gamma((C=C)_nH_{n+2}) - \gamma(H_2S_n)$$

Στην περίπτωση αυτή η $\Delta\gamma$ γίνεται μεγαλύτερη της μονάδας για $n \geq 3$. Παρατηρείται λοιπόν ότι η διαφορά $\Delta\gamma$, παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη μεταβολή σε σχέση με τη διαφορά $\Delta\alpha$.





Σχήμα 4.26. Μεταβολή των α και γ των ενώσεων $C_{2n}H_{2n+2}$ και H_2S_{2n} συναρτήσει του n (αριθμός ομάδων S-S ή C=C).

4.3.7. Δυναμικές τιμές των ιδιοτήτων του 1,3 trans-βουταδιενίου

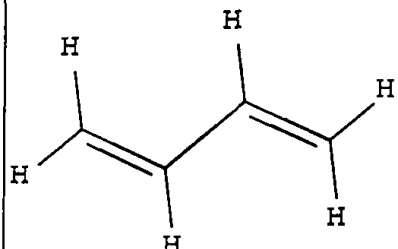
Στον πίνακα 4.21 παρουσιάζονται οι δυναμικές τιμές των α , β και γ , της ένωσης 1,3 trans-βουταδιένιο (XVII), οι οποίες υπολογίστηκαν με τα πακέτο GAMESS και τη μέθοδο HF/[7s5p2d/3s2p], για $\lambda=694.3$ nm. Επειδή η τιμή της $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$ δεν είναι απευθείας συγκρίσιμη με την πειραματική, έγινε εκτίμησή της, σε επίπεδο υπολογισμών MP4[SDQ] ($\gamma_{MP4[SDQ]} = 15.0 \times 10^3$ a.u.), χρησιμοποιώντας τη σχέση¹³²:

$$\gamma^{\text{best-estimate}} = \gamma_{\text{est}} = \gamma_0^{\text{MP4[SDQ]}} \times (\gamma(-2\omega;\omega,\omega,\omega) / \gamma_0^{\text{HF}})$$



Η τιμή $\gamma_{est} = 25.8 \times 10^3$ a.u., βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με την πειραματική (27.4 ± 1.6) $\times 10^3$ a.u. (ESHG), η οποία μετρήθηκε από τους Ward και Elliott⁶².

Πίνακας 4.21. Δυναμικές ιδιότητες της ένωσης **XVII** (1,3 trans-βουταδιένιο), για $\lambda=694.3$ nm. Οι τιμές παρουσιάζονται σε a.u.

α/α	Ένωση	[7s5p2d/3s2p]				
		$\alpha(\omega;\omega)$	$\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$	$\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$	$\gamma(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$	$\gamma(0;\omega,-\omega,0)$
$\times 10^3$						
XVII		57.39	23.7	64.5	19.2	16.0

4.3.8. Σύγκριση των ιδιοτήτων (α, γ) ορισμένων συζευγμένων συστημάτων με 34 άτομα άνθρακα με τις αντίστοιχες ιδιότητες της ένωσης H_2S_{34}

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα πολυένια παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλες τιμές δεύτερης υπερπολωσιμότητας¹⁴⁴. Σε προηγούμενες παραγράφους αναφέρθηκε ότι οι ενώσεις H_2S_n του υποδείγματος 3, παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές πολωσιμότητας και δεύτερης υπερπολωσιμότητας, εν συγκρίσει με τις υπόλοιπες ενώσεις θείου (υποδείγματα 1, 2 και 4). Στην παράγραφο αυτή αναφέρονται οι τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (α και γ), μιας σειράς ενώσεων οι οποίες περιλαμβάνουν 34 άτομα άνθρακα (**XXIV-XXIX**) και η δομή των οποίων χαρακτηρίζεται από διάφορους τρόπους σύζευξης. Κατόπιν γίνεται σύγκριση των τιμών των α και γ των ενώσεων αυτών με τις αντίστοιχες τιμές της ένωσης H_2S_{34} (υπόδειγμα 3) (**XXX**). Για συγκριτικούς λόγους υπολογίστηκαν οι τιμές των α και γ των ενώσεων **XXII** και **XXIII** οι οποίες αποτελούν τη βάση των παραγώγων **XXIV**, **XXVI**, **XXVII** και **XXX**. Οι υπολογισμοί της γεωμετρίας και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων έγιναν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MNDO. Στον πίνακα 4.22 αναφέρονται επίσης οι τιμές των ιδιοτήτων που έχουν υπολογισθεί με τη μέθοδο PM3.

Για τις ενώσεις **XXII** και **XXIII** (MNDO) παρατηρείται ότι:

$$\alpha(\text{XXIII})-\alpha(\text{XXII})=46 \text{ a.u.}$$

$$\gamma(\text{XXIII})-\gamma(\text{XXII})=0.26 \times 10^5 \text{ a.u.}$$

Σημειώνεται ότι η $\gamma(\text{XXIII})$ είναι δύο φορές μεγαλύτερη από τη $\gamma(\text{XXII})$.

Κατόπιν συγκρίνεται η ένωση **XXX** με τις ενώσεις **XXIV-XXIX** και παρατηρείται ότι οι **XXIV** και **XXV** έχουν μικρότερη τιμή πολωσιμότητας, ενώ $\alpha(\text{XXVI})=\alpha(\text{XXX})$. Η συμπεριφορά της δεύτερης υπερπολωσιμότητας των ενώσεων δεν είναι ανάλογη. Έτσι η γ της **XXIV** έχει περίπου την ίδια τιμή με την γ της **XXX** (διαφορά 0.8×10^5 a.u.), ενώ



$$\frac{\gamma(\text{XXV})}{\gamma(\text{XXX})} = 2.2 \text{ και } \frac{\gamma(\text{XXVI})}{\gamma(\text{XXX})} = 2.8 .$$

Στον πίνακα 4.22 επίσης παρατηρείται ότι η ένωση **XXIX** παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή γ , όχι όμως και τη μεγαλύτερη τιμή της α , την οποία παρουσιάζει η ένωση **XXVIII** (εναλλαγή απλού-τριπλού δεσμού). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η δεύτερη υπερπλωσιμότητα γ , είναι ένας εξαιρετικά ευαίσθητος δείκτης για τη μελέτη των μεταβολών της μοριακής δομής.

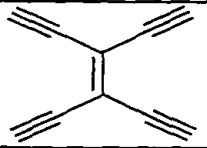
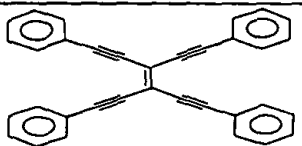
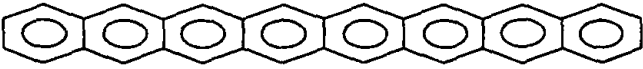
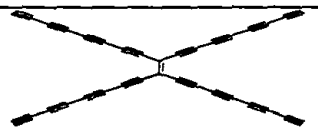
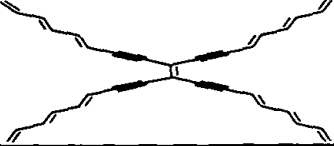
Γενικά παρατηρείται ότι οι διαφορές στις τιμές της γ που υπολογίζονται με τις μεθόδους MNDO και PM3 είναι αξιοσημείωτα μικρές. Αντίθετα οι τιμές που υπολογίζονται για την α με τις δύο μεθόδους παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Ως παράδειγμα αναφέρεται η διαφορά που παρουσιάζουν οι υπολογισμένες τιμές MNDO και PM3 της α , της ένωσης **XXIX**. Παρατηρείται λοιπόν ότι :

$$\alpha(\text{MNDO}) - \alpha(\text{PM3}) = 173 \text{ a.u.}$$

Η μεγάλη αυτή διαφορά των τιμών οφείλεται στο συντελεστή διόρθωσης που έχει προστεθεί στη μέθοδο MNDO.



Πίνακας 4.22. Οι επιδράσεις του τρόπου σύζευξης των 34 ατόμων άνθρακα στην πολωσιμότητα και στην υπερπλωσιμότητα. Με (i) συμβολίζονται οι τιμές MNDO, ενώ με (ii) οι βιβλιογραφικές τιμές PM3.

No	Ενώσεις	α / a.u.	$\gamma \times 10^{-5}$ / a.u.
XXII		120 (i) 93.6 (ii)	0.24 (i) 0.21 (ii)
XXIII	$\text{H} \left[\text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} // \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} \right]_{10} \text{H}$	166 (i)	0.497 (i)
XXIV		491 (i) 373 (ii)	6.0 (i) 4.6 (ii)
XXV		589 (i) 467 (ii)	11.4 (i) 9.4 (ii)
XXVI		662 (i) 596 (ii)	14.8 (i) 13.0 (ii)
XXVII		677 (i) 538 (ii)	22.5 (i) 20.0 (ii)
XXVIII	$\text{H} \left[\text{C} \equiv \text{C} \right]_{17} \text{H}$	886 (i) 839 (ii)	44.5 (i) 39.0 (ii)
XXIX	$\text{H} \left[\text{C} = \text{C} \right]_{17} \text{H}$	842 (i) 669 (ii)	77.0 (i) 73.0 (ii)
XXX	$\text{H} \left[\text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} // \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} \right]_{34} \text{H}$	662 (i)	5.2 (i)

α. Οι ενώσεις XXIII και XXX αναφέρονται για συγκριτικούς λόγους.

4.4. Σχεδιασμός ενώσεων ευκάμπτων συστημάτων

Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται ενώσεις οι οποίες σχεδιάστηκαν χρησιμοποιώντας ως δομικούς λίθους τις αλυσίδες θείου, τις διαμορφώσεις της τριακετίνης και το διπλό δεσμό που υπάρχει στα πολυένια. Σε όλες τις περιπτώσεις μελετάται η επίδραση της γεωμετρίας και του τρόπου σύνδεσης στην τιμή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.

4.4.1. Ενώσεις οι οποίες περιέχουν ως δομικούς λίθους διαμορφώσεις της τριακετίνης και αλυσίδες θείου

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν ενώσεις οι οποίες σχεδιάστηκαν χρησιμοποιώντας ως βάση την ανοιχτή και την κλειστή διαμόρφωση της τριακετίνης, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της γεωμετρίας στην γ .

Για το σχεδιασμό αυτών των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν ως συστατικά οι παρακάτω δομές :

- α) Η ελικοειδής δομή του μορίου της ένωσης H_2S_{12} , διαμόρφωση IV (παράγραφος 4.2.1.5).
- β) Οι διαμορφώσεις Rot_{54} και Rot_{28} της τριακετίνης.

Οι διαμορφώσεις της τριακετίνης, όπως φαίνεται και στον πίνακα B.13 στο παράρτημα B, δεν παρουσιάζουν υψηλές τιμές γ . Μπαίνοντας λοιπόν στη λογική του σχεδιασμού ενώσεων με υψηλές τιμές γ , έγινε ένας συνδυασμός ενώσεων ώστε να δειχτεί η συμβολή της γεωμετρίας (ανοιχτή – κλειστή δομή) και της υποκατάστασης, στις τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας γ . Για το σχεδιασμό των ενώσεων αυτών χρησιμοποιήθηκαν ως βάση το Rot_{54} (το οποίο παρουσιάζει το μικρότερο τρίγωνο- η πιο κλειστή διαμόρφωση) και το Rot_{26} (το οποίο παρουσιάζει το μεγαλύτερο τρίγωνο- η πιο ανοιχτή διαμόρφωση) ενώ ως κορμός, οι αλυσίδες S και πιο συγκεκριμένα η ελικοειδής δομή του μορίου της ένωσης H_2S_{12} (IV).

Οι ενώσεις αυτές σχεδιάστηκαν με ειδικό τρόπο, ο οποίος περιγράφεται στη συνέχεια.

Για την ένωση $(C_9O_6H_{16}S_{36})_A$ [$Rot_{54}+3H_2S_{12}$ (έλικα)] χρησιμοποιήθηκε ως βάση το Rot_{54} . Στη συνέχεια υποκαταστάθηκαν τα κατάλληλα άτομα H των τριών ακραίων μεθυλιών του Rot_{54} με ένα μόριο της ένωσης H_2S_{12} , το καθένα, ώστε η απόσταση των ακραίων H της κάθε αλυσίδας S να είναι περίπου 10-12Å.

Με ανάλογο τρόπο έγινε ο σχεδιασμός και των υπολοίπων διαμορφώσεων αυτής της ένωσης ο οποίος περιγράφεται στη συνέχεια.

Ένωση $(C_9O_6H_{16}S_{36})_B$ [$Rot_{54}+3H_2S_{12}$ (έλικα)]

- I. Το Rot_{54} χρησιμοποιήθηκε ως βάση
- II. Η απόσταση των H στις ενωμένες αλυσίδες S είναι περίπου 25-35 Å.



Ένωση (C₉O₆H₁₆S₃₆)_Γ [R₂₆+3H₂S₁₂ (έλικα)]

- I. Το Rot₂₆ χρησιμοποιήθηκε ως βάση
- II. Η απόσταση των Η στις ενωμένες αλυσίδες S είναι περίπου 10-12 Å.

Ένωση (C₉O₆H₁₆S₃₆)_Δ [R₂₆+3H₂S₁₂ (έλικα)]

- I. Το Rot₂₆ χρησιμοποιήθηκε ως βάση.
- II. Η απόσταση των Η στις ενωμένες αλυσίδες S είναι περίπου 25-35 Å.

Οι ενώσεις αυτές ελαχιστοποιήθηκαν με τη μέθοδο MNDO χωρίς να αλλάξει η γεωμετρία των δύο περιστροφομερών (σκελετού). Κατόπιν υπολογίστηκαν οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας της κάθε ελαχιστοποιημένης διαμόρφωσης. Έτσι οι τιμές των γ είναι: γ_A=121872 α.υ., γ_B=318498 α.υ., γ_Γ=165858 α.υ., γ_Δ=241148 α.υ (Πίνακας 4.23). Από τον πίνακα 4.23 παρατηρείται ότι ο λόγος της γ της ανοιχτής προς την κλειστή διαμόρφωση, για την ίδια ένωση είναι γ_B/γ_A=2.6. Από το λόγο αυτό συμπεραίνεται η σημαντική συμβολή της γεωμετρίας (κλειστή-ανοιχτή διαμόρφωση) στην τιμή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.

Κατόπιν μελετήθηκε το φαινόμενο της μη προσθετικότητας της δεύτερης υπερπολωσιμότητας στην περίπτωση της ένωσης (C₉O₆H₁₆S₃₆)_Δ. Η μελέτη αυτή διεξήχθη σε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση (A) χρησιμοποιήθηκε το Rot₂₆ στο οποίο έγινε σταδιακή υποκατάσταση των κατάλληλων υδρογόνων (ίδια με την προηγούμενη περίπτωση) και σε κάθε στάδιο υποκατάστασης έγινε υπολογισμός της γ ενώ στην δεύτερη περίπτωση (B) ακολουθήθηκε η αντίστροφη διαδικασία. Στη συνέχεια περιγράφονται οι δύο περιπτώσεις.

A. Ο % λόγος της μη προσθετικότητας ορίζεται ως:

$$\frac{\gamma_{AB} - (\gamma_A + \gamma_B)}{(\gamma_A + \gamma_B)} \%$$

όπου με A και B συμβολίζονται τα συστατικά της ένωσης (Rot₂₆, H₂S₁₂), με AB η σχεδιασμένη ένωση (Rot₂₆ + H₂S₁₂) και με γ_A, γ_B και γ_{AB} συμβολίζονται οι αντίστοιχες τιμές γ.

Έτσι, για τις περιπτώσεις (i), (ii) και (iii)



και αν τεθεί ως γ₁= γ(H₂S₁₂), γ₂= γ(Rot₂₆) και γ₁₂= γ(Rot₂₆)+γ(H₂S₁₂)

ισχύει:

(i) : Μη προσθετικότητα % $\frac{\gamma_{12} - (\gamma_1 + \gamma_2)}{(\gamma_1 + \gamma_2)} = 20.2 \%$

(ii) : Μη προσθετικότητα % = 42.2%

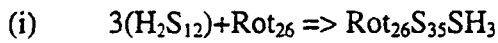
(iii) : Μη προσθετικότητα % = 53.1%



Με τη διαδικασία αυτή παρατηρείται ότι το φαινόμενο είναι μη προσθετικό και μάλιστα όσο συνεχίζονται τα στάδια της υποκατάστασης η μη προσθετικότητα αυξάνει.

B. Στη δεύτερη περίπτωση όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω μελετάται το αντίστροφο φαινόμενο σε σχέση με την περίπτωση (A).

Έτσι στην διαμόρφωση $(C_9O_6H_{16}S_{36})_{\Delta}$ ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:



Σ' αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί το εξής:

Ενώ στην περίπτωση (A) έγινε προσθήκη της ίδιας αλυσίδας του μορίου της ένωσης H_2S_{12} (ελικοειδής δομή) στην (B) περίπτωση οι αλυσίδες του H_2S_{12} , οι οποίες αφαιρούνται τμηματικά είναι έλικες με σπασίματα. Για το λόγο αυτό, όταν γίνεται ο υπολογισμός των γ υπολογίζεται και η γ της κάθε αλυσίδας H_2S_{12} .

Οι αντίστοιχες υπολογισμένες τιμές για τη γ είναι:

$$(C_9O_6H_{15}S_{24})_{\Delta} \Rightarrow \gamma_{\Delta 1} = 111935 \text{ a.u.}$$

$$(C_9O_6H_{14}S_{12})_{\Delta} \Rightarrow \gamma_{\Delta 2} = 58799 \text{ a.u. και}$$

$$[(C_9O_6H_{14})_{\Delta} \Rightarrow Rot_{26}] \Rightarrow \gamma_{\Delta 3} = 8441 \text{ a.u.}$$

Οι δεύτερες υπερπολωσιμότητες των ελίκων που αποτελούν την ένωση έχουν τιμές:

$$\gamma_1 = 39667 \text{ a.u.}$$

$$\gamma_2 = 42449 \text{ a.u.}$$

$$\gamma_3 = 62111 \text{ a.u.}$$

Από το παραπάνω παράδειγμα διαπιστώνεται και πάλι η μη προσθετικότητα του φαινομένου.

Πίνακας 4.23. Η συμβολή της υποκατάστασης σε συνδυασμό με την επίτευξη ανοιχτού και κλειστού τριγώνου (δηλ. ανοιχτής και κλειστής δομής), στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα γ .

Rot		Rot+(3H ₂ S ₁₂)
Διαμορφώσεις	$\gamma \times 10^{-2} / \text{a.u.}$	$\gamma \times 10^{-2} / \text{a.u.}$
Rot ₅₄	50.7	1218.7 ^a
		3185.0 ^b
Rot ₂₆	84.4	1658.6 ^c
		2411.5 ^d

a. Είναι η $(Rot_{54}S_{35}SH_3)_{\Lambda}$ διαμόρφωση.

b. Είναι η $(Rot_{54}S_{35}SH_3)_{\text{B}}$ διαμόρφωση.

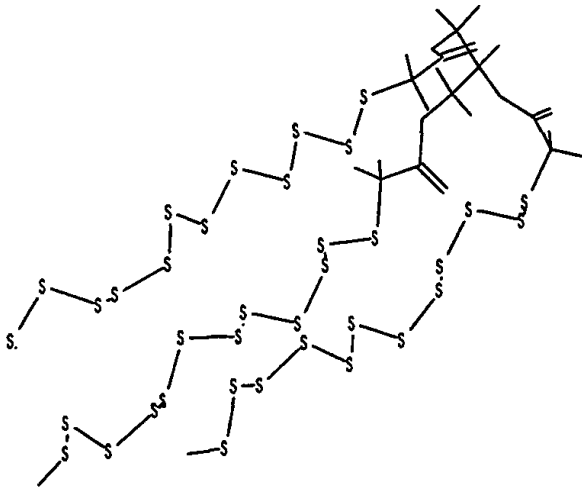
γ. Είναι η $(Rot_{26}S_{35}SH_3)_{\Gamma}$ διαμόρφωση.

δ. Είναι η $(Rot_{26}S_{35}SH_3)_{\Delta}$ διαμόρφωση.

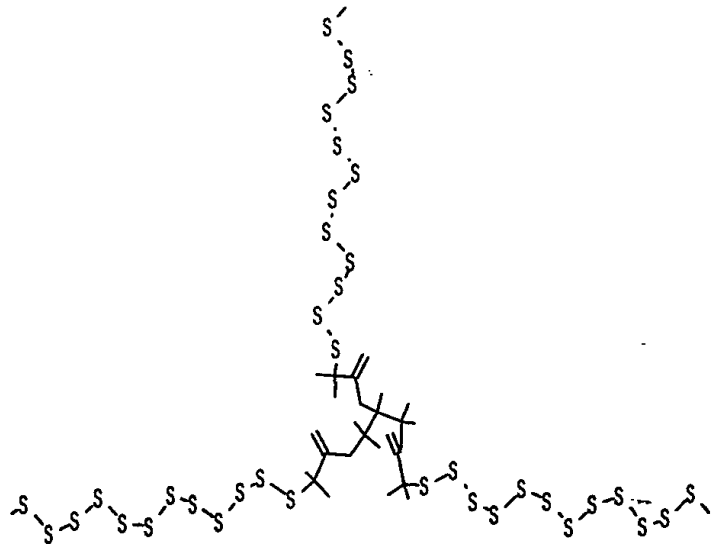
* Οι συμβολισμοί $(C_9O_6H_{16}S_{36})_{\Lambda}$, $(C_9O_6H_{16}S_{36})_{\text{B}}$, $(C_9O_6H_{16}S_{36})_{\Gamma}$, $(C_9O_6H_{16}S_{36})_{\Delta}$ είναι ίδιοι με τους $(Rot_{54}S_{35}SH_3)_{\Lambda}$, $(Rot_{54}S_{35}SH_3)_{\text{B}}$, $(Rot_{26}S_{35}SH_3)_{\Gamma}$ και $(Rot_{26}S_{35}SH_3)_{\Delta}$, αντίστοιχα.



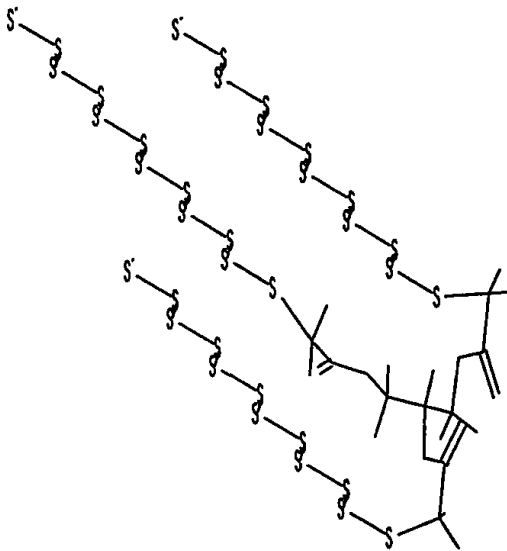
$(\text{Rot}_{54}\text{S}_{35}\text{SH}_3)_A$



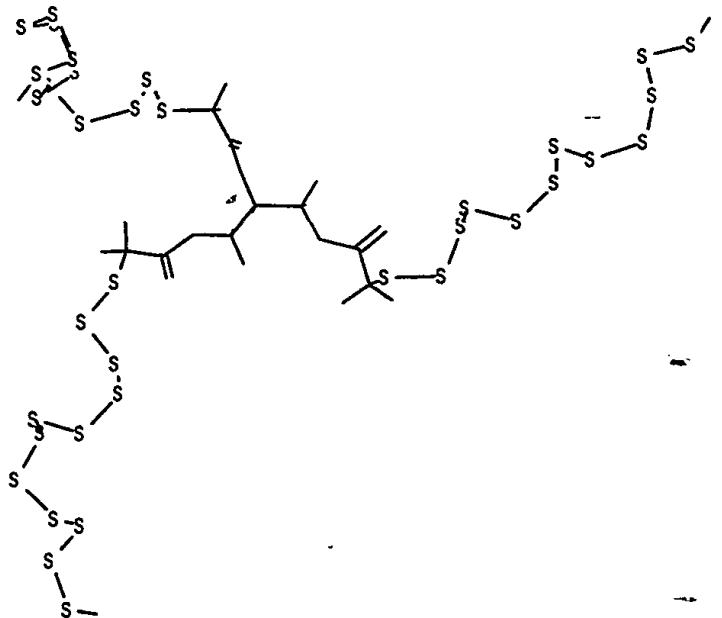
$(\text{Rot}_{54}\text{S}_{35}\text{SH}_3)_B$



$(\text{Rot}_{26}\text{S}_{35}\text{SH}_3)_\Gamma$



$(\text{Rot}_{26}\text{S}_{35}\text{SH}_3)_\Delta$



Σχήμα 4.27. Οι υποκατεστημένες διαμορφώσεις (ανοιχτές -κλειστές δομές) των Rot_{54} και Rot_{26} της τριακετίνης.

4.4.2. Ενώσεις οι οποίες περιέχουν S, C και H

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται δύο ενώσεις $C_2S_{10}H_4$ (A) και $C_2S_{10}H_6$ (B), οι οποίες σχεδιάστηκαν ώστε να περιέχουν τον διπλό δεσμό που υπάρχει στα πολυένια και τις δομές των H_2S_n (υπόδειγμα 3) (Σχήμα 4.28). Μ' αυτό τον τρόπο επιχειρείται η μελέτη:

- α) της επίδρασης της παρουσίας του διπλού δεσμού στις ενώσεις H_2S_n και
- β) της επίδρασης της γεωμετρίας στις υπό μελέτη ιδιότητες.

Οι υπολογισμοί των ιδιοτήτων καθώς και η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έχει γίνει με την χρήση της μεθόδου MNDO.

4.4.2.1. Συγκριτική μελέτη των ενώσεων $C_2S_{10}H_4$ (A) και $C_2S_{10}H_6$ (B)

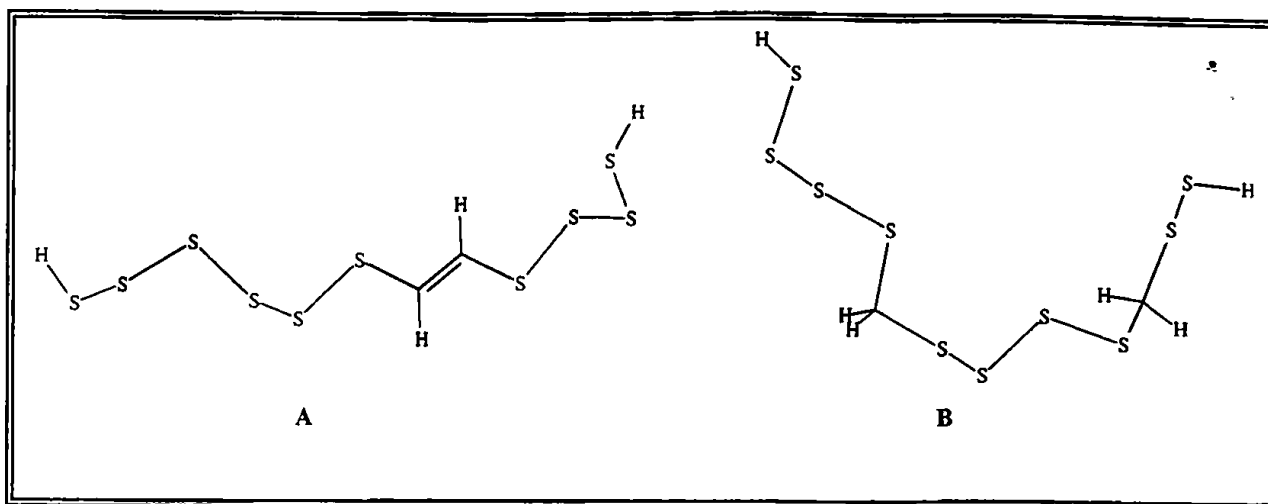
Οι ενώσεις A και B (Σχήμα 4.28) περιέχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων S και C (10 S και 2 C), διαφέρουν όμως:

- α) ως προς τη θέση των ανθράκων και
- β) ως προς το διπλό δεσμό.

Οι άνθρακες στην ένωση A ενώνονται με διπλό δεσμό, ενώ στην B υπάρχουν δύο ομάδες της μορφής $-S-CH_2-S-$. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο ενώσεων είναι περίπου ίση με 22.5 Kcal/mol. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην ύπαρξη του διπλού δεσμού (A), αλλά και γενικότερα στις διαφορές που εμφανίζονται στα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα στις διεδρες γωνίες. Σημειώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται η δομή της έλικας. Η πιο ανοιχτή διαμόρφωση είναι η A, η οποία παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της δεύτερης υπερπλωσιμότητας.

Στη συνέχεια συγκρίθηκαν οι τιμές της πολωσιμότητας και των υπερπλωσιμοτήτων της A, με τις αντίστοιχες τιμές της ένωσης H_2S_{12} (υπόδειγμα 3), η οποία αποτελείται από τον ίδιο αριθμό ατόμων (δεν λαμβάνονται υπόψη και στις δύο περιπτώσεις τα άτομα του H). Παρατηρείται ότι η διαφορά στις τιμές των ιδιοτήτων α και γ είναι μικρή (0.1×10^4 a.u.), όμως οι τιμές της πρώτης υπερπλωσιμότητας παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές.





Σχήμα 4.28. Απεικόνιση των ενώσεων $C_2S_{10}H_4$ (A) και $C_2S_{10}H_6$ (B).

Πίνακας 4.24. Οι τιμές των ιδιοτήτων των ενώσεων $C_2S_{10}H_4$ (A), $C_2S_{10}H_6$ (B) και H_2S_{12} . Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος MNDO.

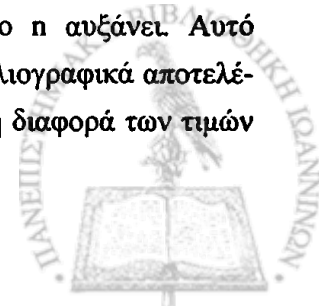
Ενώσεις	ΔH / Kcal/mol	μ /a.u.	$d(H_\tau, H_\alpha)$ /a.u.	α /a.u.	β / a.u.	$\gamma \times 10^4$ / a.u.
A	37.189	0.882	27.114	189.1	-1.7	7.6
B	14.671	0.604	20.906	170.1	-142.5	2.7
H_2S_{12}	29.432	1.497	31.420	206.0	-176.4	7.7

α. Ως $d(H_\tau, H_\alpha)$, ορίζουμε την απόσταση μεταξύ των ακραίων ατόμων H.

4.5. Συμπεράσματα

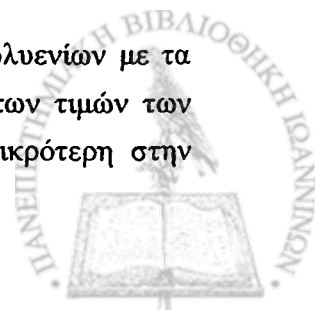
Στο παρών κεφάλαιο μελετήθηκε η σχέση δομής-πόλωσης σε δύο συστήματα ενώσεων: στα εύκαμπτα και στα συζευγμένα. Για τη διεξαγωγή της υπολογιστικής μελέτης χρησιμοποιήθηκε μία ποικιλία ab-initio και ημιεμπειρικών μεθόδων. Αν και από αυτές τις συσχετίσεις δεν προέκυψαν κάποιες μαθηματικές σχέσεις, εντούτοις παρουσιάστηκαν κάποια μοτίβα συσχέτισης της γεωμετρίας με τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Από τα αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού προέκυψαν τα εξής σημαντικά ευρήματα:

- Η μέθοδος MNDO δίνει για τις ενώσεις H_2S_n τιμές πολωσιμότητας, που είναι πρακτικά της ίδιας ποιότητας με τις MNDO/d και οι οποίες βελτιώνονται όσο το n αυξάνει. Αυτό συμπεραίνεται από την σύγκριση των αποτελεσμάτων MNDO, με τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα (ημιεμπειρικά και ab-initio). Για τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα η διαφορά των τιμών



που παράγεται από την MNDO μειώνεται με την αύξηση του n . Ομοίως η διαφορά μεταξύ της ημιεμπειρικής και της *ab-initio* (με συσχέτιση) υπερπολωσιμότητας γ , μειώνεται όταν το n αυξάνει (H_2S_n). Αυτές οι παρατηρήσεις επιτρέπουν τη χρήση της μεθόδου MNDO για τη συστηματική μελέτη των α και των γ για τις ενώσεις H_2S_n , $n = 1-51$.

- Υπάρχει ομοιότητα στη μεταβολή των α_{ii} και γ_{iiii} των H_2S_n με το n , η οποία μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου στα υπομελέτη μόρια. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πρόβλεψη της δεύτερης υπερπολωσιμότητας, εάν οι πολωσιμότητες (οι οποίες απαιτούν μικρότερο υπολογιστικό κόστος) είναι γνωστές. Η κατά μήκος του μορίου συνιστώσα έχει την κύρια συμβολή στην πολωσιμότητα και στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα του H_2S_n .
- Στο εξεταζόμενο σύνολο των μορίων (H_2S_n) έχει παρατηρηθεί αξιοσημείωτη μεταβολή των υπερπολωσιμότητων με τη γεωμετρία. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σημαντικό γιατί δείχνει ότι η μοριακή γεωμετρία, είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη σχεδίαση μη γραμμικών οπτικών υλικών.
- Η αναζήτηση που έγινε με την χρήση της κρυσταλλογραφικής βάσης του Cambridge (CCDC), σε ανοιχτές αλυσίδες που περιείχαν S, έδειξε ότι υπάρχουν δομές της μορφής του υποδείγματος 3 στη φύση, των οποίων οι τιμές των δεύτερων υπερπολωσιμότητων είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα MNDO των ενώσεων H_2S_n .
- Οι ενώσεις H_2S_n αν και παρουσιάζουν μεγάλες τιμές πολωσιμότητας, οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες.
- Η ύπαρξη διπλού δεσμού C=C, σε ελικοειδείς δομές S, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών της πρώτης και ιδιαίτερα της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.
- Τα πολυένια παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές δεύτερης υπερπολωσιμότητας. Γενικότερα διαπιστώθηκε ότι οι μεγαλύτερες τιμές της γ συνδέονται με ορισμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μοτίβα).
- Από τη μελέτη των συζευγμένων συστημάτων προέκυψε η μεγάλη σημασία του τρόπου σύζευξης (εναλλαγή απλών-διπλών ή απλών – τριπλών δεσμών) και της μοριακής γεωμετρίας. Τα στοιχεία αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν στη σχεδίαση μη γραμμικών οπτικών υλικών.
- Από τη συγκριτική μελέτη που έγινε μεταξύ των μελών της σειράς των πολυενίων με τα αντίστοιχα μέλη του υποδείγματος 3 των H_2S_n προέκυψε ότι η διαφορά των τιμών των ιδιοτήτων τους, είναι πολύ μεγάλη στην περίπτωση της γ , ενώ είναι μικρότερη στην



περίπτωση της α. Όσο δηλαδή αυξάνει ο αριθμός των διπλών δεσμών στα πολυένια τόσο μεγαλύτερες είναι οι διαφορές στις τιμές των ιδιοτήτων μεταξύ των πολυενίων και των ενώσεων H_2S_n (υπόδειγμα 3).

- Διαπιστώθηκε η σημαντική συμβολή του τρόπου σύζευξης στις ηλεκτρικές ιδιότητες και ιδιαίτερα στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα, η οποία φαίνεται από το λόγο:

$$\frac{\gamma_{\chi_{VII}}}{\gamma_{\chi_{VI}}} = 1.83 \quad [HF/6-31G++]$$

- Οι τιμές των ιδιοτήτων των ενώσεων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο και βάση υπολογισμού. Έτσι προκύπτει με σαφήνεια η σημασία του τρόπου σύζευξης που υπάρχει στο 1,3 trans-βουταδιένιο. Η παρατήρηση αυτή, η οποία είναι γνωστή, αξιοποιείται στη σχεδίαση μη γραμμικών οπτικών υλικών.
- Στην περίπτωση της εύκαμπτης ένωσης της τριακετίνης διαπιστώθηκε ότι τα μοτίβα που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές του S_{abc} , συνδέονται με τις μεγαλύτερες τιμές της γ .

Συνοψίζοντας στο παρόν κεφάλαιο διαπιστώνεται ότι η μοριακή σχεδίαση παρέχει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης της υπό μελέτη ιδιότητας (επιστημονικά ή για τεχνολογική αξιοποίηση).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Λιθιωμένα παράγωγα ενώσεων που περιέχουν S

5.1. Εισαγωγή

Αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η συμβολή στη μελέτη της σχέσης δομής-πόλωσης και η αναγνώριση κάποιων σημαντικά πολώσιμων δομών. Για το λόγο αυτό έγινε μια συστηματική μελέτη της επίδρασης της λιθίωσης στην πολωσιμότητα και ιδιαίτερα στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Κατ' αρχήν έγινε μια μελέτη ab-initio ορισμένων λιθιωμένων παραγώγων της σειράς H_2S_n . Ακολούθως μελετήθηκε, με ημιεμπειρικές μεθόδους, ένα σύνολο παραγώγων του TTF, τα οποία περιέχουν Li. Τα προαναφερθέντα λιθιωμένα παράγωγα, μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι προϊόντα υποκατάστασης του H από Li.

Οι λόγοι που επιλέχτηκαν ως υποδείγματα (μοντέλα) στην παρούσα μελέτη οι τρεις πρώτες ενώσεις της σειράς των H_2S_n και το τετραθιοφουλβαλένιο είναι οι εξής:

- 1) Οι ενώσεις της σειράς των H_2S_n , έχουν μελετηθεί λεπτομερώς (Κεφάλαιο 4) και επιπλέον κάποια από τα λιθιωμένα τους παράγωγα έχουν συντεθεί $(Li_2S)^{163}$, όπως επίσης έχει αναφερθεί η σύνθεση λιθιωμένων παραγώγων του TTF (τετραλίθιο TTF¹⁶⁴).
- 2) Το τετραθιοφουλβαλένιο είναι μία ένωση στην οποία συνυπάρχουν άτομα S και διπλοί δεσμοί, παράγοντες οι οποίοι συνδέονται με μεγάλες τιμές ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Με τη διαδικασία της λιθίωσης στις ενώσεις αυτές, επιχειρείται η μελέτη των επιδράσεων που προκαλεί η παρουσία δύο ή περισσότερων "επιταχυντών" (ή παραγόντων ανάπτυξης υψηλών υπερπολωσιμότητων), όπως είναι τα άτομα Li και S και οι διπλοί δεσμοί, στις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και ιδιαίτερα στη γ.



5.2. Υπολογιστικές Μέθοδοι

Η παρούσα μελέτη, εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας μια ευρεία ποικιλία μεθόδων. Για τη μελέτη των τριών πρώτων μελών της σειράς των H_2S_n και των λιθιωμένων παραγώγων τους χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι ab-initio. Πιο συγκεκριμένα η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε με τη δοκιμασμένη και επαρκή γι' αυτό το σκοπό βάση 6-31G**. Οι μη γραμμικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη βάση Pol του Sadlej (§1.1.4.5), της οποίας η επάρκεια στον υπολογισμό μοριακών πολωσιμοτήτων έχει τεκμηριωθεί^{22,165,127}. Οι υπολογισμοί των ηλεκτρικών ιδιοτήτων έγιναν σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης (HF, MP2^{166,167} και MP4[SDQ]^{168,169}) και για πεδίο με τιμή 0.001 a.u. Εκτός από τις στατικές τιμές υπολογίστηκαν και οι δυναμικές για $\lambda=1501$ nm, σε επίπεδο προσέγγισης HF. Για τη διεξαγωγή των παραπάνω υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε το πακέτο Gamess.

Η μελέτη των λιθιωμένων παραγώγων του τετραθιοφυλβαλένιου (TTF) έγινε με τη χρήση των ημιεμπειρικών μεθόδων MNDO και PM3, ώστε να υπάρχει ποιοτική επαλήθευση των αποτελεσμάτων της μίας μεθόδου από την άλλη. Επίσης για σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα MNDO/d^{36,132,170} του Σ. Ράπτη¹⁶¹.

5.3. Επίδραση της λιθίωσης στις ιδιότητες α και γ

Η φύση του δεσμού άνθρακα – λιθίου υπήρξε αντικείμενο ευρείας συζήτησης τα τελευταία χρόνια. Ένα από τα βασικότερα θέματα που απασχόλησαν τους ερευνητές, ήταν ο βαθμός του ομοιοπολικού ή του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού αυτού. Πολλές αναφορές και σχόλια αναγράφονται στο άρθρο του A. Streitwieser και των συνεργατών του¹⁷¹. Συγκεκριμένα ο Ebel¹⁷² αναφέρει ότι ο δεσμός C-Li εμφανίζεται με έναν ιοντικό χαρακτήρα 27%¹⁷², ενώ ο Pauling τον παρουσιάζει με έναν ιοντικό χαρακτήρα 45%¹⁷³.

Οι απόψεις για τον ιοντικό χαρακτήρα των δεσμών στους οποίους συμμετέχει το Li, επιβεβαιώνεται και από την παρούσα μελέτη στην οποία ερευνήθηκε η συμπεριφορά του δεσμού Li-S στις ενώσεις HLiS και Li₂S, χρησιμοποιώντας την μέθοδο NBO¹⁷⁴ (natural bond orbitals) και τη βάση 6-31G**. Τα φορτία που υπολογίστηκαν για το Li, με τη χρήση της παραπάνω μεθόδου είναι: 0.89 |e| (HLiS) και 0.91 |e| (Li₂S).

Το Li, το οποίο συχνά σχηματίζει γέφυρες έχει τρία ηλεκτρόνια, έχει δηλαδή τη δομή $1s^2 2s^1$ και μπορεί να κάνει ένα δεσμό χρησιμοποιώντας το 2s τροχιακό. Οι γέφυρες δημιουργούνται με τα 2p τροχιακά, τα οποία στην περίπτωση του Li είναι μη κατειλημμένα (κενά). Έτσι οι δεσμοί με το Li συνήθως περιέχουν το 2s (Li) τροχιακό το οποίο δίνει ηλεκτρόνια και το 2p (Li) το οποίο δρα ως δέκτης. Παρόλο που οι γεωμετρίες των ενώσεων που προκύπτουν είναι πολύ παράξενες, οι ενώσεις είναι σταθερές.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλές μελέτες ενώσεων, οι οποίες περιέχουν Li. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή του Schleyer και των συνεργατών του¹⁷⁵. Οι μελέτες τους ασχολούνται κυρίως με τη δομή και την ενέργεια (σταθερότητα) των παραγώγων του Li.



Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ηλεκτρονιακή δομή του Li, το καθιστά ως ένα υψηλά πολώσιμο στοιχείο^{176,177,178}, αποφασίστηκε η μελέτη των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων ενώσεων οι οποίες περιέχουν Li. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα της υψηλής πόλωσης, που προκαλεί η παρουσία Li στις ενώσεις αποτελούν οι τιμές που αναφέρονται για το μόριο του Li και το LiH. Η πολωσιμότητα και ειδικότερα η δεύτερη υπερπολωσιμότητα του Li₂ είναι υπερβολικά μεγάλη ($\alpha=204$ και $\gamma=(910 \pm 50) \times 10^3$ a.u.¹⁷⁷). Οι α και γ τιμές του H-H είναι 5.192 και 609 a.u. αντίστοιχα⁸⁵, ενώ η υποκατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από λίθιο, δίνει το Li-H, το οποίο έχει $\alpha=27.15 \pm 0.05$ και $\gamma=(90.7 \pm 5.6) \times 10^3$ a.u.¹⁷⁶. Οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας των LiH και Li₂ είναι πολύ μεγαλύτερες απ' αυτή του C₆H₆ (βενζόλιο: $\gamma=11,710 \pm 1,443$ a.u.¹⁷⁹).

Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η επίδραση των αλλαγών που προκαλούνται στην πολωσιμότητα και στις υπερπολωσιμότητες από τη λιθίωση. Η μεθοδολογία που επιλέγει περιλαμβάνει ab-initio και ημιεμπειρικές μεθόδους.

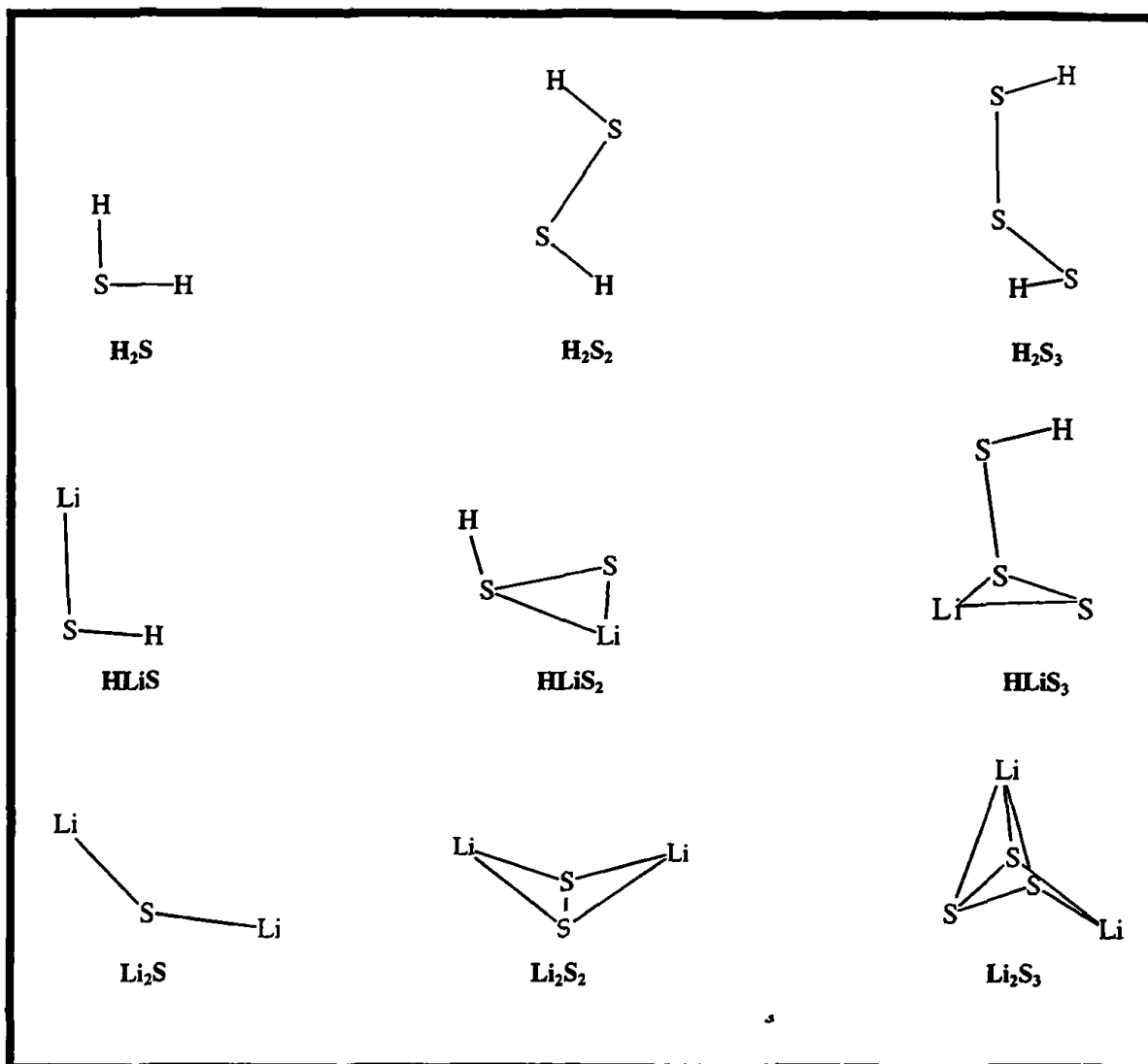
5.4. Υπολογιστική μελέτη των τριών πρώτων μελών της σειράς των ενώσεων H₂S_n και των λιθιωμένων παραγώγων τους

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιούνται οι δομές του υποδείγματος 3 (Κεφάλαιο 4). Στο σχήμα 5.1 δίδονται οι δομές που έχουν προκύψει από τη βελτιστοποίηση των ενώσεων H₂S_n, n=1,2,3 και των λιθιωμένων παραγώγων τους. Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε με χρήση της θεωρίας HF/6-31G**.

5.4.1. Μελέτη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ενώσεων LiHS, Li₂S, Li₂S₂ και Li₂S₃

Στις επόμενες δύο παραγράφους γίνεται σχολιασμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ενώσεων H₂S_n, n=1, 2, 3 και των λιθιωμένων παραγώγων τους (Σχήμα 5.1).





Σχήμα 5.1. Λιθιωμένα παράγωγα της σειράς των ενώσεων H_2S_n , $n=1,2,3$ του υποδείγματος 3.

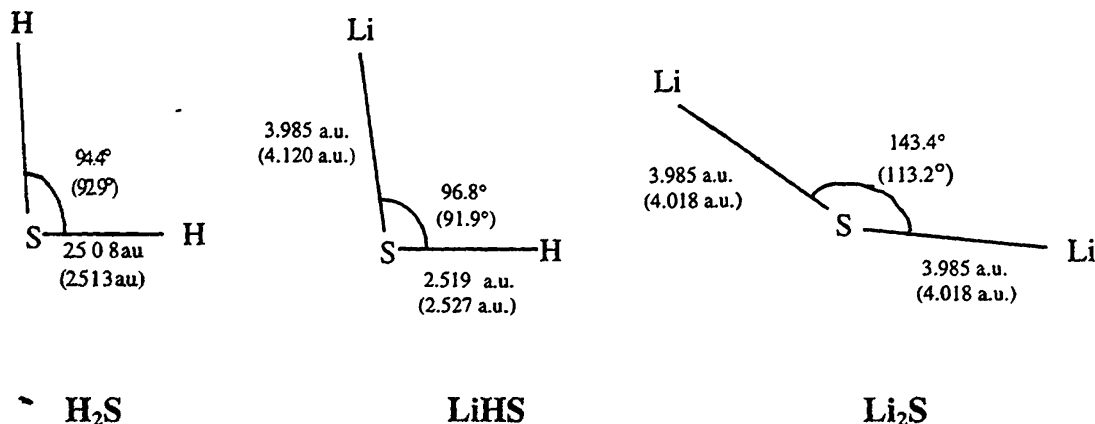
5.4.1.1. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης H_2S και των λιθιωμένων παραγώγων της

Από το σχήμα 5.2 παρατηρείται ότι η υποκατάσταση ενός υδρογόνου με λίθιο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους δεσμού (HS) στη γεωμετρία HF, κατά 0.006 \AA . Μεγαλύτερες μεταβολές εμφανίζονται στην περίπτωση των γωνιών (γεωμετρίες HF – MP2). Συγκεκριμένα (Σχήμα 5.2) με την υποκατάσταση των ατόμων H με Li, η δομή “ανοίγει”. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην αμοιβαία άπωση των ατόμων του Li.

Επίσης παρατηρείται (Σχήμα 5.2) ότι υπάρχουν διακυμάνσεις στις τιμές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (μήκος δεσμού – γωνίες – διεδρες γωνίες) των παραπάνω ενώσεων, που

υπολογίστηκαν με τις θεωρίες HF και MP2. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι από τις γεωμετρίες MP2 προκύπτουν πιο “κλειστές” ενώσεις. Αυτό συμπεραίνεται άλλωστε και από τις διαφορές:

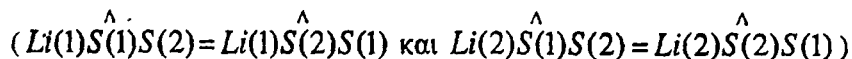
H ₂ S	(HH) _{HF} -(HH) _{MP2} = 0.0374 a.u.
HLiS	(LiH) _{HF} -(LiH) _{MP2} = 0.1869 a.u.
Li ₂ S	(LiLi) _{HF} -(LiLi) _{MP2} = 0.8574 a.u.



Σχήμα 5.2. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης H₂S και των λιθιωμένων παραγώγων της. Οι υπολογισμοί διεξήχθησαν με τις μεθόδους HF/6-31G** (πρώτη τιμή) και MP2/6-31G** (δεύτερη τιμή, σε παρένθεση).

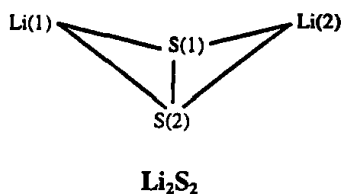
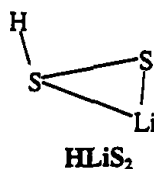
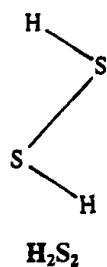
5.4.1.2. Γεωμετρικά στοιχεία της ένωσης H₂S₂ και των λιθιωμένων παραγώγων της

Από το σχήμα 5.3 παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της ένωσης H₂S₂ και των υποκατεστημένων (λιθιωμένων) παραγώγων της, για τις δύο μεθόδους υπολογισμού (HF και MP2). Π.χ. (HH)_{MP2}-(HH)_{HF} = 0.0146 a.u. (H₂S₂). Η ύπαρξη όμως γεφυρών Li στις ενώσεις HLiS₂ και Li₂S₂ έχει ως αποτέλεσμα την εύρεση παράξενων δομών. Έτσι η ένωση HLiS₂ έχει τη δομή ενός οξυγόνιου τριγώνου (SSLi), του οποίου η μία κορυφή (S), ενώνεται με ένα σημείο (H), εξωτερικό του τριγώνου (Σχήμα 5.3). Αρκετά παράξενη είναι επίσης η μη επίπεδη δομή της ένωσης Li₂S₂ (Σχήμα 5.3). Η δομή αυτή σχηματίζεται από δύο ίσα ισοσκελή τρίγωνα



τα οποία ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνία $Li(1)\hat{S}(1)Li(2) \cong 97^\circ$ (μέθοδος MP2).





Γεωμετρικά στοιχεία	Τιμές	
Μήκη	/a.u.	
HS	HF	MP2
	2.510	2.521
SS	3.900	3.914
Γωνίες	/(°)	
HSS	HF	MP2
	94.05	98.66
Διέδρες Γωνίες	/(°)	
HSSH	HF	MP2
	89.95	90.45

Γεωμετρικά στοιχεία	Τιμές	
Μήκη	/a.u.	
SS	HF	MP2
	4.006	4.018
SLi	4.174	4.156
LiS	4.547	4.498
SH	2.513	2.528
Γωνίες	/(°)	
HSS	HF	MP2
	101.68	101.43
HSLi	101.83	102.96
SLiS	55.18	54.48
Διέδρες Γωνίες	/(°)	
HSLiS	HF	MP2
	-96.50	-95.52

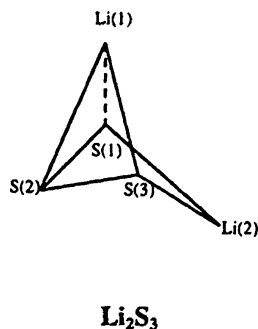
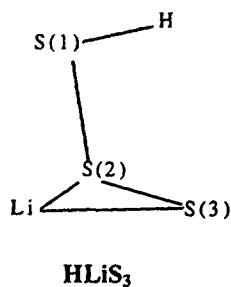
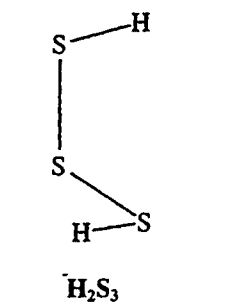
Γεωμετρικά στοιχεία	Τιμές	
Μήκη	/a.u.	
SLi	HF	MP2
	4.269	4.259
SS	4.137	4.212
Γωνίες	/(°)	
SLiS	HF	MP2
	58.0	59.27
LiSS	61.0	60.36
Διέδρες Γωνίες	/(°)	
S(1)Li(1)S(2)Li(2)	HF	MP2
	48.6	49.61
S(1)Li(2)S(2)Li(1)	-48.6	-49.61

Σχήμα 5.3. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης H_2S_2 και των λιθιωμένων παραγώγων της. Οι υπολογισμοί διεξήχθησαν με τις μεθόδους HF/6-31G** και MP2/6-31G**.

5.4.1.3. Γεωμετρικά στοιχεία της ένωσης H_2S_3 και των λιθιωμένων παραγώγων της

Στην παράγραφο αυτή σχολιάζονται οι γεωμετρίες της ένωσης H_2S_3 και των λιθιωμένων παραγώγων της, οι οποίες βρέθηκαν με βελτιστοποίηση, χρησιμοποιώντας τις θεωρίες HF/6-31G** και MP2/6-31G**. Στην περίπτωση της ένωσης H_2S_3 οι δύο μέθοδοι (HF και MP2) δίνουν γεωμετρικά στοιχεία με μικρές μόνο διαφορές.





Γεωμετρικά στοιχεία		Τιμές	
Μήκη		/a.u.	
SS		HF 3.897	MP2 3.910
SH		2.510	2.523
Γωνίες		/(°)	
HSS		HF 99.0	MP2 98.6
SSS		106.9	107.5
Διέδρες Γωνίες		/(°)	
HSSS		HF 84.7	MP2 85.8

Γεωμετρικά στοιχεία		Τιμές	
Μήκη		/a.u.	
HS(1)		HF 2.510	MP2 2.527
S(1)S(2)		3.928	4.042
S(2)Li		4.578	4.613
LiS(3)		4.180	4.240
S(3)S(2)		3.957	3.933
Γωνίες		/(°)	
HS(1)S(2)		HF 98.8	MP2 99.0
S(1)S(2)S(3)		108.4	105.4
S(2)S(3)Li		68.4	68.6
S(2)LiS(3)		53.5	52.5
LiS(2)S(1)		100.7	65.9
Διέδρες Γωνίες		/(°)	
HS(1)S(2)S(3)		HF 76.9	MP2 60.6
HS(1)S(2)Li		136.6	105.2
S(1)S(2)LiS(3)		-105.1	-127.7
S(1)S(2)S(3)Li		91.4	48.5

Γεωμετρικά στοιχεία		Τιμές	
Μήκη		/a.u.	
S(1)Li(1)		HF 4.447	MP2 4.399
S(1)S(2)		4.035	4.078
S(1)Li(2)		4.422	4.399
S(2)Li(1)		4.670	4.637
S(2)S(3)		4.035	4.078
S(3)Li(2)		4.422	4.399
S(3)Li(1)		4.447	4.399
Γωνίες		/(°)	
Li(1)S(2)S(1)		HF 60.9	MP2 60.2
Li(1)S(2)S(3)		60.9	60.2
S(1)S(2)S(3)		100.7	100.9
S(3)Li(2)S(1)		89.3	91.2
S(2)Li(1)S(1)		52.5	53.6
S(2)Li(1)S(3)		52.5	53.6
S(2)S(1)Li(1)		66.6	66.2
Li(2)S(1)Li(1)		83.0	82.6
Διέδρες Γωνίες		/(°)	
Li(1)S(2)S(3)Li(2)		HF -90.9	MP2 -92.3
S(2)S(3)Li(2)S(1)		37.7	41.1
Li(1)S(2)S(1)Li(2)		90.9	92.3
S(1)S(2)S(3)Li(2)		-43.0	-46.2

Σχήμα 5.4. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης H_2S_3 και των λιθιωμένων παραγώγων της που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους HF/6-31G** και MP2/6-31G**.



Η βελτιστοποιημένη δομή της ένωσης HLiS_3 διατηρεί το βασικό σκελετό της διαμόρφωσης της ένωσης HLiS_2 (οξυγώνιο τρίγωνο). Μεταξύ των λιθωμένων παραγώγων, σημειώνεται η ένωση HLiS_3 , δεδομένου ότι σ' αυτή, το μέγεθος ορισμένων γεωμετρικών στοιχείων, παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από τη μέθοδο υπολογισμού. Συγκεκριμένα παρατηρείται:

$$(\text{LiS}(2)\overset{\wedge}{\text{S}}(1))_{\text{HF}} - (\text{LiS}(2)\overset{\wedge}{\text{S}}(1))_{\text{MP2}} = 34.8^\circ$$

$$(\text{S}(1)\overset{\wedge}{\text{S}}(2)\text{S}(3)\text{Li})_{\text{HF}} - (\text{S}(1)\overset{\wedge}{\text{S}}(2)\text{S}(3)\text{Li})_{\text{MP2}} = 42.9^\circ$$

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι και στις δύο μεθόδους (HF και MP2), διατηρούνται τα χαρακτηριστικά του τριγώνου.

Πολύ παράξενη επίσης είναι και η δομή της ένωσης Li_2S_3 η οποία είναι μία πυραμίδα, η οποία δημιουργείται από τέσσερα, ίσα μεταξύ τους, (οξυγώνια) τρίγωνα. Και στην περίπτωση αυτής της ένωσης, οι τάσεις των γεωμετρικών χαρακτηριστικών και των δύο μεθόδων είναι οι ίδιες, ενώ οι διαφορές των γεωμετριών τους, είναι πολύ μικρές.

Το γενικό συμπέρασμα των παραπάνω παραγράφων είναι ότι η ικανότητα του Li να δημιουργεί γέφυρες, έχει ως αποτέλεσμα, κατά τη λιθίωση των ενώσεων H_2S_n , $n=1,2,3$, τη δημιουργία παράξενων τριγωνικών δομών.

5.5. Ανάλυση ηλεκτρικών ιδιοτήτων

5.5.1. Διπολική ροπή

Από τον πίνακα 5.1 παρατηρείται ότι οι τιμές της διπολικής ροπής του H_2S , σε όλα τα επίπεδα προσέγγισης, συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα^{127,130}. Επίσης φαίνεται ότι σε έξι από τις εννέα ενώσεις, η τιμή της διπολικής ροπής που υπολογίζεται με τη θεωρία MP4[SDQ] είναι μεγαλύτερη, από την τιμή που υπολογίζεται με την προσέγγιση MP2. Γενικά οι μεγαλύτερες τιμές διπολικής ροπής δίδονται από τη θεωρία HF.

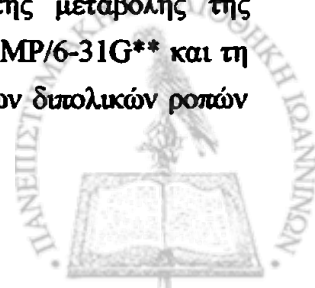
Διαπιστώνεται ότι η επίδραση της συσχέτισης, τόσο σε επίπεδο MP2 όσο και MP4[SDQ], έχει αρνητική επίδραση στα υπό μελέτη μόρια, δηλαδή

$$\mu(\text{HF}) > \mu(\text{MP2} \text{ ή } \text{MP4}[\text{SDQ}]).$$

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρήθηκε στη μελέτη της διπολικής ροπής των ενώσεων H_2S_n , $n=1-7$ (Κεφάλαιο 4, πίνακας 4.5):

$$\mu(\text{HF}) > \mu(\text{MP2}).$$

Επίσης έγιναν επιπλέον υπολογισμοί στις ενώσεις Li_2S και HLiS_3 , οι οποίες παρουσίασαν (§5.4.1.1-5.4.1.3) σημαντική μεταβολή των γεωμετρικών τους στοιχείων, κατά τη βελτιστοποίηση με τις μεθόδους HF και MP2. Οι υπολογισμοί των ιδιοτήτων τους έγιναν χρησιμοποιώντας τη βάση Pol και τη βελτιστοποιημένη MP2 γεωμετρία. Στόχος των υπολογισμών αυτών ήταν η διαπίστωση του μεγέθους της μεταβολής των ιδιοτήτων συναρτήσει της μεταβολής της γεωμετρίας. Στον πίνακα 5.1 αναφέρονται οι υπολογισμένες με τη γεωμετρία MP/6-31G** και τη βάση Pol, διπολικές ροπές των ενώσεων Li_2S και HLiS_3 . Από τη σύγκριση των διπολικών ροπών



που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο HF και τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες HF/6-31G** και HF/6-31G** προκύπτει (Πίνακας 5.1) ότι:

$$2.696 \text{ a.u.} - 1.525 \text{ a.u.} = 1.171 \text{ a.u.} \quad (\text{Li}_2\text{S})$$

$$2.053 \text{ a.u.} - 1.426 \text{ a.u.} = 0.627 \text{ a.u.} \quad (\text{HLiS}_3).$$

Φαίνεται ότι οι διαφορές των αντίστοιχων διπολικών ροπών είναι μεγάλες. Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται επίσης, στις ιδιότητες που υπολογίζονται στα επίπεδα MP2 και MP4[SDQ], χρησιμοποιώντας τις προαναφερθείσες γεωμετρίες. Οι διαφορές στις ιδιότητες που παρατηρήθηκαν οφείλονται στη σημαντική διαφορά των γεωμετρικών τους στοιχείων.

Πίνακας 5.1. Η διπολική ροπή των ενώσεων H_2S , H_2S_2 και H_2S_3 καθώς και των λιθωμένων παραγώγων τους^α.

Ενώσεις	μ / a.u.			
	HF	MP2	MP4[SDQ]	Πειραματικές τιμές
H_2S	0.438	0.409	0.397	$0.383 \pm 0.002^{\beta}$ 0.353 ^γ 0.369 ^γ
HLiS	2.919	2.841	2.846	
Li_2S	1.525	1.436	1.443	
	2.696 ^δ	2.518 ^δ	2.530 ^δ	
H_2S_2	0.502	0.465	0.451	
HLiS_2	2.418	2.346	2.347	
Li_2S_2	2.020	1.934	1.935	
H_2S_3	0.247	0.229	0.221	
HLiS_3	2.053	1.998	2.013	
	1.426 ^δ	1.378 ^δ	1.388 ^δ	
Li_2S_3	1.573	1.455	1.468	

α. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η ελαχιστοποιημένη γεωμετρία HF/6-31G**, εκτός από τα μόρια Li_2S και HLiS_3 στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί και η γεωμετρία MP2/6-31G**. Η διπολική ροπή υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη βάση Pol του Sadlej.

β. Αναφορά 131.

γ. Οι τιμές έχουν προσδιορισθεί στην αέρια φάση και αναφέρονται από τον McClellan¹²⁸.

δ. Οι ιδιότητες έχουν υπολογιστεί με την ελαχιστοποιημένη γεωμετρία που προκύπτει από τη χρήση της μεθόδου MP2/6-31G**.



5.5.2. Πολωσιμότητα

Παρατηρείται ότι για τις $\alpha(0;0)$ ισχύει η σχέση (Πίνακας 5.2):

$$\alpha(\text{MP2}) > \alpha(\text{MP4[SDQ]}),$$

όμως οι τιμές MP2 δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά από τις (αντίστοιχες) τιμές που έχουν υπολογισθεί με τη θεωρία MP4[SDQ]. Η διαφορά αυτή μεγαλώνει εάν συγκριθούν οι τιμές HF με τις MP2. Έτσι για παράδειγμα στην περίπτωση της ένωσης Li_3S_2 η διαφορά αυτή ($\alpha(\text{MP2}) - \alpha(\text{HF})$) είναι περίπου 6.2 a.u. (γεωμετρία HF), ενώ η διαφορά των τιμών MP2 και MP4[SDQ] είναι 1.25a.u. (γεωμετρία HF). Επίσης παρατηρείται ότι υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία των πειραματικών τιμών¹³⁰, οι οποίες έχουν μετρηθεί σε διάφορες συχνότητες, με τις τιμές HF και MP2 της α στην περίπτωση της ένωσης H_2S . Στον πίνακα 5.2 αναφέρονται επίσης βιβλιογραφικές τιμές της $\alpha(-\omega;\omega)$ οι οποίες αναγράφονται στην παραπομπή 178, χρησιμοποιώντας την ίδια βάση Pol, αλλά τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία MNDO.

Οι τιμές της α που υπολογίστηκαν με τη γεωμετρία MP2/6-31G** δε διαφέρουν σημαντικά απ' αυτές που υπολογίστηκαν με τη γεωμετρία HF/6-31G** (Li_2S και HLiS_3 , Πίνακας 5.2).

Πίνακας 5.2. Στατικές και δυναμικές τιμές της α των ενώσεων H_2S , H_2S_2 και H_2S_3 καθώς και των λιθιωμένων παραγώγων τους^{α,β}.

Ενώσεις	$\alpha(0;0) / \text{a.u.}$			$\alpha(-\omega;\omega) / \text{a.u.}$		
	HF	MP2	MP4[SDQ]	HF		Πειραματικές τιμές
				Παρούσα μελέτη	Αναφορά 127 ^γ	
H_2S	23.66	24.54	24.30	23.77	24.3 ^δ 24.2 ^ε 23.8 ^{στ}	26.0 ^δ 25.9 ^ε 25.5 ^{στ}
HLiS	36.84	40.94	40.38	37.25		
Li_2S	60.08	72.05	70.34	61.43		
	60.79 ^ζ	73.47 ^ζ	71.83 ^ζ	62.25 ^ζ		
H_2S_2	42.91	44.51	44.04	43.12		
HLiS_2	53.96	57.84	57.15	54.37		
Li_2S_2	66.00	70.93	70.25	66.63		
H_2S_3	64.16	67.46	66.58	64.50		
HLiS_3	75.26	81.45	80.20	75.80		
	75.05 ^ζ	81.30 ^ζ	80.05 ^ζ	75.61 ^ζ		
Li_2S_3	81.64	88.49	87.20	82.30		

α. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η ελαχιστοποιημένη γεωμετρία HF/6-31G**. Η πολωσιμότητα $\alpha(0;0)$ έχει υπολογισθεί χρησιμοποιώντας τη βάση Pol του Sadlej.

β. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει για $\lambda = 1501 \text{ nm}$, εκτός εάν υπάρχει κάποια άλλη δηλωμένη τιμή του λ .

γ. Για τους υπολογισμούς των τιμών της $\alpha(-\omega;\omega)$ έχει χρησιμοποιηθεί η βάση Pol του Sadlej και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία MNDO της ένωσης (υπόδειγμα 3).

δ. $\lambda = 488 \text{ nm}^{130}$.

ε. $\lambda = 514.5 \text{ nm}^{130}$.

στ. $\lambda = 632.8 \text{ nm}^{130}$.

ζ. Οι ιδιότητες έχουν υπολογιστεί με τη γεωμετρία MP2.



5.5.3. Πρώτη υπερπολωσιμότητα

- Στον πίνακα 5.3 αναφέρονται οι υπολογισμένες τιμές της πρώτης υπερπολωσιμότητας. Η επίδραση της συσχέτισης σε επίπεδο MP2 ή MP4[SDQ], είναι σημαντική τόσο για το H₂S όσο και για τα λιθωμένα παράγωγα που μελετήθηκαν (Πίνακας 5.3). Γενικά ισχύει, (εκτός από την περίπτωση της ένωσης H₂S₃) ότι:

$$\beta(\text{HF}) > \beta(\text{MP2 ή MP4[SDQ]})$$

λαμβάνοντας υπόψη το αρνητικό πρόσημο των τιμών. Όμως οι τιμές $\beta(\text{MP2})$ δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές από τις τιμές $\beta(\text{MP4[SDQ]})$. Οι τιμές $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, διατηρούν το πρόσημο που παρουσιάζουν οι $\beta(0; 0, 0)$ (μέθοδος HF). Οι προαναφερθείσες τιμές, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διαφορά στα παράγωγα Li₂S, Li₂S₂ και Li₂S₃. Μεγάλη διαφορά επίσης παρουσιάζουν μεταξύ τους οι υπολογισμένες τιμές της β (στατικές και δυναμικές) στην περίπτωση της ένωσης Li₂S, για τις δύο διαφορετικές γεωμετρίες (HF/6-31G** και MP2/6-31G**). Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

$$-1038 \text{ a.u.} - (-1680 \text{ a.u.}) = 642 \text{ a.u.}$$

Στη συνέχεια έγινε μία εκτίμηση της $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, β_{est} , χρησιμοποιώντας τη θεωρία MP2 για το H₂S. Η β_{est} είναι ίση με -5.17 a.u. ενώ η πειραματική τιμή είναι -9.95±2.08 a.u.

Πίνακας 5.3. Στατικές και δυναμικές τιμές της β των H₂S, H₂S₂ και H₂S₃ καθώς και των λιθωμένων παραγώγων τους^α.

Ενώσεις	$\beta(0; 0, 0) / \text{a.u.}$			$\beta(-2\omega; \omega, \omega)^{\beta} / \text{a.u.}$	
	HF	MP2	MP4[SDQ]	HF	Πειραματική τιμή
H ₂ S	4.05	-4.74	-1.95	4.42	-9.95±2.08 ^γ
HLiS	-376	-600	-573	-453	
Li ₂ S	-632	-1038	-988	-864	
	-1020 ^δ	-1680 ^δ	-1623 ^δ	-1416 ^δ	
H ₂ S ₂	7.65	-0.48	2.64	7.89	
HLiS ₂	-226	-353	-337	-257	
Li ₂ S ₂	-283	-433	-411	-328	
H ₂ S ₃	-6.30	-9.33	-5.94	-7.29	
HLiS ₃	-233	-370	-351	-264	
	-255 ^δ	-394 ^δ	-376 ^δ	-293 ^δ	
Li ₂ S ₃	-376	-608	-564	-435	

- α. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η ελαχιστοποιημένη γεωμετρία HF/6-31G**. Οι τιμές των $\beta(0; 0, 0)$ και $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ έχουν υπολογισθεί χρησιμοποιώντας τη βάση Pol του Sadlej.
- β. Η $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ τιμή έχει υπολογιστεί για $\lambda=1501 \text{ nm}$.
- γ. Η τιμή αυτή έχει μετρηθεί χρησιμοποιώντας second harmonic generation, $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, στην αέριο φάση.
- δ. Οι ιδιότητες έχουν υπολογιστεί με τη γεωμετρία MP2.



5.5.4. Δεύτερη υπερπολωσιμότητα

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η υπολογισθείσα τιμή για την $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ του H_2S είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τη τιμή που βρέθηκε από το πείραμα.

Η σταδιακή υποκατάσταση των ατόμων H με άτομα Li (Πίνακα 5.4) έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση των τιμών της γ . Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στην περίπτωση των λιθιωμένων παραγώγων του H_2S , ενώ φαίνεται να ομαλοποιείται στα λιθιωμένα παράγωγα των ενώσεων H_2S_2 και H_2S_3 . Έτσι λοιπόν η υποκατάσταση ενός ατόμου H της ένωσης H_2S από Li, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση κατά 6 φορές περίπου της στατικής τιμής της γ της ένωσης H_2S . Η υποκατάσταση και του άλλου υδρογόνου οδηγεί σε μία αύξηση της γ , η οποία είναι 23 φορές περίπου μεγαλύτερη της $\gamma(0;0,0,0)$ του H_2S (μέθοδος HF), ενώ η αντίστοιχη αύξηση στο επίπεδο MP2 είναι 42.5. Οι ιδιότητες που υπολογίζονται με τις γεωμετρίες HF/6-31G** και MP2/6-31G** δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές.

Πίνακας 5.4. Στατικές και δυναμικές τιμές της γ των H_2S , H_2S_2 και H_2S_3 καθώς και των λιθιωμένων παραγώγων τους^{α,β}.

Ενώσεις	$\gamma(0;0,0,0) \times 10^{-3}$			$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)^g \times 10^{-3}$	$\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)^d \times 10^{-3}$	$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)^e \times 10^{-3}$	$\gamma(0; \omega, -\omega, 0)^f \times 10^{-3}$	$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)^g$
	HF	MP2	MP4[SDQ]					
H_2S	5.74	5.48	5.34	5.83 7.88 ^η	6.29 13.6 ^η	5.69 6.89 ^η	5.55 6.08 ^η	10.34±0.069 ^η
HLiS	33.6	53.4	50.8	41.6	53.6	38.6	35.9	
Li ₂ S	133	233	215	192	320	168	149	
	136 ^η	236 ^η	222 ^η	201 ^η	367 ^η	175 ^η	153 ^η	
H_2S_2	7.94	12.2	11.5	8.99	9.68	8.78	8.58	
HLi ₂	25.0	41.0	37.8	29.3	34.7	27.8	26.4	
Li ₂ S ₂	42.4	66.1	62.1	50.0	61.2	47.1	44.5	
H_2S_3	13.5	21.8	20.1	14.7	15.9	14.3	13.9	
HLi ₃	32.0	52.8	49.0	36.6	42.7	34.9	33.3	
	29.4 ^η	54.7 ^η	49.0 ^η	33.9 ^η	39.6 ^η	32.4 ^η	30.9 ^η	
Li ₂ S ₃	43.9	79.1	72.4	51.9	63.5	48.9	46.1	

- α. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η ελαχιστοποιημένη γεωμετρία HF/6-31G**. Οι τιμές της δεύτερης υπερπολωσιμότητας δίνονται σε a.u. και υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη βάση Pol του Sadlej.
- β. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει για $\lambda=1501$ nm, εκτός εάν υπάρχει κάποια άλλη δηλωμένη τιμή του λ .
- γ. DC-EFISHG.
- δ. THG.
- ε. IDRI.
- ζ. Optical Kerr effect.
- η. $\lambda=694.3$ nm.
- θ. Έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος dc-electric field induced second harmonic generation στην αέριο φάση¹²⁸.
- ι. Οι ιδιότητες έχουν υπολογιστεί με τη γεωμετρία MP2.



5.6. Δονητικές συμβολές στον υπολογισμό της πολωσιμότητας

Για τον υπολογισμό της δονητικής συμβολής στην πολωσιμότητα για την ένωση H_2S και τα λιθωμένα παράγωγά της χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση των Bishop και Kirtman¹⁸⁰. Παρατηρείται ότι η δονητική συμβολή, α^v , είναι αμελητέα για το H_2S και πολύ μικρή στην περίπτωση του HSLi.

Πίνακας 5.5. Στατικές ηλεκτρονιακές και δονητικές τιμές της πολωσιμότητας των ενώσεων H_2S και HLiS.

Ενώσεις	$\alpha^e(0;0)$ /a.u.	$\alpha^v(0;0)$ /a.u.
H_2S	14.59	0.06
HLiS	28.65	3.89

- Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και τον υπολογισμό των στατικών τιμών της πολωσιμότητας των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η βάση 6-31G**.
- Με $\alpha^e(0;0)$ συμβολίζεται η στατική ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα.
- Με $\alpha^v(0;0)$ συμβολίζεται η στατική δονητική πολωσιμότητα.

5.7. Εύρεση και σχεδιασμός μονολιθωμένων παραγώγων των ενώσεων της μορφής H_2S_n , $n=2, \dots$

Από τα σχήματα 5.1, 5.3 και 5.4 παρατηρείται ότι οι μονολιθωμένες ενώσεις της σειράς των H_2S_n , $n=2,3$ (υπόδειγμα 3) παρουσιάζουν ανάλογα γεωμετρικά στοιχεία. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε τη βάση για τη διαμόρφωση της εξής υπόθεσης:

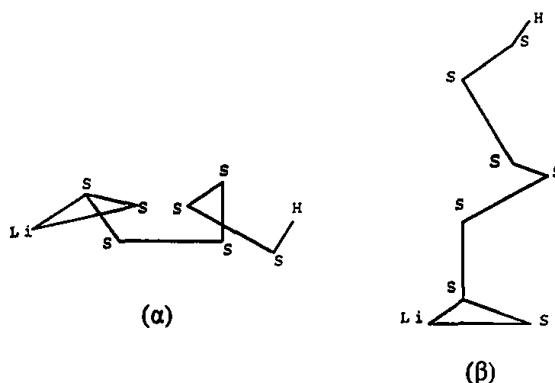
“εάν στη συγκεκριμένη σειρά ενώσεων γίνει αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου με ένα άτομο λιθίου, η δομή που θα προκύψει μετά από βελτιστοποίηση, θα εμφανίζει ένα τρίγωνο όμοιο με αυτό των διαμορφώσεων HLiS₂ και HLiS₃, ενώ τα υπόλοιπα άτομα θα ενώνονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να διατηρούνται τα χαρακτηριστικά της έλικας”.

Για να ελεγχθεί η ισχύ της προαναφερθείσας υπόθεσης, επιλέχτηκε ένα μέλος της σειράς H_2S_n , $n=3, \dots$, στο οποίο έγινε αρχικά λιθίωση και κατόπιν βελτιστοποίηση με τη μέθοδο HF/6-31G**. Η δομή που προέκυψε ήταν η αναμενόμενη. Είναι δηλαδή ένα τοπικό ελάχιστο, το οποίο διατηρεί, όπως είχε προβλεφθεί, τόσο τα χαρακτηριστικά των διαμορφώσεων HLiS₂ και HLiS₃ όσο και των ελικοειδών δομών (H_2S_n , $n=2, 3, \dots$). Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η ελαχιστοποιημένη διαμόρφωση της ένωσης HLiS₇, όπου είναι εμφανείς οι σπείρες της ελικοειδούς δομής (Σχήμα 5.5 (α)). Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η ταύτιση των κοινών τμημάτων των δομών των ενώσεων HLiS₃ και HLiS₇. Το συμπέρασμα λοιπόν αυτής της παραγράφου είναι το εξής: Η μονολιθίωση της σειράς των ελικοειδών ενώσεων H_2S_n , $n=2, 3, \dots$, οδηγεί σε ελάχιστα, με ανάλογα χαρα-

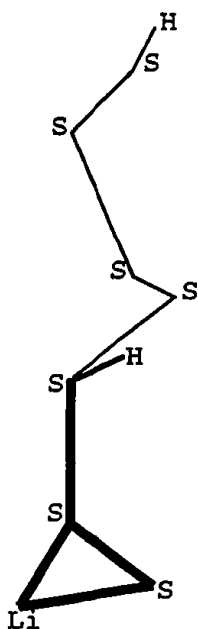


κτηριστικά. Η διαπίστωση αυτή αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα στην πρόβλεψη-εύρεση δομών και αυτό γιατί:

- α) είναι σίγουρη η εύρεση ενός τουλάχιστον τοπικού ελαχίστου, το οποίο θα έχει την προτεινόμενη μορφή.
- β) μειώνεται το κόστος της ελαχιστοποίησης της δομής, το οποίο εξαρτάται, ως γνωστόν, από την αρχική γεωμετρία.



Σχήμα 5.5. Η δομή της ελάχιστης διαμόρφωσης HLiS_7 . Είναι εμφανής η ύπαρξη των χαρακτηριστικών της έλικας (α). Παρουσίαση της δομής από άλλη οπτική γωνία (β).



Γεωμετρικά στοιχεία	HLiS_7	HLiS_3	HLiS_2
Μήκη		/a.u. HF	
S(1)S(2)	3.922	3.928	
S(2)Li	4.617	4.578	4.547
LiS(3)	4.186	4.180	4.174
S(3)S(2)	3.948	3.957	4.006
Γωνίες		/(°) HF	
S(1)S(2)S(3)	108.7	108.4	
S(2)S(3)Li	69.1	68.4	
S(2)LiS(3)	53.0	53.5	55.2
LiS(2)S(1)	101.2	100.7	
Δίεδρες Γωνίες		/(°) HF	
S(1)S(2)LiS(3)	-105.1	-105.1	
S(1)S(2)S(3)Li	91.7	91.4	

Σχήμα 5.6. Ταύτιση (παριστάνεται με την —) των ομοίων τμημάτων των διαμορφώσεων HLiS_3 και HLiS_7 . Στον πίνακα αναφέρονται τα κοινά γεωμετρικά στοιχεία των ελαχιστοποιημένων διαμορφώσεων HLiS_7 , HLiS_3 και HLiS_2 .



5.8. Υπολογιστική μελέτη του TTF και των λιθιωμένων παραγώγων του

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα του τετραθιοφουλβαλένιου και των υποκατεστημένων λιθιωμένων παραγώγων του. Οι γεωμετρίες (μήκη δεσμών και γωνίες) που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων (α και γ), έχουν βελτιστοποιηθεί χρησιμοποιώντας την ημιεμπειρική μέθοδο με την οποία υπολογίζονται οι ιδιότητες α και γ .

Οι ιδιότητες των λιθιωμένων παραγώγων του τετραθιοφουλβαλένιου (TTF) έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις μεθόδους MNDO και PM3. Στον πίνακα 5.6 αναγράφονται επίσης οι τιμές των ιδιοτήτων των ενώσεων, οι οποίες υπολογίστηκαν με τη χρήση της μεθόδου MNDO/d (Αναφορά 161).

Αρχικά μελετήθηκε το παράγωγο που προκύπτει από την υποκατάσταση των 4 H του TTF από CH_3 . Αυτό οδηγεί στις παρακάτω αλλαγές στις α και γ (MNDO/d, Πίνακας 5.6):

$$\alpha(2) / \alpha(1) = 1.3$$

$$\gamma(2) / \gamma(1) = 1.7$$

Οι τιμές των αντίστοιχων λόγων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MNDO, είναι 1.5 και 1.8. Με προοδευτική υποκατάσταση των 4 CH_3 ομάδων από CH_2Li προκύπτουν οι δομές 3-6 (Πίνακας 5.6.). Αυτές οι αλλαγές στη δομή οδηγούν σε μία σημαντική αύξηση στην τιμή της δεύτερης υπερπολωσιμότητας, έχοντας ως σημείο αναφοράς την τιμή της γ της ενώσεως TTF. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας τις PM3 τιμές παρατηρείται:

$$\gamma(6) / \gamma(1) = 37$$

Η υποκατάσταση των 4 H του TTF από SLi δίνει την ένωση 7 (Πίνακας 5.6). Η τιμή της γ αυτού του παραγώγου είναι εικοσιεπτά φορές μεγαλύτερη απ' αυτή του 1 (PM3).

Επίσης έχουν υπολογιστεί οι ιδιότητες των λιθιωμένων παραγώγων του TTF(1), στα οποία τα 4 άτομα υδρογόνου έχουν υποκατασταθεί από άτομα λιθίου. Η σύνθεση αυτών των παραγώγων έχει ήδη αναφερθεί¹⁶⁴. Οι δομές 8 και 9 προέκυψαν με βελτιστοποίηση. Η πρώτη έχει χαμηλότερη ενέργεια απ' ότι η δεύτερη, χρησιμοποιώντας την MNDO, αλλά με τις μεθόδους PM3 και MNDO/d παρατηρείται η αντίστροφη τάση. Οι τιμές πολωσιμότητας των 8 και 9 δεν έχουν μεγάλη διαφορά (PM3, Πίνακας 5.6).

Όπως είναι φυσικό η υποκατάσταση του H με SLi, οδηγεί σε μία πιο πολωμένη δομή απ' ότι η υποκατάσταση με Li. Ωστόσο, συγκρίνοντας τους υποκαταστάτες CH_2Li και SLi, παρατηρείται ότι τα προηγούμενα οδηγούν σε πιο πολωμένα παράγωγα (PM3):

$$\alpha(6) > \alpha(7)$$

$$\gamma(6) > \gamma(7)$$

Για λόγους πληρότητας σημειώνεται ότι: Οι υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί και οι οποίοι περιλαμβάνουν λίθιο χρησιμοποιούνται ευρέως στη Χημεία: $-\text{CH}_2\text{Li}^{181}$ και $-\text{SLi}^{181}$. Από μελέτες σταθερότητας (π.χ. στην υγρασία) έχει προκύψει ότι παράγωγα που έχουν λίθιο συνδεδεμένο με άνθρακα, είναι γενικά, ασταθή, αλλά αυτά στα οποία το Li είναι συνδεδεμένο με S είναι πολύ περισσότερο σταθερά¹⁸¹.



Συνοψίζοντας λοιπόν τη μελέτη των λιθιωμένων παραγώγων των ενώσεων H_2S_n , $n=1,2,3$ και TTF, παρατηρείται ότι η λιθίωση τους έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών τιμών ιδιοτήτων και ιδιαίτερα δεύτερης υπερπολωσιμότητας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι δεσμοί οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ του άνθρακα και του λιθίου¹⁸² ή του θείου και του λιθίου έχουν σε μεγάλο βαθμό ιοντικό χαρακτήρα, στον οποίο οφείλονται οι υψηλές τιμές της γ .

Πίνακας 5.6. Η επίδραση της λιθίωσης στην πολωσιμότητα και την υπερπολωσιμότητα γ , σε μια σειρά παραγώγων του TTF. Οι ιδιότητες^a (α και γ) έχουν υπολογισθεί με τις μεθόδους MNDO(I), PM3(II) και MNDO/d(III)^b.

Ενώσεις			Ενώσεις				
	α	$\gamma \times 10^{-4}$		α	$\gamma \times 10^{-4}$		
1		119(I)	1.67(I)	5		217(I)	12.0(I)
		111(II)	2.03(II)			236(II)	56.9(II)
		128(III)	3.44(III)			216(III)	13.1(III)
2		180(I)	3.06(I)	6		237(I)	19.1(I)
		148(II)	3.53(II)			273(II)	75.0(II)
		172(III)	5.70(III)			240(III)	16.3(III)
3		195(I)	5.95(I)	7		206(I)	12.7(I)
		172(II)	17.6(II)			254(II)	56.2(II)
		190(III)	9.31(III)			251(III)	17.2(III)
4		207(I)	10.7(I)	8		167(I)	11.6(I)
		207(II)	31.9(II)			200(II)	30.9(II)
		205(III)	10.5(III)			185(III)	16.9(III)
9				9		169(I)	13.3(I)
						214(II)	53.3(II)
						191(III)	13.5(III)

α. Οι τιμές των ιδιοτήτων παρουσιάζονται σε α.α.

β. Αναφορά 161.



5.9. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε μια λεπτομερής μελέτη της επίδρασης της λιθίωσης σε δύο διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων οι οποίες περιέχουν άτομα θείου. Για τη διεξαγωγή της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν *ab-initio* και ημιεμπειρικές μέθοδοι υπολογισμού. Τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε η παρούσα μελέτη είναι τα εξής:

- (α) Η σταδιακή υποκατάσταση των H των ενώσεων H_2S_n , $n=1,2,3$ με Li είχε ως αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση της πολωσιμότητας και ιδιαίτερα της πρώτης και δεύτερης υπερπολωσιμότητας. Η επίδραση της λιθίωσης στις ιδιότητες α , β και γ είναι εντονότερη κατά την υποκατάσταση των υδρογόνων του H_2S με άτομα λιθίου. Συγκρίνοντας τις ιδιότητες των H_2S και Li_2S , προκύπτει ότι:

$$\frac{\alpha(Li_2S)}{\alpha(H_2S)} = 2.89, \quad \frac{\beta(Li_2S)}{\beta(H_2S)} = 507, \quad \frac{\gamma(Li_2S)}{\gamma(H_2S)} = 40.3$$

Οι λόγοι αυτοί έχουν υπολογιστεί με τις τιμές που προκύπτουν από τη θεωρία MP4[SDQ].

- (β) Από τη μελέτη των λιθιωμένων παραγώγων των ενώσεων H_2S_n , $n=1,2,3$, παρατηρήθηκε ότι η ελαχιστοποίηση με τη μέθοδο MP2 είχε ως αποτέλεσμα την αυξομείωση των τιμών των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (μήκη – γωνίες), τα οποία είχαν προκύψει αρχικά χρησιμοποιώντας τη μέθοδο HF. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση των λιθιωμένων παραγώγων της ένωσης H_2S_3 παρατηρείται ότι οι δομές MP2 είναι πιο κλειστές εν συγκρίσει με αυτές που προέκυψαν με τη μέθοδο HF. Μεγάλες μεταβολές παρατηρούνται επίσης στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που προκύπτουν από τις μεθόδους HF και MP2, των ενώσεων Li_2S και $HLiS_3$ (μέγιστη διαφορά αντιστοίχων διέδρων γωνιών 42.9°). Γενικά όμως, φαίνεται ότι και στις δύο μεθόδους παρουσιάζονται οι ίδιες τάσεις μεταβολής των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ενώσεων. Διαπιστώθηκε ότι το Li σχηματίζει τρίγωνα με τα άτομα S, τα οποία γενικά είναι οξυγώνια. Σημαντικό επίσης εύρημα, στην περίπτωση των λιθιωμένων παραγώγων της σειράς H_2S_n , $n=2, \dots$ αποτελεί, η πρόβλεψη της μορφής οποιουδήποτε μονολιθιωμένου παραγώγου της ομολόγου σειράς.

- (γ) Η μεταβολή της γεωμετρίας η οποία παρατηρήθηκε κατά την ελαχιστοποίηση των διαμορφώσεων Li_2S και $HLiS_3$ είχε ως αποτέλεσμα, ιδιαίτερα στην περίπτωση της ένωσης Li_2S , τη σημαντική μεταβολή της πρώτης υπερπολωσιμότητας:

$$\frac{\beta(Li_2S)_{MP2}}{\beta(Li_2S)_{HF}} = 1.64$$



όπου με τους δείκτες MP2 και HF δηλώνεται η γεωμετρία η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ιδιότητας. Οι λόγοι αυτοί έχουν υπολογιστεί με τις τιμές που προκύπτουν από τη θεωρία MP4[SDQ].

(δ) Η λιθίωση του TTF και μερικών παραγώγων του, προκάλεσε μεγάλη αλλαγή στη δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Αυτή η παρατήρηση έχει επιβεβαιωθεί με τη χρησιμοποίηση τριών μεθόδων: MNDO, PM3 και MNDO/d.

Το κύριο εύρημα του παρόντος κεφαλαίου είναι ότι: *η λιθίωση μπορεί να οδηγήσει σε μία σημαντική αύξηση των υπερπολωσιμοτήτων.*



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Αξιολόγηση υπολογιστικών μοντέλων

6.1. Εισαγωγή

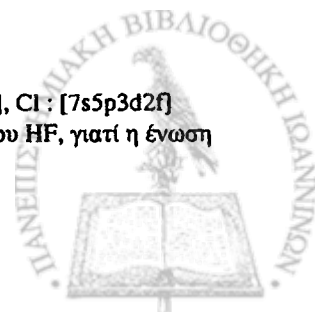
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία συστηματική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενώσεων της μορφής HX , όπου $X=F, Cl, Br$. Η συστηματική αυτή μελέτη έγινε με σκοπό την αξιολόγηση των υπολογιστικών μεθόδων, στο πρόσφορο- γι' αυτού του είδους τις μελέτες - πεδίο των διατομικών μορίων. Πιο συγκεκριμένα στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και σχολιάζονται:

- Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της διπολικής ροπής, της πολωσιμότητας και των υπερπολωσιμοτήτων των υδραλογόνων HX , όπου $X=F, Cl, Br$. Σχολιάζονται ορισμένες ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι (π.χ. $MP2, MP4[SDTQ], CCSD(T)$ κ.λ.π.) για τον υπολογισμό της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων στις υπό μελέτη ιδιότητες.
- Οι στατικές και οι δυναμικές ιδιότητες των υδραλογόνων HX .
- Η επίδραση των βάσεων στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι βάσεις Pol^* και $HyPol^*$ (§1.1.4.5).
- Η αξιοποίηση προσεγγίσεων για τη σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Η επίδραση της γεωμετρίας στις υπό μελέτη ιδιότητες.

Για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι SCF^* , $MP2$ και $MP4[SDTQ]$. Για τη μελέτη του HF χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι μέθοδοι $QCISD, CCSD(T)$ και $BD(T)$ (§1.3.2.2, §1.3.3, §1.3.4), οι οποίες θεωρούνται πολύ αξιόπιστες.

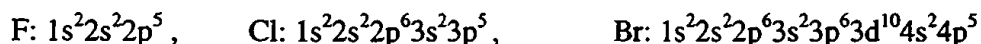
* $Pol : H : [3s2p], F : [5s3p2d], Cl : [7s5p2d], Br:[9s7p4d2f] \quad HyPol : H : [3s3p2d], F : [5s3p3d2f], Cl : [7s5p3d2f]$

* Για το συμβολισμό της Hartree Fock μεθόδου στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιείται το SCF αντί του HF , γιατί η ένωση του HF έχει ακριβώς τον ίδιο συμβολισμό.



6.2. Υδραλογόνα

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η ηλεκτρονιακή δομή των ενώσεων HX όπου μαζί με το βαθμό ηλεκτραρνητικότητας, θα χρησιμοποιηθεί για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αυτού του κεφαλαίου. Η ηλεκτρονιακή κατανομή των στοιχείων F, Cl και Br είναι



Από τα τρία αυτά στοιχεία, το F έχει το μεγαλύτερο βαθμό ηλεκτραρνητικότητας ενώ η συμπεριφορά των υπολοίπων, περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{βαθμός ηλεκτραρνητικότητας : F > Cl > Br} \quad (6.1)$$

6.3. Υπολογιστικές μέθοδοι

Οι υπολογισμοί των ιδιοτήτων των τριών υδραλογόνων HF, HCl και HBr έγιναν με τη χρήση μεθόδων *ab-initio*. Πιο συγκεκριμένα η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε με τη βάση 6-31G**. Για τον προσδιορισμό της κυματοσυνάρτησης χρησιμοποιήθηκε η βάση Pol (§1.1.4.5) και οι ηλεκτρικές ιδιότητες υπολογίστηκαν με τη θεωρία των πεπερασμένων διαταραχών (Finite Perturbation Theory, FPT), με τιμή πεδίου 0.005 a.u. Η τιμή αυτή επελέγη ύστερα από μελέτη που περιελάμβανε και άλλες τιμές, ώστε να προκύψουν αξιόπιστες διαφορές στις ενέργειες που χρησιμοποιούνται στους τύπους της θεωρίας των πεπερασμένων διαταραχών (FPT) για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων (α_{xx} , α_{yy} , ..., γ_{xxxx} , γ_{yyyy} κ.λ.π.). Οι υπολογισμοί των ιδιοτήτων έγιναν σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης (SCF, MP2 και MP4[SDTQ]).

Εκτός από τις στατικές τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων υπολογίστηκαν και οι τιμές των δυναμικών πολωσιμότητας και υπερπολωσιμότητας (β και γ) για $\lambda=694.3$ nm, σε επίπεδο προσέγγισης SCF. Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκαν τα πακέτα προγραμμάτων DALTON και GAUSSIAN 98.

Κατόπιν, για συγκριτικούς λόγους, έγιναν επιπλέον υπολογισμοί στις ενώσεις HF και HCl χρησιμοποιώντας τη βάση HyPol (§1.1.4.5), χρησιμοποιώντας τις θεωρίες SCF, MP2 και MP4[SDTQ].

Πίνακας 6.1. Τα φορτία των ατόμων H και X των ενώσεων HX, όπου X=F, Cl, Br, τα οποία υπολογίστηκαν με τη μέθοδο NBO (Natural bond orbitals)¹⁸³.

Ένωση	Φορτία, e	
	H	X
HF	0.57179	-0.57179
HCl	0.28135	-0.28135
HBr	0.19229	-0.19229



Στον πίνακα 6.1 αναφέρονται τα φορτία που υπολογίστηκαν για τις ενώσεις HF, HCl και HBr με τη χρήση της μεθόδου NBO. Το F όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τα υπόλοιπα δύο στοιχεία. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι το F παρουσιάζει την πιο μεγάλη τιμή φορτίου (κατ' απόλυτη τιμή), όταν συγκριθεί με το φορτίο του Cl ή του Br.

6.4. Ανάλυση αποτελεσμάτων

• Στην ενότητα αυτή, γίνεται σύγκριση των τιμών των υπολογισμένων ιδιοτήτων (στατικών και δυναμικών) των ενώσεων HF, HCl και HBr, με βιβλιογραφικές τιμές (υπολογισμένες και πειραματικές). Οι τιμές των $R(HX)^*$ που βελτιστοποιήθηκαν με τη μέθοδο SCF/6-31G** βρίσκονται σε επαρκή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές.

Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες

SCF/6-31G**

$$R(HF)=1.7038 \text{ a.u.}$$

$$R(HCl)=2.4222 \text{ a.u.}$$

$$R(HBr)=2.6690 \text{ a.u.}$$

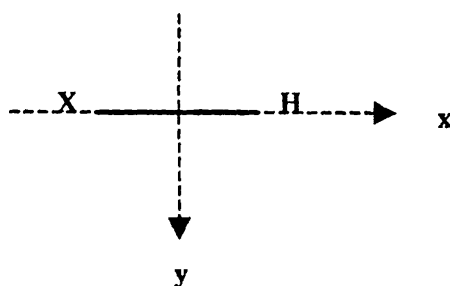
Πειραματικές γεωμετρίες

$$R(HF)=1.7328 \text{ a.u.}^{184}$$

$$R(HCl)=2.4086 \text{ a.u.}^{185}$$

$$R(HBr)=2.6729 \text{ a.u.}^{185}$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα υπό μελέτη μόρια, έχουν τοποθετηθεί κατά μήκος του άξονα x (Σχήμα 6.1). Οι ιδιότητες στους πίνακες 6.1- 6.7 έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2 (Ηλεκτρικές ιδιότητες).

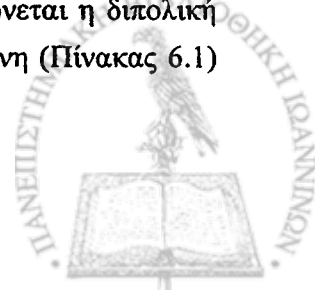


Σχήμα 6.1. Οπτική απεικόνιση της τοποθέτησης των ενώσεων HX, X= F, Cl, Br, στο επίπεδο xy.

6.4.1. Διπολική ροπή

Παρατηρείται (Πίνακας 6.2) ότι η ηλεκτρονιακή συσχέτιση ελαττώνει την τιμή της διπολικής ροπής. Επίσης όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του X στην ένωση HX, μειώνεται η διπολική ροπή της HX και η ηλεκτραρνητικότητα του X. Αυτή η τάση είναι αναμενόμενη (Πίνακας 6.1)

* $R(HX)$ είναι το μήκος δεσμού μεταξύ του H και του X.



επειδή η διπολική ροπή εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων, τα οποία συνθέτουν το μόριο της ένωσης. Αυτό άλλωστε μπορεί να φανεί και από την πολύ προσεγγιστική σχέση¹⁸⁶

$$\mu/D = \Delta\chi \quad (6.2)$$

όπου

- $\Delta\chi$ είναι η διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας των δύο ατόμων του μορίου (διατομικά μόρια).
- D είναι οι μονάδες μέτρησης της διπολικής ροπής ($D \equiv \text{debye}$).

Πίνακας 6.2. Σύγκριση των τιμών της μ^a σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης. Οι τιμές των ιδιοτήτων παρουσιάζονται σε a.u.

Ενώσεις	μ						Πειραματική τιμή
	SCF		MP2		MP4[SDTQ]		
	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	
HF	0.7448	0.7450	0.6984	0.6961	0.6887	0.6863	0.708 ¹⁸⁷
HCl	0.4776	0.4796	0.4539	0.4524	0.4375	0.4362	0.4301 ¹⁸⁸
HBr	0.3793		0.3497		0.3309		

α. Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε με τη θεωρία SCF/6-31G**.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.2 προκύπτει ότι

$$\mu(\text{Pol}) \approx \mu(\text{HyPol})$$

για τα HF και HCl, σ' όλα τα επίπεδα προσέγγισης που μελετήθηκαν. Επίσης οι προαναφερθείσες βάσεις δίδουν τιμή για τη διπολική ροπή των HF και HCl, η οποία είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με το πείραμα.

Στη συστηματική μελέτη που έγινε από τους M. Παπαδόπουλο, J. Waite και A. Buckingham⁸⁶, αναφέρονται οι τιμές της διπολικής ροπής σε τρεις διαφορετικές βάσεις. Οι τιμές αυτές (0.701, 0.701, 0.699 a.u.) έχουν υπολογιστεί με τη θεωρία MP4[SDTQ], και είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή. Στην εργασία τους, έγινε επίσης βιβλιογραφική μελέτη για τη διπολική ροπή του HF. Αναφέρονται λοιπόν μελέτες, όπως των Chong και Langhoff¹⁸⁹ ($\mu=0.7072$ a.u.), των Muentzer και Klempner¹⁹⁰ ($\mu=0.707$ a.u.), των Sekino και Bartlett⁸² ($\mu=0.702$) κ.λ.π., στις οποίες παρουσιάζονται τιμές για τη διπολική ροπή του HF που βρίσκονται σε συμφωνία με την πειραματική¹⁸⁷ ($\mu=0.708$ a.u.).

Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές της διπολικής ροπής που υπολογίζονται με τις βάσεις Pol και HyPol, παρουσιάζουν διαφορές οι οποίες εντοπίζονται μετά από το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο.

6.4.2. Πολωσιμότητα

Από τον πίνακα 6.3 παρατηρείται ότι για τους SCF/Pol υπολογισμούς ισχύει:

$$\alpha(\text{HCl}) \cong 3.5 \alpha(\text{HF})$$

$$\alpha(\text{HBr}) \cong 4.8 \alpha(\text{HF})$$



Μικρότερα είναι τα ποσοστά αύξησης στα άλλα επίπεδα προσέγγισης. Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές που έχουν υπολογιστεί με τις θεωρίες MP2 και MP4 δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Οι δυναμικές τιμές της $\alpha(-\omega;\omega)$, οι οποίες υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη βάση Pol του Sadlej για $\lambda=694.3$ nm (θεωρία SCF), δε διαφέρουν πολύ από τις πειραματικές τιμές.

Από τις τιμές της α φαίνεται ότι με τη βάση Pol του Sadlej υπολογίζονται καλύτερες τιμές α , εν συγκρίσει με αυτές που δίνονται από τη HyPol. Αυτό οφείλεται στο ότι:

- η βελτιστοποίηση των παραμέτρων των συγκεκριμένων βάσεων, έγινε έτσι ώστε η βάση Pol να δίνει καλύτερες τιμές διπολικής ροπής και πολωσιμότητας, ενώ στη HyPol η βελτιστοποίηση των παραμέτρων έγινε έτσι ώστε να υπολογίζονται καλές τιμές πρώτης και δεύτερης υπερπολωσιμότητας.
- Στη βάση HyPol έχουν προστεθεί επιπλέον συναρτήσεις (Gauss) οι οποίες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό ικανοποιητικών υπερπολωσιμότητων. Έτσι στην περίπτωση του F και του Cl έχουν προστεθεί f- συναρτήσεις (Gauss), ενώ για το H, d- συναρτήσεις (Gauss).

Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές MP2 της πολωσιμότητας των HF και HCl προσεγγίζουν καλύτερα τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές απ' ότι οι MP4[SDTQ]. Αυτό οφείλεται στα προβλήματα τα οποία προκύπτουν συχνά στους υπολογισμούς που χρησιμοποιείται η θεωρία Møller Plesset¹⁹¹. Πιο συγκεκριμένα ο A. Halkier και συνεργάτες του, βρήκαν ότι υπάρχουν προβλήματα σύγκλισης της σειράς MP (MP_n, n=1,20) στην περίπτωση του HF. Στην εργασία τους⁵⁰ αναφέρουν ένα διάγραμμα μεταβολής της $\Delta_\mu = \mu_{MP_n} - \mu_{CI}$ (CI - Configuration Interaction) και του επιπέδου προσέγγισης της σειράς MP, όπου είναι φανερά τα προβλήματα σύγκλισης της μ . Επίσης αναφέρουν ότι είναι καλύτερο μετά τις τιμές SCF και MP2 να παρουσιάζονται οι CCSD¹⁹² και CCSD(T). Έτσι αποφεύγεται η αναφορά «λανθασμένων» τιμών, οι οποίες οφείλονται στα πιθανά προβλήματα σύγκλισης της σειράς MP.

Πίνακας 6.3. Σύγκριση των στατικών τιμών της α^a σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης. Οι τιμές των ιδιοτήτων παρουσιάζονται σε a.u.

Ενώσεις	$\alpha(0;0)$						$\alpha(\omega;\omega)^b$		$\alpha(\omega;\omega)^b$ Πειραματικές τιμές
	SCF		MP2		MP4[SDTQ]		SCF		
	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	
HF	4.80	4.84	5.58	5.66	5.66	5.76	4.84	4.88	5.52 ¹⁹³
HCl	16.72	16.79	17.38	17.65	17.44	17.72	16.98	17.05	17.39 ¹⁹⁴
HBr	23.09		23.59		23.77		23.52		

α. Η βελτιστοποίηση των R(HX) έγινε με τη μέθοδο SCF/6-31G**.

β. Για $\lambda=694.3$ nm.



Γενικά από τον πίνακα 6.3 διαπιστώνεται ότι όσο αυξάνει ο αριθμός των ηλεκτρονίων και η απόσταση των ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους από τον πυρήνα, των ατόμων των ενώσεων HF, HCl και HBr, τόσο η πολωσιμότητα του μορίου μεγαλώνει. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων αυτών μπορεί να αναφερθεί η πολύ προσεγγιστική σχέση¹⁹⁵ που αναφέρεται σε άτομα, σύμφωνα με την οποία ισχύει:

$$\alpha \approx \frac{e^2 N_e R_a^2}{I} \quad (6.3)$$

όπου N_e , R_a και I είναι ο ολικός αριθμός των ηλεκτρονίων, η ακτίνα του ατόμου και η ενέργεια ιονισμού, αντίστοιχα. Από την απλή αυτή σχέση φαίνεται ότι η πολωσιμότητα του ατόμου αυξάνει παράλληλα με το μέγεθός του.

6.4.3. Πρώτη υπερπολωσιμότητα

Από τον πίνακα 6.4 φαίνεται ότι οι μεγαλύτερες τιμές της $\beta(0;0,0)$ υπολογίζονται με τη μέθοδο SCF (Pol, HyPol). Επίσης παρατηρείται ότι η ηλεκτρονιακή συσχέτιση ελαττώνει τη τιμή της $\beta(0;0,0)$. Όλες οι χρησιμοποιηθείσες θεωρίες και βάσεις δείχνουν ότι:

$$|\beta(\text{HF})| > |\beta(\text{HBr})| > |\beta(\text{HCl})|$$

Η ίδια τάση φαίνεται ότι ισχύει και για τις τιμές της $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ των υδραλογόνων που μελετήθηκαν με τη βάση Pol του Sadlej.

Πίνακας 6.4. Στατικές και δυναμικές τιμές της $\beta^{a,b}$, σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης. Οι τιμές των ιδιοτήτων παρουσιάζονται σε a.u.

Ενώσεις	$\beta(0;0,0)$						$\beta(-2\omega;\omega,\omega)$		Πειραματικές τιμές
	SCF		MP2		MP4[SDTQ]		SCF		
	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	
HF	-4.19	-5.44	-5.53	-7.16	-6.26	-8.23	-4.59	-5.89	-10.9 ± 0.95 ¹⁹⁶
HCl	-0.04	-5.27	-3.80	-9.87	-3.42	-9.46	-0.27	-6.07	-9.8 ± 1.2 ¹⁹⁶
HBr	0.79		-5.49		-3.84		0.76		

α. Η βελτιστοποίηση των R(HX) έγινε με τη μέθοδο SCF/6-31G**.

β. Οι υπολογισμοί της $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ έχουν γίνει για $\lambda=694.3$ nm.

Κατόπιν, έγινε εκτίμηση των τιμών της $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ που υπολογίστηκαν με τις βάσεις Pol και HyPol, για την ένωση HF, στο επίπεδο MP4[SDTQ], χρησιμοποιώντας τη σχέση 6.4:

$$\beta^{\text{best-estimate}} = \beta_{\text{est}} = \beta_0^{\text{MP4[SDTQ]}} \times (\beta(-2\omega;\omega,\omega) / \beta_0^{\text{SCF}})^{132} \quad (6.4)$$

όπου με τον δείκτη 0 δηλώνονται οι στατικές τιμές της υπολογισμένης ιδιότητας.

Η τιμή της $\beta_{\text{est}}^{\text{Pol}}$ του HF είναι ίση με $\beta_{\text{est}}^{\text{Pol}} = -6.86$ a.u., ενώ η $\beta_{\text{est}}^{\text{HyPol}} = -8.91$ a.u. Παρατηρείται ότι η $\beta_{\text{est}}^{\text{HyPol}}$ βρίσκεται σε επαρκή συμφωνία με την τιμή -10.9 ± 0.95 a.u.¹⁹⁶, που προκύπτει από το πείρα-



μα. Επίσης σε πολύ καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή -9.8 ± 1.2^{196} , είναι η $\beta_{\text{est}}^{\text{HyPol}} = -10.90 \text{ a.u.}$ (MP4[SDTQ]) στην περίπτωση του HCl.

Από τον πίνακα 6.4 φαίνεται επίσης ότι οι στατικές τιμές $\beta(0;0,0)$, οι οποίες υπολογίζονται με τη βάση HyPol είναι πολύ κοντά στις πειραματικές.

6.4.4. Δεύτερη υπερπολωσιμότητα

Από τη σύγκριση των στατικών τιμών της γ , οι οποίες προκύπτουν με τη χρήση της Pol/SCF, παρατηρείται ότι η τιμή της $\gamma(0;0,0,0)$ του HCl είναι περίπου 9 φορές μεγαλύτερη από την τιμή της $\gamma(0;0,0,0)$ του HF, ενώ η $\gamma(0;0,0,0)$ του HBr είναι περίπου 15 φορές μεγαλύτερη από τη $\gamma(0;0,0,0)$ του HF (Πίνακας 6.5). Η ίδια τάση παρατηρείται και στις τιμές που έχουν υπολογισθεί με τις θεωρίες Pol/MP2 και Pol/MP4[SDTQ], οι αντίστοιχοι λόγοι όμως είναι λίγο μικρότεροι.

Η πειραματική τιμή της $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ του HF είναι 840 ± 120^{196} a.u. Η τιμή αυτή παρουσιάζει διαφορά 366 ± 120 a.u. από τη $\gamma_{\text{est}}^{\text{Pol}}$, η οποία έχει τιμή 474 a.u., ενώ η διαφορά που παρουσιάζει από τη $\gamma_{\text{est}}^{\text{HyPol}} = 668$ a.u. είναι μικρότερη (172 ± 120 a.u.). Οι τιμές των $\gamma_{\text{est}}^{\text{Pol}}$ και $\gamma_{\text{est}}^{\text{HyPol}}$ υπολογίστηκαν από τον ακόλουθο τύπο

$$\gamma^{\text{best-estimate}} = \gamma_{\text{est}} = \gamma_0^{\text{MP4[SDTQ]}} \times (\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) / \gamma_0^{\text{SCF}})^{132} \quad (6.5)$$

όπου με τον δείκτη 0 συμβολίζονται οι στατικές τιμές της υπολογισμένης ιδιότητας.

Επίσης, μικρή διαφορά με την πειραματική τιμή παρουσιάζει στη περίπτωση του HCl η $\gamma_{\text{est}}^{\text{HyPol}} = 4602$ a.u.

Από τον πίνακα 6.5 φαίνεται ότι η ηλεκτρονιακή συσχέτιση αυξάνει τις στατικές τιμές της γ (βάσεις Pol-HyPol). Παρατηρείται επίσης ότι η διαφορά της βιβλιογραφικής τιμής $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ (Hammond και Rice) και της αντίστοιχης τιμής με τη βάση Pol, διαφέρουν κατά 25.9%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χρησιμοποιούμενη από τους Hammond και Rice βάση, περιγράφει με μεγαλύτερη επάρκεια την πόλωση του HCl, γιατί περιλαμβάνει περισσότερες συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης (Πίνακας 6.5). Επίσης μικρή διαφορά παρουσιάζει η τιμή MP4[SDTQ] του HCl εν συγκρίσει με την τιμή που υπολόγισε ο Γ. Μαρούλης¹⁹⁷, στο ίδιο επίπεδο προσέγγισης, με αρκετά μεγαλύτερη όμως βάση [$3637-3400=237$ a.u.]. Γενικά παρατηρείται μικρή διαφορά μεταξύ των υπολογισμένων στατικών τιμών της βάσης HyPol και των πειραματικών τιμών.

Πίνακας 6.5. Στατικές και δυναμικές τιμές της $\gamma^{\alpha,\beta,\gamma}$, σε διάφορα επίπεδα προσέγγισης. Οι ιδιότητες παρουσιάζονται σε a.u.

Ενώσεις	SCF		$\gamma(0;0,0,0)$		MP4[SDTQ]		$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$		$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$		Πειραματικές τιμές
			MP2				SCF		Άλλοι υπολογισμοί ¹⁹⁸		
	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	Pol	HyPol	SCF	MP2	
HF	231	299	377	521	426	598	257	334			840 ± 120^{196}
HCl	2094	2672	2682	3568	2759	3637	2624	3381	3470	4440	4133 ± 179^{196}
HBr	3507		4230		4366		4621				

α. Η βελτιστοποίηση των R(HX) έγινε με τη μέθοδο SCF/6-31G**.

β. Οι υπολογισμοί των ηλεκτρικών ιδιοτήτων έχει γίνει με τις βάσεις Pol και HyPol.

γ. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει για $\lambda=694.3$ nm.



Συνοψίζοντας τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των HX, παρατηρείται ότι οι διαφορές μεταξύ των τιμών των ιδιοτήτων, καθώς επίσης και μεταξύ των προσεγγίσεων (β_{est}^{Pol} και β_{est}^{HyPol} , γ_{est}^{Pol} και γ_{est}^{HyPol}), οι οποίες υπολογίστηκαν με τις βάσεις Pol και HyPol οφείλονται:

- α) Στη διαφορά των βάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Έτσι λοιπόν, φαίνεται ότι η βάση Pol δεν περιέχει τον επαρκή αριθμό συναρτήσεων πόλωσης και διάχυσης, για τον ικανοποιητικό υπολογισμό των β και γ .
- β) Σε μη επαρκή προσέγγιση της ηλεκτρονιακής συσχέτισης.

6.5. Επίδραση της μεταβολής της γεωμετρίας στις ιδιότητες μ , α , β και γ του HF

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των ιδιοτήτων που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το πειραματικό και το βελτιστοποιημένο, με τη μέθοδο SCF/6-31G**, μήκος δεσμού (Πίνακας 6.6), τα οποία διαφέρουν κατά 1,72%, προκύπτει ότι: οι διαφορές μεταξύ των αντίστοιχων ιδιοτήτων είναι μικρές, εκτός από την περίπτωση της β , όπου η μέγιστη διακύμανση είναι $\approx 11\%$ (SCF/Pol). Αξιοσημείωτη επίσης είναι η τιμή της μ , που προκύπτει με τη χρήση της βάσης Pol, στο επίπεδο MP2. Η τιμή αυτή παρουσιάζει διαφορά με την πειραματική, ίση με 0.0002 a.u. Τέλος μεγαλύτερη τιμή της γ υπολογίζεται με τη χρήση της βάσης HyPol με τη θεωρία MP4[SDTQ].

Πίνακας 6.6. Πειραματικές τιμές και υπολογισμένες ιδιότητες με τη χρήση του πειραματικού και του 6-31G** βελτιστοποιημένου R(HX).

Ιδιότητες		SCF		MP2		MP4[SDTQ]		Πειραματική τιμή
		Pol	HyPol	pol	HyPol	Pol	HyPol	
μ	Πειραμ. Γεωμ.	0.7566	0.7568	0.7082	0.7059	0.6976	0.6953	0.708 ¹⁸⁷
	Βελτιστ. Γεωμ.	0.7448	0.7450	0.6984	0.6961	0.6887	0.6863	
α	Πειραμ. Γεωμ.	4.87	4.91	5.66	5.74	5.75	5.84	5.52 ¹⁹³
	Βελτιστ. Γεωμ.	4.80	4.84	5.58	5.66	5.66	5.76	
β	Πειραμ. Γεωμ.	-4.65	-5.87	-5.71	-7.46	-6.66	-8.58	-10.9 \pm 0.95 ¹⁹⁶
	Βελτιστ. Γεωμ.	-4.19	-5.44	-5.53	-7.16	-6.26	-8.23	
γ	Πειραμ. Γεωμ.	237	307	386	534	436	613	840 \pm 120 ¹⁹⁶
	Βελτιστ. Γεωμ.	231	299	377	521	426	598	

Συνοψίζοντας μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι: μικρές αλλαγές της γεωμετρίας μπορεί να προκαλέσουν αξιοσημείωτες μεταβολές στις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.



6.6. Συμβολή των μεθόδων υπολογισμού στις τιμές των ιδιοτήτων στην περίπτωση του HF

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του HF έχουν μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες, οι οποίες χρησιμοποίησαν διάφορες βάσεις και μεθόδους υπολογισμού. Το ενδιαφέρον αυτής της παραγράφου επικεντρώνεται στη διαπίστωση της συμβολής - των μεθόδων υπολογισμού- στις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και ιδιαίτερα στη γ . Η επίδραση των βάσεων βέβαια συζητήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Σημειώνεται πάντως, ότι η επίδραση της βάσης στις πολωσιμότητες και υπερπολωσιμότητες έχει μελετηθεί λεπτομερώς, τόσο σε *ab-initio* όσο και σε ημιεμπειρικό επίπεδο, από πολλούς ερευνητές. Αναφέρονται ενδεικτικά οι εργασίες του Μαρούλη (*ab-initio*)¹⁹⁹ και των Παπαδόπουλου και Waite (υπολογισμοί *ab-initio* και ημιεμπειρικοί)⁸⁶.

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται μία μελέτη που έγινε στην περίπτωση του HF, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν οι περισσότερο ακριβείς μέθοδοι υπολογισμού της συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Οι υπολογισμοί αυτοί, διεξήχθησαν με τη βάση P01. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- MP4[SDTQ]: Θεωρία των διαταραχών Møller Plesset, στην οποία λαμβάνονται υπόψη απλές, διπλές, τριπλές και τετραπλές υποκαταστάσεις.
- BD(T): Θεωρία Brueckner Doubles, στην οποία η επίδραση των τριπλών υποκαταστάσεων υπολογίζεται με τη θεωρία των διαταραχών.
- CCSD(T): Θεωρία Coupled Cluster, στην οποία λαμβάνονται υπόψη απλές, διπλές υποκαταστάσεις και τριπλές υποκαταστάσεις οι οποίες υπολογίζονται με τη θεωρία των διαταραχών.
- QCISD: Θεωρία Quadratic CI, στην οποία λαμβάνονται υπόψη απλές και διπλές υποκαταστάσεις.

Από τον πίνακα 6.7 παρατηρείται ότι, οι τιμές που υπολογίζονται με τη θεωρία Møller Plesset, παρουσιάζουν αυξομειώσεις όσο το επίπεδο προσέγγισης βελτιώνεται, σε όλες τις τιμές των ιδιοτήτων. Έτσι για παράδειγμα, για τη γ ισχύει:

$$\gamma(\text{MP4[SDTQ]}) > \gamma(\text{MP4[SDQ]}) > \gamma(\text{MP2}) > \gamma(\text{MP3}) > \gamma(\text{SCF})$$

Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στα προβλήματα σύγκλισης της σειράς MP⁵⁰. Μικρές διαφορές υπάρχουν μεταξύ των αποτελεσμάτων, που υπολογίζονται από τις μεθόδους BD(T), QCISD και CCSD(T). Ελαφρώς μεγαλύτερα, εν σχέση μ' αυτά που προκύπτουν από τις 3 προηγούμενες μεθόδους, είναι τα αποτελέσματα που υπολογίζονται με την MP4[SDTQ].



Πίνακας 6.7. Η διπολική ροπή, η πολωσιμότητα και οι υπερπολωσιμότητες του HF^a.

Ηλεκτρικές Ιδιότητες	Υπολογιστικές Μέθοδοι							
	SCF	MP2	MP3	MP4[SDQ]	MP4[SDTQ]	BD(T)	QCISD	CCSD(T)
	[5s3p2d/3s2p]							
μ	0.745	0.698	0.704	0.696	0.689	0.693	0.695	0.693
α	4.80	5.58	5.32	5.52	5.66	5.54	5.53	5.55
β	-4.19	-5.35	-4.44	-5.53	-6.26	-5.55	-5.75	-5.59
γ	231	377	309	379	426	382	398	385

α. Για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί το βελτιστοποιημένο με τη μέθοδο SCF/6-31G** μήκος δεσμού και η τιμή πεδίου 0.005 a.u.

6.7. Συμπεράσματα

Η μελέτη των ιδιοτήτων των μορίων, πρέπει να είναι συστηματική. Θα πρέπει δηλαδή να γίνεται μία ευρεία χρήση υπολογιστικών μεθόδων, με προσεκτικά επιλεγμένες βάσεις υπολογισμού. Στο παρών κεφάλαιο, παρουσιάστηκε ένας τρόπος μελέτης, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, σε μικρά μόρια (διατομικά). Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων έγινε χρησιμοποιώντας δύο ειδικά σχεδιασμένες βάσεις και τις καλύτερες υπολογιστικές μεθόδους που διατίθενται αυτή τη χρονική περίοδο.

Τα συμπεράσματα του παρόντος κεφαλαίου είναι τα εξής:

- α) Η επιλογή της κατάλληλης βάσης και της μεθόδου για τον υπολογισμό της συσχέτισης των ηλεκτρονίων αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο, στον υπολογισμό αξιόπιστων μοριακών πολωσιμοτήτων και υπερπολωσιμοτήτων.
- β) Η αξιοποίηση προσεγγίσεων μπορεί να επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά τη σύγκριση των θεωρητικών και των πειραματικών τιμών των ιδιοτήτων.
- γ) Όσο ο βαθμός ηλεκτραρνητικότητας του αλογόνου μειώνεται, η διπολική ροπή ελαττώνεται, ενώ οι ενώσεις γίνονται πιο πολώσιμες. Η αυξανόμενη ικανότητα προς πόλωση εκφράζεται με την αύξηση της τιμής της πολωσιμότητας α και ιδιαίτερα με την αύξηση της δεύτερης υπερπολωσιμότητας γ.



Συμπεράσματα

Από την παρούσα διατριβή προκύπτει ότι υπάρχει σημαντική σχέση μεταξύ της γεωμετρίας και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και ιδιαίτερα της δεύτερης υπερπολωσιμότητας. Επίσης διαπιστώθηκε κατά την διεξαγωγή των υπολογισμών ότι η μελέτη της γεωμετρίας και των ιδιοτήτων των μορίων, πρέπει να είναι συστηματική. Θα πρέπει δηλαδή να γίνεται μία ευρεία χρήση υπολογιστικών μεθόδων, με προσεκτικά επιλεγμένες βάσεις υπολογισμού. Για το λόγο αυτό στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε μία ποικιλία από ab-initio και ημιεμπειρικές μεθόδους, για τη μελέτη της σχέσης της δομής-πόλωσης αλλά και για τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων πολλών συστηματικά επιλεγμένων ενώσεων.

Κατά τη διεξαγωγή των υπολογισμών της παρούσας διατριβής προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα και ευρήματα:

1. Διαπιστώθηκε σημαντική επίδραση της γεωμετρίας στις ηλεκτρικές ιδιότητες (πολυσουλφάνια – τριακετίνη). Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε από:

- Το σύνολο των H_2S_n , όπου παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή των υπερπολωσιμότητων με τη γεωμετρία. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι οι ελικοειδείς δομές των ενώσεων H_2S_n παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές δεύτερης υπερπολωσιμότητας. Επίσης παρατηρήθηκε ότι οι α_{ii} και γ_{iiii} ($i = x, y, z$) στα μέλη της σειράς των ενώσεων H_2S_n μεταβάλλονται συναρτήσει του n (n είναι ο αριθμός ατόμων του S), με τον ίδιο τρόπο.
- Τη μελέτη των συζευγμένων συστημάτων, όπου διαπιστώθηκε η επίδραση του τρόπου σύζευξης (εναλλαγή απλών-διπλών ή απλών-τριπλών δεσμών) στις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.
- Τη μελέτη των διαμορφώσεων της τριακετίνης όπου οι μεγαλύτερες τιμές της γ συνδέθηκαν με ορισμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μοτίβα). Αξιοποιώντας τα ευρήματα αυτά σχεδιάστηκαν παράγωγα της τριακετίνης με σκοπό τη μεγιστοποίηση των τιμών της δεύτερης υπερπολωσιμότητας. Επίσης έγινε μία προσπάθεια συσχέτισης της επιφάνειας και του όγκου των μορίων των διαμορφώσεων της τριακετίνης με τις τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, η οποία όμως δεν επέφερε κάποια σαφή συσχέτιση.

2. Επρωτάθει η δομή ορισμένων υψηλά πολωμένων ενώσεων (λιθωμένα παράγωγα). Το εύρημα αυτό προέκυψε από:



- Τη σταδιακή υποκατάσταση των Η των ενώσεων H_2S_n , $n=1,2,3$ με Li, η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της πολωσιμότητας, της δεύτερης υπερπολωσιμότητας και ιδιαίτερα της πρώτης υπερπολωσιμότητας.

$$\frac{\alpha(Li_2S)}{\alpha(H_2S)} = 2.89, \quad \frac{\beta(Li_2S)}{\beta(H_2S)} = 507, \quad \frac{\gamma(Li_2S)}{\gamma(H_2S)} = 40.3$$

Η λιθίωση δηλαδή του H_2S οδηγεί σε αύξηση των τιμών των υπερπολωσιμότητων, οι οποίες υπερβαίνουν την μία τάξη μεγέθους για τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα (γ) και τις δύο τάξεις μεγέθους για την πρώτη (β).

- Τη λιθίωση του TTF και μερικών παραγώγων του η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση των τιμών της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.
3. Παρουσιάστηκε ένας τρόπος διερεύνησης για την εύρεση του γενικευμένου ελαχίστου της ένωσης H_2S_{12} . Η μελέτη αυτή επικεντρώθηκε στη στοχαστική διερεύνηση του χώρου των διαμορφώσεων της ένωσης H_2S_{12} όπου διαπιστώθηκε ότι η ελικοειδής δομή αποτελεί το γενικευμένο ελάχιστο.
 4. Βρέθηκε ότι οι τιμές των ιδιοτήτων των ενώσεων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο και τη βάση υπολογισμού. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε από τις μεγάλες μεταβολές που παρατηρήθηκαν στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά λόγω των διαφορετικών μεθόδων ελαχιστοποίησης (HF και MP2) των ενώσεων Li_2S και HLi_3S . Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στις ελαχιστοποιημένες γεωμετρικές οδήγησαν σε σημαντική μεταβολή των υπολογισμένων τιμών της δεύτερης υπερπολωσιμότητας.
 5. Έγινε αξιολόγηση και μελέτη διαφόρων μεθόδων υπολογισμού των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι σχετικές παρατηρήσεις προέκυψαν από:
 - Τα διατομικά μόρια HF, HCl και HBr όπου διαπιστώθηκε ότι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου και βάσης για τον προσδιορισμό της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων, είναι παράγοντες ιδιαίτερα σημαντικοί για τον υπολογισμό αποτελεσμάτων που βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά.
 - Τα πολυσουλφάνια όπου παρατηρήθηκαν οι ίδιες τάσεις μεταξύ ημιεμπειρικών και ab-initio υπολογισμών.
 6. Βρέθηκε ότι ορισμένες από τις δομές που υπολογίσθηκαν αποτελούν υποσύνολα δομών (δομικούς λίθους) που υπάρχουν στη φύση. Η παρατήρηση αυτή προέκυψε από τις συγκρίσεις των ελικοειδών δομών των ενώσεων H_2S_n και αρκετών διαμορφώσεων της τριακετινής κρυσταλλογραφικές δομές. Η διερεύνηση αυτή έγινε με τη χρήση της κρυσταλλογραφικής βάσης του Cambridge (CCDC).



Γενικότερα διαπιστώθηκε ότι η μεγάλη εμπειρία που έχει αποκτηθεί από πολυάριθμους υπολογισμούς σε επίπεδα συζευγμένα μόρια, έχει οδηγήσει στη διατύπωση γενικών παρατηρήσεων που επιτρέπουν την ιεράρχηση των συζευγμένων δομών με κριτήριο τη δεύτερη υπερπολωσιμότητα, με την οποία συνδέεται η συγκεκριμένη δομή¹⁷⁸. Όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4 η ύπαρξη διπλών δεσμών στις ενώσεις έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των τιμών των δεύτερων υπερπολωσιμοτήτων. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα πολυένια παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές γ που έχουν ποτέ μετρηθεί. Παρατηρείται λοιπόν ότι η εναλλαγή απλού- διπλού δεσμού σε ανοιχτές και επίπεδες αλυσίδες ενώσεων οδηγεί στον υπολογισμό υψηλών τιμών δεύτερης υπερπολωσιμότητας γ .

Στα εύκαμπτα μόρια η αντίστοιχη εμπειρία είναι σχετικά μικρή όπως έχει ήδη αναφερθεί. Έτσι παρατηρήθηκε ότι στο κεφάλαιο 4 οι $tt\dots$ δομές των ενώσεων H_2S_n , $n=1, \dots, 51$ παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές ηλεκτρικών ιδιοτήτων, εν συγκρίσει με τις τιμές των υπολοίπων διαμορφώσεων των ενώσεων αυτών. Αντίθετα η t διαμόρφωση του βουτανίου (t ως προς τη γωνία των ατόμων άνθρακα $C_4C_3C_2C_1=180^\circ$) παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή δεύτερης υπερπολωσιμότητας απ' ότι η g διαμόρφωση (Κεφάλαιο 4). Κατόπιν τούτου συνάγεται ότι χρειάζονται πολλοί συστηματικά σχεδιασμένοι υπολογισμοί για να μπορεί κανείς να κάνει κάποιες γενικές παρατηρήσεις για τον τρόπο σύνδεσης της γεωμετρίας και των ιδιοτήτων στα εύκαμπτα μόρια.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι η μοριακή γεωμετρία, αποτελεί χρήσιμο εργαλείο στη σχεδίαση μη γραμμικών οπτικών υλικών. Επίσης διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση της λιθώσης στις ηλεκτρικές ιδιότητες και ιδιαίτερα στην πρώτη και δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η μοριακή σχεδίαση παρέχει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης της ιδιότητας που μας ενδιαφέρει (επιστημονικά ή για τεχνολογική αξιοποίηση). Τέλος η επιλογή της κατάλληλης βάσης και της μεθόδου για τον υπολογισμό της συμβολής της συσχέτισης των ηλεκτρονίων αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο, στον υπολογισμό αξιόπιστων μοριακών πολωσιμοτήτων και υπερπολωσιμοτήτων.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Μαθηματικό Παράρτημα

Μαθηματικές έννοιες

Η στάθμη που χρησιμοποιείται στο \mathcal{R}^n , η οποία εκφράζει τη νόρμα, δίνεται από τη σχέση

$$\|x\| = \left(\sum_{i=1}^n |x_i|^2 \right)^{1/2}$$

Έστω $V \subset \mathcal{R}^n$ και $f: V \rightarrow \mathcal{R}$ μία συνάρτηση.

Ορισμός A1

Μία συνάρτηση f είναι *συνεχής* στο a αν, $\forall \varepsilon > 0$, $\exists \delta > 0$ τέτοιο ώστε $\forall x \in V$ με $\|x-a\| < \delta$ έχουμε $\|f(x)-f(a)\| < \varepsilon$. Η συνάρτηση f λέγεται *συνεχής* στο V όταν είναι συνεχής σε κάθε σημείο του V .

Ορισμός A2

Μία συνάρτηση f λέγεται *ομοιόμορφα συνεχής* επί του V αν, $\forall \varepsilon > 0$, $\exists \delta > 0$ τέτοιο ώστε $\forall x, y \in V$ με $\|x-y\| < \delta$ οπότε $\|f(x)-f(y)\| < \varepsilon$.

Θεώρημα A1

Εάν το σύνολο V είναι ένα *συμπαγές υποσύνολο* του \mathcal{R}^n και $f: V \rightarrow \mathcal{R}$ είναι συνεχής συνάρτηση, τότε η f είναι ομοιόμορφα συνεχής επί του V .

Ορισμός A3

Μια συνάρτηση f λέγεται ότι είναι *μερικώς παραγωγίσιμη* στο σημείο a αν σ' αυτό το σημείο υπάρχουν οι μερικές παράγωγοι $\frac{\partial f}{\partial x_1}(a), \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n}(a)$.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Ορισμός Α4

Έστω $\mathbf{a}=(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ ένα εσωτερικό σημείο του συνόλου $V \subset \mathcal{R}^n$. Εάν για κάποιο j , $1 \leq j \leq n$ το όριο υπάρχει,

$$\lim_{x_j \rightarrow \alpha_j} \frac{f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{j-1}, x_j, \alpha_{j+1}, \dots, \alpha_n) - f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)}{x_j - \alpha_j}$$

τότε η τιμή του ορίου αυτού καλείται *μερική παράγωγος* της f ως προς τη μεταβλητή x_j στο σημείο \mathbf{a} .

Ορισμός Α5

Αν $\exists r > 0$ τέτοιο ώστε $B(\mathbf{a}, r) \subset V$ και $\frac{\partial f}{\partial x_i}(\mathbf{x})$ υπάρχει σε κάθε σημείο του $B(\mathbf{a}, r)$ και η

συνάρτηση $\frac{\partial f}{\partial x_i} : B(\mathbf{a}, r) \rightarrow \mathcal{R}$ έχει μερική παράγωγο ως προς x_j στο \mathbf{a} , η παράγωγος αυτή

συμβολίζεται ως $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{a})$ και καλείται *μερική παράγωγος δεύτερης τάξης* στο \mathbf{a} .

Ορισμός Α6

Έστω $\mathbf{a} \in \mathcal{R}^n$ και $r > 0$. Τα σύνολα $B(\mathbf{a}, r) = \{\mathbf{x} \in \mathcal{R}^n : \|\mathbf{x} - \mathbf{a}\| < r\}$ και $B[\mathbf{a}, r] = \{\mathbf{x} \in \mathcal{R}^n : \|\mathbf{x} - \mathbf{a}\| \leq r\}$ καλούνται *ανοικτή* και *κλειστή μπάλα* αντίστοιχα με κέντρο \mathbf{a} και ακτίνα r .

Ορισμός Α7

Ένα υποσύνολο W του \mathcal{R}^n καλείται *ανοικτό* αν $\forall \mathbf{a} \in W$, $\exists \delta > 0$ τέτοιο ώστε $B(\mathbf{a}, \delta) \subset W$.

Ορισμός Α8

Ένα υποσύνολο W του \mathcal{R}^n καλείται *κλειστό* όταν το συμπληρωματικό του W^c είναι ανοικτό.

Ορισμός Α9

Ένα υποσύνολο W του \mathcal{R}^n καλείται *φραγμένο* όταν $\exists r > 0$ τέτοιο ώστε $W \subset \{\mathbf{x} \in \mathcal{R}^n : \|\mathbf{x}\| \leq r\}$.

Ορισμός Α10

Ένα υποσύνολο W του \mathcal{R}^n λέγεται *συμπαγές* όταν το W είναι κλειστό και φραγμένο.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Θεώρημα Α2

Έστω $A=(a_{ij})$ ένας $n \times n$ πραγματικός και συμμετρικός πίνακας. Τότε:

- Ο A είναι θετικά ορισμένος αν, και μόνο αν, όλες οι ιδιοτιμές του είναι θετικές.
- Ο A είναι αρνητικά ορισμένος αν, και μόνο αν, όλες οι ιδιοτιμές του είναι αρνητικοί αριθμοί.
- Ο A είναι θετικά ημιορισμένος (αρνητικά ημιορισμένος) αν, και μόνο αν, οι ιδιοτιμές του είναι όλες ≥ 0 (≤ 0).
- Ο πίνακας A είναι μη ορισμένος αν, και μόνο αν, έχει και θετικές και αρνητικές ιδιοτιμές.

Ο πίνακας $G(a)$ ο οποίος έχει ως στοιχεία του τα $a_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(a)$ καλείται *Εσσιανός ή πίνακας του*

*Hess** της συνάρτησης f στο a .

Σχέση κυρτότητας παραγωγισιμότητας

Θεώρημα Α3

Έστω $f: I \rightarrow \mathcal{R}$ μία κυρτή στο διάστημα I και $x_0 \in I$. Τότε η συνάρτηση

$$g(x) = \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0}, \quad x \neq x_0 \in I$$

είναι αύξουσα.

Θεώρημα Α4

Έστω $f: I \rightarrow \mathcal{R}$, I ανοιχτό διάστημα, μια παραγωγίσιμη συνάρτηση. Τότε η f είναι κυρτή στο I , αν και μόνο αν, η f' είναι αύξουσα στο I .

Ιδιότητες πινάκων

Έστω A ένας $n \times n$ πραγματικός πίνακας.

- Ο πίνακας A λέγεται *Ερμιτιανός (Hermitian) ή αυτοσυζυγής (self-adjoint)* αν ισχύει $a_{ij} = \overline{a_{ji}}$ για όλους τους δείκτες i, j .
- Ο πίνακας A είναι πραγματικός τότε είναι αυτοσυζυγής αν, και μόνο αν $a_{ij} = a_{ji}$ για $i, j = 1, \dots, n$, η δηλαδή όταν είναι συμμετρικός. Οι ιδιοτιμές ενός πραγματικού και αυτοσυζυγή πίνακα είναι πραγματικοί αριθμοί.

* Σε πολλά συγγράμματα ο πίνακας αυτός καλείται και ως *Hessian*.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πίνακας Α.1. Μέθοδοι γενικευμένης βελτιστοποίησης.

Γενικευμένη βελτιστοποίηση	
Συστηματικές προσεγγίσεις	Στοχαστικές προσεγγίσεις
Lipschitzian μέθοδοι Branch and Bound Cutting Plane μέθοδοι Difference of Convex and Reverse Convex μέθοδοι Primal-Dual μέθοδοι Reformulation-Linearization μέθοδοι Interval μέθοδοι	Random search προσεγγίσεις Clustering μέθοδοι



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας Β.1. Αποτελέσματα για το μόριο του H₂S₄.

ΜΟΡΙΟ	SINDO1 ^α	MNDO ^β	MNDO ^γ		
			I	II	III
S ¹ S ² (a.u.)	3.874	3.611	3.638	3.640	3.642
S ² S ³ (a.u.)	3.868	3.630	3.657	3.659	3.655
S ³ S ⁴ (a.u.)	-	-	3.638	3.638	3.642
SH (a.u.)	2.557	2.474	2.464	2.464	2.464
S ¹ S ² S ³ (°)	106.0	108.4	109.5	108.6	108.9
S ² S ³ S ⁴ (°)	-	-	109.5	109.3	108.9
S ² S ¹ H ⁵ (°)	97.6	-	102.8	103.0	102.3
S ³ S ⁴ H ⁶ (°)	-	-	102.8	102.5	102.3
S ¹ S ² S ³ S ⁴ (°)	87.9	82.8	90.3	-96.3	-96.9
H ⁵ S ¹ S ² S ³ (°)	84.9	88.0	90.7	-92.4	105.4
H ⁶ S ⁴ S ³ S ² (°)	-	-	90.7	99.0	105.2
H ⁶ H ⁵ (a.u.)	-	-	11.070	9.600	7.956
S ¹ S ⁴ (a.u.)	-	-	7.786	7.899	7.918
ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΡΟΠΗ (a.u.)	0.511468	-	0.3148	0.7082	0.9835
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ (Kcal/mol)	10.7	10.7	10.6	11.0	11.7
ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ (α) (a.u.)			56.10	55.82	55.77
ΠΡΩΤΗ ΥΠΕΡΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ (β) (a.u.)			-77.95	-125.49	-146.72
ΔΕΥΤΕΡΗ ΥΠΕΡΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ (γx10 ⁻²) (a.u.)			31.7	31.1	32.6

α. Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν με την μέθοδο SINDO1.

β. Αναφορά 124.

γ. Παρούσα μελέτη.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Πίνακας Β.2. Τα 6 διαμορφωμερή της ένωσης H₂S₁₂.

ΜΟΡΙΟ H ₂ S ₁₂	IV	V	VI	VII	VIII	IX
ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ						
S ₂ S ₁ (a.u.)	3.638	3.638	3.640	3.640	3.640	3.640
S ₃ S ₂ (a.u.)	3.653	3.653	3.655	3.653	3.653	3.655
S ₄ S ₃ (a.u.)	3.647	3.647	3.649	3.649	3.651	3.651
S ₅ S ₄ (a.u.)	3.649	3.649	3.651	3.649	3.651	3.651
S ₆ S ₇ (a.u.)	3.649	3.651	3.649	3.649	3.649	3.651
S ₇ S ₆ (a.u.)	3.649	3.651	3.651	3.651	3.653	3.651
S ₈ S ₇ (a.u.)	3.649	3.649	3.651	3.651	3.647	3.647
S ₉ S ₈ (a.u.)	3.649	3.651	3.649	3.649	3.653	3.653
S ₁₀ S ₁₁ (a.u.)	3.647	3.649	3.649	3.649	3.647	3.647
S ₁₁ S ₁₀ (a.u.)	3.653	3.653	3.655	3.653	3.653	3.655
S ₁₂ S ₁₁ (a.u.)	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638
HS ₁ (a.u.)	2.464	2.464	2.464	2.466	2.466	2.466
HS ₁₂ (a.u.)	2.464	2.464	2.464	2.464	2.464	2.464
S ₃ S ₂ S ₁ (°)	109.3	109.3	108.9	109.3	108.9	108.9
S ₄ S ₃ S ₂ (°)	109.8	109.8	109.7	109.1	109.2	108.9
S ₅ S ₄ S ₃ (°)	109.6	109.6	109.2	109.9	109.0	109.2
S ₆ S ₅ S ₄ (°)	109.6	109.7	109.5	109.7	109.7	108.9
S ₇ S ₆ S ₅ (°)	109.6	109.3	109.3	109.4	108.8	109.8
S ₈ S ₇ S ₆ (°)	109.6	109.3	109.5	109.2	109.4	109.2
S ₉ S ₈ S ₇ (°)	109.6	109.2	109.3	109.2	109.2	109.3
S ₁₀ S ₉ S ₈ (°)	109.6	109.3	109.2	109.2	108.9	109.0
S ₁₁ S ₁₀ S ₉ (°)	109.8	109.9	109.4	109.4	109.5	109.5
S ₁₂ S ₁₁ S ₁₀ (°)	109.3	109.3	109.4	109.4	109.6	109.4
HS ₁ S ₂ (°)	102.8	102.8	102.9	102.5	102.5	102.5
HS ₁₂ S ₁₁ (°)	102.8	102.8	102.8	102.8	102.9	102.8
S ₄ S ₃ S ₂ S ₁ (°)	89.2	88.8	98.2	-93.5	-103.9	-105.3
S ₅ S ₄ S ₃ S ₂ (°)	87.5	87.4	-95.7	-87.5	96.4	106.7
S ₆ S ₅ S ₄ S ₃ (°)	87.5	87.8	-95.6	-88.5	96.2	-95.4
S ₇ S ₆ S ₅ S ₄ (°)	87.7	87.8	96.5	-87.5	-97.7	-88.0
S ₈ S ₇ S ₆ S ₅ (°)	87.7	98.1	87.8	-100.4	-104.0	-104.4
S ₉ S ₈ S ₇ S ₆ (°)	87.6	-105.5	98.7	111.7	106.6	107.3
S ₁₀ S ₉ S ₈ S ₇ (°)	87.5	97.7	-105.2	-109.5	-113.7	-112.8
S ₁₁ S ₁₀ S ₉ S ₈ (°)	87.6	87.8	98.0	101.6	98.8	98.9
S ₁₂ S ₁₁ S ₁₀ S ₉ (°)	89.0	89.4	89.2	89.0	89.2	89.2
HS ₁ S ₂ S ₃ (°)	91.1	91.1	91.7	100.6	102.9	104.5
HS ₁₂ S ₁₁ S ₁₀ (°)	91.1	90.1	91.5	91.2	90.9	91.5
ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ						
E (eV)	-2773.755	-2773.730	-2773.706	-2773.686	-2773.658	-2773.651
# HF/6-31G** (eV)	-4771.282	-4771.281	-4771.279	-4771.277	-4771.276	-4771.276
# ΔE [*] (Kcal/mol)	0.003	0.936	1.980	3.385	4.036	3.991
μ (a.u.)	0.59	0.83	0.51	1.10	1.22	0.67
α (a.u.)	206	196	189	188	177	183
β (a.u.)	-176	-109	-99	-107	-158	-182
γ (a.u.)	7.73 × 10 ⁴	5.53 × 10 ⁴	4.80 × 10 ⁴	4.52 × 10 ⁴	2.89 × 10 ⁴	4.06 × 10 ⁴

Στη γραμμή αυτή αναφέρονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πρόσφατη (2000) συστηματική μελέτη του Φ. Καλαντζή. Με το ΔE συμβολίζεται η διαφορά της ενέργειας της συγκεκριμένης διαμόρφωσης από την ενέργεια του γενικευμένου ελαχίστου. Πρέπει να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά δίδονται όχι για να γίνει απευθείας σύγκριση, μιας και διαφέρουν οι μέθοδοι υπολογισμού των ενεργειών (ημιεμπειρική και ab-initio) αλλά για την παρατήρηση των τάσεων, στις αντίστοιχες διαμορφώσεις.



Υπόδειγμα 1

Πίνακας Β.3. Τα μήκη δεσμών των H₂S_n του υποδείγματος 1. Τα δύο τελευταία μήκη σε κάθε στήλη αναφέρονται σε δεσμούς HIS.

		H ₂ S _n																			
n		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
1 ₁	2.455	3.668	3.676	3.670	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676	3.676
1 ₂	2.455	2.459	3.670	3.672	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677	3.677
1 ₃		2.459	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₄			2.460	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₅				2.460	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₆					2.460	2.460	3.676	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₇						2.460	2.460	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₈							2.460	2.460	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₉								2.460	2.460	3.676	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₁₀									2.460	2.460	3.676	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₁₁										2.462	2.462	2.462	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₁₂											2.462	2.462	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₁₃													2.462	2.462	2.462	3.676	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₁₄														2.462	2.462	3.676	3.683	3.683	3.683	3.683	3.683
1 ₁₅															2.462	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683	3.683
1 ₁₆																2.460	2.460	3.676	3.677	3.683	3.683
1 ₁₇																	2.462	2.462	3.676	3.677	3.683
1 ₁₈																		2.462	2.462	3.676	3.677
1 ₁₉																			2.462	2.462	3.676
1 ₂₀																				2.462	2.462

α. Τα υπολογισμένα μήκη εκφράζονται σε α.μ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Υπόδειγμα 1

Πίνακας Β.4. Οι υπολογισμένες γωνίες των H_2S_n του υποδείγματος 1. Οι δύο τελευταίες γωνίες κάθε στήλης αναφέρονται σε γωνίες HSS.

τ	H_2S_n																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
τ_1	98	100.4	104.5	103.5	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.5
τ_2		100.4	99.3	103.5	102.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.2
τ_3			99.3	99.2	103.4	102.4	102.4	102.3	102.4	102.3	102.4	102.3	102.3	102.3	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
τ_4				99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.2
τ_5				99.2	99.2	103.4	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.4
τ_6					99.2	99.2	99.1	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.2
τ_7							99.1	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_8								99.2	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.2
τ_9									99.2	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_{10}										99.2	99.1	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_{11}											99.2	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_{12}												99.2	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_{13}													99.2	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_{14}														99.2	103.4	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3
τ_{15}															99.2	99.2	103.4	102.3	102.3	102.3
τ_{16}																99.2	99.1	103.4	102.3	102.3
τ_{17}																	99.2	99.2	103.4	103.4
τ_{18}																		99.2	99.1	99.2
τ_{19}																				99.2

α. Οι υπολογισμένες γωνίες εκφράζονται σε (°).

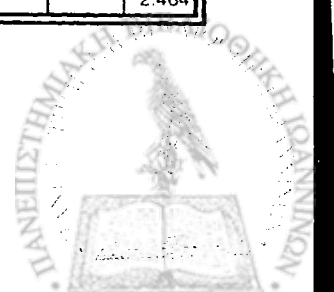
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Υπόδειγμα 2

Πίνακας Β.5. Τα μήκη δεσμών των H_2S_n του υποδείγματος 2. Τα δύο τελευταία μήκη σε κάθε στήλη αναφέρονται σε δεσμούς HS.

		H_2S_n															
	n	1	2	3	30	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
l ₁		2.455	3.636	3.643	3.638	3.638	3.638	3.64	3.64	3.64	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638
l ₂		2.455	2.464	3.643	3.653	3.653	3.653	3.66	3.66	3.66	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653
l ₃			2.464	2.464	3.647	3.647	3.647	3.642	3.642	3.642	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647
*l ₄				2.464	3.649	3.649	3.649	3.672	3.672	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₅					3.649	3.649	3.649	3.636	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₆					3.649	3.649	3.649	3.672	3.672	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₇					3.649	3.649	3.649	3.636	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₈					3.649	3.649	3.651	3.672	3.672	3.67	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₉					3.649	3.649	3.653	3.636	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₀					3.649	3.649	3.643	3.67	3.67	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₁					3.649	3.649	3.666	3.636	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₂					3.649	3.649	3.636	3.672	3.672	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₃					3.649	3.649	3.674	3.638	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₄					3.649	3.649	3.636	3.668	3.672	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₅					3.649	3.649	3.668	3.634	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₆					3.649	3.649	3.642	3.677	3.67	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₇					3.649	3.649	3.653	3.636	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₈					3.649	3.649	3.651	3.66	3.672	3.67	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₁₉					3.649	3.649	3.649	3.647	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₀					3.649	3.649	3.649	3.651	3.668	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₁					3.649	3.649	3.649	3.649	3.634	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₂					3.649	3.651	3.649	3.649	3.677	3.67	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₃					3.649	3.647	3.649	3.649	3.636	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₄					3.649	3.66	3.649	3.649	3.659	3.672	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₅					3.649	3.636	3.649	3.649	3.649	3.636	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₆					3.649	3.677	3.649	3.649	3.651	3.668	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₇					3.647	3.634	3.649	3.649	3.649	3.634	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₈					3.653	3.668	3.649	3.649	3.649	3.677	3.649	3.653	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₂₉					3.638	3.636	3.649	3.649	3.649	3.636	3.649	3.643	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₀					2.464	3.674	3.649	3.649	3.649	3.66	3.649	3.664	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₁					2.464	3.636	3.649	3.649	3.649	3.647	3.649	3.643	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₂						3.668	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.653	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₃						3.634	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₄						3.677	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₅						3.636	3.649	3.653	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₆						3.659	3.649	3.643	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₇						3.647	3.649	3.664	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₈						3.655	3.647	3.643	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₃₉						3.638	3.653	3.651	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₄₀						2.464	3.638	3.655	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₄₁						2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₄₂							2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₄₃								2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.651	3.649	3.649	3.649
l ₄₄									2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₄₅										2.464	2.464	3.638	3.653	3.649	3.649	3.649	3.649
l ₄₆											2.464	2.464	3.638	3.653	3.649	3.649	3.649
l ₄₇												2.464	2.464	3.638	3.655	3.647	3.649
l ₄₈													2.464	2.464	3.638	3.653	3.647
l ₄₉														2.464	2.464	3.638	3.653
l ₅₀															2.464	2.464	3.638
l ₅₁																2.464	2.464

α. Τα υπολογισμένα μήκη εκφράζονται σε α.α.



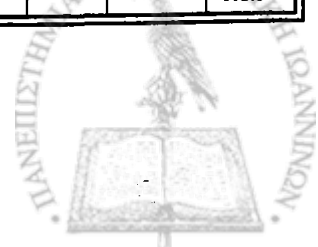
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Υπόδειγμα 2

Πίνακας Β.6. Οι υπολογισμένες γωνίες των H_2S_n του υποδείγματος 2. Οι δύο τελευταίες γωνίες κάθε στήλης αναφέρονται σε γωνίες HSS.

H_2S_n																
τ \ n	1	2	3	30	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
τ_1	98	102.5	109	109.4	109.4	109.4	108.5	108.6	108.4	109.4	109.3	109.4	109.3	109.4	109.5	109.4
τ_2		102.5	102.9	109.8	109.8	109.8	109.3	109.4	109.3	109.9	109.8	109.7	109.8	109.9	109.8	109.7
τ_3			102.9	109.6	109.7	109.5	108.2	108.2	108.2	109.5	109.7	109.5	109.6	109.5	109.4	109.4
τ_4				109.6	109.7	109.6	108.6	108.4	108.5	109.7	109.6	109.6	109.6	109.7	109.6	109.7
τ_5				109.7	109.7	109.7	108.3	108.4	108.3	109.8	109.6	109.6	109.7	109.7	109.7	109.7
τ_6				109.6	109.7	109.5	108.7	108.6	108.6	109.6	109.7	109.5	109.6	109.5	109.4	109.4
τ_7				109.6	109.7	109.7	108.1	108.2	108.2	109.6	109.6	109.5	109.6	109.6	109.6	109.6
τ_8				109.7	109.7	109.1	108.9	108.9	108.9	109.8	109.6	109.7	109.6	109.9	109.8	109.8
τ_9				109.6	109.7	109.5	108.8	108.6	108.7	109.7	109.7	109.5	109.6	109.7	109.5	109.5
τ_{10}				109.6	109.7	108.5	108.6	108.4	108.5	109.6	109.7	109.5	109.6	109.5	109.5	109.5
τ_{11}				109.7	109.7	108.9	108.6	108.7	108.7	109.8	109.6	109.7	109.6	109.8	109.8	109.8
τ_{12}				109.6	109.6	108.4	108.4	108.5	108.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.7	109.6	109.6
τ_{13}				109.6	109.7	108.4	108.7	108.5	108.6	109.6	109.7	109.5	109.6	109.5	109.4	109.5
τ_{14}				109.6	109.7	108.9	109.1	108.7	108.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.7	109.6	109.7
τ_{15}				109.6	109.6	108.4	107.8	108.6	108.5	109.9	109.6	109.6	109.6	109.8	109.7	109.7
τ_{16}				109.6	109.7	109.6	108.4	108.8	108.6	109.6	109.7	109.5	109.6	109.6	109.4	109.5
τ_{17}				109.6	109.7	109.1	109.5	108.4	108.6	109.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
τ_{18}				109.7	109.7	109.6	108.2	108.5	108.7	109.8	109.6	109.7	109.6	109.9	109.8	109.7
τ_{19}				109.6	109.7	109.6	109.5	108.7	108.5	109.7	109.7	109.5	109.6	109.7	109.6	109.5
τ_{20}				109.7	109.6	109.7	109.8	109.1	108.6	109.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.5	109.5
τ_{21}				109.7	109.8	109.6	109.6	107.9	108.7	109.8	109.6	109.7	109.6	109.8	109.7	109.7
τ_{22}				109.6	109.5	109.6	109.7	108.2	108.7	109.7	109.6	109.6	109.6	109.8	109.7	109.6
τ_{23}				108.6	108.3	109.8	109.7	109.6	108.4	109.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.5	109.4
τ_{24}				109.6	109.6	109.7	109.6	108.3	108.5	109.7	109.6	109.7	109.6	109.7	109.7	109.6
τ_{25}				108.6	108.2	109.6	109.7	109.4	108.7	109.7	109.5	109.6	109.6	109.8	109.7	109.7
τ_{26}				108.6	108	109.7	109.7	109.7	109.1	109.6	109.8	109.6	109.6	109.6	109.5	109.5
τ_{27}				109.8	109.1	109.7	109.7	109.6	107.8	109.7	109	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
τ_{28}				108.3	108.9	109.6	109.6	109.6	108.4	109.8	109.7	109.7	109.6	109.8	109.7	109.7
τ_{29}				102.8	108.3	109.6	109.7	109.6	109.5	109.7	108.6	109.6	109.6	109.7	109.6	109.5
τ_{30}				102.8	108.5	109.7	109.7	109.6	108.3	109.6	108.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.5
τ_{31}					108.7	109.6	109.7	109.9	109.5	109.7	109.7	109.7	109.6	109.8	109.7	109.8
τ_{32}					109.3	109.6	109.7	109.6	109.8	109.7	109	109.6	109.7	109.7	109.6	109.6
τ_{33}					107.9	109.7	109.8	109.6	109.6	109.6	109.8	109.6	109.6	109.6	109.5	109.5
τ_{34}					108.3	109.7	109.1	109.7	109.7	109.7	109.5	109.7	109.6	109.6	109.7	109.7
τ_{35}					109.7	109.6	109.9	109.6	109.7	109.7	109.6	109.6	109.6	109.8	109.7	109.7
τ_{36}					108.2	109.7	108.5	109.6	109.7	109.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.6	109.5
τ_{37}					109.5	109.6	108.7	109.6	109.7	109.7	109.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.7
τ_{38}					109.4	109.8	109.7	109.6	109.7	109.7	109.6	109.7	109.6	109.8	109.7	109.7
τ_{39}					102.8	109.3	109.1	109.6	109.7	109.7	109.7	109.7	109.6	109.7	109.6	109.6
τ_{40}					102.7	102.8	109.4	109.8	109.6	109.6	109.7	109.7	109.6	109.7	109.6	109.6
τ_{41}						102.8	102.5	109.3	109.8	109.7	109.6	109.7	109.6	109.7	109.7	109.7
τ_{42}							102.8	102.5	109.4	109.8	109.6	109.6	109.7	109.8	109.6	109.6
τ_{43}								102.8	102.5	109.3	109.8	109.6	109.6	109.4	109.6	109.6
τ_{44}									102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.3	109.6	109.7
τ_{45}										102.8	102.8	109.3	109.8	109.1	109.6	109.7
τ_{46}											102.8	102.8	109.3	109.4	109.6	109.6
τ_{47}												102.8	102.8	109.4	109.8	109.6
τ_{48}													102.8	102.8	109.3	109.8
τ_{49}														102.8	102.8	109.3
τ_{50}															102.8	102.8
τ_{51}																102.8

α. Οι υπολογισμένες γωνίες εκφράζονται σε ($^{\circ}$).



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Υπόδειγμα 2

Πίνακας Β.7. Οι υπολογισμένες διεδρες γωνίες των H_2S_n του υποδείγματος 2. Οι δύο τελευταίες διεδρες γωνίες κάθε στήλης αναφέρονται σε γωνίες HSSS.

		H_2S_n															
n	ω	1	2	3	30	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
ω_1			99.3	93	89.1	88.7	90.9	-114.4	-114.4	-114.8	90.6	88.2	90.7	89.5	91	91.7	91.5
ω_2				93.1	87.1	87	86.9	98.3	98.8	97.6	85.9	88.2	87.3	87.7	86	85.9	86.3
ω_3					87	87.6	86.2	-132.9	-133.8	-133.2	86.1	87.8	87	87.4	86.1	86.4	86.8
ω_4					88.1	87.5	89.4	92.6	93.3	92.4	89.2	86.7	89.3	88.2	89.6	90.5	90.4
ω_5					87.6	87	86.8	-133.4	-133.5	-133.9	87.3	87.8	88.3	88	87.7	87.4	87.4
ω_6					87.5	87.5	86.3	94.5	95.7	95.4	85.5	88.5	86.8	87.2	85.2	85.7	86
ω_7					87.6	87.8	88.9	-132.8	-132.8	-132.4	88.4	86.9	88.7	87.8	88.5	89.5	89.8
ω_8					87.6	87.2	103.1	95.1	96.4	96.1	88.4	87.2	88.8	87.6	88.8	88.9	88.9
ω_9					87.2	87.3	-101.1	-130.6	-132.6	-132.3	85.6	88.6	86.9	87.4	85.3	85.4	85.4
ω_{10}					87.7	87.8	128.2	96.5	96.5	95.9	87.2	87.4	87.9	87.6	87.1	88	88.6
ω_{11}					87.9	87.1	-95.8	-134.9	-132.6	-132.8	89	86.7	89	87.3	89.6	89.9	89.7
ω_{12}					87.5	87.1	137.2	96	96.1	95.5	86.4	88.3	87.5	87.7	86.2	86.1	85.9
ω_{13}					87.8	88	-94.8	-128.7	-133.4	-132.7	86.3	88.1	87.4	87.6	85.9	86.7	87
ω_{14}					88.1	87.5	129.1	92.9	95.7	95.4	88.9	86.6	89	87.8	89.2	90.1	90.2
ω_{15}					87.5	87.1	-100.2	-141.7	-131.8	-133.2	87.5	87.8	88.1	88	87.6	87.7	87.2
ω_{16}					87.5	87.7	103.3	94.5	96.4	95.5	85.9	88.6	89.9	87.7	85.5	86	85.9
ω_{17}					87.8	87.6	88.2	-120.5	-135.2	-132	88.1	86.8	88.6	87.7	88.2	89.2	89.5
ω_{18}					87.6	86.8	86.6	96.7	95.5	95.6	88.2	87	88.5	88	88.5	88.8	88.8
ω_{19}					87.5	87.4	88.6	90.2	-128.6	-133.5	86	88.6	86.9	87.7	85.7	85.9	85.9
ω_{20}					87.5	88.5	88.3	87.6	93.6	95.4	87.1	87.5	87.9	87.5	86.9	87.9	88.3
ω_{21}					87.5	89.6	86.3	86.6	-142.5	-131.2	88.5	86.6	88.6	87.6	88.9	89.4	89.5
ω_{22}					87.6	97.3	88	87.9	96.5	95.9	86.7	88.4	87.2	87.7	86.6	86.6	86.5
ω_{23}					87.7	-120.1	88.5	87.5	-119	-135.2	86.7	88.3	87.5	87.7	86.1	86.9	87.2
ω_{24}					87.8	95.7	86.7	86.7	99.3	95.4	88.5	86.4	88.7	87.6	88.7	89.5	89.5
ω_{25}					87.5	-141.7	87.7	87.6	89.3	-128.7	87.5	87.9	87.7	87.9	87.8	87.8	87.5
ω_{26}					87.8	93.3	88.3	87.8	88	93	86.4	88.9	87.2	87.8	86.1	86.4	86.3
ω_{27}					89.2	-127.9	87.3	86.9	88.1	-141.4	87.9	102.8	88.4	87.5	87.9	88.7	89.1
ω_{28}					91.1	95.4	86.4	87.1	87.4	94.9	88	-103.4	88	87.7	88.3	88.6	88.6
ω_{29}					91	-137.1	88.1	87.7	87.3	-120.4	86.5	126.6	87.1	87.7	86.2	86.5	86.1
ω_{30}						95.3	86.9	87.1	87.7	96.7	87.3	-103.5	87.8	87.5	87.1	87.8	88.6
ω_{31}						-127.5	86.6	86.7	87.5	89.8	88.1	102.9	88.1	88	88.4	88.9	89
ω_{32}						93.2	87.3	87.7	87.2	88	87.1	88.7	87.3	87.8	87.1	86.9	86.4
ω_{33}						-142.3	88.1	87.4	87.5	87.4	87	87.9	87.6	87.3	86.6	87.2	87.4
ω_{34}						96	86.6	102.7	88	87.3	87.9	86.7	88.1	87.8	88.1	89	89.3
ω_{35}						-119.1	87.8	-103	87.2	87.6	87.6	88.1	87.6	87.6	87.7	87.7	87.1
ω_{36}						97.2	87.4	127.3	87.3	87.4	87	88	87.5	87.7	86.6	87	86.6
ω_{37}						91.4	88.2	-102.2	87.8	87.4	87.6	87	87.9	87.5	87.5	88.2	88.5
ω_{38}						91.4	88.9	102.7	87.4	87.6	87.6	87.5	87.7	87.7	87.8	88.1	87.7
ω_{39}						92	91.1	89.2	87.4	87.4	87.1	87.9	87.4	86.8	86.9	87	86.4
ω_{40}							91.2	103.4	89.1	87.4	87.3	87.3	87.7	87.7	86.9	87.7	87.6
ω_{41}								91.3	103.6	89	87.7	87.2	87.6	87.8	88	88.2	88.2
ω_{42}									91.2	103.2	89	87.8	87.3	87.7	87.6	87.5	86.8
ω_{43}										91.3	91.1	89.1	87.5	87.5	97.8	87.4	87.3
ω_{44}											91	91.2	89	87	-105.5	88.1	88.3
ω_{45}												91.1	91.1	89.2	98	87.6	87.6
ω_{46}													91	91.1	89.5	87.5	87.1
ω_{47}														91.2	91.1	89.2	88.1
ω_{48}															91.4	90.9	89.1
ω_{49}																91.2	91
ω_{50}																	90.7

α. Οι υπολογισμένες διεδρες γωνίες εκφράζονται σε (°).



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Υποδείγμα 3

Πίνακας Β.8. Τα μήκη δεσμών των H_2S_n του υποδείγματος 3. Τα δύο τελευταία μήκη σε κάθε στήλη αναφέρονται σε δεσμούς HS.

		H_2S_n																			
n		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	1 ₁	3.634	3.643	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638	3.638
	1 ₂	2.466	3.643	3.657	3.651	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653	3.653
	1 ₃	2.466	2.464	3.638	3.651	3.645	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647	3.647
	1 ₄		2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₅			2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₆				2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₇					2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₈						2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₉							2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₀								2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₁									2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₂										2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₃											2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₄												2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₅													2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649	3.649
	1 ₁₆														2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649	3.649
	1 ₁₇															2.464	2.464	3.638	3.653	3.647	3.649
	1 ₁₈																2.464	2.464	3.638	3.653	3.647
	1 ₁₉																	2.464	2.464	3.638	3.653
	1 ₂₀																		2.464	2.464	3.638
	1 ₂₁																			2.464	2.464

α. Τα υπολογισμένα μήκη εκφράζονται σε α.α.

Υπόδειγμα 3

Πίνακας Β.9. Οι υπολογισμένες γωνίες των H_2S_n του υποδείγματος 3. Οι δύο τελευταίες γωνίες κάθε στήλης αναφέρονται σε γωνίες HSS.

		H_2S_n																			
n	τ	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	τ_1	102.8	109.0	109.5	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	109.4	109.3	109.4	109.3	109.3	109.3	109.3
	τ_2	102.8	102.9	109.5	110.0	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8
	τ_3		102.9	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
	τ_4			102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.7	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
	τ_5				102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	109.6	109.6
	τ_6					102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
	τ_7						102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
	τ_8							102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7
	τ_9								102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	109.6	109.6
	τ_{10}									102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.7	109.7	109.7	109.7	109.6	109.6	109.6
	τ_{11}										102.8	102.8	109.3	109.8	109.7	109.7	109.7	109.7	109.6	109.6	109.6
	τ_{12}											102.8	102.8	109.3	109.8	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	109.6
	τ_{13}												102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6	109.6
	τ_{14}													102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6	109.6
	τ_{15}														102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6	109.6
	τ_{16}															102.8	102.8	109.3	109.8	109.6	109.6
	τ_{17}																102.8	102.8	109.3	109.8	109.6
	τ_{18}																	102.8	102.8	109.3	109.8
	τ_{19}																		102.8	102.8	109.3
	τ_{20}																			102.8	102.8

α. Οι υπολογισμένες γωνίες εκφράζονται σε (°).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Υπόδειγμα 3

Πίνακας Β.10. Οι υπολογισμένες γωνίες των H_2S_n του υποδείγματος 3. Οι δύο τελευταίες γωνίες κάθε στήλης αναφέρονται σε γωνίες HSSS.

n	H_2S_n																		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ω_1	91	93.1	90.3	88.9	88.9	89.0	89.1	89.2	89.2	89.3	89.3	89.3	89.2	89.2	89.2	89.2	89.4	89.4	89.4
ω_2		93.1	90.7	88.8	87.5	87.2	87.4	87.5	87.5	87.5	87.5	87.4	87.3	87.2	87.3	87.2	87.3	87.4	87.3
ω_3			90.6	90.8	88.9	87.4	87.2	87.4	87.4	87.3	87.4	87.3	87.2	87.1	87.2	87.2	87.2	87.3	87.3
ω_4				90.7	91.1	89.1	87.6	87.5	87.7	87.8	87.8	87.8	87.8	87.7	87.7	87.8	87.9	87.9	88.0
ω_5					91.0	100.0	89.1	87.7	87.5	87.7	87.7	87.7	87.5	87.5	87.6	87.5	87.7	87.7	87.7
ω_6						90.9	100	89.1	87.6	87.4	87.5	87.5	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3	87.5	87.4
ω_7							100	91.1	89.2	87.7	87.5	87.6	87.6	87.6	87.6	87.7	87.7	87.8	87.9
ω_8								91.1	91.1	89.2	87.6	87.4	87.5	87.5	87.5	87.5	87.7	87.7	87.7
ω_9									91.1	91.0	89.0	87.5	87.2	87.2	87.3	87.2	87.3	87.4	87.3
ω_{10}										91.1	91.1	89.0	87.5	87.2	87.4	87.5	87.4	87.6	87.6
$\sigma\omega_{11}$											91.1	91.1	89.0	87.5	87.3	87.5	87.7	87.7	87.8
ω_{12}												91.1	91.1	88.9	87.4	87.2	87.5	87.6	87.5
ω_{13}													91.0	91.1	88.9	87.5	87.3	87.6	87.6
ω_{14}														91.0	91.1	89.1	87.7	87.6	87.8
ω_{15}															91.1	91.1	89.1	87.7	87.5
ω_{16}																91.1	91.1	89.1	87.6
ω_{17}																	91.1	91.1	87.6
ω_{18}																		91.1	89.2
ω_{19}																		99.2	91.1
																			91.2

α. Οι υπολογισμένες διέδρες γωνίες εκφράζονται σε ($^\circ$).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Πίνακας Β.11. Υπολογισμένες τιμές α_{av} και γ_{av} για τα μέλη της σειράς

$$H_2S_n, n=1, \dots, 51.$$

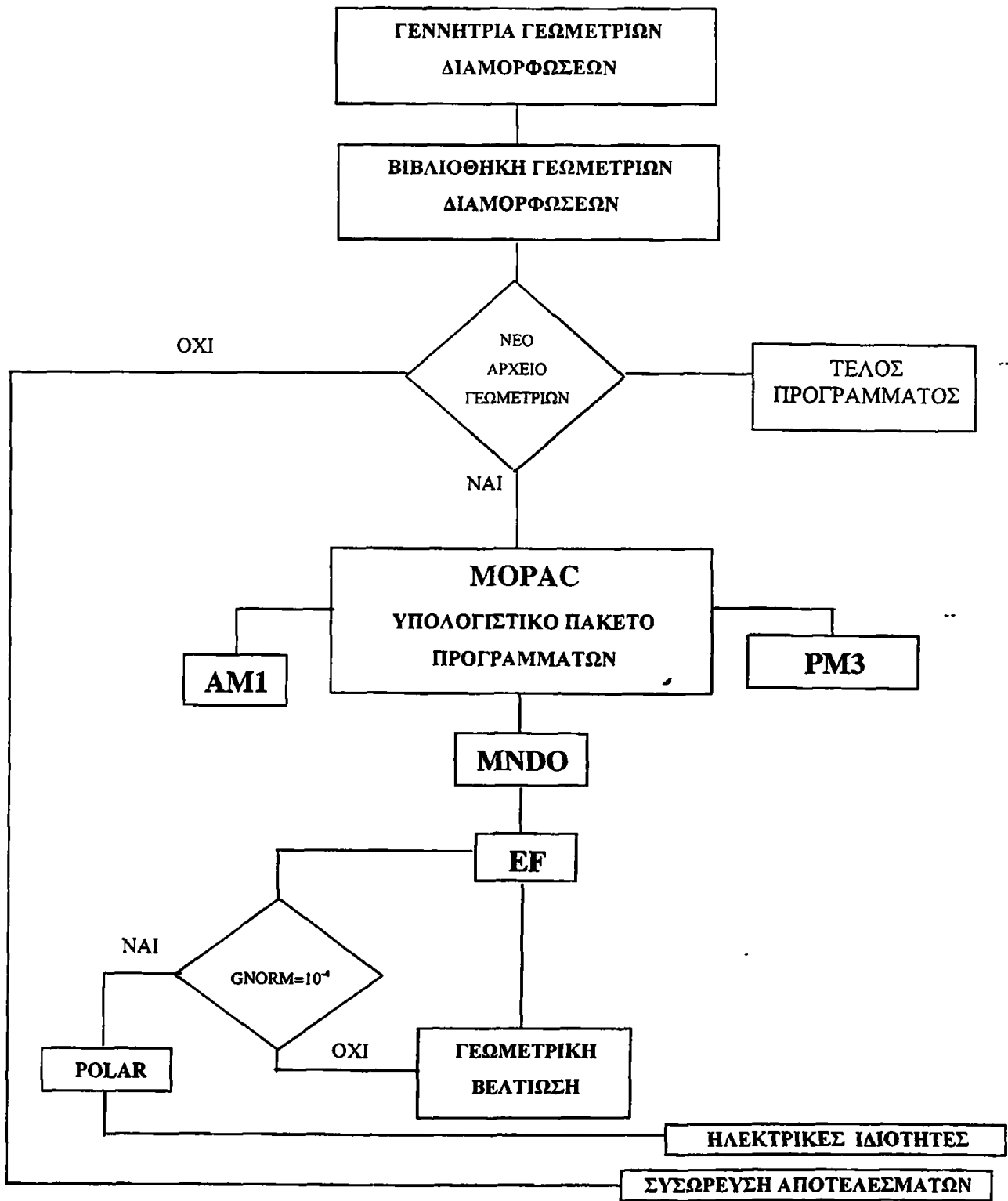
ΜΟΡΙΑ	α_{av}	γ_{av}
H₂S	13.065	-197.894
H₂S₂	25.532	-501.085
H₂S₃	40.290	912.017
H₂S₄	56.103	3170.540
H₂S₅	72.749	6563.346
H₂S₆	90.380	11674.07
H₂S₇	108.376	18434
H₂S₈	127.184	27056
H₂S₉	145.777	36557
H₂S₁₀	166.254	49625
H₂S₁₁	186.044	62861
H₂S₁₂	204.266	74073
H₂S₁₃	226.196	92800
H₂S₁₄	246.321	108958
H₂S₁₅	266.106	124731
H₂S₁₆	285.359	139621
H₂S₁₇	307.900	162900
H₂S₁₈	327.840	180227
H₂S₁₉	349.199	201290
H₂S₂₀	369.925	221194
H₂S₃₀	578.568	433237
H₂S₄₀	788.448	657574
H₂S₄₁	809.566	679651
H₂S₄₂	830.353	701567
H₂S₄₃	851.329	723963
H₂S₄₄	872.557	746604
H₂S₄₅	893.401	769768
H₂S₄₆	913.042	785997
H₂S₄₇	935.403	816365
H₂S₄₈	956.465	838607
H₂S₄₉	974.430	851571
H₂S₅₀	998.229	879064
H₂S₅₁	1019.256	904775



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΣΧΗΜΑΤΑ

Διάγραμμα Ροής Υπολογιστικής Διαδικασίας

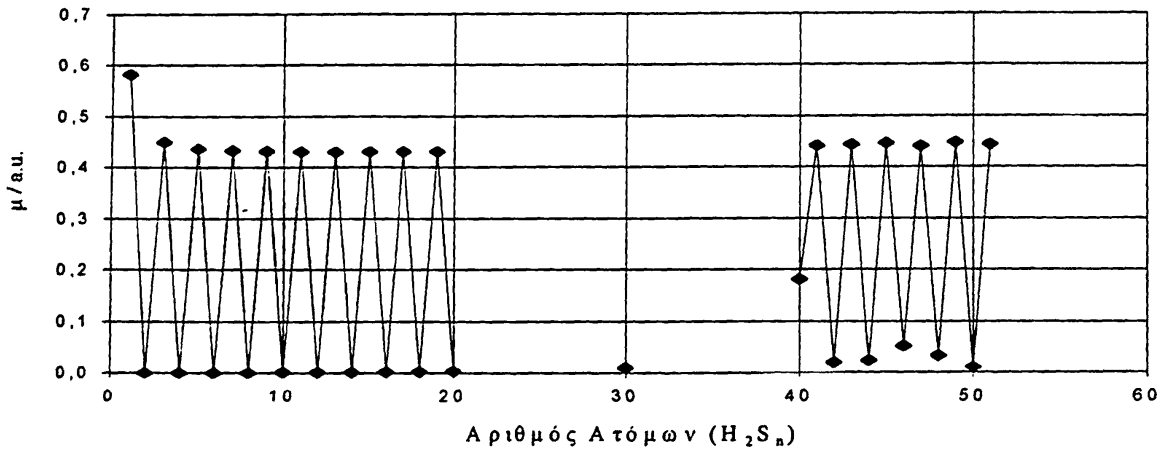


Σχήμα Β.1. Διάγραμμα ροής της υπολογιστικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για το H_2S_4 .

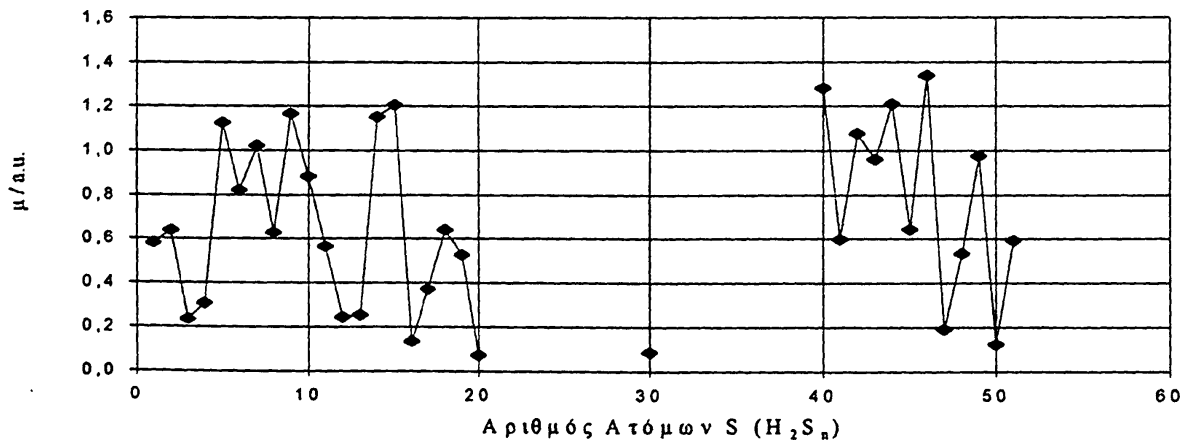


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

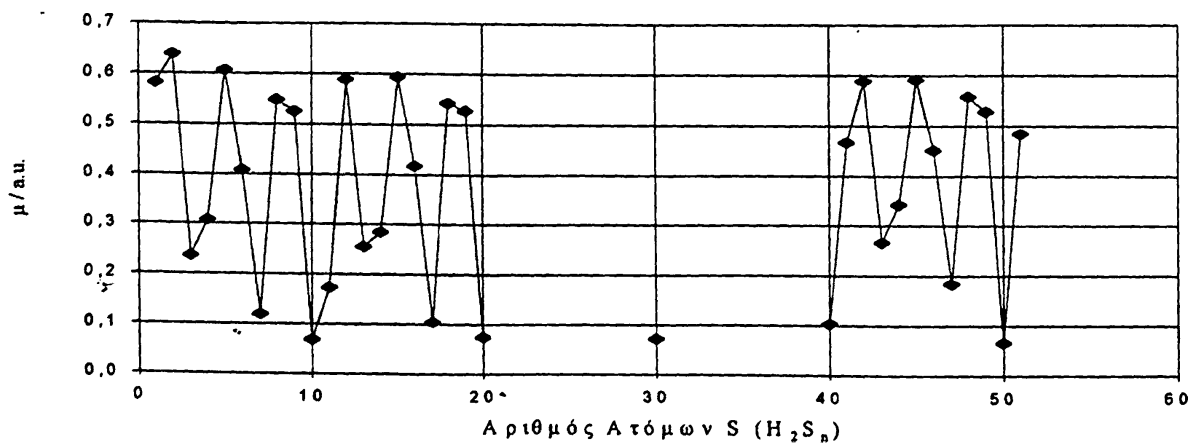
Υπόδειγμα 1



Υπόδειγμα 2



Υπόδειγμα 3



Σχήμα Β.2. Η μεταβολή της διπολικής ροπής, μ , των υποδειγμάτων 1, 2 και 3 συναρτήσει του n (H_2S_n), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MNDO.



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της α_{av} , β_{av} και γ_{av} .

```
PROGRAM H2S12
  DOUBLE PRECISION h1,a1,b1,g1,h2,a2,b2,g2,s,v1,v2,v3
  open(1,file='h2sn.txt',access='sequential',status='old')
  open(2,file='apoteles.txt',access='sequential',status='new')
100  read(1,10,end=999) h1,a1,b1,g1,h2,a2,b2,g2
  if (h1.lt.h2) then
    s=exp(-(h2-h1)/0.5961648)
    v1=(a1+(a2*s))/(1+s)
    v2=(b1+(b2*s))/(1+s)
    v3=(g1+(g2*s))/(1+s)
  endif
  if (h1.gt.h2) then
    s=exp(-(h1-h2)/0.5961648)
    v1=(a2+(a1*s))/(1+s)
    v2=(b2+(b1*s))/(1+s)
    v3=(g2+(g1*s))/(1+s)
  endif
  if (h1.eq.h2) then
    v1=(a1+a2)/2
    v2=(b1+b2)/2
    v3=(g1+g2)/2
  endif
  write(2,20) v1,v2,v3
  goto 100
10  format(f7.3,x,f8.3,x,f8.3,x,f9.2,x,f7.3,x,f8.3,x,f8.3,x,f9.2)
20  format(3f12.3)
999  continue
  close (1,status='keep')
  close (2,status='keep')
  END
```



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Πρόγραμμα υπολογισμών της επιφάνειας και του όγκου των διαμορφώσεων της τριακετίνης

Το πρόγραμμα αυτό βασίστηκε στη μεθοδολογία του Meyer. Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών έγιναν κάποιες τροποποιήσεις στον αλγόριθμο έτσι ώστε να μειωθεί το υπολογιστικό κόστος.

PROGRAM MAIN

```
c Prosoxi to nc, npx, npy, npz dinontai kata boulisi
c (arketa megala sinithos gia na sugklini)
c arxika dilonontai oi kines metablites tou programatos kai tis
c routines
COMMON /IN/ N,GRID,NPX,NPY,NPZ,EXT(3),EXTA(3),
1 X(30),Y(30),Z(30),RAD(30),RAD2(30)
COMMON /OUT/ P(3),F
double precision f,grid,p,rad,vol,surf
OPEN(1,FILE='min21nn')
open(2,file='min21nn.out')
open(5,file='cucle')
c open(555,file='sxol.txt')
READ(1,*)N,(RAD(I), I=1,N)
do 91 i=1,n
read(1,*)x(I),Y(I),Z(I)
91 continue
c anigi kai diabazi to plithos ton atomon, to rad (van der vals),
c tis suntetagmenes (cartisian analoga me to pedio pou exei
c xrisimopoihuei, sto sugkekrimeno programma MM2)
c Sti synexia diabazi apo tin othoni to grid to opoio prepri na einai
c < i iso me to mikos desmou,ton aritmo tou X,Y,Z kai to nc ariumo
c kiklon
READ(5,*)GRID,NPX,NPY,NPZ,nc
DO 1 I=1,N
RAD2(I)=RAD(I)*RAD(I)
c Sto simio ayto exei upologisei to RAD2(I)I=1,N apo ta van der vals
c tou kathe atomou (sxesi me tetragono)
1 CONTINUE
k=4000
surf =0.0
do 2 i=1,k
do 12 ii=1,3
12 ext(ii) = - rad(1) - (i-1)*0.005
c to ii=1,3 dilonei tis kartesianes (axonas X,(1),
c axonas Y,(2),axonas Z,(3)) se auto to simio exei upologisei ta
c ext(1),ext(2),ext(3) sinartisei tou i diladi
c ext(1) = - rad(1) - (i-1)*0.005,
c ext(2) = - rad(1) - (i-1)*0.005,
c ext(3) = - rad(1) - (i-1)*0.005
c kai kali tin uporoutina stin opoia upologizi to R (apostasi)
call OEPP
temp1 = (grid**2)*F
c upologizei to temp1 apo to grid sto tetragono epi to
c F pou upologizetai stin OEPP
vol = P(2)*grid*grid*grid
c upologizei to vol=P(2)*grid**3
c if(temp1.lt.surf) go to 3
surf=temp1
write(2,*) 'surf =',surf,'vol =', vol,'grid =',grid,
1 ' p(3) =', p(3),'nc=',i
c ean ikanopoiitai auti i sunthiki paei sto 3 kai to programma
```



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

```

c  stamatai allios paei sto 2 opou i=2,k kai sunexizetai h
c  diadikasia kalontas kai pali tin uporoutina
  if(i.eq.nc) go to 3
c  grid=grid + 1.e-2
2  continue
3  STOP
  end

SUBROUTINE OEPP
DIMENSION R2(30)
COMMON /IN/ N,GRID,NPX,NPY,NPZ,EXT(3),EXTA(3),
1  X(30),Y(30),Z(30),RAD(30),RAD2(30)
COMMON /OUT/ P(3),F
double precision f,grid,p,temp,rad,yp,zp,r2
F=0.
P(3)=0.
P(1)=0.
P(2)=0.
ZP=EXT(3)
c  theti os ZP=EXT(3) pou upologistike parapano sto programma
c  psaxni gia ton axona kai ton xorizei me to grid Z:
  DO 80 IZ=1,NPZ
  ZP=ZP+GRID
c  theti os YP=EXT(2) pou upologistike parapano sto programma
  YP=EXT(2)
c  psaxni gia ton axona kai ton xorizei me to grid Y:
  DO 70 IY=1,NPY
  YP=YP+GRID
c  theti os XP=EXT(3) pou upologistike parapano sto programma
  XP=EXT(1)
c  psaxni gia ton axona kai ton xorizei me to grid X:
  DO 60 IX=1,NPX
  XP=XP+GRID
c  A POINT (XP,YP,ZP) IS NOW DEFINED.
c  IS IT WITHIN THE VOLUME OF ANY ATOM?
  DO 20 I=1,N
  R2(I)=(XP-X(I))**2+(YP-Y(I))**2+(ZP-Z(I))**2
c  Sto simeio auto upologise to R2(i)(aktina) apo ta xorismena
c  me grid kai tis arxikes kartesianes pou tou edosa
  IF (R2(I).LT.RAD2(I)) GO TO 50
c  ean tora h aktina pou upologizei gia to i einai mikroteri apo ton
c  antistixo aritmo van der vals pai sto 50 allios paei sto 20
c  mexri na teliosi to n (ean sinexizei na kanei kijklous)
20 CONTINUE
c  IT IS NOT WITHIN THE MOLECULAR VOLUME.
c  IS IT CLOSE TO ANY OF THE BARE ATOMIC SURFACES?
c  telionontas apo ton proigoumeno upologismo kataligei se ena DO
c  gia ton upologismo tou TEMP to opoio einai iso me to grid kai to
c  van der vals
  DO 30 I=1,N
  TEMP=RAD(I)+GRID
  TEMP=TEMP*TEMP
  IF(R2(I).LT.TEMP) GO TO 40
c  ean tora ikanopoieitai i synuhkh paei sto 40 allios sunexizei
c  tous kuklous
30 CONTINUE
c  IT IS NOT ON THE MOLECULAR SURFACE.
c  xanapei 60 kai arxizei na ginetai pali i idia diadiaksia kuklon
  GO TO 60
c  IT IS NOT ON THE SURFACE. THEREFORE
40 P(3)=P(3)+1.

```



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

```
c to AF upologizetai apo tin upologismeni timi tou RAD2(I),
c tin opoia ti brikame sto kirios programma/tou R2(I) to opoio
c upologistike stin uporoutina basi tou grid
- AF=RAD2(I)/R2(I)
c ean ikanopoiithe i parakato sunthiki epistrefi sto kirios
c programma
  if(p(3).eq.60000) goto 81
  F=F+AF
  GO TO 60
c IT IS WITHIN THE MOLECULAR VOLUME. THEREFORE
50 P(2)=P(2)+1.
c h aktina diladi einai h ypologismeni timi+1
60 CONTINUE
c sti sinexeia paei sto 60 kai kanei pali kiklo gia diaforetiko IX
70 CONTINUE
80 CONTINUE
81 RETURN
END
```



Αρχεία εισόδου εξόδου του πακέτου GAMESS

Αρχεία (input-output) ελαχιστοποίησης των διαμορφώσεων της τριακετίνης

Αρχείο Εισόδου (input)

Το παρακάτω αρχείο χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μιας διαμόρφωσης της τριακετίνης.

```

$CONTRL SCFTYP=RHF  RUNTYP=optimize  UNITS=ANGS
COORD=cart  ITOL=30  ICUT=20  MAXIT=50  NZVAR=0  ICUT=17  $END
$SYSTEM TIMLIM=2222222 memory=10000000  $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5  HESS=CALC  HSEND=.TRUE.  NSTEP=1507
TRMAX=0.02  TRMIN=0.005  DXMAX=0.02  IHREP=700  $END
$FORCE NVIB=2  VIBANL=.TRUE.  $END
$BASIS GBASIS=pm3  $END
$INTGRL NOPK=1  $END
$DATA
Name:tr38  RHF -GEOM
C1
C 6.0 0.00000 0.00000 0.00000
C 6.0 2.39920 0.00000 0.00000
C 6.0 3.61626 0.87987 0.00000
C 6.0 -1.11878 1.05450 0.12882
C 6.0 -1.46458 1.61893 -2.23651
C 6.0 -1.46767 2.80308 -3.16392
C 6.0 -2.44902 0.33694 0.43835
C 6.0 -4.61569 0.96519 1.25504
C 6.0 -5.48455 2.13208 1.62765
O 8.0 1.23427 0.71452 0.02860
O 8.0 2.35530 -1.21357 -0.01850
O 8.0 -1.18397 1.98235 -0.94871
O 8.0 -1.67674 0.45934 -2.53032
O 8.0 -3.36679 1.34761 0.85169
O 8.0 -4.89995 -0.21531 1.28009
H 1.0 -0.04446 -0.70513 0.85286
H 1.0 -0.07309 -0.59154 -0.93212
H 1.0 3.61949 1.55085 0.86900
H 1.0 4.53550 0.28102 0.02983
H 1.0 3.64643 1.50274 -0.90361
H 1.0 -0.87298 1.78688 0.93905
H 1.0 -0.49019 3.30300 -3.16543
H 1.0 -1.69398 2.49798 -4.19358
H 1.0 -2.21987 3.54103 -2.85569
H 1.0 -2.85522 -0.20906 -0.43401
H 1.0 -2.30304 -0.39414 1.25735
H 1.0 -5.65718 2.78180 0.75963
H 1.0 -5.01564 2.74000 2.41247
H 1.0 -6.46094 1.79411 1.99771
$END
    
```



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Αρχείο εξόδου (output)

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα τμήμα της εξόδου του προγράμματος GAMESS για την διαμόρφωση 38 της τριακετίνης.

```
*****
*           GAMESS VERSION = 22 NOV 1995           *
*           FROM IOWA STATE UNIVERSITY             *
* M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, *
* M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA,   *
*           K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS,       *
*           TOGETHER WITH M.DUPOUIS, J.A.MONTGOMERY *
*           J.COMPUT.CHEM. 14, 1347-1363(1993)    *
***** WINDOWS 95 VERSION *****
```

ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -

```
INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=optimize UNITS=ANGS
INPUT CARD> COORD=cart ITOL=30 ICUT=20 MAXIT=50 NZVAR=0 ICUT=17 $END
INPUT CARD> $SYSTEM TIMLIM=222222 memory=10000000 $END
INPUT CARD> $STATPT OPTTOL=1.0E-5 HESS=CALC HSEND=.TRUE. NSTEP=1507
INPUT CARD> TRMAX=0.02 TRMIN=0.005 DXMAX=0.02 IHREP=700 $END
INPUT CARD> $FORCE NVIB=2 VIBANL=.TRUE. $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=pm3 $END
INPUT CARD> $INTGRL NOPK=1 $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> Name:tr38 RHF -GEOM
INPUT CARD> C1
INPUT CARD>C 6.0 0.00000 0.00000 0.00000
INPUT CARD>C 6.0 2.39920 0.00000 0.00000
INPUT CARD>C 6.0 3.61626 0.87987 0.00000
INPUT CARD>C 6.0 -1.11878 1.05450 0.12882
INPUT CARD>C 6.0 -1.46458 1.61893 -2.23651
INPUT CARD>C 6.0 -1.46767 2.80308 -3.16392
INPUT CARD>C 6.0 -2.44902 0.33694 0.43835
INPUT CARD>C 6.0 -4.61569 0.96519 1.25504
INPUT CARD>C 6.0 -5.48455 2.13208 1.62765
INPUT CARD>O 8.0 1.23427 0.71452 0.02860
INPUT CARD>O 8.0 2.35530 -1.21357 -0.01850
INPUT CARD>O 8.0 -1.18397 1.98235 -0.94871
INPUT CARD>O 8.0 -1.67674 0.45934 -2.53032
INPUT CARD>O 8.0 -3.36679 1.34761 0.85169
INPUT CARD>O 8.0 -4.89995 -0.21531 1.28009
INPUT CARD>H 1.0 -0.04446 -0.70513 0.85286
INPUT CARD>H 1.0 -0.07309 -0.59154 -0.93212
INPUT CARD>H 1.0 3.61949 1.55085 0.86900
INPUT CARD>H 1.0 4.53550 0.28102 0.02983
INPUT CARD>H 1.0 3.64643 1.50274 -0.90361
INPUT CARD>H 1.0 -0.87298 1.78688 0.93905
INPUT CARD>H 1.0 -0.49019 3.30300 -3.16543
INPUT CARD>H 1.0 -1.69398 2.49798 -4.19358
INPUT CARD>H 1.0 -2.21987 3.54103 -2.85569
INPUT CARD>H 1.0 -2.85522 -0.20906 -0.43401
INPUT CARD>H 1.0 -2.30304 -0.39414 1.25735
INPUT CARD>H 1.0 -5.65718 2.78180 0.75963
INPUT CARD>H 1.0 -5.01564 2.74000 2.41247
INPUT CARD>H 1.0 -6.46094 1.79411 1.99771
INPUT CARD> $END
```

MAXIMUM GRADIENT = .0000838 RMS GRADIENT = .0000192

THERMOCHEMISTRY AT T= 298.15 K

	E	H	G	CV	CP	S
	KCAL/MOL	KCAL/MOL	KCAL/MOL	CAL/MOL-K	CAL/MOL-K	CAL/MOL-K
ELEC.	.000	.000	.000	.000	.000	.000
TRANS.	.889	1.481	-11.054	2.981	4.968	42.042
ROT.	.889	.889	-8.950	2.981	2.981	32.999
VIB.	151.843	151.843	130.798	54.090	54.090	70.585
TOTAL	153.620	154.213	110.794	60.052	62.039	145.626



U S AIR FORCE

REPORT OF...

UNIT NO. 22...

DATE...

APPROVED BY...

REPORT NO. 100 (FORM)

...

...
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

DIKIRI IDANNON

Βιβλιογραφία

1. Y. Atassi, J. Chauvin, J. A. Delaire, J. F. Delouis, I. Fantonmaltey, K. Nakatani, *Pure And Applied Chemistry*, **70**, 2157 (1998).
2. M. J. N. Sibley, *Optical Communications*, Second Edition, Macmillan, England (1995).
3. G. M. Crippen, *J. Comp. Chem.*, **20**, 1577 (1999).
4. A. S. Kulkarni, A. J. Hopfinger, *Pharmaceutical Research*, **16**, 1245 (1999).
5. E. U. Ramos, W.H.J Vaes, P. Mayer, J.L.M. Hermens, *Aquatic Toxicology*, **46**, 1 (1999).
6. A.L.Horvath, *Molecular Design Chemical structure Generation from the properties of pure organic compounds*, Elsevier Amsterdam (1992).
7. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO., INC, New York (1982).
8. M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
9. Κ. Α. Τσίπης, *Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία, Σημειώσεις για το Ελληνικό Ανοιχτό Πανεπιστήμιο*, Θεσσαλονίκη (2000).
10. P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Third edition, Oxford University Press, (1997).
11. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
12. A. J. Sadlej, *Coll. Cz. Chem. Commun.*, **53**, 1995 (1988).
13. T. Pluta, A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Let.*, **297**, 391 (1998).
14. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
15. Κ. Α. Τσίπης, *Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία*, εκδόσεις Γ. Δεδούση, Θεσσαλονίκη (1996).
16. S.F. Boys, *Proc. R. Soc. (London)*, **A200**, 542 (1950).
17. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fourth edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991).
18. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer and J. A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, ed. John Wiley&Sons Ltd, New York (1986).
19. R. E. Sitter, Jr, and R. P. Hurst, *Phys. Rev. A.*, **5**, 5 (1972).
20. P. Neogady, Y. Kello, M. Urban and A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Act.*, **93**, 101 (1996).
21. H. Sekino and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3022 (1993).
22. V. E. Ingamells, M. G. Papadopoulos and S. G. Raptis, *Chem. Phys. Let.*, **307**, 404 (1999).
23. R. G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, A. Benjamin, New York (1963).
24. J. A. Pople, D.L. Beverige, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
25. M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1969).



26. I. G. Csizmadia, *Theory and practice of MO calculations on organic molecules*, Elsevier, Amsterdam (1976).
27. J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S136 (1965); 289 (1966).
28. H. F. Schaeffer III, *Science*, **231**, 1100 (1986).
29. J. A. Pople, D. Beveridge and P. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
30. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
31. T. Clark, *A Handbook of computational chemistry*, ed. John Wiley&Sons Ltd, (1985).
32. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
33. W. Thiel, *Adv. Chem. Phys.*, **XCIII**, 703 (1996).
34. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
35. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
36. W. Thiel and A. A. Voityuk, *J. Phys. Chem*, **100**, 616 (1996).
37. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **221**, 10 (1989).
38. E. Anders, R. Koch and P. Freunsch, *J. Comp. Chem.*, **14**, 1301 (1993).
39. O. Sinanoglu and K. A. Brueckner, *Three approaches to electron correlation*, Yale University (1970).
40. R. I. Bartlett, H. Sekino and G. D. Purvis III, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 66 (1983).
41. I. Shavitt, *Modern theoretical chemistry*, 3, ed. H.F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 189 (1977).
42. H. F. Schaefer III, *Electronic structure of atoms and molecules: A survey of rigorous quantum mechanical results*, Addison-Wesley, Reading, (1972).
43. K. A. Brueckner, *Phys. Rev.*, **97**, 1353 (1955); *Phys. Rev.*, **100**, 36 (1955).
44. H. P. Kelly, *Advan. Chem. Phys.*, **14**, 129 (1969).
45. F. Coester, *Nucl. Phys.*, **1**, 421 (1958).
46. F. Coester and H. Kummel, *Nucl. Phys.*, **17**, 477 (1960).
47. J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256 (1969); *Advan. Chem. Phys.*, **14**, 35 (1969).
48. E. D. Simandiras, *Thesis*, University of Cambridge, (1987).
49. R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.*, **XIV**, 91 (1978).
50. A. Halkier, H. Larsen, J. Olsen and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7127 (1999).
51. R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1697 (1989).
52. J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041 (1987).
53. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, ed. John Wiley&Sons Ltd., England (1999).
54. J. A. Pople, M. Head-Gordon and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5968 (1987).
55. J. A. Pople, M. Head-Gordon and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4635 (1989).
56. N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari and G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.*, **164**, 185 (1989).



57. Τα τροχιακά Brueckner ορίζονται ως το σύνολο των τροχιακών για τα οποία οι συντελεστές C_i^a της (1) είναι 0. Έτσι

$$\Psi = (1 + \sum_{ia} C_i^a E_{ai} + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ab}^{ij} E_{bj} E_{ai} + \dots) \Phi_0$$

όπου E_{ai} είναι οι συνήθεις τελεστές απλής υποκατάστασης (single-substitution) και η Φ_0 ορίζεται από ορθοκανονικά τροχιακά από CI συντελεστές⁵⁶.

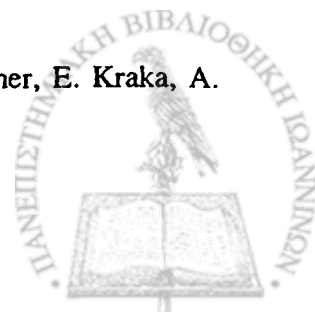
58. J. L. Duncan, I. J. Wright, D. Van Lerberghe, *J. Mol. Spectry*, **42**, 463 (1972).
59. D. Van Lerberghe, I. J. Wright, J. L. Duncan, *J. Mol. Spectry*, **42**, 251 (1972).
60. Gaussian 98 (Revision A.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
61. T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Aagren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, and O. Vahtras: Dalton an electronic structure program, release 1.0, (1997).
62. J. F. Ward, D. S. Elliot, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5438 (1978). OK
63. A. D. Buckingham, B. J. Orr, *Quant. Rev. Chem. Soc.*, **21**, 195 (1967).
64. A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 107 (1967).
65. F. Sim, S. Chin, M. Dupuis, J. E. Rice, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1159 (1993).
66. T. W. Rowlands, *Thesis*, Pembroke College, Australia (1989).
67. M. J. Cohen, *Thesis*, University of Cambridge, England (1993).
68. E. Steiner, *The determination and interpretation of molecular wave functions*, Cambridge University Press (1976).
69. H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart and K. M. Dieter, *J. Comp. Chem.*, **11**, 82 (1990).
70. G. J. B. Hurst, M. Dupuis and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **89**, 385 (1988).
71. α. H. D. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3558 (1965).
β. R. McWeeny, *Phys. Rev.*, **126**, 1028 (1962).
γ. G. Diercksen and R. McWeeny, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3554 (1996).
δ. J. L. Dodds, R. McWeeny, W. T. Raynes and J. J. P. Riley, *Mol. Phys.*, **33**, 611 (1977).
72. R. J. Bartlett and H. Sekino, *Nonlinear Optical Materials*, ed. S.P.Karna and A.T. Yeates, 23 (1996).
73. H. D. Cohen and C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **43**, 534 (1965).
74. D. Bishop, P. Norman, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials*, editor H.S. Nalwa, Academic Press, San Diego.
75. S. P. Karna and M. Dupuis, *J. Comp. Chem.*, **12**, 487 (1991).



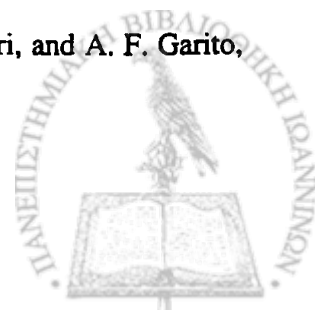
76. V. E. Ingamells, M. G. Papadopoulos, H. N. Handy and A. Willetts, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1845 (1998).
77. D. M. Bishop, *Adv. Chem. Phys.*, **104**, 1 (1998).
78. D. Bishop, J. M. Luis and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **108**, 10013 (1998).
79. R. D. Amos, I. L. Alberts, J. S. Andrews, S. M. Colwell, N. C. Handy, D. Jayatilaka, P. J. Knowles, R. Kobayashi, N. Koga, K. E. Laidig, P. E. Maslen, C. W. Murray, J. E. Rice, J. Sanz, E. D. Simandiras, A. J. Stone, M.-D. Su, *CADPAC, The Cambridge Analytic Derivatives Package issue 5*, Cambridge UK (1992).
80. A. Willetts, J. F. Gaw, W. H. Green, N. C. Handy, 'SPECTRO: A Program for Spectroscopic Constants' in *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*, edited by Bowman, J. M.; Ratner, M. A. Greenwich, CT: JAI Press, **1B**, (1991).
81. V. Kello, B. O. Roos, A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acta*, **74**, 185 (1988).
82. H. Sekino and R. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3665(1991), *J. Chem. Phys.*, **84**, 2726 (1986).
83. J. E. Rice, G. E. Scuseria, T. J. Lee, P. R. Taylor, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 23 (1992).
84. I. Cernusak, G. H. F. Diercksen, A. J. Sadlej, *Phys. Rev.*, **33A**, 814 (1986).
85. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press: Cambridge, U. K. (1989).
86. M. G. Papadopoulos, J. Waite, A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, **102**, 371 (1995).
87. Karna and Yeates, *Nonlinear Optical Materials – Theory and Modeling*, Editors P. Karna and A. T. Yeates, ACS Symposium Series 628, Washington (1996).
88. M. E. Baur, D. A. Horsma, C. M. Knobler and P. Perez, *J. Phys. Chem.*, **73**, 641 (1969).
89. P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, ed. John Wiley & Sons Ltd, (1991).
90. B. F. Levine and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2666 (1975).
91. Α. Κ. Κατσάρας, *Διαφορικός και ολοκληρωτικός λογισμός περισσοτέρων της μίας μεταβλητών*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (1980).
92. B. Mendelson, *Introduction to Topology*, Allyn and Bacon inc, Boston (1972).
93. Σ. Κ. Ντούγιας, *Απειροστικός Λογισμός Ι*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (1984).
94. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry III*, VCH publishers, New York (1992).
95. J. A. Nedler and R. Mead., *J. Computer*, **7**, 308 (1965).
96. D. J. Woods, *An interactive approach for solving multi objective optimization problems*, Math Science TR85-5, Rice University, (1985).
97. D. G. Papageorgiou, I. N. Demetropoulos, I. E. Lagaris, *Comp. Phys. Commun.*, **109**, 227 (1998).
98. W. C. Davidon, *AEC Res. And Dev. Report*. ANL-5990.
99. R. Fletcher and M. J. D. Powell, *J. Computer*, **6**, 163 (1963).
100. C. G. Broyden, *J. Inst. Maths. Applns.*, **6**, 76 (1970); **6**, 222 (1970).
101. R. Fletcher, *J. Computer*, **13**, 317 (1970).
102. D. Goldfarb, *Maths. Comp.*, **24**, 23 (1970).
103. D. F. Shanno, *Maths. Comp.*, **24**, 647 (1970).



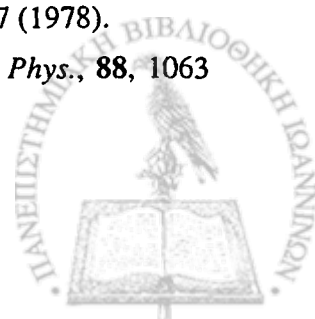
104. Δ. Παπαγεωργίου, *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (1997).
105. D. Ratz, *J. Global Optimization*, **14**, 365 (1999).
106. C. A. Floudas, *Deterministic Global Optimization in Design, Control, and Computational Chemistry*, IMA Proceedings: Large Scale Optimization with Applications. Part II: Optimal Design and Control, L.T. Biegler, A. Conn, L. Coleman, and F. Santosa, Eds., Springer-Verlag, **93**, 129 (1997).
107. A. Törn, M. M. Ali and S. Viitanen, *J. Global Optimization*, **14**, 437 (1999).
108. U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, D. C. Washington, (1982).
- ♦ 109. A. E. Haward, P.A. Kollman, *J. Med. Chem.*, **31**, 1669 (1988).
110. MOPAC 6.00, J. J. P. Stewart, F. J. Seiler, Research Laboratory, United States Air Force Academy, CO80840, October (1990).
111. GAMESS, M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Kozeki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comp. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
112. R. Daudel, G. Leroy, D. Peeters, M. Sana, *Quantum Chemistry*, ed. John Wiley & Sons Ltd, (1983).
113. M. Saunders, K. N. Houk, Y. D. Wu, W. C. Still, M. Lipton, G. Chang, W. C. Guida, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1419 (1990).
114. Serena Software, Box 376, Bloomington IN 47702-3076.
115. D. Liotta, *Advances in molecular modeling*, JAI press inc., London (1990).
116. G. Maroulis, *J. Chem. Phys.*, **111**, 583 (1999).
117. D. A. Dunmur, M. Grayson, B.T. Pickup and M. R. Wilson, *Mol. Phys.*, **90**, 179 (1997).
118. α. A. Dulcic, C. Flytzanis, C. L. Tang, D. Pépin, M. Fetizon, Y. Hoppilliard, *J. Chem. Phys.*, **74**, 1559 (1981).
- β. C. Flytzanis, *Nonlinear behaviour of molecules, atoms and ions in electric, magnetic or electromagnetic fields*, Edited by Neel, L. Elsevier, Amsterdam (1979).
- γ. J. P. Hermann, J. Ducuing, *J. Appl. Phys.*, **45**, 5100 (1974).
- δ. V. Dobrosavljević, R.M. Strat, *Phys. Rev. B Condensed matter*, **35**, 2781 (1987).
- ε. C. P. De Melo, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2567 (1988).
- στ. S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhøj, *Science*, **263**, 511 (1994).
- ζ. C. B. Gorman, S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **90**, 11297 (1993).
- η. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994).
- θ. I. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock, R. J. Silbey, *Science*, **265**, 1070 (1994).
- ι. S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *Phys. Rev. Letters*, **77**, 4656 (1996).
- κ. S. N. Yaliraki, R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1245 (1996).
119. Α. Τσιμπήρης, *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (1997).
120. R. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2137 (1994).
121. M. Liedtke, A. H. Saleck, K. M. T. Yamada, G. Winnewisser, D. Cremer, E. Kraka, A. Dolgner, J. Hahn, S. Dobos, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11204 (1993).



122. M. Liedtke, K. M. T. Yamada, G. Winnewisser, J. Hahn, *J. Mol. Struct.*, **413-414**, 265(1997).
123. Σ. Μ. Νάσιου, Ι. Ν. Δημητρόπουλος, Μ. Γ. Παπαδόπουλος, Σ. Ράπτης, *16ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας*, 858 (1995).
124. M. J. S. Dewar and M. L. McKee, *J. Comp. Chem.*, **4**, 84 (1983).
125. Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. Steudel, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 889 (1995).
126. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8127 (1977).
127. S. G. Raptis, S. M. Nasiou, I. N. Demetropoulos and M. G. Papadopoulos, *J. Comp. Chem.*, **19**, 1698 (1998).
128. A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman, London (1963).
129. N. Matsuzawa, D. A. Dixon, *Int. J. Quant. Chem.*, **44**, 497 (1992).
130. M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, R. K. Pierens, A. W. White, *Trans. Farad. Soc. I*, **74**, 3008 (1978).
131. J. W. Ward and C. K. Miller, *Phys. Rev. A*, **19**, 826 (1979).
132. D. P. Shelton, J. E. Rice, *Chem. Rev.*, **94**, 3 (1994).
133. M. Malagoli, W. Thiel, *Chem. Phys.*, **206**, 73 (1996).
134. Cotton and Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, ed. John Wiley & Sons Ltd., Canada (1988).
135. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, second edition, University of Leeds, U.K., (1997).
136. D. G. Papageorgiou, I. E. Lagaris, I. N. Demetropoulos, P. T. Papadimitriou, *Tetrahedron*, **52**, 677 (1996).
137. QCPE program MM2(87), Indiana University, Bloomington, IN.
138. Σ. Μ. Νάσιου, Γ. Ν. Δημητρόπουλος, *Πρακτικά 17ου Παν. Συν. Χημείας*, 738 (1997).
139. M. L. Connolly, *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 548 (1983).
140. M. L. Connolly, *Science*, **221**, 709 (1983).
141. α. A. Y. Meyer, *J. Comp. Chem.*, **7**, 144-152 (1982).
β. A. Y. Meyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1199 (1986).
γ. A. Y. Meyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1567 (1986).
142. A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5220-5225 (1983).
143. α. G. H. Cross, *Introduction to molecular electronics*, edited by M. C. Petty, M. R. Bryce and D. Bloor, E. Arnold, London.
β. Z. Shuai and J.-L. Brédas, *Phys. Rev. B*, **46**, 4395 (1992).
γ. W.-S. Fann, S. Benson, J. M. J. Madey, S. Etemad, G. L. Baker and F. Kajar, *Phys. Rev. Letters*, **62**, 1492 (1989).
144. V. P. Bodart, J. Delhalle, M. Dory, J. G. Fripiat, and J. -M. André and J. Zyss, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 1047 (1987).
145. E. M. Graham, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Schaefer and R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8771 (1989).
146. J. W. Wu, J. R. Heflin, R. A. Norwood, K. Y. Wong, O. Zamani-Khamiri, and A. F. Garito, P. Kalyanaraman and J. Sounik, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 707 (1989).
147. B. M. Pierce, *J. Chem. Phys.*, **91**, 791 (1989).



148. B. J. Orr and J. F. Ward, *Mol. Phys.*, **20**, 513 (1971).
149. I. D. L. Albert, J. O. Morley and D. Pugh, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5197 (1993).
150. J. R. Heflin, K. Y. Wong, O. Zamani-Khamiri and A. F. Garito, *Phys. Rev. B*, **38**, 1573 (1988).
151. B. Champagne, E. A. Perpète, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10489 (1998).
152. I. Ledoux, I. D. W. Samue, J. Zyss, S. N. Yaliraki, F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, R. J. Silbey, *Chem. Phys.*, **245**, 1 (1999).
153. S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *Chem. Phys.*, **245**, 145 (1999).
154. S. A. Locknar, L. A. Peteanu, Z. G. Shuai, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2197 (1999).
155. W. H. Zhu, Y. S. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4169 (1999).
156. B. Kirtman, C. E. Dykstra, B. Champagne, *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 132 (1999).
157. S. Hahn D. Kim- M. H. Cho, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8221 (1999).
158. M. G. Papadopoulos, J. Waite, C. A. Nicolaides, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2527 (1982).
159. N. J. Bridge, A. D. Buckingham, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.*, **295**, 334 (1966).
160. Z. Huang, D. A. Jelski, R. Wang, D. Xie, C. Zhao, X. Xia, T. F. George, *Can. J. Chem.*, **70**, 372 (1992).
161. M. G. Papadopoulos, S. G. Raptis, I. N. Demetropoulos and S. M. Nasiou, *Theor. Chem. Accounts*, **99**, 116 (1998).
162. Z. Shuai and J. L. Brédas, *Phys. Rev., B*, **44**, 5962 (1991).
163. H. Kudo, K. Yokoyama, C. H. Wu, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4190 (1994).
164. J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini and M. -H. Whango, *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice Hall, New Jersey (1992).
165. R. H. G. Janssen, J. -M. Boment, D. N. Theodorou, S. G. Raptis and M. G. Papadopoulos, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6463 (1999).
166. M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
167. M. J. Frisch, M. Head-Gordon and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 275 (1990); **166**, 281 (1990).
168. G. W. Trucks, E. A. Salter, C. Sosa and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 359 (1988).
169. G. W. Trucks, J. D. Watts, E. A. Salter and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 490 (1988).
170. W. Thiel, A. A. Voityuk, *Theor. Chim. Acta*, **81**, 391 (1992).
171. A. Jr. Streitwieser, J. W. Williams, S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4778 (1976).
172. H. F. Ebel, *Tetrahedron*, **21**, 699 (1965).
173. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press: Ithaca, NY, 96 (1960).
174. A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4066 (1983).
175. E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.*, **154**, 327 (1978).
176. M. G. Papadopoulos, A. Willetts, N. C. Handy and A. E. Underhill, *Mol. Phys.*, **88**, 1063 (1996).



177. M. G. Papadopoulos, A. Willetts, N. C. Handy and A. D. Buckingham, *Mol. Phys.*, **85**, 1193 (1995).
178. M. Theologitis, G. C. Screttas, S. G. Raptis and M. G. Papadopoulos, *Int. J. Quant. Chem.*, **72**, 177 (1999).
179. D. P. Shelton, *J. Opt. Soc. Am., B*, **2**, 1880 (1985).
180. α. B. Kirtman, D. M. Bishop, *Chem. Phys. Let.*, **175**, 601 (1990).
β. D. M. Bishop, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2646 (1991).
γ. D. M. Bishop, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5255 (1992).
181. B. J. Wakefield, *The chemistry of organolithium compounds*, Pergamon Oxford (1974).
182. A. Streitwieser, S. M. Bachrach, A. Dorigo and P. v. R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, edited by A. -M. Sapse and P. v. R. Schleyer, ed. John Wiley&Sons Ltd., New York (1995).
183. J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4070 (1987).
184. P.E. Cade and W. M. Huo, *J. Chem. Phys.*, **47**, 614 (1967).
185. K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
186. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford university press, (1994).
187. H. -J. Werner, W. Meyer, *Mol. Phys.*, **31**, 855 (1976).
188. E. W. Kaiser, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1686 (1970).
189. D. P. Chong and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **93**, 570 (1990).
190. J. S. Muenter and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6033 (1970).
191. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
192. α. G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
β. G. E. Scuseria, C. L. Janssen and H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.*, **89**, 7382 (1988).
γ. G. E. Scuseria, and H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3700 (1989).
193. G. H. F. Diercksen and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1253 (1981).
194. A. Kumar and W. J. Meath, *Can. J. Chem.*, **63**, 1616 (1985).
195. P.W. Atkins, *Μοριακή Κβαντική Μηχανική*, Ελληνική έκδοση, Μετάφραση από τους Α. Μαυρίδη και Σ. Σπύρου, Δεύτερη έκδοση, (1996).
196. J. W. Dudley II and J. F. Ward, *J. Chem. Phys.*, **82**, 4673 (1985).
197. G. Maroulis, *J. Chem. Phys.*, **108**, 13, 5432 (1998).
198. B.L. Hammond and J.E. Rice, *J. Chem. Phys.*, **97**, (1992).
199. D. M. Bishop and G. Maroulis, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2380 (1985).

