

Anna Kaleta
Piotr Chojnacki
IV rok informatyki chemicznej
piątek, godz. 11⁰⁰

Wrocław, dnia 12 maja 2006 roku




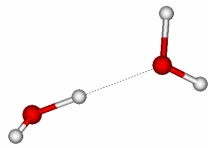
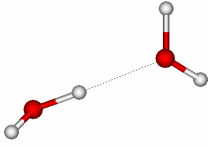
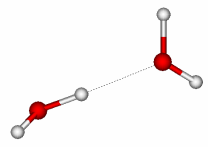
Przedmiot specjalizacyjny II

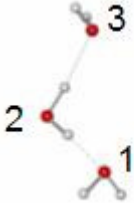
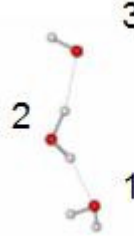
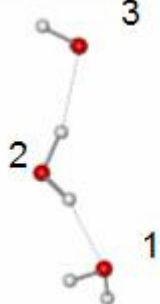
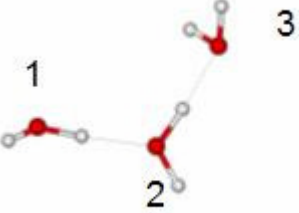
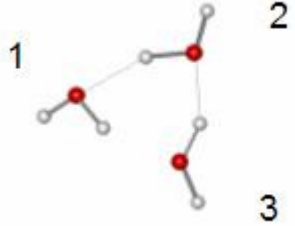
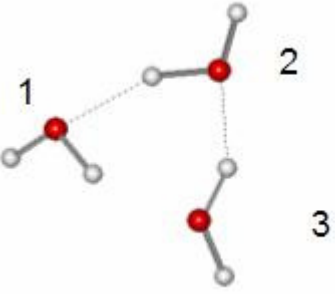
Przewidywanie struktur i stabilności względnej
klasterów $(\text{H}_2\text{O})_n$ oraz klasterów $(\text{H}_2\text{S})_n$
dla $n=1-4$
w oparciu o obliczenia *ab initio*

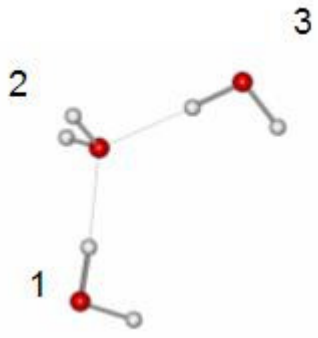
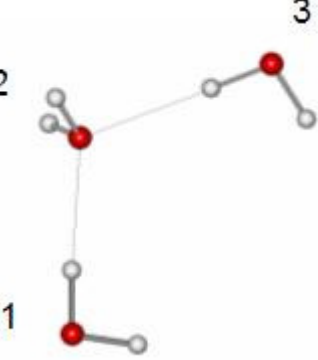
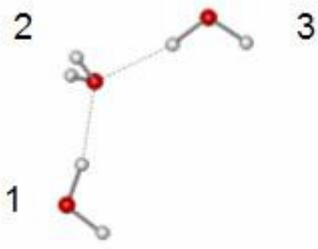
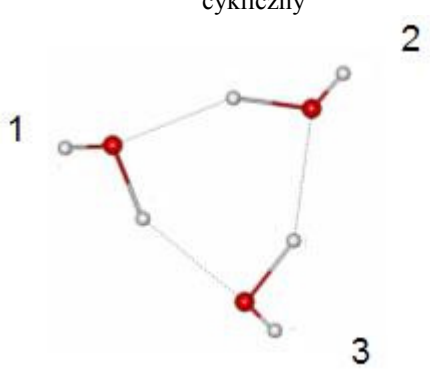
CZĘŚĆ I

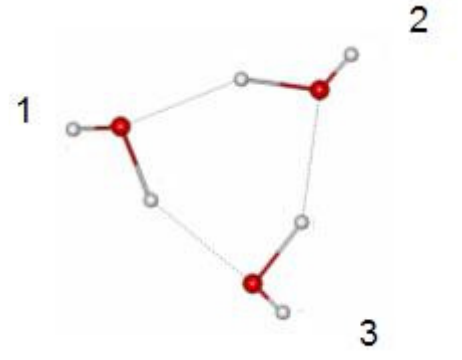
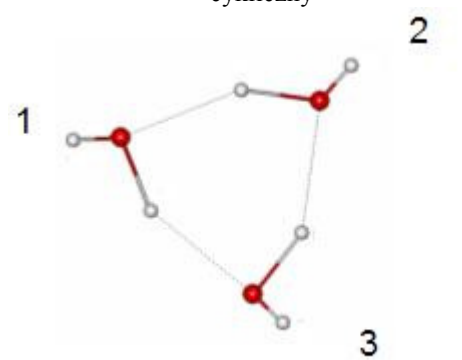
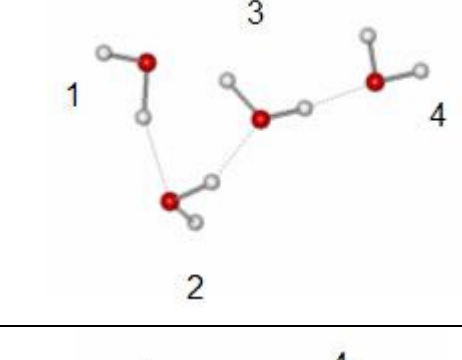
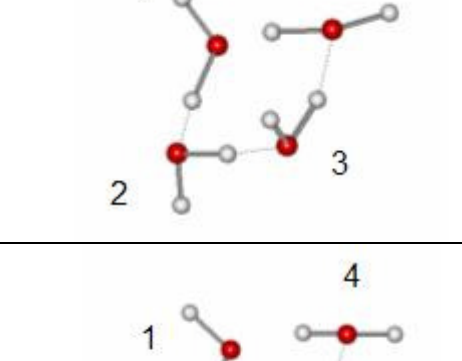
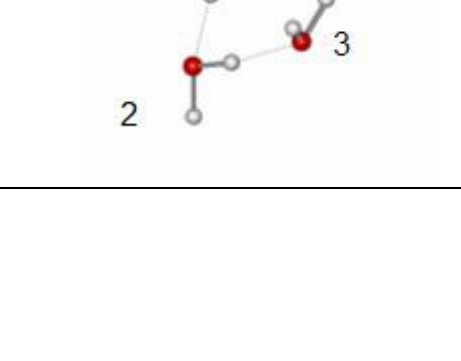
wyniki obliczeń

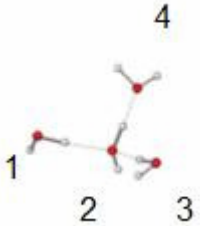
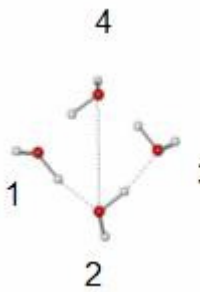
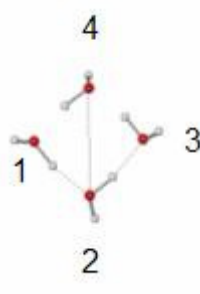
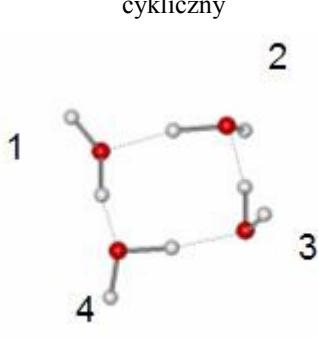
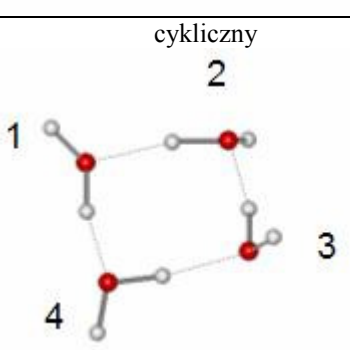
H₂O

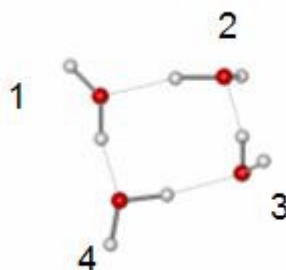
liczba n	baza	rysunek optymalnej geometrii klasteru	energia	energia względna	dł. H wiąz.	liczba ujemnych częstości
1	STO-3G		-47041.8164	-389.0927		
	3-21G		-47430.9091	-0.0002		
	3-21G*		-47430.9093	0.0		
2	STO-3G		-94089.5580	-783.2319	1.7872	
	3-21G		-94872.7899	0.0	1.8254	
	3-21G*		-94872.7899	0.0	1.8253	

3	STO-3G		-141135.0299	-2177.1217	r1-2 1.82540 r2-3 1.82651	
	3-21G		-143312.1516	0.0	r1-2 1.89476 r2-3 1.89431	
	3-21G*		-142312.1516	0.0	r1-2 1.89473 r2-3 1.89429	
3	STO-3G		-141142.9638	-1185.8288	r1-2 1.65832 r2-3 1.65319	
	3-21G		-142328.7926	-961.0398	r1-2 1.36738 r3-1 1.80513	
	3-21G*		-143289.8324	0.0	r1-2 1.72011 r3-1 1.72445	

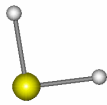
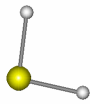
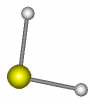

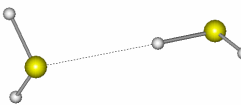
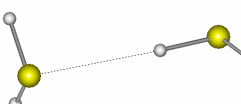
3	STO-3G		-141135.6089	-382.2484	r1-2 1.79805 r2-3 1.79817	
	3-21G		-141517.8573	-794.1951	r1-2 2.07011 r2-3 2.13069	
	3-21G*		-142312.0524	0.0	r1-2 1.88735 r2-3 1.88667	
3	STO-3G	cykliczny 	-141142.9632	-1185.2001	r1-2 1.6610 r2-3 1.6720 r3-1 1.6580	

	3-21G	<p>cykliczny</p> 	-142328.1633	-1.0000	r1-2 1.7200 r2-3 1.7375 r3-1 1.7200
	3-21G*	<p>cykliczny</p> 	-142329.1633	0.0	r1-2 1.7200 r2-3 1.7376 r3-1 1.7243
4	STO-3G		-188190.9728	-429.9343	r1-2 1.64696 r2-3 1.58740 r3-1 1.71482
	3-21G		-188620.9071	-1163.8708	r1-2 1.13330 r2-3 1.21268 r3-1 1.44245
	3-21G*		-189784.7779	0.0	r1-2 1.59225 r2-3 1.59226 r3-1 1.59213

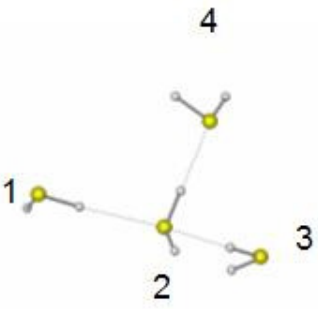
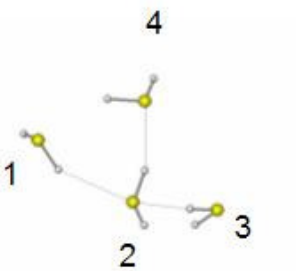
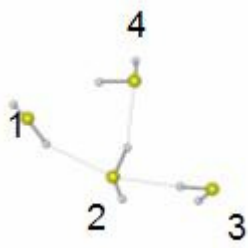
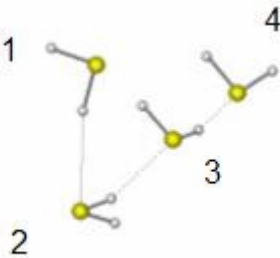
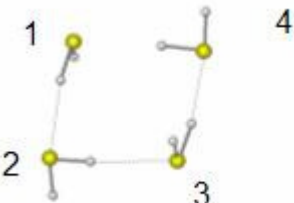
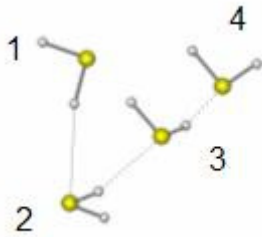
4	STO-3G		-188188.8016	-1595.9766	r1-2 1.70337 r2-4 1.58517 r2-3 1.70331	
	3-21G		-189784.7782	0.0	r1-2 1.59219 r2-4 1.59217 r2-3 4.29862	
	3-21G*		-189784.7782	0.0	r1-2 1.59219 r2-4 1.59217 r2-3 4.29862	
4	STO-3G	<p>cykliczny</p> 	-188208.4170	-1576.3612	r1-2 1.42988 r2-3 1.43001 r3-4 1.43000 r4-1 1.43005	
	3-21G	<p>cykliczny</p> 	-189784.7782	0.0	r1-2 1.59198 r2-3 1.59215 r3-4 1.59194 r4-1 1.59205	

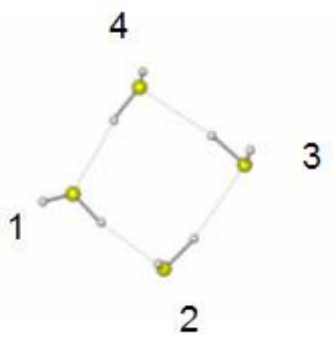
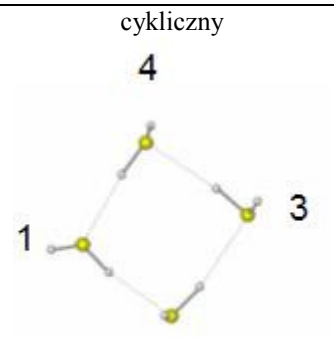
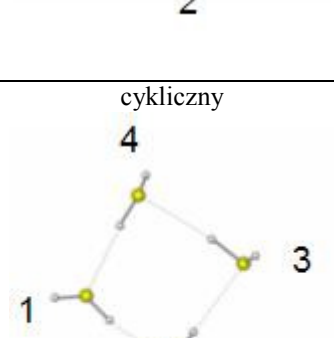
	3-21G*	<p>cykliczny</p> 	-189784.7782	0.0	r1-2 1.59198 r2-3 1.59215 r3-4 1.59194 r4-1 1.59205	
--	--------	--	--------------	-----	--	--

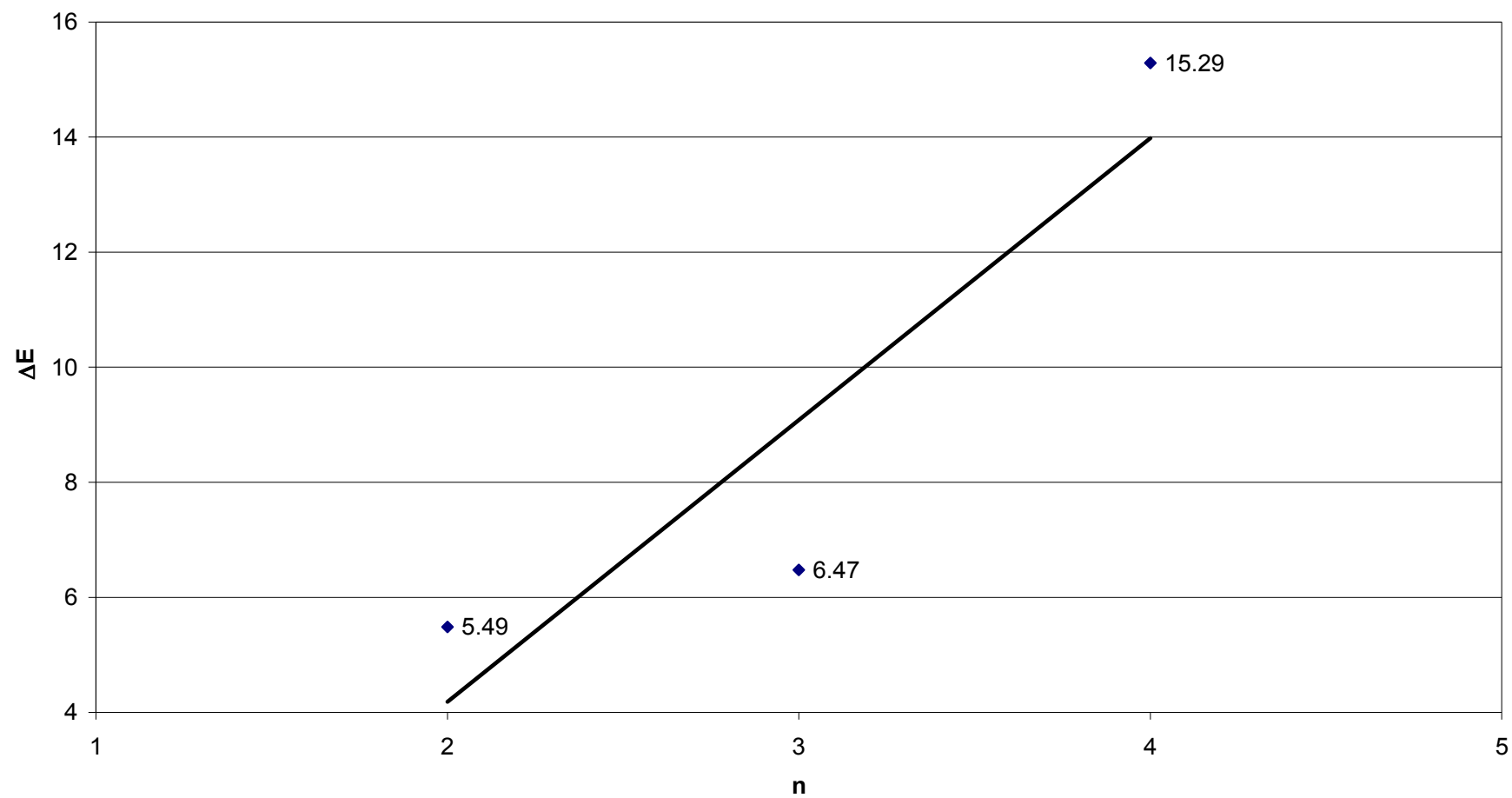
H₂S

liczba n	baza	rysunek optymalnej geometrii klasteru	energia	energia względna	dł. H wiąz.	liczba ujemnych częstości
1	STO-3G		-247434.3019	-1501.6538		
	3-21G		-248935.9557	-24.2544		
	3-21G*		-248960.2101	0.0		
2	STO-3G		-494869.2588	-3004.2939	2.76908	
	3-21G		-497873.5527	-48.2809	2.84212	
	3-21G*		-497921.8336	0.0	2.91499	

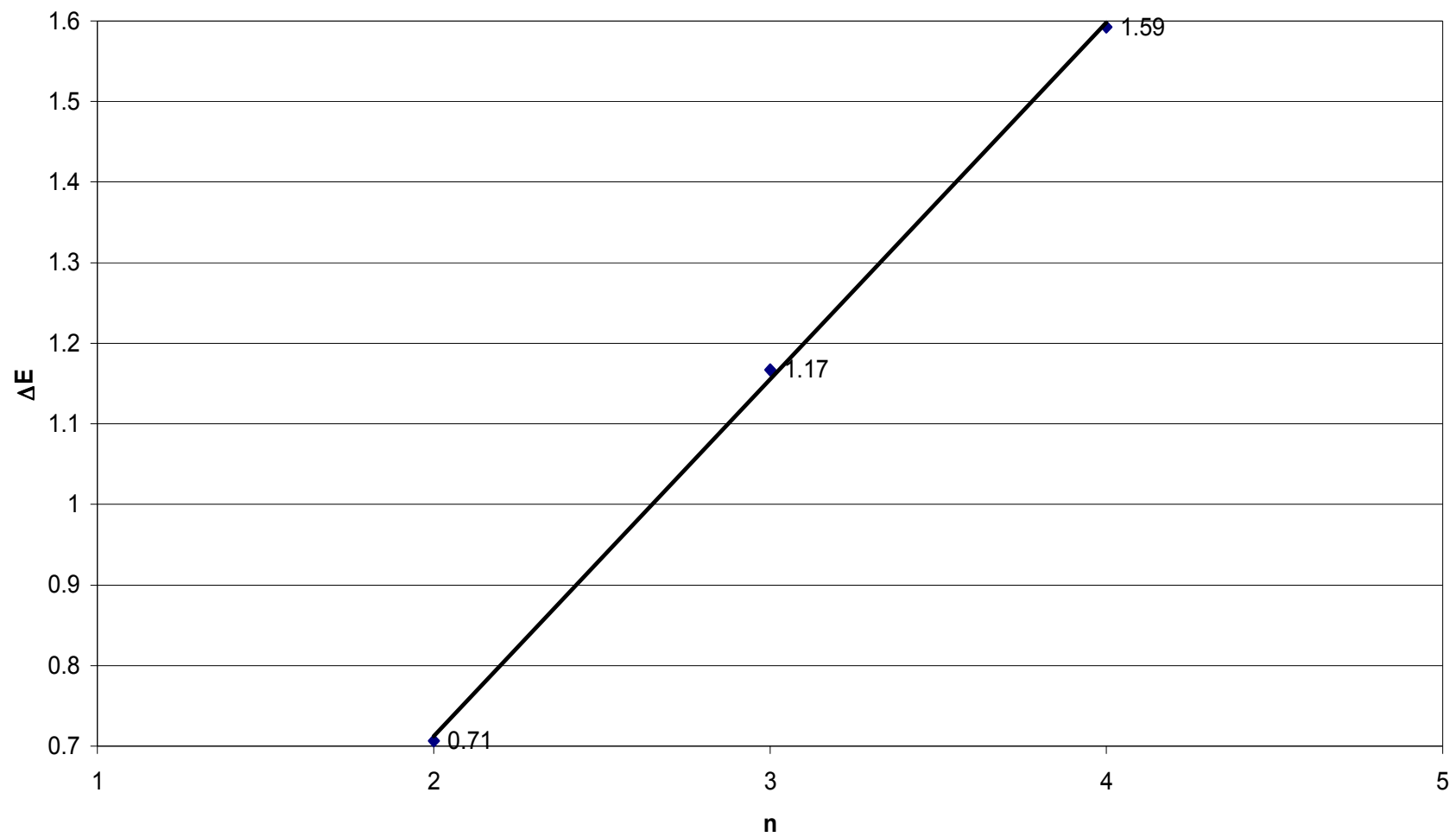
3	STO-3G		-742304.3802	-4507.8497	r1-3 2.72780 r2-2 2.72497	
	3-21G		-746812.2299	-71.9013	r1-3 2.91396 r2-2 2.85263	
	3-21G*		-746884.1312	0.0	r1-3 3.01318 r2-2 2.89365	
3	STO-3G		-742304.0863	-4506.7461	r1-2 2.79664 r2-3 2.79799	
	3-21G		-746810.8324	-72.3980	r1-2 2.86734 r2-3 2.87428	
	3-21G*		-746883.2304	0.0	r1-2 2.93271 r2-3 2.93552	

4	STO-3G		-989739.3687	-6010.5517	r1-2 2.74498 r2-4 2.69706 r2-3 2.75170	
	3-21G		-995749.9204	-96.2235	r1-2 2.99400 r2-4 2.76912 r2-3 2.81729	
	3-21G*		-995846.1439	0.0	r1-2 3.00468 r2-4 2.84769 r2-3 2.90547	
4	STO-3G		-989740.0934	-6011.3106	r1-2 2.68586 r2-3 2.68559 r3-4 2.71273	
	3-21G		-995751.4040	-95.0403	r1-2 2.79432 r2-3 2.74795 r3-4 2.79165	
	3-21G*		-995846.444	0.0	r1-2 2.90685 r2-3 2.88788 r3-4 2.96372	

4	STO-3G	<p>cykliczny</p> 	-995740.0980	-11.2791	r1-4 2.68594 r4-3 2.68917 r3-2 2.72106 r2-1 2.71193	
	3-21G	<p>cykliczny</p> 	-995751.3771	-95.8327	r1-4 2.74484 r4-3 2.74335 r3-2 2.79574 r2-1 2.79512	
	3-21G*	<p>cykliczny</p> 	-995847.2098	0.0	r1-4 2.83321 r4-3 2.83488 r3-2 2.85892 r2-1 2.87471	

Wykres zależności $(\Delta E/n)=f(n)$ H₂O

Wykres zależności $(\Delta E/n)=f(n)$ H₂S



CZĘŚĆ III

Wykonując obliczenia można łatwo zauważyć, że nasze rozważania dotyczą stopniowego przechodzenia od fazy gazowej, gdzie mamy do czynienia z izolowaną cząsteczką, do faz skondensowanych. Wraz ze wzrostem liczby atomów zauważyliśmy wydłużenie czasu, jaki był potrzebny do wykonania obliczeń, nastąpił bowiem wzrost parametrów geometrycznych. Czas obliczeń wzrósł znacznie, gdy zamiast tlenu do układu podstawiliśmy atom siarki.

Dla każdego układu z tlenem udało nam się uzyskać odpowiednik z siarką, z wyjątkiem układu cyklicznego dla trimeru.

Dla cząsteczki dimeru możliwe są trzy konfiguracje: liniowa, osiowa, cykliczna. W przypadku ustawienia liniowego oraz osiowego atomy wodoru pochodzące od jednej cząsteczki wody umieszczone są w płaszczyźnie xy , natomiast kolejne dwa leżą w płaszczyźnie xz . Dla dimeru cyklicznego wszystkie atomy umieszczone są w płaszczyźnie xz . Spośród wymienionych struktur liniowa jest najbardziej stabilna i właśnie tę strukturę otrzymaliśmy w wyniku obliczeń.

Dla cząsteczki trimeru można wyróżnić trzy struktury liniowe. Pierwszą, w której jedna cząsteczka wody jest podwójnym donorem drugą, w której jest podwójnym akceptorem, trzecią – sekwencyjną, z cząsteczką zarówno donorem jak i akceptorem protonu. W wyniku obliczeń uzyskaliśmy też układ cykliczny. Spośród otrzymanych struktur najkorzystniejsza energetycznie, czyli najbardziej stabilna powinna być struktura cykliczna, potwierdzają to nasze obliczenia. W przypadku układu H_2S , dla którego nie udało nam się obliczyć struktury cyklicznej (a przypuszczamy, że osiągnęłaby minimum energetyczne) najbardziej stabilna jest struktura sekwencyjna.

Dla cząsteczek tetrameru udało nam się znaleźć jedną strukturę akceptorowa-donorową, jedną strukturę liniową i jedną cykliczną. Spośród wymienionych najniższą energię posiada, również zgodnie z oczekiwaniami, struktura cykliczna.

Na wykresach przedstawiono zmiany energii w zależności od liczby cząsteczek wchodzących w skład struktury. Można zauważyć, że energia liczona na jedno wiązanie jest

większa dla poszczególnych merów, a co za tym idzie możemy stwierdzić, że energia wiązań wodorowych nie jest addytywna.

W zależności od użytej bazy funkcyjnej dla poszczególnych układów otrzymaliśmy różne wartości energii. Jest to związane z techniką samych obliczeń i widać tu pewne podobieństwa. Wraz ze wzrostem wielkości bazy funkcyjnej wzrastał czas obliczeń, a otrzymane wyniki były bardziej dokładne, zbliżały się do minimum energetycznego.

W przypadku obydwu cząsteczek najkorzystniejsze energetycznie są struktury cykliczne. Jest to potwierdzenie skuteczności obliczeń teoretycznych, które potwierdzają obserwowane przez nas zjawisko, że przyroda bardziej preferuje układy cykliczne.