



Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Φυσικοχημείας

Απόδοση του άρθρου: Rotational spectrum simulations of
asymmetric tops in an astrochemical context
των Julia C. Santos · Alexandre B. Rocha · Ricardo R. Oliveira

Στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος: Μοριακή Φασματοσκοπία

Επιβλέπων καθηγητής: Αθανάσιος Τσεκούρας

Φοιτήτρια: Μαρκέλλα – Αλίκη Μερμίγκη

A.M.: 201906

Αθήνα, Ιούνιος 2021

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	2
Θεωρητικό Υπόβαθρο	2
Λεπτομέρειες υπολογιστικής μελέτης	4
Επεξεργασία αποτελεσμάτων	4
Συμπεράσματα	8
Βιβλιογραφία	8

Εισαγωγή

Η περιστροφική φασματοσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως ως εργαλείο στην ανίχνευση και εξακρίβωση χημικών ενώσεων στο διάστημα. Συγκεκριμένα, μπορεί να εξακριβωθεί η προέλευση της ένωσης, κάποιες χρήσιμες φυσικοχημικές ιδιότητες της και η χημική εξέλιξη της ανά τα χρόνια. Το διαστρικό μέσο αποτελείται από περισσότερες από 200 διαφορετικές χημικές ενώσεις, μεταξύ αυτών πολλοί υδρογονάνθρακες αλλά και οργανικά μόρια γενικώς. Παρατηρείται συνεχόμενη τεχνολογική εξέλιξη στον τομέα της περιστροφικής φασματοσκοπίας γι' αυτόν τον σκοπό με αναβάθμιση των τεχνικών αλλά και αύξηση των κέντρων λήψης φασμάτων.

Παράλληλα με την λήψη και επεξεργασία φασμάτων, πραγματοποιούνται θεωρητικοί κβαντικοί υπολογισμοί για την επίτευξη αποτελεσμάτων ακριβείας. Με την θεωρητική μελέτη εδραιώνονται τα πειραματικά αποτελέσματα με την επιβεβαίωσή τους από αυτήν, αλλά και εκτιμώνται φασματοσκοπικές σταθερές σε περιοχές μηκών κύματος που δεν είναι εύκολα εφικτό να μελετηθούν πολλές φορές μέσω παρατήρησης και πειραματικών δεδομένων. Κυρίαρχο ρόλο στο υπολογιστικό και προσομοιωτικό μέρος της μελέτης της διαστρικής ύλης μέσω περιστροφικής φασματοσκοπίας, έχει η κβαντική χημεία. Οι αρχές που βασίζεται η περιστροφική φασματοσκοπία των μορίων ενδιαφέροντος, θα αναφερθούν παρακάτω. Για την θεωρητική μελέτη των οργανικών διαστρικών μορίων πραγματοποιήθηκαν Density Functional Theory (DFT) Υπολογισμοί, σε συνδυασμό με προσομοιώσεις περιστροφικών φασμάτων για την εύστοχη επιλογή λήψης πειραματικών φασμάτων από το διαστρικό μέσο και την ορθή ερμηνεία τους. Για την συγκεκριμένη μελέτη, επιλέχθηκαν τα H_2CO , H_2CS , $c-HCOOH$, $t-HCOOH$, και $HNCO$ τα οποία και παρατηρούνται στο διαστρικό μέσο. Αρχικά, υπολογίζονται οι περιστροφικές φασματοσκοπικές σταθερές οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιούνται σε προσομοιώσεις περιστροφικών μεταπτώσεων μέσω ενός μοντέλου διαγωνοποίησης (Hamiltonian matrix).

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η κινητική ενέργεια ενός ασύμμετρου άκαμπτου στρόβου ορίζεται ως

$$T_{rot} = \frac{1}{2}(I_a\omega_a^2 + I_b\omega_b^2 + I_c\omega_c^2),$$

όπου $\omega_{a,b,c}$ η γωνιακή ταχύτητα ως προς τους άξονες a,b,c.

Επίσης, εκφράζεται ως χαμιλτονιανός τελεστής συναρτήσεως της στροφορμής:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2} \frac{\hat{j}_a^2}{I_a} + \frac{1}{2} \frac{\hat{j}_b^2}{I_b} + \frac{1}{2} \frac{\hat{j}_c^2}{I_c}$$

Με $J_{a,b,c}$ τις στροφορμές και $I_{a,b,c}$ οι ροπές αδράνειας ως προς τους άξονες a,b,c.

Οι ενέργειες των περιστροφικών σταθμών είναι οι ιδιοτιμές των παραπάνω τελεστών. Οι ιδιοσυναρτήσεις μπορούν να εκφραστούν ως γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων ενός ορθοκανονικού βασικού συνόλου $\{ \psi_i \}$ ($\psi_i \equiv |J', M', K'\rangle$) και διατηρώντας σταθερούς τους κβαντικούς αριθμούς J και M έχουμε:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{K'=-J}^J c_{J,M,K'}^{(i)} |J, M, K'\rangle$$

Λύνοντας την εξίσωση ιδιοτιμής, προκύπτουν οι κβαντικοί αριθμοί K' και έτσι οι στάθμες και οι κορυφές ενός περιστροφικού φάσματος. Έχει μεγάλη σημασία το γεγονός ότι όταν μελετάται ένας ασύμμετρος στρόβος, ο διπλός εκφυλισμός για $\pm K'$ δεν παρατηρείται και έτσι δεν προκύπτουν συμμετρικές κορυφές. Το φάσμα που προκύπτει, είναι πολυπλοκότερο.

Για την ακριβέστερη μελέτη της περιστροφής ενός ασύμμετρου στρόβου που παρατηρείται στο διαστρικό μέσο απαιτείται η εξέλιξη της προσέγγισης του άκαμπτου στρόβου σε συνδυασμό με τον κλασικό αρμονικό ταλαντωτή. Μέσω της διαδικασίας αυτής, παρατηρείται καθαρός διαχωρισμός περιστροφικών και δονητικών σταθμών. Παρ'όλα αυτά, προκύπτει η έκφραση του περιστροφικού τελεστή ενέργειας μέσω του θεωρήματος διαταραχών, συναρτήσει των τελεστών στροφορμής αλλά και δονητικά εξαρτώμενων περιστροφικών σταθερών.

Η περιστροφική σταθερά B_v , προκύπτει με μια διόρθωση από αυτήν της ισορροπίας (B_e) και παριστάνεται από τον τύπο:

$$B_v = B_e - \sum_r \alpha_r^B \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

με $B_e = \hbar^2/2\hbar c I_b$.

Ο συντελεστής α_r εκφράζει την σύζευξη των δύο κινήσεων (περιστροφής και δόνησης) και περιγράφεται συναρτήσει της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής ω , και 2 νέων συντελεστών a και ζ . Οι τελευταίοι, ορίζονται συναρτήσει της ροπής αδρανείας και της στροφορμής, αντίστοιχα. Για μικρά μόρια, οι συντελεστές αυτοί έχουν αρνητικές τιμές κατά την περιγραφή της έκτασης των δεσμών, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την τιμή του συνολικού συντελεστή σύζευξης α_r και περιορίζοντας έτσι την σημασία του.

Όσον αφορά την αναρμονικότητα, η ενέργεια κάθε ενεργειακής στάθμης περιγράφεται από το άθροισμα δονητικής $G(v)$ και περιστροφικής ενέργειας $F_v(J)$:

$$T(v, J) = G(v) + F_v(J)$$

Η δονητική ενέργεια, μέσω του θεωρήματος διαταραχών, προκύπτει:

$$G(v) = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_r \sum_{s \leq r} \chi_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

με τον συντελεστή χ_{rs} να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην προσέγγιση του πειραματικού αποτελέσματος της συχνότητας για ασύμμετρη κορυφή, από θεωρητικούς υπολογισμούς.

Επιπροσθέτως, μελετώνται θεωρητικά οι σταθερές φυγοκεντρικής παραμόρφωσης λόγω περιστροφής με την βοήθεια της θεωρίας διαταραχών και συγκρίνονται με αυτές που προκύπτουν πειραματικά από τα φάσματα. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως οι σταθερές αυτές, επηρεάζουν τις περιστροφικές σταθερές B .

Τέλος, οι περιστροφικές μεταπτώσεις προκαλούνται από την αλληλεπίδραση της μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου με το πεδίο που δημιουργείται από την ακτινοβολία. Οι εντάσεις των μεταπτώσεων αυτών είναι ανάλογες του τετραγώνου της μήτρας της διπολικής ροπής. Μόρια με μηδενική διπολική ροπή δεν εμφανίζουν περιστροφικές κορυφές. Για ασύμμετρους στρόβους η διπολική ροπή μπορεί να μελετηθεί ως προς οποιαδήποτε κατεύθυνση αυθαίρετα από τους βασικούς άξονες του μορίου.

Λεπτομέρειες υπολογιστικής μελέτης

Με τους υπολογισμούς που ασχολείται το άρθρο αυτό, μελετάται η επίδραση διαφορετικών λειτουργιών στις περιστροφικές προσομοιώσεις φάσματος, γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης της προσομοίωσης της φυσικής γεωμετρίας του μορίου και τέλος υπολογίζονται οι φασματοσκοπικές παράμετροι.

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν ήταν βασισμένοι σε Generalized Gradient Approximation (GGA) B97D λειτουργικό και σε Double-Hybrids (DH) B2PLYP και mPW2PLYP λειτουργικά. Πραγματοποιήθηκε Grimme's D2 διόρθωση διασποράς σε όλα τα λειτουργικά και χρησιμοποιήθηκε το βασικό σύνολο του Dunning (aug-cc-pVTZ).

Οι βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκαν μέσω του αλγορίθμου του Berny με κριτήρια σύγκλισης 1.5×10^{-5} Hartree/Bohr και 6.0×10^{-5} Angstrom. Χρησιμοποιήθηκε Ultra-fine integration grid ενώ όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του Gaussian 2009 quantum-chemical package. Οι προσομοιώσεις περιστροφικών φασμάτων πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό γενικής χρήσης PGOPHER.

Τέλος, όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν βάσει την σύζευξη περιστροφικής και δονητικής κίνησης στο VPT2 επίπεδο, την αναρμονικότητα και τη φυγοκεντρική διόρθωση.

Τα αποτελέσματα των μορίων H_2CO , H_2CS , $c-HCOOH$, $t-HCOOH$, και $HNCO$ συγκρίθηκαν με τα δεδομένα του εργαστηρίου NASA's Jet Propulsion (JPL) και της βάσης δεδομένων Cologne Database for Molecular Spectroscopy (CDMS).

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

H_2CO :

Η φορμαλδεΐδη ήταν από τα πρώτα μόρια που εντοπίστηκαν στο διαστρικό μέσο με ραδιοηλεκτροσκοπία και από τότε μελετάται εκτενώς ως κριτήριο για την θερμοκρασία και την πυκνότητα του αέριου περιβάλλοντος.

Παρακάτω, παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών σε σύγκριση με τα πειραματικά.

Table 1 Calculated and experimental spectral parameters of H_2CO

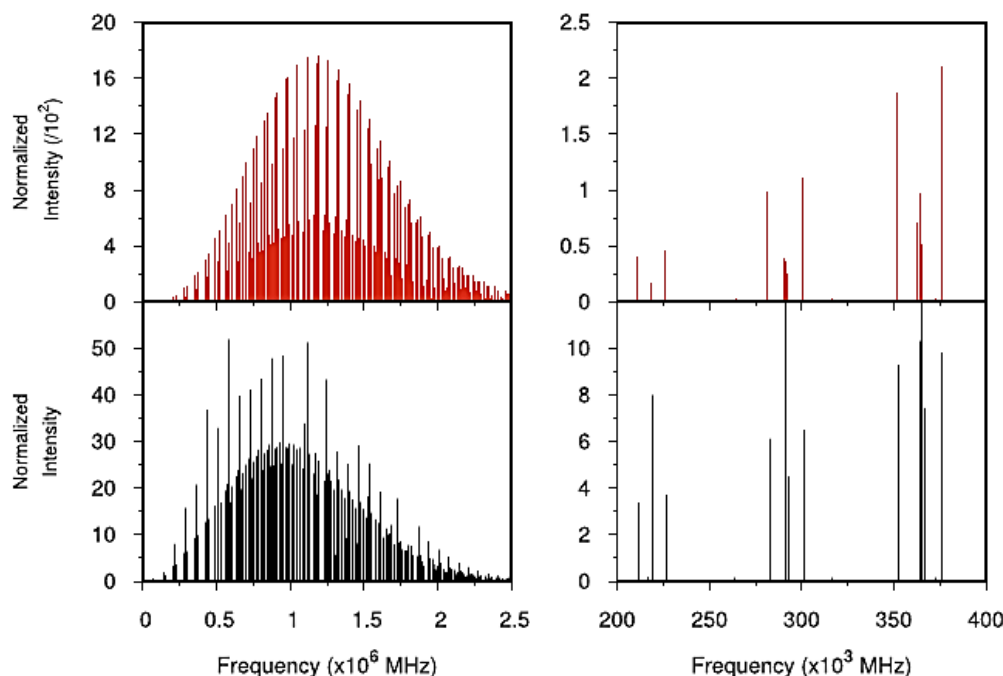
	B2PLYP cc-pVTZ	B2PLYPD aug-cc-pVTZ	B97D aug-cc-pVTZ	mPW2PLYPD aug-cc-pVTZ	Experimental	Martin and Lee (1993)
A_0 (MHz)	283,736.102	282,432.661	277,275.761	283,300.659	281,970.370 ^a	282,633.987
B_0	38,766.147	38,714.414	38,526.953	38,912.345	38,835.426	38,465.171
C_0	33,972.283	33,912.840	33,689.527	34,078.056	34,005.730	33,726.651
μ (D)	2.290	2.406	2.257	2.429	2.330 ^b	
Δ_J (MHz)	0.0731	0.0738	0.0746	0.0732	0.0755 ^a	0.0727
Δ_{JK}	1.2778	1.2947	1.3257	1.2927	1.2936	1.2652
Δ_K	18.8583	18.6700	19.0349	18.6516	19.9782	18.6093
δ_J	0.0097	0.0098	0.0101	0.0097	0.0104	0.00956
δ_K	0.9090	0.9179	0.9439	0.9162	1.0349	0.8963
$H_K \times 10^{-3}$ (MHz)	3.810	3.828	4.149	3.793		3.789
$H_{KJ} \times 10^{-5}$	1.112	1.440	0.7980	1.489		-5.810
$H_{JK} \times 10^{-5}$	2.554	2.605	2.794	2.588		2.580
$H_J \times 10^{-8}$	8.624	8.592	9.752	8.911		8.994
$h_J \times 10^{-8}$	4.042	4.102	4.460	4.126		2.998
$h_{JK} \times 10^{-5}$	1.368	1.395	1.492	1.388		1.370
$h_K \times 10^{-3}$	1.194	1.208	1.275	1.199		1.156

Πίνακας 1: Αποτελέσματα Υπολογισμών H_2CO .

Αρχικά, παρατηρείται μια πολύ καλή προσομοιωτική προσέγγιση, με απόκλιση περίπου 0.3% για τα υβριδικά λειτουργικά και ~1% για το B97D. Για τους υπολογισμούς με B2PLYP/cc-pVTZ προκύπτει αρχικά σφάλμα της τάξης του 0,3% το οποίο διορθώνεται μερικώς μέσω της διασποράς και χρήσης λειτουργικών διάχυσης. Γενικά, προκύπτει ότι οι διορθώσεις D2 dispersion σε συνδυασμό με μεγαλύτερα βασικά σύνολα καταλήγουν σε πιο ακριβή αποτελέσματα, κοντά στα πειραματικά, ακόμη και σε πιο μικρά και αδιάσπαστα μόρια. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες αποκλίσεις προκύπτουν από με τον συνδυασμό B97D/aug-cc-pVTZ.

Επιπροσθέτως, όλες οι σταθερές φυγοκεντρικής παραμόρφωσης δύσκολα υπολογίζονται σωστά θεωρητικά, όπως για παράδειγμα η d_K . Για την συγκεκριμένη προκύπτει γενικώς μια δυσκολία συνέπειας πειραματικά-θεωρητικά σε σχέση με τις υπόλοιπες σταθερές.

Όσον αφορά την προσομοίωση και κατασκευή ενός θεωρητικού φάσματος, ο ακριβής υπολογισμός των περιστροφικών σταθερών που επηρεάζουν σημαντικά τις κορυφές παίζει τον βασικότερο ρόλο. Παρακάτω φαίνεται το προσομοιωτικό περιστροφικό φάσμα της φορμαλδεΐδης σε 300 K βάσει mPW2PLYPD/aug-cc-pVTZ υπολογισμού το οποίο εμφανίζεται με μαύρο χρώμα ενώ το πειραματικό φάσμα με κόκκινο.



Εικόνα 1: Προσομοιωτικό (μαύρο) και πειραματικό (κόκκινο) περιστροφικό φάσμα H_2CO .

Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε με μέγιστο περιστροφικό κβαντικό αριθμό $J = 57$.

Οι σταθερές φυγοκεντρικού χαρακτήρα είναι δύσκολο να προσδιοριστούν είτε πειραματικά είτε και προσομοιωτικά. Παρατηρούνται διαφορές στις συχνότητες των κορυφών στην περιοχή των χαμηλότερων J της τάξης του 1 GHz. Τέτοιου είδους αστοχίες είναι συνηθισμένες σε πειράματα για την διαστρική ύλη. Προσομοιώσεις βασιμένες σε B2PLYP/cc-pVTZ και B2PLYPD/aug-cc-pVTZ υπολογισμούς παρουσίασαν και αυτές διαφορές των τάξεων των 0.53 και 1.3 GHz αντίστοιχα. Σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει πως οι συνθήκες mPW2PLYP λειτουργούν ακριβέστερα για τις προσομοιώσεις της φορμαλδεΐδης αλλά και των H_2CS , $HCOOH$ και $HNCO$. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει όταν μελετηθεί η τιμή της περιστροφικής σταθεράς για κάθε περίπτωση, ξεχωριστά. Στην προσπάθεια προσομοίωσης περιστροφικού φάσματος, κάποιες σταθερές εξ ορισμού δεν επηρεάζουν πολύ το φάσμα. Έτσι, ο ακριβής υπολογισμός αυτών δεν είναι τελικά ζωτικής σημασίας. Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα

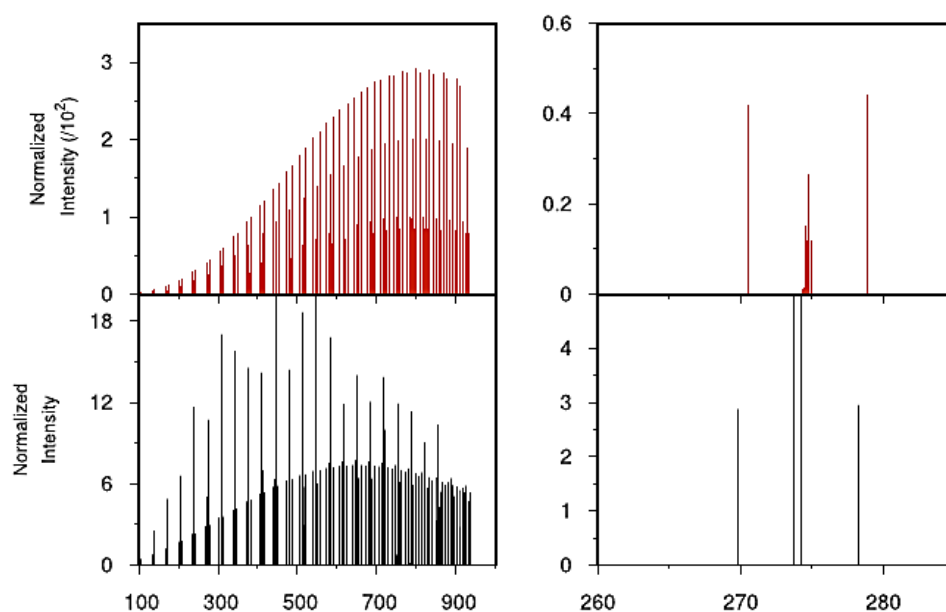
πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν κατά την λήψη και ανάλυση των φασμάτων στην περιοχή των μικροκυμάτων από το διαστρικό μέσο για την ευκολότερη και πιο επιτυχή διαδικασία.

H₂CS:

Συνεχίζοντας με ένα δεύτερο ταυτοποιημένο μόριο στο διαστρικό μέσο, την θειοφορμαλδεΐδη (H₂CS), η οποία έχει και αυτή πολύ χαρακτηριστικό περιστροφικό φάσμα. Θεωρείται ελαφρώς ασύμμετρος στρόβος και μέσω της παρατήρησής του έχουν προταθεί 2 κύριοι τρόποι παραγωγής του. Όσον αφορά τον θεωρητικό υπολογισμό των φασματοσκοπικών σταθερών, και εδώ προκύπτει μια ακρίβεια με σφάλμα λιγότερο από 1% για τις περισσότερες υπολογιστικές συνθήκες πλην του B97D λειτουργικού όπου εμφανίζεται το λιγότερο ακριβές. Το καλύτερο λειτουργικό για την περίπτωση της θειοφορμαλδεΐδης είναι το mPW2PLYP όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα μιας και το σφάλμα για τις βασικές περιστροφικές σταθερές ήταν γύρω στο 0.45% ενώ για την φυγοκεντρική παραμόρφωση στο ~6.20%. Παρακάτω φαίνονται συνολικά οι σταθερές σε υπολογιστικό και πειραματικό επίπεδο.

	B2PLYP cc-pVTZ	B2PLYPD aug-cc-pVTZ	B97D aug-cc-pVTZ	mPW2PLYP aug-cc-pVTZ	Experimental	Martin et al. (1994)
A ₀ (MHz)	293,888.436	293,079.382	289,947.613	294,311.184	291,613.519 ^a	293,547.182
B ₀	17,593.668	17,574.772	17,476.466	17,656.413	17,699.7198	17,776.928
C ₀	16,563.637	16,544.104	16,446.043	16,620.665	16,651.7382	16,762.086
μ (D)	1.724	1.759	1.733	1.774	1.649 ^b	
Δ _J (MHz)	0.01867	0.01879	0.01917	0.01859	0.019358 ^a	0.0187
Δ _{JK}	0.51451	0.51821	0.52730	0.51557	0.52095	0.51145
Δ _K	22.37431	22.34474	22.94792	22.30371	23.3260	22.0590
δ _J	0.00110	0.00111	0.00114	0.00110	0.00120457	0.00109
δ _K	0.32309	0.32524	0.33313	0.32427	0.37195	0.31966
H _K × 10 ⁻³ (MHz)	5.316	5.369	5.840	5.273	5.483	5.2311299
H _{KJ} × 10 ⁻⁵	-0.2482	-0.1005	-0.2700	-0.09278		-3.900519
H _{JK} × 10 ⁻⁶	3.744	3.783	4.036	3.756		3.56776
H _J × 10 ⁻¹⁰	11.05	9.543	8.529	15.52		2.5
h _J × 10 ⁻⁹	1.704	1.718	1.800	1.733		1.62
h _{JK} × 10 ⁻⁶	2.114	2.136	2.265	2.119		657.68837
h _K × 10 ⁻⁴	6.742	6.816	7.176	6.754		0.0201943

Πίνακας 2: Αποτελέσματα Υπολογισμών H₂CS.



Εικόνα 2: Προσομοιωτικό (μαύρο) και πειραματικό (κόκκινο) περιστροφικό φάσμα H₂CS.

Όσον αφορά την προσομοίωση του φάσματος με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών, παρατηρούνται και εδώ διαφορές με το πειραματικό ληφθέν φάσμα. Παραπάνω παρατέθηκαν το προσομοιωτικό φάσμα (μαύρο) και το πειραματικό (κόκκινο).

Η μέγιστη τιμή J που εμφανίζεται είναι το 27. Στην περιοχή κοντά στα $J = 10$, παρατηρείται διαφορετική τιμή συχνότητας των κορυφών της τάξης των 200-675 MHz. Στην περίπτωση της θειοφορμαλδεΐδης αλλά και γενικώς στην C_{2v} συμμετρία, οι σταθερές B_0 και C_0 παίζουν κυρίαρχο ρόλο για το προσομοιωτικό φάσμα. Οι συγκεκριμένες σταθερές δεν έχουν τόσο καλό υπολογιστικό αποτέλεσμα μέσω CCSD(T) υπολογισμών, οπότε οι επιστήμονες μένουν στον mPW2PLYP.

HCOOH:

Το μυρμηκικό οξύ είναι εξίσου ένα μόριο που ανιχνεύεται στο διαστρικό μέσο. Διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην βιολογία του ανθρώπινου σώματος και όχι μόνο και παρατηρείται σε περιοχές υψηλής και χαμηλής μάζας κατά τον σχηματισμό αστεριών και πρωτοπλανητικών δίσκων. Παρατηρείται σε 2 ισομερή στο διαστρικό μέσο, σε cis και trans γεωμετρίες οι οποίες και οι δύο υπάγονται στην ευρύτερη ομάδα C_s συμμετριών με διαφορά ενέργειας της τάξεως των 16.3 kJ mol⁻¹ μεταξύ τους. Επειδή στους 300 K τα δύο ισομερή βρίσκονται σε ισορροπία, το φάσμα τους καθορίζεται από αυτήν.

Οι υπολογισμοί αλλά και οι συγκρίσεις των σταθερών πρέπει να γίνονται ξεχωριστά για τα 2 ισομερή γιατί προκύπτουν διαφορετικά αποτελέσματα, παρότι τα φάσματα τους επηρεάζονται το ένα από το άλλο.

Οι τιμές των σταθερών μπορούν να βρεθούν στην βιβλιογραφία (Santos et al.).

Ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι και σε αυτή την περίπτωση, και για τα δύο ισομερή, το καλύτερο λειτουργικό με τα πιο ακριβή αποτελέσματα είναι το mP2WPLYPD/aug-cc-pVTZ (σφάλμα ~0.29%). Φαίνεται πως η προσέγγιση αυτή προσομοιάζει σε μέγιστο βαθμό τον φυσικό κόσμο. Ο διαχωρισμός των περιστροφικών σταθερών των δύο ισομερών από τα πειραματικά φάσματα είναι μια πολύπλοκη διαδικασία λόγω της επηρροής που προκύπτει στα ίδια τα φάσματα. Αντίστοιχα, προκύπτουν και διαφορές στην συμπεριφορά των αποτελεσμάτων των υπολογισμών για τα δύο ισομερή, ανάλογα με την αλλαγή των λειτουργικών και των θεωριών που λαμβάνονται υπόψιν.

Όσον αφορά τις προσομοιώσεις των φασμάτων, διατηρήθηκε το επιτυχές επίπεδο θεωρίας του mP2WPLYPD/aug-cc-pVTZ λειτουργικού και τα φάσματα μπορούν να βρεθούν και αυτά στην βιβλιογραφία (Santos et al.).

Έχουμε μέγιστο J για το trans ισομερές τα 100 και για το cis τα 20. Ξανά, σε χαμηλά J παρατηρείται μια διαφορά στις κορυφές που ποικίλει από 13 - 195 MHz για το cis και τριπλάσια όρια του εύρους αυτού με άλλα λειτουργικά (B2PLYP/cc-pVTZ και B2PLYPD/aug-cc-pVTZ). Αντίστοιχα για το trans, 614 MHz και ~1.47 GHz για τα δύο λειτουργικά. Το χειρότερο λειτουργικό για τις κορυφές αυτές προκύπτει ξανά το B97D. Γενικώς, και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται σημαντική διαφωνία των πειραματικών με των προσομοιωτικών φασμάτων ενώ οι διπολικές ροπές προκύπτουν με μεγάλη ταύτιση.

HNCO:

Το ισοκυανικό οξύ είναι το τελευταίο μόριο που παρουσιάζεται στο άρθρο αυτό και χαρακτηρίζεται ως το μικρότερο μόριο που περιέχει τα πιο βασικά βιολογικής σημασίας άτομα. Εμφανίζεται σε περιοχές χαμηλών και υψηλών μαζών σε πρωτοαστέρες έως και σε εξωγαλακτικές πηγές. Παρασκευάζεται σε μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε αέρια φάση μέσω πολύπλοκων οργανικών ενώσεων.

Οι υπολογισμοί των περιστροφικών σταθερών του ισοκυανικού οξέος προκύπτουν με σημαντικές αποκλίσεις από τα πειραματικά αποτελέσματα και αυτό οφείλεται στην αρχική τιμή της σταθεράς A_0 που επηρεάζει και τις υπόλοιπες σε οποιοδήποτε λειτουργικό. Σίγουρα, το χειρότερο λειτουργικό προέκυψε να είναι το CISD, μιας και οι αποκλίσεις ήταν ακόμη μεγαλύτερες.

Όσον αφορά την προσομοίωση του φάσματος, χρησιμοποιήθηκαν ξανά τα αποτελέσματα από τους mPW2PLYP/aug-cc-pVTZ υπολογισμούς και ως μέγιστο J πάρθηκε το 47 ενώ οι φυγοκεντρικές παραμορφώσεις μιας και δεν υπολογίστηκαν κατάλληλα, δεν προσμετρήθηκαν στο αποτέλεσμα. Γενικώς, παρατηρείται πολύ καλή αναλογική συμφωνία μεταξύ προσομοίωσης και πειράματος. Παρ'όλα αυτά, όλες οι συχνότητες προκύπτουν μετατοπισμένες λόγω του αρχικού σφάλματος των υπολογισμών.

Οι σταθερές και τα φάσματα μπορούν και αυτά να βρεθούν στην βιβλιογραφία.

Συμπεράσματα

Τα πιο συνηθισμένα μόρια που παρατηρούνται και ταυτίζονται στο διαστρικό μέσο, έχουν μελετηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό μέσω προσομοιωτικής και πειραματικής περιστροφικής φασματοσκοπίας. Με γνώμονα τα αποτελέσματα του λειτουργικού DFT πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με το λειτουργικό mPW2PLYP όπου προέκυψε να δίνει τα πιο ακριβή αποτελέσματα για τα οργανικά αυτά μόρια. Αντιθέτως, ενώ με το λειτουργικό GGA B97 προκύπτουν ικανοποιητικά αποτελέσματα φυγοκεντρικής παραμόρφωσης, το φάσμα που βασίζεται στα αποτελέσματα αυτά αποκλείνει περισσότερο από όλα.

Οι σταθερές B_0 και C_0 επηρεάζουν αρκετά την μορφή του περιστροφικού φάσματος σε συμμετρικές C_{2v} και C_s ενώ η A_0 όχι όσο περιμέναμε. Επίσης, η δ_K σταθερά υπολογίζεται αψηφώντας όρους με μεγαλύτερες δυνάμεις για τα περισσότερα μόρια πλην του ισοκυανικού οξέος όπου απαιτείται περαιτέρω έρευνα και μορφοποίηση των υπολογισμών για την επίτευξη της ακρίβειας που επιθυμείται. Τέλος, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην σύγκριση αυτή παρατηρείται στα χαμηλότερα J (έως 10) και ας προκύπτει διαφορά στις εντάσεις των κορυφών.

Βιβλιογραφία

Julia C. Santos, Alexandre B. Rocha, Ricardo R. Oliveira, “*Rotational spectrum simulations of asymmetric tops in an astrochemical context*”, Journal of Molecular Modeling (2020) 26: 278
<https://doi.org/10.1007/s00894-020-04523-0>