

Vibracijska teorija spregnutih grozdova

Fraccaro, Marco

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:487583>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Marco Fraccaro

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

VIBRACIJSKA TEORIJA SPREGNUTIH GROZDOVA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Zagreb, 2022. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

10. srpnja 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: prof. dr.sc. Tomica Hrenar

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRETPOSTAVKE ZA OPIS VCC TEORIJE.....	2
2.1. Osnove Hartree-Fockovog modela	2
2.2. Metode elektronske korelacije	3
2.3. Teorija spregnutih grozdova.....	4
§ 3. MATEMATIČKI OPIS VCC TEORIJE	5
3.1. Osnovni opis VCC teorije.....	5
3.2. Aproksimacije VCC teorije.....	6
3.3. Određivanje valne funkcije VCC teorijom.....	8
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	10

§ Sažetak

Energija molekule određuje se rješavanjem Schrödingerove jednačbe. Pomoću Born-Oppenheimerove aproksimacije odrediti se energija prema Hartree-Fockovom modelu. Pritom se koristi aproksimacija usrednjenog polja i koristi se jedna Slaterova determinanta kao aproksimacija. Energija tako određene energije čini temelj za sofisticiranije proračune i metode. Elektronska korelacija je energija koja odgovara razlici između energije određene Hartree-Fockovim modelom i stvarne energije sustava. Metode koje se mogu koristiti pri izračunu elektronske korelacije su teorija spregnutih grozdova (CC) i konfiguracijska interakcija (CI). Teorija spregnutih grozdova uzima u obzir nelinearne članove operatora pobude. Vibracijska teorija spregnutih grozdova uzima u obzir i vibracijske članove (više harmonike) u sklopu operatora pobude. Zbog nelinearnosti postavljene Schrödingerove jednačbe prema VCC teoriji, sustav se rješava za sustav opisan vibracijskom konfiguracijskom interakcijom (VCI). Dobivene energije preko VCI koriste se za rekurzivno određivanje energije prema VCC teoriji

§ 1. UVOD

Molekule su građene od atoma, a atomi su skup nabijenih čestica (jezgara i elektrona) povezanih Coulombovom interakcijom.¹ Određivanje rasporeda jezgara i elektrona, koji odgovaraju stabilnoj molekuli, predstavlja jedan od središnjih problema računalne kemije i kvantne kemije. Središnja jednažba u kvantnoj mehanici je Schrödingerova jednažba iz koje dalje slijedi numeričko rješavanje sustava jednažbi koji opisuje raspored elektronā i jezgara u molekuli. Razumijevanje elektronske strukture u molekuli srž je razumijevanja reakcijske dinamike kemijskih reakcija i daje osnovu za proučavanje zašto se kemijske reakcije uopće događaju. Rješavanje Schrödingerove jednažbe uz aproksimacije Hartree-Fockove teorije polazište je od kojeg se kreće u daljnje, sofisticiranije analize valne funkcije. U Hartree-Fockovoj (HF) teoriji zanemarena je elektronska korelacija, odnosno razlika između točne energije i Hartree-Fockove izračunate energije.² Bolje valne funkcije i niže energije dobivaju se uključivanjem pobuđenih elektronskih konfiguracija. Jedna od metoda koja koristi princip više valnih funkcija je teorija spregnutih grozdova (engl. *coupled cluster theory*, CC).

U ovom radu bit će opisana teorija spregnutih grozdova i kako se ona može primijeniti u vibracijskoj analizi. Time se dobiva vibracijska teorija spregnutih grozdova (engl. *vibrational coupled cluster theory*, VCC). Opisat će se metoda određivanja vibracijskih spektara molekula opisana VCC teorijom pomoću teorije vibracijske konfiguracijske interakcije (engl. *vibration configuration interaction*, VCI) teorije.

§ 2. PRETPOSTAVKE ZA OPIS VCC TEORIJE

2.1. Osnove Hartree-Fockovog modela

Elektroni se ne mogu ispravno opisati zakonima klasične mehanike, već se koriste kvantnomehaničke metode koje koriste vremenski neovisnu Schrödingerovu jednadžbu:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

gdje je \mathbf{H} hamiltonijan, operator koji opisuje energiju E sustava. Za rješavanje jednadžbe koriste se određene aproksimacije. Born-Oppenheimerova aproksimacija pretpostavlja da su jezgre puno veće mase od elektrona te da se gibanje elektrona može odvojiti od gibanja jezgara. Uz fiksne položaje jezgara rješava se elektronska Schrödingerova jednadžba. Problem je opisati gibanje elektrona u molekulama jer su molekule višeelektronski sustavi i ne može se točno opisati interakcija jednog elektrona sa svim ostalima, stoga se uvodi aproksimacija središnjeg polja. Aproksimacija središnjeg polja je aproksimacija prema kojoj se elektron nalazi u usrednjenom polju svih ostalih elektrona i taj se model naziva model neovisnih čestica. Sama valna funkcija mora biti antisimetrična jer su elektroni fermioni i zamjenom dvaju elektrona i sama valna funkcija mora promijeniti predznak. Iz linearne algebre se u kvantnu mehaniku uvodi pojam determinante koja udovoljava navedenom uvjetu (zamjenom dvaju redaka u determinanti sama determinanta mijenja predznak). Korištena determinanta naziva se Slaterova determinanta.

S obzirom na to da su molekule predmet proučavanja za koji se želi riješiti elektronska Schrödingerova jednadžba, jednoelektronske valne funkcije su molekularne orbitale. Svaka molekularna orbitala zapisuje se kao umnožak prostorne orbitale i spinske funkcije. Umnožak tih dviju funkcija daje spin-orbitalu koje se nalaze u Slaterovoj determinanti. Do najbolje pripadajuće energije sustava dolazi se primjenom varijacijskog načela koje iskazuje da je energija, koja pripada nekoj izračunatoj valnoj funkciji, uvijek veća ili jednaka od stvarne energije osnovnog stanja tog sustava.³

U HF metodi koristi se pretpostavka da jedan elektron osjeća prosječno polje svih ostalih elektrona u molekuli. Do rješenja jednadžbe (1) dolazi se iterativnim metodama zato što početna jednadžba ovisi o rješenju. Valna funkcija zapisana je kao linearna kombinacija određenog broja

funkcija, najčešće eksponencijalnih. Koeficijente uz te funkcije potrebno je varirati tako da, kao rješenje, daju najbolju moguću energiju i valnu funkciju. Kako valna funkcija sadrži parametre koje je potrebno varirati, višestrukim variranjem i nizom iteracija ponavlja se postupak optimizacije sve dok se dobivena valna funkcija ne poklapa s onom na početku određene iteracije. Tada se postiže samousklađenost, a metoda se naziva metoda samousklađenog polja (engl. *self consistent field*, SCF).

Roothan-Hallove jednadžbe proizlaze iz jednadžbe (1). Svaka se molekularna orbitala (i -ta orbitala) zapiše kao linearna kombinacija osnovnog skupa funkcija (koji čini bazu vektorskog prostora kojim je opisana valna funkcija, a svaka funkcija je f):

$$\phi_i = \sum_{k=1}^M c_k f_k \quad (2)$$

gdje su c_k koeficijenti uz funkciju izvodnicu f_k vektorskog prostora koji opisuje molekularnu orbitalu. Zapis Hartree-Fockovih jednadžbi u matičnom obliku je:

$$FC = SC\varepsilon \quad (3)$$

gdje je F Fockova matrica, matrica C sadrži koeficijente osnovnih funkcija, a matrica ε je dijagonalna matrica orbitalnih energija.¹ Numeričkim, iterativnim rješavanjem dobiva se valna funkcija, a iz jednadžbe (1) izračuna se energija sustava koja se naziva Hartree-Fockova energija E .

2.2. Metode elektronske korelacije

Problem kod HF metode je što se interakcija elektrona opisuje aproksimativno preko usrednjelog polja. Uz dovoljno velik skup linearno nezavisnih funkcija (dovoljno veliki osnovni skup), HF metoda može izračunati ukupnu energiju do 99% točnosti. Za opis kemijskih sustava to nije dovoljno jer je preostalih 1 % često važno za ispravan opis sustava, posebice u kemijskim reakcijama. Energija elektronske korelacije je razlika između energije izračunate HF metodom i najmanje moguće energije izračunate za dani osnovni skup funkcija. Ta se energija pripisuje konciznijem opisu koreliranog gibanja elektrona nego što je opisano aproksimacijom središnjeg polja. Referentna valna funkcija za opis korelacije je ona dobivena HF metodom. Ta je valna funkcija dobivena pod uvjetom da svaka prostorna orbitala ima dva elektrona (jedan sa spinom α , jedan sa spinom β), odnosno da je maksimalan broj elektrona sparen u molekularnim orbitalama.

Elektronska korelacija, koja se izračunava za višeelektronski sustav (molekulu), ima više doprinosa. Korelacija između elektronā suprotnih spinova ima dva doprinosa: interorbitalni i intraorbitalni. Ona je veća od korelacije između elektronā istog spina koja ima samo interorbitalni doprinos. Korelacija između elektrona istog spina ima samo interorbitalni doprinos jer, prema Paulijevom principu isključenja, ne postoji intraorbitalni doprinos za dva elektrona istog spina.

Opravdanost korištenja više Slaterovih determinanti leži upravo u temeljnoj pretpostavki HF metode – ona daje energijski najbolju jednodeterminantnu valnu funkciju. Ako se jedna funkcija aproksimira preko većeg broja linearno nezavisnih funkcija, stvarna energija bit će bolje opisana i, samim time, točnija. Kao baza se koristi energija i valna funkcija dobivena HF metodom, a elektronska korelacija se dobiva korištenjem više determinanti. Poopćena probna višedeterminantna valna funkcija može se zapisati kao:

$$\Psi = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{k=1}^M a_k \Phi_k \quad (4)$$

gdje su Φ_k probne valne funkcije zapisane preko dodatnih uvedenih determinanti, a Φ_{HF} valna funkcija dobivena HF metodom.

Rješavanjem Roothan-Hallovih jednadžbi (3) dobiva se „osnovna“ determinanta (određena prema pretpostavkama HF teorije). Uvode se virtualne orbitale čiji je broj, najčešće, veći od broja popunjenih orbitala. Zamjenom popunjenih molekularnih orbitala (MO) s nepopunjenim, virtualnim orbitalama, mogu se generirati nove Slaterove determinante kojima se može opisati jednostruko, dvostruko, trostruko ili višestruko pobuđeno stanje u odnosu na osnovno stanje. Korištenjem tih determinanti traži se valna funkcija opisana jednadžbom (4) i ona daje bolje slaganje s eksperimentalnim rezultatima zbog korištenja većeg broja funkcija. Doduše, potpuno slaganje s eksperimentalnim mjerenjima nije moguće postići jer uporište leži u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji (beskonačne mase jezgara i zanemarivanje relativističkih efekata) koja je dobra aproksimacija, ali nije potpuno ispravan opis stvarnog stanja.

2.3. Teorija spregnutih grozdova

Prema prethodno opisanoj proceduri, generiranjem tzv. „pobuđenih“ Slaterovih determinanti dolazi se do točnijih rezultata. U pravilu se, u okviru kemijskih sustava, promatraju samo

valentni elektroni jer su oni važni za opis kemijskih promjena. Pristupi računanju elektronske korelacije su teorija konfiguracijske interakcije (engl. *Configuration Interaction*, CI), perturbacijska teorija više tijela i teorija spregnutih grozdova. Više o tim metodama i o daljnjim literaturnim navodima može se pronaći u izvoru.³

CC metoda uključuje sve korekcije pobuđenih stanja korištenjem operatora pobude:

$$\mathbf{T} = \sum_{k=1}^{N(\text{elektron})} \mathbf{T}_k \quad (5)$$

gdje operator \mathbf{T}_k , djelujući na referentnu valnu funkciju Φ_{HF} dobivenu HF metodom, određuje Slaterove determinante koje odgovaraju k -tom pobuđenom stanju ($k = 1, 2, \dots$). Odgovarajuća valna funkcija definira se pomoću eksponencijalnog operatora:

$$e^{\mathbf{T}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k = \mathbf{I} + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \dots \quad (6)$$

i pripadajuća Schrödingerova jednadžba za CC metodu može zapisati:

$$\mathbf{H}e^{\mathbf{T}}\Phi_{\text{HF}} = Ee^{\mathbf{T}}\Phi_{\text{HF}} \quad (7)$$

gdje je Φ_{HF} valna funkcija dobivena HF metodom. U stvarnim sustavima, razvoj eksponencijalne funkcije u Taylorov red (6) nije moguće numerički implementirati zbog ograničenih računalnih resursa, zato se red aproksimira s prvih n članova, odnosno „odreže“ na n članova (otuda naziv teorija spregnutih grozdova). Za $n = 1$ dobiva se energija slična onoj dobivenoj HF metodom. Uključivanjem \mathbf{T}_2 operatora ($n = 2$) uključuju se dvostruko pobuđena stanja (engl. *Coupled Clusters Doubles*, CCD). Broj jednostruko pobuđenih stanja je manji od broja dvostruko pobuđenih stanja pa se ne uzimaju u obzir. Uzme li se da je $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ postiže se još bolje slaganje (engl. *Coupled Cluster Singles Doubles*, CCSD). Razvojem paralelne programske podrške otvara se mogućnost uključivanja većeg broja članova operatora pobude i dobivanje točnijih energija, odnosno točnijeg izračuna elektronske korelacije.

§ 3. MATEMATIČKI OPIS VCC TEORIJE

3.1. Osnovni opis VCC teorije

Prethodno opisana CC teorija dobra je aproksimacija stacionarnog stanja. Međutim, u stvarnim molekulskim sustavima postoje stupnjevi slobode i molekulske gibanje opisuje se vibracijom,

rotacijom i translacijom. Temeljna razlika između VCC i CC teorije je opis drugog pobuđenog stanja. Molekulske vibracije se ne mogu jednostavno opisati (poput harmoničkog oscilatora).⁴ Dvostruko pobuđeno stanje (engl. *second quantization*, SQ) uzeto je u obzir zato što sva viša pobuđena stanja znatno ne poboljšavaju rezultate, a povećava se složenost algoritma i vrijeme izvođenja programa što je nepoželjno.

Kvantna stanja se mogu opisati pomoću operatora podizanja i spuštanja (engl. *creation and annihilation*). Operator podizanja $a_{s^m}^m$ stvara vibraciju u m -tom stanju s indeksom s^m . Operator spuštanja uklanja tu vibraciju. Operatori podizanja i spuštanja komutiraju.⁴ Hamiltonijan se može zapisati za dvostruko pobuđeno stanje koristeći operatore za jednostruko pobuđeno stanje.

$$\mathbf{H}(\text{SQ}) = \sum_{t=1}^{N_t} c_t \prod_{m=1}^M h^{m,t}(\text{SQ}) \quad (8)$$

gdje je $\mathbf{H}(\text{SQ})$ ukupni hamiltonijan za dvostruko pobuđeno stanje, a $h^{m,t}(\text{SQ})$ hamiltonijan za m -to stanje.

Operator pobude, koji uzima u obzir i pobuđeno stanje, može se općenito zapisati kao:

$$\mathbf{T} = \sum_{j=1}^M \sum_{\mu_j} t_{\mu_j} \tau_{\mu_j} \quad (9)$$

gdje indeks j određuje broj vibracija uzet u obzir preko indeksa μ_j . U jednadžbi (9) τ_{μ_j} je operator koji odgovara pobuđenom j -tom stanju, a amplituda toga operatora (engl. *cluster amplitude*) je t_{μ_j} . Taj operator zadovoljava određena svojstva⁴:

- komutativnost: $[\tau_{\mu}, \tau_{\nu}] = 0$
- ortogonalnost: $\langle \mu, \nu \rangle = \delta_{\mu, \nu}$
- poništavanje operatora: $\tau_{\mu}^* |\Phi_i\rangle = 0$

Schrödingerova jednadžba, s pripadajućom energijom, može se zapisati analogno jednadžbi (7):

$$\mathbf{H}e^{\mathbf{T}}\Phi_{\text{HF}} = E_{\text{VCC}}e^{\mathbf{T}}\Phi_{\text{HF}} \quad (10)$$

gdje je Φ_{HF} valna funkcija dobivena HF metodom, a E_{VCC} energija određena VCC metodom.

3.2. Aproksimacije VCC teorije

Uvođenjem eksponencijalnog operatora (jednadžba (6)) i viših harmonijskih članova (vibracija) u operator pobude, dobiva se točnije rješenje uz veću konvergenciju jer eksponencijalna

funkcija konvergira brže od linearne k nekoj vrijednosti. Slično kao u načelu korespondencije, kada broj harmonika teži u beskonačnost, dobiva se makroskopska slika sustava. U ovom slučaju, kada u prethodnim jednadžbama m teži u beskonačnost, dobivaju se slični rezultati CC teoriji.

Pri rješavanju jednadžbe (10) treba odrediti koji će se harmonici i pobuđena stanja uzeti u obzir pri optimizaciji. Neka je skup \mathbf{m} takav da sadrži sve m_i -te pobuđene harmonike:

$$\mathbf{m} = \{m_1, m_2, \dots, m_n\} \quad (11)$$

Kao referentno stanje uzima se ono određeno CC teorijom. Time je uključena i HF teorija i elektronska korelacijska energija, odnosno $\mathbf{m} = \{\emptyset\}$. Unaprijed se definira koji će se harmonici uzeti u obzir pri proračunu zadavanjem početnog \mathbf{m} . Svi operatori pobude su uključeni to određenog (naprijed zadanog) pobuđenog stanja. Za veći broj elemenata u skupu \mathbf{m} dobiva se i točnija aproksimacija. Za maksimalno zadano stanje dobiva se najtočnija aproksimacija valne funkcije. Takav (novi) operator pobude definiran je kao:

$$\mathbf{T} = \sum_{m_i \in \mathbf{m}} T^{m_i} \quad (12)$$

gdje je T^{m_i} operator pobude za m_i -to stanje, definiran prema jednadžbi (9). Dobivena valna funkcija, koja je rješenje jednadžbe (10) s novim operatorom pobude (12), može se naknadno uskladiti s eksperimentalno dobivenim podacima (parametri u jednadžbi (4)).

Uzevši u obzir samo niže harmonike (što je i opravdano jer računala nemaju beskonačnu memoriju) razlike su značajnije izražene. Kako eksponencijalna funkcija brzo konvergira (ili divergira), složenost algoritma i uvođenje dodatne nelinearnosti (i dodatnih varijabli – harmonika) popravljeno je smanjivanjem broja iteracija samog postupka. Kako sustav nema beskonačno mnogo harmonika (vibracijskih stanja), parametar M u jednadžbi (8) postavi se na konačnu vrijednost kako bi se analiziralo samo prvih M harmonika, odnosno pretraži se konačan vektorski prostor opisan funkcijama koje uzimaju u obzir vibracije. Ako u sustavu nema vibracija, dobivaju se rezultati jednaki onim u CC teoriji.

U nekim algoritmima koji koriste VCC teoriju u dobivanju valne funkcije, zadaje se maksimalan broj harmonika za određeno pobuđeno stanje. Zadaju se i indeksi harmonika koji su zabranjeni i njihovi doprinosi (amplitude t_{μ_j} u jednadžbi (9)) jednaki su 0. Također se zadaje i maksimalni dopušteni multiplicitet u određenom stanju (npr. singlet, triplet, itd.). Drugi skup algoritama koji koriste VCC teoriju izbacuju određena stanja nakon proračuna. Odrede se amplitude svih pobuđenih stanja i uklone se stanja koja imaju zanemarivo nisku amplitudu.

Nije moguće predvidjeti amplitudu određenog harmonika prije nego se napravi proračun valne funkcije, odnosno riješi jednačba (10).

3.3. Određivanje valne funkcije VCC teorijom

Konfiguracijska interakcija (CI) je metoda koja zanemaruje nelinearne članove u jednačbi (10). Rješavanjem HD jednačbe odredi se referenta valna funkcija Φ_{HF} , zatim se funkcija modificira korištenjem jednostruke, dvostruke i trostruke pobude i minimizacija se provodi korištenjem Lagrangeovog multiplikatora. Nakon što su određeni koeficijenti uz orbitale koji daju najnižu energiju kao rješenje HF metode, neke se popunjene orbitale zamijene virtualnima i ponovno se provodi proračun prema HF metodi dok se ne pronade udio svake orbitale pri kojem će energija biti najniža. Uključivanje većeg broja determinanti dat će nižu energiju. Energija se dobiva rješavanjem jednačbe:

$$H(\mathbf{I} + \mathbf{T})\Phi_{\text{HF}} = E_{\text{CI}}(\mathbf{I} + \mathbf{T})\Phi_{\text{HF}} \quad (13)$$

gdje je Φ_{HF} valna funkcija dobivena HF metodom, a E_{CI} energija određena CI metodom. CI teorija je pojednostavljene CC metode, odnosno CI metoda je analogna CC metodi uz zanemarivanje nelinearnih članova u operatoru pobude (prva dva člana u razvoju reda prema jednačbi (6)).

VCI teorija je konfiguracijska interakcija nadograđena s vibracijskim članovima. VCI je zapravo VCC teorija u kojoj je eksponencijalni operator aproksimiran samo linearnim članovima. VCC teorija može se dobiti i superpozicijom nelinearnih članova \mathbf{T} operatora i VCI teorije. Vrijedi:

$$|\text{VCI}\rangle = |\Phi_i\rangle + \sum_{\mu} C_{\mu} \tau_{\mu} |\Phi_i\rangle \quad (14)$$

i, analogno za VCC teoriju:

$$|\text{VCC}\rangle = \left| \Phi_i \right\rangle + T_1 \left| \Phi_i \right\rangle + \left(T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 \right) \left| \Phi_i \right\rangle + \dots \quad (15)$$

VCI metoda jednostavnija je za implementaciju od VCC teorije. Valna funkcija, prema VCC teoriji, može se odrediti rješavanjem sustava prema VCI teorijom i rekurzivnim određivanjem koeficijenata C_i . Ako se koeficijenti za VCC teoriju zapišu kao:

$$C_1 = T_1 \quad (16)$$

$$C_2 = T_2 + \frac{1}{2}T_1^2$$
$$C_3 = T_3 + T_1 T_2 + \frac{1}{6}T_1^2$$

moгу se odrediti T_i za VCC teoriju:

$$T_1 = C_1$$
$$T_2 = C_2 - \frac{1}{2}T_1^2$$
$$\dots$$
(17)

Time je određena valna funkcija i njezini koeficijenti prema VCC teoriji.

Prednost korištenja gornje opisane metode očituje se u većem stupnju linearnosti, dok je greška ona pogreška koja nastaje zaokruživanjem brojeva u registrima računala.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. A. R. Leach, *Molecular Modelling – Principles and Applications*, Longman Singapore Publishers, Singapore, 1996, str. 211–259.
2. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw Hill, New Delhi, 2009, str. 620–680.
3. I. Kodrin: *Molekularno modeliranje*, elektronički materijali kolegija dostupni putem platforme MS Teams (datum pristupa 1. listopada 2021.)
4. O. Christiansen: "Vibrational coupled cluster theory", *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 2149.