



Research Article / Araştırma Makalesi

**THE VIBRATIONAL ANALYSIS OF PYRIDOXINE AND ITS H₂O CLUSTERS
BY AB-INITIO DENSITY FUNCTIONAL METHOD**

Berna ATAĞ BÜLBÜL*¹, Sevim AKYÜZ²

¹*Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yıldız-İSTANBUL*

²*İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Ataköy-İSTANBUL*

Received/Geliş: 04.02.2015 Accepted/Kabul: 03.11.2015

ABSTRACT

The conformations of pyridoxine were searched by means of torsion potential energy surfaces scan studies through dihedral angles D1 (9H-8O-4C-3C), D2 (12H-10C-5C-6N), D3 (15O-14C-2C-1C) and D4 (O22-19H-3C-2C). In all calculations, Ab-Initio DFT (Density Functional Theory) method used and 6-311G++(d,p) basis set has been chosen. The molecular geometries of pyridoxine and pyridoxine-H₂O complexes were optimized using DFT method at 6-311++G(d,p) level of theory. The harmonic and anharmonic vibrational wavenumbers, IR and Raman intensities of the most stable monomer was calculated. The results were compared with the experimental data. The assignment of the vibrational modes were determined by using GAR2PED program. HOMO-LUMO energy gap was calculated.

Keywords: Ab-Initio calculations, DFT, H₂O cluster, Pyridoxine, Vibrational spectra, Vitamin B₆.

PRİDOKSİN MOLEKÜLÜNÜN VE H₂O KOMPLEKSLERİNİN AB-INITIO DFT TEORİSİ İLE TİTREŞİMSEL ANALİZİ

ÖZ

Pridoksin molekülünün konformerleri potansiyel enerji yüzey analizi yardımıyla D1 (9H-8O-4C-3C), D2 (12H-10C-5C-6N), D3 (15O-14C-2C-1C) ve D4 (O22-19H-3C-2C) dihedral açıları kullanılarak araştırılmıştır. Hesaplamalarda Ab-Initio yöntemlerinden DFT (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi) kullanılmış ve 6-311G++(d,p) baz seti seçilmiştir. Pridoksin ve pridoksin molekülünün su komplekslerinin moleküler geometrisi DFT yöntemi ve 6-311G++(d,p) baz seti seçilerek optimize edilmiştir. En düşük enerjili konformerinin harmonik ve anharmonik titreşim dalgasayıları, IR ve Raman şiddetleri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır. GAR2PED programı kullanılarak titreşim kipleri belirlenmiştir. HOMO-LUMO enerji farkı hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ab-Initio hesaplamaları, DFT, H₂O kompleksleri, Pridoksin, Titreşim spektrumu, B₆ vitamini.

1. GİRİŞ

B₆ vitamini çeşitli enzimatik reaksiyonlarda önemli bir rol oynar. Transaminasyon, α - ve β -dekarboksilasyonları, β - ve γ -eliminasyonları, rasemizasyonlar, ve aldol reaksiyonları gibi çok fazla enzim-katalizör reaksiyonlarında koenzim gibi davranır¹. Cinta ve çalışma arkadaşları²

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: berna.bulbul@obase.com, tel: (216) 527 30 00

pidoksin hidrokloridinin Raman ve SERS spektrumlarının pH ile olan bağımlılığını incelemiştir ve Ab-Initio (3-STO) ve yarı ampirik (PM3) yöntemleri yardımıyla titreşim kiplerini saptamıştır. Srivastava ve çalışma arkadaşları³ ise pridoksinin optimize olmuş konformerini için harmonik titreşimsel dalgasayısı değerlerini DFT yöntemini ve B3LYP/6-311++G** baz setini kullanarak hesaplamıştır. Fakat bu çalışmalarda potansiyel enerji yüzey analizi taraması yapılmamış ve molekülün su komplekslerinin anharmonik titreşim dalga sayıları saptanmamıştır. Bu çalışmanın amacı potansiyel enerji yüzey analizi taraması yaparak molekülün en düşük enerjili konformerini tespit edip, harmonik ve anharmonik titreşim dalgasayılarını belirlemek ve molekülün oluşturulmuş beş farklı H₂O komplekslerinde hidrojen bağı etkilerini incelemektir.

2. DENEYSEL VE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

2.1. Deneysel Kısım

Bruker Tensor FT-IR spektrometresi kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ (0.5 cm⁻¹ çözünürlük) bölgesi aralığı için pridoksin molekülünün IR spektrumu kaydedilmiştir. Raman spektrumu ise Bruker MultiRam FT-Raman spektrometresi ile kaydedilmiştir. Bu ölçümde 1064 nm dalga boyuna sahip Nd:YAG lazeri kullanılmıştır. (4 cm⁻¹ çözünürlük).

2.2. Hesaplama Kısım

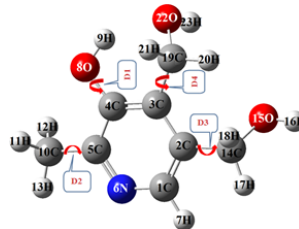
Pridoksin (C₈H₁₁NO₃) molekülünün en düşük enerjili konformeri ve beş farklı su kompleksi için titreşim dalga sayısı değerleri, geometri parametreleri Gaussian 09 programı⁴ DFT yöntemi ve B3LYP⁵/6-311++G(d,p)⁶ baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Gözlemlenen frekans değerleri ile teorik frekans değerleri arasındaki farklılıkları azaltmak için 1800 cm⁻¹ dalga sayısından küçük olan değerler 0.98, 1800 cm⁻¹ dalga sayısından büyük olan değerler 0.955 skala faktörüyle çarpılmıştır⁷. Titreşim kipleri GAR2PED programı⁸ ile hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Pridoksin molekülü 23 atomlu bir moleküldür ve 63 tane titreşim serbestlik derecesine sahiptir.

3.1. Konformasyon Analizi ve H-Bağı Etkileşimleri

Pridoksin molekülünün moleküler yapısı, atom numaraları ve taranmış torsiyon açıları (D1, D2, D3 and D4) Şekil 1'de gösterilmektedir. Potansiyel yüzey analizi taraması değişen 10⁰³lik açıları ile D1 (9H-8O-4C-3C), D2 (12H-10C-5C-6N), D3 (15O-14C-2C-1C) ve D4 (O22-19H-3C-2C) dihedral açıları kullanılarak yapılmıştır. En düşük enerjili konformer için geometri parametreleri belirlenmiştir ve Çizelge 1'de Srivastava ve arkadaşlarının³ çalışmasının sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Değişen parametre değerleri işaretlenmiştir.



Şekil 1. Pridoksin molekülünün atom numaraları, geometrik yapısı ve araştırılan dihedral açıları

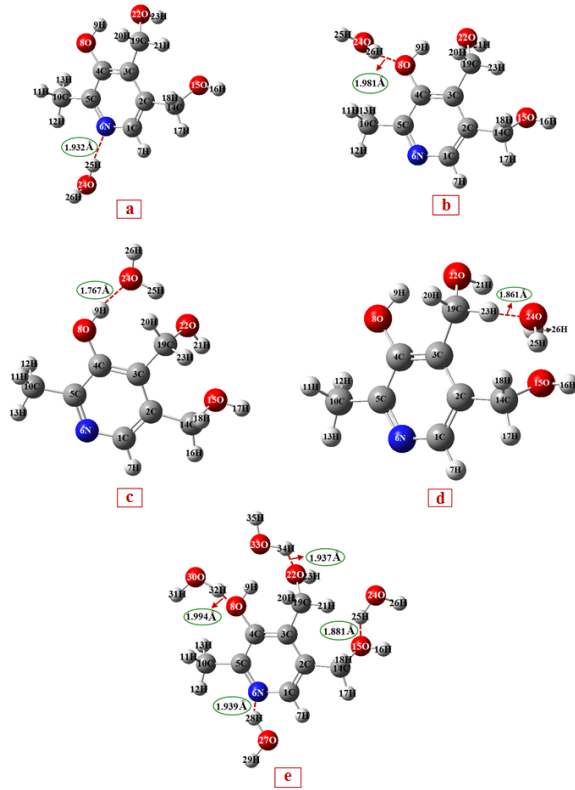
Çizelge 1. Optimize edilmiş (DFT/6-311++G(d,p)) bağ uzunlukları (R/Å), açılar (A/°) ve dihedral açılar (D/°) ve ilgili datalar³

Tanım	Bu çalışma	Kaynak ³	Bağ açıları	Bu çalışma	Kaynak ³	Bağ açıları	Bu çalışma	Kaynak ³
R(1,2)	1.392	1.392	A(4,5,10)	120.331	120.197	D(1,2,14,18)	-121.741	114.773
R(1,6)	1.336	1.337	A(6,5,10)	118.635	118.625	D(3,2,14,15)	-62.718	53.811
R(1,7)	1.087	1.087	A(1,6,5)	118.961	118.874	D(3,2,14,17)	176.657	172.213
R(2,3)	1.405	1.407	A(4,8,9)	108.429	111.072	D(3,2,14,18)	58.403	-64.280
R(2,14)	1.506	1.511	A(5,10,11)	111.121	109.258	D(2,3,4,5)	2.535	1.3291
R(3,4)	1.399	1.399	A(5,10,12)	110.989	111.025	D(2,3,4,8)	-178.416	179.605
R(3,19)	1.512	1.514	A(5,10,13)	109.247	109.317	D(19,3,4,5)	-176.0280	176.251
R(4,5)	1.409	1.411	A(11,10,12)	106.550	106.519	D(19,3,4,8)	3.021	2.815
R(4,8)	1.363	1.362	A(11,10,13)	109.323	109.602	D(2,3,19,20)	-111.003	14.824
R(5,6)	1.333	1.332	A(12,10,13)	109.563	108.439	D(2,3,19,21)	9.520	-105.414
R(5,10)	1.503	1.593	A(2,14,15)	109.065	111.323	D(2,3,19,22)	133.226	138.611
R(8,9)	0.973	0.974	A(2,14,17)	108.888	109.972	D(4,3,19,20)	67.477	-167.718
R(10,11)	1.094	1.089	A(2,14,18)	110.935	112.494	D(4,3,19,21)	-172.000	72.045
R(10,12)	1.094	1.094	A(15,14,17)	110.478	108.464	D(4,3,19,22)	-48.294	-43.931
R(10,13)	1.089	1.089	A(15,14,18)	109.850	109.847	D(3,4,5,6)	-1.572	-0.776
R(14,15)	1.439	1.444	A(17,14,18)	107.617	104.457	D(3,4,5,10)	178.387	178.951
R(14,17)	1.095	1.094	A(14,15,16)	108.540	108.531	D(8,4,5,6)	179.334	-179.891
R(14,18)	1.098	1.089	A(3,19,20)	110.043	111.802	D(8,4,5,10)	-0.706	-0.163
R(15,16)	0.963	0.964	A(3,19,21)	111.421	109.286	D(3,4,8,9)	20.100	17.781
R(19,20)	1.094	1.092	A(3,19,22)	112.130	113.013	D(5,4,8,9)	-160.826	-163.126
R(19,21)	1.089	1.096	A(20,19,21)	108.602	107.108	D(4,5,6,1)	-0.496	-0.286
R(19,22)	1.444	1.436	A(20,19,22)	104.433	104.905	D(10,5,6,1)	179.544	179.982
R(22,23)	0.964	0.963	A(21,19,22)	109.935	110.517	D(4,5,10,11)	-60.598	-60.826
A(2,1,6)	124.152	124.196	A(19,22,23)	108.134	108.041	D(4,5,10,12)	57.779	178.501
A(2,1,7)	119.844	119.835	D(6,1,2,3)	-0.539	-0.188	D(4,5,10,13)	178.698	57.504
A(6,1,7)	116.003	115.971	D(6,1,2,14)	179.600	-179.285	D(6,5,10,11)	119.362	118.909
A(1,2,3)	117.811	117.836	D(7,1,2,3)	179.467	-179.986	D(6,5,10,12)	-122.261	-1.764
A(1,2,14)	119.606	119.647	D(7,1,2,14)	-0.395	0.917	D(6,5,10,13)	-1.342	-122.762
A(3,2,14)	122.583	122.510	D(2,1,6,5)	1.579	0.781	D(2,14,15,16)	-176.507	-73.497
A(2,3,4)	117.768	117.743	D(7,1,6,5)	-178.423	-179.414	D(17,14,15,16)	-56.857	51.106
A(2,3,19)	123.211	122.591	D(1,2,3,4)	-1.517	-0.863	D(18,14,15,16)	61.715	167.259
A(4,3,19)	119.004	119.620	D(1,2,3,19)	176.981	176.64	D(3,19,22,23)	-69.108	-60.523
A(3,4,5)	120.221	120.162	D(14,2,3,4)	178.340	178.206	D(20,19,22,23)	171.768	177.431
A(3,4,8)	122.237	122.566	D(14,2,3,19)	-3.162	-4.291	D(21,19,22,23)	55.426	62.303
A(5,4,8)	117.535	117.266	D(1,2,14,15)	117.137	-127.136			
A(4,5,6)	121.033	121.177	D(1,2,14,17)	-3.486	-8.734			

Pridoksin molekülün H₂O kompleksleri oluşturulurken önce 1 mol H₂O eklenmiş, beşinci kompleks için 4 mol H₂O eklenmiştir. Şekil 2'de bu kompleksler ve H-bağı uzunlukları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bu uzunluklar 1.994-1.767 Å arasında değişmektedir. Bu durum da oluşan H-bağlarının kuvvetli olduğunu gösterilmektedir.

Çizelge 2. Pridoksin molekülünü en düşük enerjili konformerinin ve H₂O komplekslerinin enerji değerleri

	Enerji (kcal/mol)
Monomer	-371525.20
Kompleks a	-419510.78
Kompleks b	-419507.82
Kompleks c	-419514.89
Kompleks d	-419516.08
Kompleks e	-563468.17



Şekil 2. Pridoksin molekülünün H₂O komplekslerinin atom numaraları ve geometrik yapıları

3.2. Titreşimsel Analiz

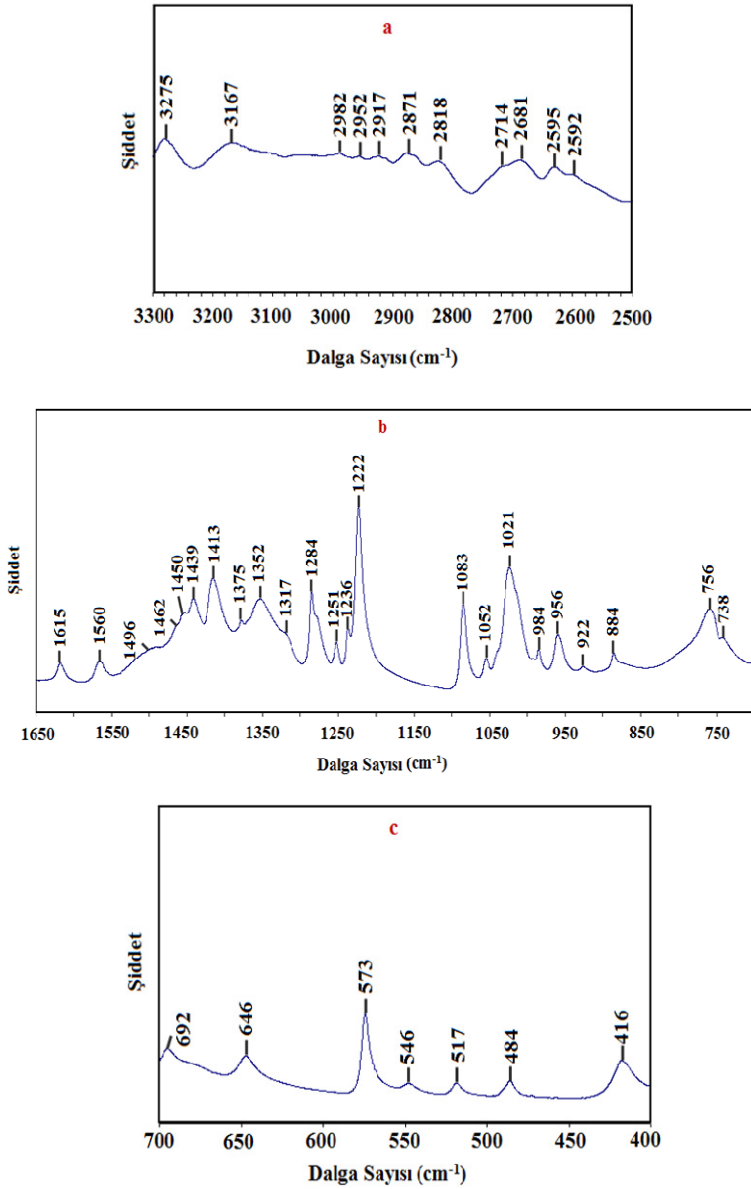
Pridoksin molekülünün deneysel FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 3 ve 4'te gösterilmektedir.

Hesaplanan dalga sayısı değerleri, Raman şiddet değerleri ve titreşim kipleri Çizelge 3'te gösterilmektedir. Aynı zamanda bu çizelgede hesaplanan ve deneysel dalga sayısı değerleri de karşılaştırılmaktadır. Bu çizelgeden açıkça görülmektedir ki, anharmonik dalga sayısı değerleri ile deneysel dalga sayısı değerleri birbirine daha yakındır. Pridoksin-H₂O kompleks-a'da (Şekil 2) pridoksin molekülünün azot atomuyla eklenen H₂O molekülünün oksijen atomu arasında H-bağı oluşmuştur. H-bağı etkisiyle pridinin dalga sayısı değerlerinde kaymalar meydana gelmiştir. Pridoksin-H₂O kompleks-e (Şekil 2) oluşturulurken moleküle 4 mol H₂O molekülü eklenmiştir. Hesaplamalar sonucunda pridinin dalga sayısı değerlerinde ve CO bağ gerilmesi değerinde kayma olduğu gözlemlenmiştir. H-bağı etkisiyle değişen dalga sayısı değerleri Çizelge 3'te gösterilmektedir.

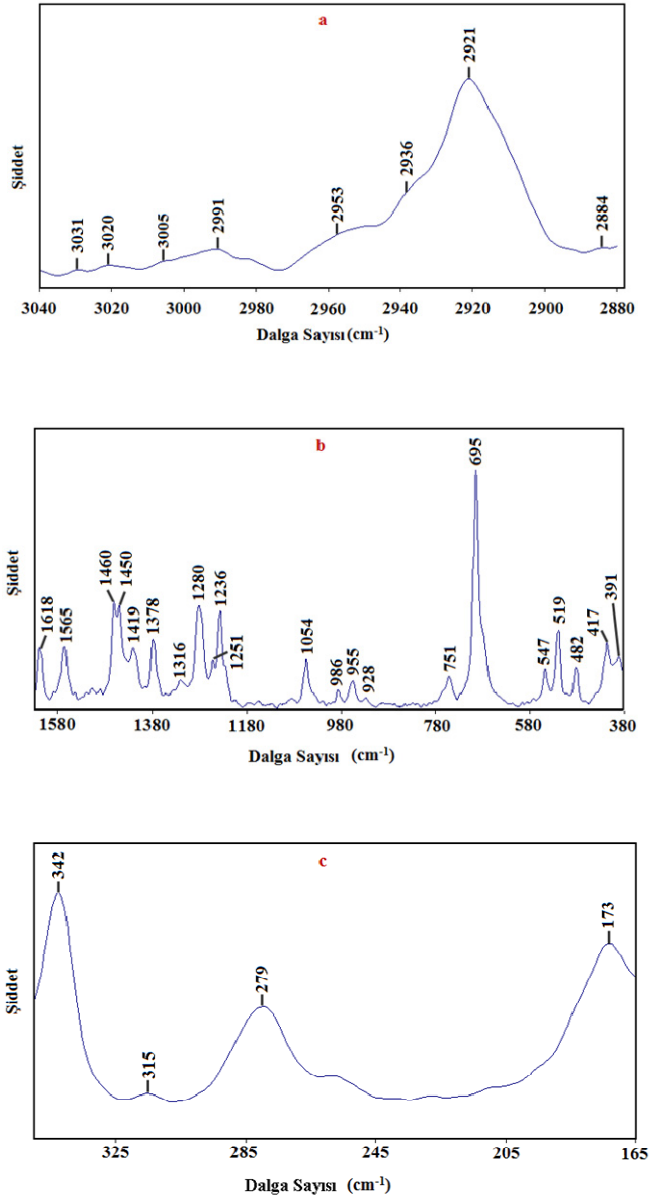
Çizelge 3. Pridoksin molekülünün hesaplanan ve deneysel dalga sayısı (cm⁻¹) değerleri

Titreşim Kipi Bu dalga no	Deneysel		Kompleks		Monomer		Kaynak ² % (ambar)	Şiddet	Ra	PED (%s)	
	Ra (ambar)	IR	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	ω (ambar)					
ν(C-H)	3375	3350	3695	3691	3332	3694	3570	3633	11	76	ν(C-H)(100)
ν(C-H)	3107	3050w 3050 3049	3490	3389	3813	3680	3528	3822	16	18	ν(C-H)(100)
ν(C-H)	2982	2952	3044	3046	3143	3025	2914	3136	9	40	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	2952	3020	3027	3025	3135	3025	2915	3138	3	25	ν(C-H)(100)
ν(C-H)	2917	3005	3016	3016	3123	3014	2910	3122	4	16	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	2871	2991	2976	2976	3078	2976	2852	3081	5	23	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	2856	2936	2926	2926	3068	2926	2852	3079	5	23	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	2818	2921	2927	2926	3031	2926	2865	3032	7	100	ν(C-H)(100)
ν(C-H)	1615	1618	1609	1587	1536	1555	1634	1555	4	26	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	1560	1565	1578	1576	1600	1576	1519	1597	5	10	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	1496	1441s	1500	1471	1524	1501	1446	1522	1	5	ν(C-H)(99)
ν(C-H)	1460	1413w	1472	1438	1496	1474	1440	1495	1	5	ν(C-H)(91)
ν(C-H)	1439	1450	1452	1429	1477	1455	1405	1476	4	7	ν(C-H)(93)
ν(C-H)	1413	1419	1428	1394	1448	1426	1377	1445	8	2	ν(C-H)(81)
ν(C-H)	1375	1378	1396	1371	1410	1389	1347	1407	5	11	ν(C-H)(85)
ν(C-H)	1352	1352	1366	1338	1383	1361	1313	1366	6	4	ν(C-H)(81)
ν(C-H)	1317	1316	1344	1270	1361	1341	1278	1372	49	8	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	1284	1280	1293	1264	1313	1293	1247	1358	1	5	ν(C-H)(93)
ν(C-H)	1251	1251	1248	1230	1307	1287	1237	1313	5	11	ν(C-H)(91)
ν(C-H)	1222	1226	1240	1209	1267	1248	1189	1260	9	8	ν(C-H)(91)
ν(C-H)	1183	1089s	1211	1187	1239	1220	1181	1251	24	11	ν(C-H)(91)
ν(C-H)	1052	1054	1070	1025	1083	1067	1031	1085	6	5	ν(C-H)(91)
ν(C-H)	1021	986	1025	981	1036	1020	997	1039	5	1	ν(C-H)(91)
ν(C-H)	984	866m	1002	966	1013	998	956	1012	35	16	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	922	928	965	920	999	984	946	1004	22	6	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	884	882m	905	887	918	904	876	919	2	0	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	756	755s	756	758	780	768	756	783	11	1	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	738	695	738	749	762	751	731	763	8	2	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	692	692	676	664	681	671	646	683	4	27	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	646	646	638	626	645	635	625	650	2	2	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	573	547	587	577	594	585	569	590	4	9	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	546	531w	544	522	550	542	520	549	4	4	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	484	484w	488	495	502	494	489	505	1	6	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	416	417	415	425	439	432	421	431	24	7	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	391	346s	361	372	417	411	407	399	15	9	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	342	315	361	360	361	356	351	360	7	8	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	279	279	288	292	292	288	281	291	4	0	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	267	267	276	271	267	267	231	279	22	5	ν(C-H)(92)
ν(C-H)	173	173	235	240	236	232	233	233	0	4	ν(C-H)(92)
ν(C-H)			137	137	137	133	133	133	0	14	ν(C-H)(92)
ν(C-H)			109	109	116	115	115	115	0	24	ν(C-H)(92)
ν(C-H)			92	107	98	97	112	97	0	14	ν(C-H)(92)
ν(C-H)			84	89	83	82	100	87	0	30	ν(C-H)(92)
ν(C-H)			75	74	74	73	67	78	1	10	ν(C-H)(92)

Kompleks, pridoksin-H₂O; Monomer, pridoksin-H₂O; IR, hamametik dalga sayı değerleri; ambar, atmosferik dalga sayı değeri; ω, ölçülen dalga sayı değeri; % (ambar), % (ambar); PED, % (ambar).



Şekil 3. Pridoksine molekülünün a) 3300 cm⁻¹ ve 2500 cm⁻¹ b) 1650 cm⁻¹ ve 700 cm⁻¹ c) 700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ bölgeleri aralıklarının IR spektroskopisi

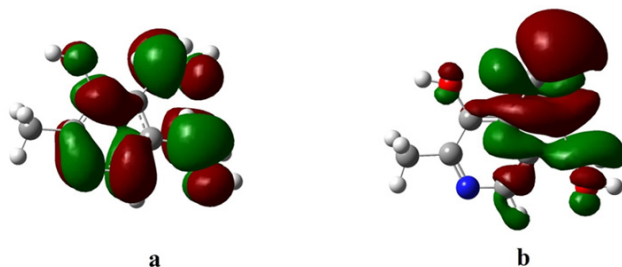


Şekil 4. Pridoksin molekülünün a) 3040 cm⁻¹ ve 2880 cm⁻¹ b) 1630 cm⁻¹ ve 380 cm⁻¹ c) 350 cm⁻¹ ve 165 cm⁻¹ bölgeleri aralıklarının Raman spektroskopisi

3.3. HOMO-LUMO Analizi

Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO denilmektedir. HOMO enerjisi molekülün electron verme ve LUMO enerjisi ise molekülün electron alma yeteneğini göstermektedir. Bu çalışmada HOMO,

LUMO ve HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı DFT/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda HOMO enerjisi -5.774, LUMO enerjisi -4.774 ve HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı da 1 eV olarak bulunmuştur. HOMO halkanın, karbonil grubun, halka üzerindeki C-N bağlarının ve zincirdeki C-O bağının üzerine yerleşmiştir. LUMO ise karbonil grubun, molekülün zincirindeki O-H bandlarının üzerine yerleşmiştir.



Şekil 5. Pridoksin molekülü için a) HOMO b) LUMO gösterimi

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada pridoksin molekülünün monomer formu ve su kompleksleri DFT yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti seçilerek çalışılmıştır. Mümkün olan tüm konformerlerini bulabilmek için potansiyel enerji yüzey analizi çalışması yapılmıştır. D1 (9H-8O-C4-3C), D2 (12H-10C-5C-6N), D3 (15O-14C-2C-1C) ve D4 (O22-19H-3C-2C) dihedral açıları 0°'den 360°'ye 10°'lik farklarla taranmıştır. Molekülün H₂O kompleksi analizi molekülün su içerisinde çözülebilir olduğunu göstermektedir. HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı sırasıyla -5.774, -4.774 ve 1 eV bulunmuştur. HOMO-LUMO geçişleri elektron yoğunluğu transferinin pridin halkasından karbonil gruplara ve OH bandlarına kadar etkili olduğunu göstermektedir.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma, İstanbul Kültür Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] G.S. Kiruba and M.W. Wong, *J. Org. Chem.*, 68, 2874 (2003).
- [2] S. Cinta, C. Morari, E. Vogel, D. Maniu, M. Aluas, T. Iliescu, O. Cozar and W. Kiefer, *Vibrational Spectroscopy*, 19, 329-334 (1999).
- [3] M. Srivastava, P. Rani, N.P. Singh and R.A. Yadav, *Spectrochim. Acta A*, 120, 274 (2014).
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J.

- Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
- [6] M.J. Frisch, J.A. Pople and J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, 80, 3265 (1984).
- [7] K. Balci and S. Akyuz, *Vib. Spectrosc.*, 48, 215 (2008).
- [8] J.M.L. Martin and C. Van Alsenoy, *GAR2PED : A Program to Obtain a Potential Energy Distribution from a Gaussian Archive Record*, University of Antwerp, Belgium, (2007).