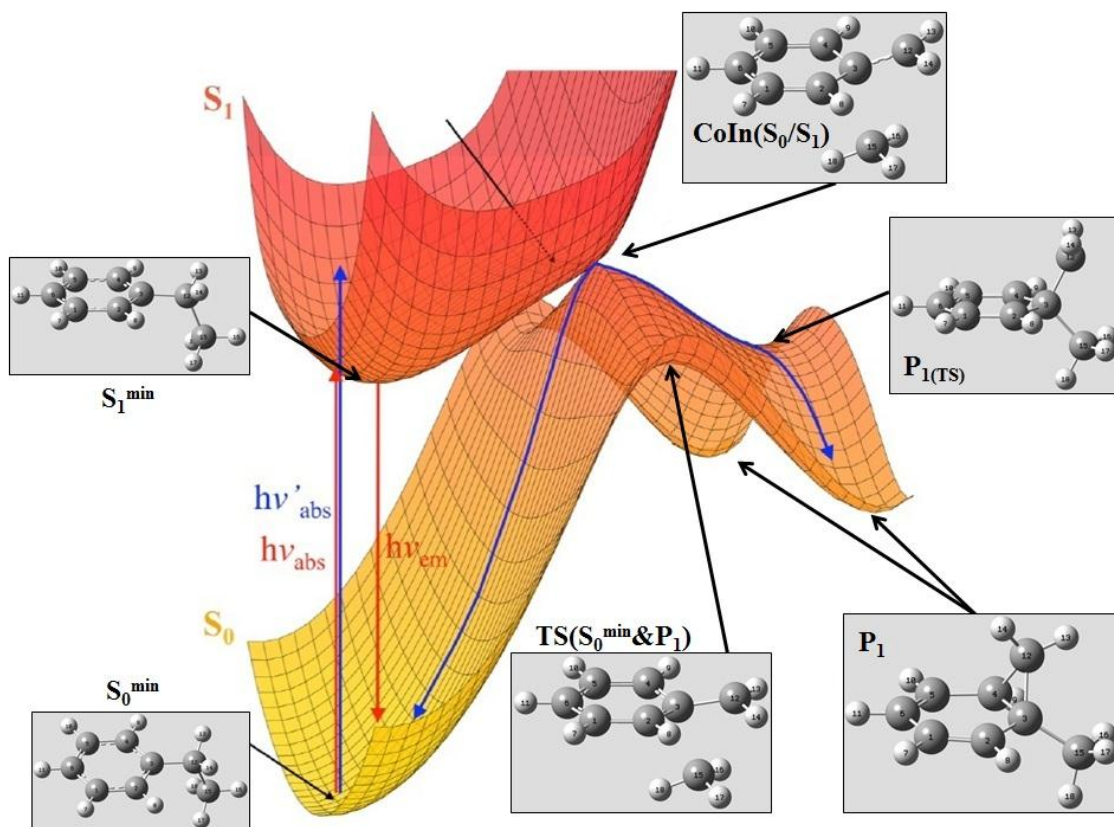




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΜΕΤΑΘΕΣΗΣ
ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ CASSCF/CASPT2



ΣΩΚΡΑΤΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΟΠΟΥΛΟΣ

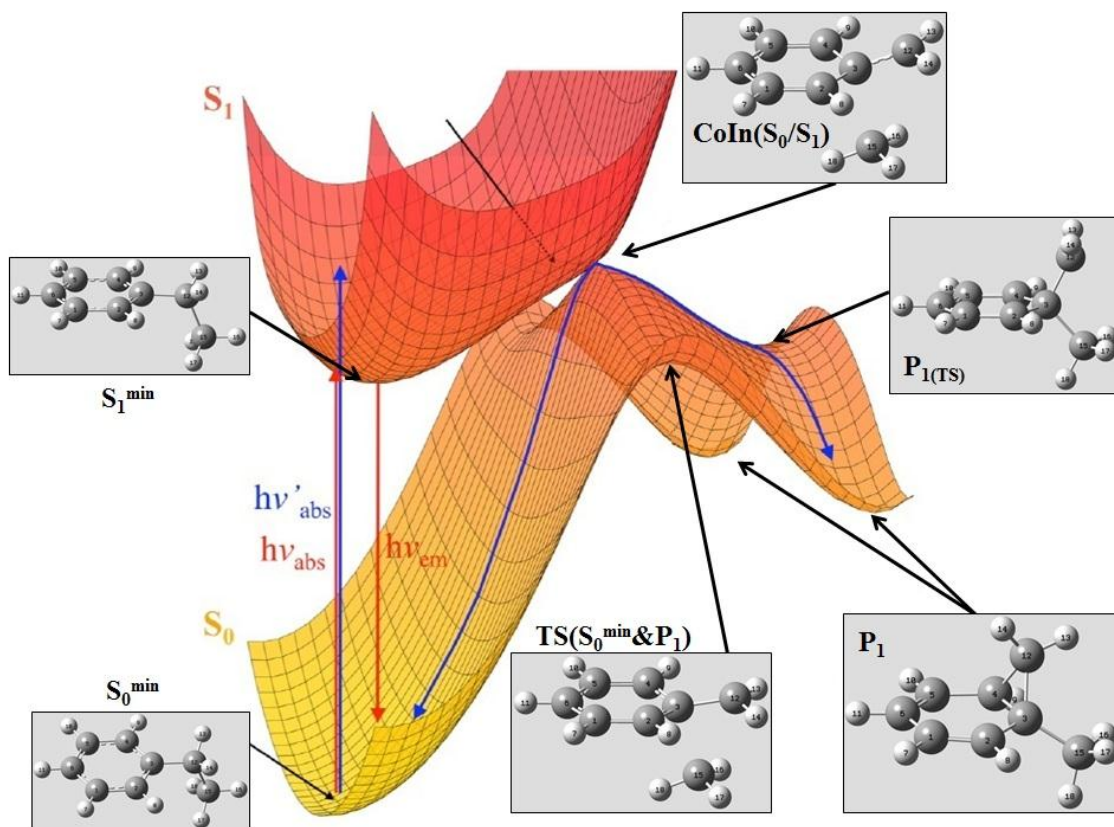
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΜΕΤΑΘΕΣΗΣ
ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ CASSCF/CASPT2



ΣΩΚΡΑΤΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΟΠΟΥΛΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Ημερομηνία **αίτησης** του κ. Σωκράτη Αναστασόπουλου: 1-3-2018

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία **ορισμού θέματος**: 2-3-2018

Θέμα: «ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΜΕΤΑΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ CASSCF/CASPT2»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 968/2-3-2018

1. Αναπλ. Καθηγητής **Αντώνιος Ζαρκάδης**
2. Καθηγητής **Κων/νος Κοσμίδης** (Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων)
3. Αναπλ. Καθηγητής **Βασίλειος Μελισσάς**

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις 30-3-2018

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Η Γραμματέας του Τμήματος

Λέκκα Μαρία- Ελένη, Καθηγήτρια

Τουτουνζόγλου Ξανθή



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ 451 10 ΙΩΑΝΝΙΝΑ

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (ΜΔΕ)

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της διατριβής ΜΔΕ (κατεύθυνση Φυσικής και Θεωρητικής Χημείας Νανοδομών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων) του κ. **Αναστασόπουλου Σωκράτη, Φυσικού**, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Τμήμα Χημείας) την **28 Μαρτίου 2018**, ημέρα Τετάρτη και ώρα 12.30, όπου παρακολούθησε την υποστήριξή της με τίτλο:

« Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτοδιάσπασης και Φωτομετάθεσης του
Αιθυλοβενζολίου με υπολογισμούς CASSCF/CASPT2 »

Η επιτροπή έκρινε...**ομόφωνα**...ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης, απένειμε δε τον βαθμό **10 (Δέκα)**.

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής **Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης**
(Επιβλέπων)

Καθηγητής **Κων/νος Κοσμίδης**
(Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων)

Αναπλ. Καθηγητής **Βασίλειος Μελισσάς**

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Αντώνη Ζαρκάδη, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε, για τη διάθεση και το χρόνο που αφιέρωσε στις επιστημονικές και μη, συζητήσεις που κάναμε και για την αμέριστη υποστήριξή του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Παναγιώτη Βάρρα για την πολύτιμη βοήθειά του στο θεωρητικό κομμάτι της έρευνας και για την δοτικότητα του “μέσα και έξω” από το Πανεπιστήμιο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Μιχάλη Σίσκο για την συμπαράστασή του.

Θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τη φίλη μου Άλβα, το φίλο και συνάδελφο Παναγιώτη, όλους όσους με στήριξαν αυτά τα χρόνια με οποιονδήποτε τρόπο και τέλος την οικογενειά μου για την αμέριστη ηθική, ψυχολογική και οικονομική στήριξη που μου παρείχε.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
ABSTRACT.....	12
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
ΣΚΟΠΟΣ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	18
Θεωρία και Μέθοδοι.....	18
1.1 Φωτοχημεία	18
1.2 Το θεώρημα των Μεταβολών (Variation theorem).....	21
1.3 Προσέγγιση Born-Oppenheimer.....	22
1.4 Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας.....	24
1.5 Κωνικές τομές (Conical Intersections).....	28
1.5.1. Τα χαρακτηριστικά διανύσματα $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$	29
1.5.2. Σύγκριση κωνικής τομής και μεταβατικής κατάστασης.....	32
1.5.3. Τοπολογικά χαρακτηριστικά των κωνικών τομών	33
1.6 Διφουρκοειδής Αναστροφή Υπερεπιφανειών (Bifurcation)	35
1.7 Hartree-Fock.....	37
1.8 Η προσέγγιση LCAO-Συναρτησιακά σύνολα βάσης τροχιακών (Basis Set).39	
1.9 Μέθοδοι κλειστής (RHF) και ανοικτής στιβάδας (UHF).....	41
1.10 Μετα-Hartree-Fock μέθοδοι (CI, MCSCF, CASSCF, CASPT2).....	42
1.10.1. Ενέργεια Ηλεκτρονιακής συσχέτισης (E_{corr})	42
1.10.2. Η μέθοδος CI (Configuration Interaction).....	43
1.10.3. MCSCF, CASSCF	44
1.10.4. CASPT2 (MP2).....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	48
Υπολογιστική κβαντική μελέτη της φωτοχημείας του Αιθυλοβενζολίου ...	48
2.1 Υπολογιστική μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-C	51
2.1.1 Βασική κατάσταση (S_0)	51
2.1.2 Κατακόρυφη ηλεκτρονιακή διέγερση Franck-Condon στην κατάσταση S_1	55
2.1.2 Το ελάχιστο της πρώτης διεγερμένης απλής κατάστασης στην S_1	55

2.1.3. Η μεταβατική κατάσταση $S_{1(TS)}$ της αδιαβατικής διάσπασης του δεσμού C12-C15 στην διεγερμένη απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση S_1	59
2.1.4 Οι διεγερμένες ρίζες στην S_1	62
2.1.5. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1	63
2.1.6. Η $T_{1(TS)}$ μεταβατική κατάσταση για τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C12-C15 στην T_1	64
2.1.7. Η δεύτερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_2	68
2.1.8 Η μεταβατική κατάσταση στην T_2 διεγερμένη.....	69
2.1.9 Κωνική τομή υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας S_0 και S_1 , CoIn(S_0/S_1)	71
2.1.10 Πιθανά φωτοπροϊόντα	76
2.1.11 Η Διρριζοειδής Μεταβατική Κατάσταση $P_{1(TS)}$	83
2.1.12 Μεταβατική κατάσταση μεταξύ S_0^{min} και κυκλοπροϊόντος P_1 [TS(S_0^{min}&P_1)]	85
2.1.13 Εύρεση διφουρκοειδούς σημείου VRI (<i>Valley-Ridge Inflection point</i>).88	
2.2 Υπολογιστική μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-H της μεθυλονομάδας του αιθυλοβενζολίου	91
2.2.1 Βασική κατάσταση (S_0) για τη μεθυλένο C-H διάσπαση	91
2.2.2 Κατακόρυφη ηλεκτρονιακή διέγερση Franck-Condon στην κατάσταση S_1 του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυλένο C-H διάσπαση	93
2.2.3 Το ελάχιστο της πρώτης απλής κατάστασης S_1 του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυλένο C-H διάσπαση	93
2.2.4. Η μεταβατική κατάσταση για τη μεθυλένο C-H αδιαβατική διάσπαση στην διεγερμένη απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση S_1	94
2.2.5 Οι διεγερμένες ρίζες στην S_1 για τη μεθυλένο C-H.....	96
2.2.6. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυλένο C-H διάσπαση	97
2.2.7. Η μεταβατική κατάσταση για τη μεθυλένο C-H αδιαβατική διάσπαση στην πρώτη τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση T_1	98
2.2.8 Κωνική τομή υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας CoIn(S_0/S_1) του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυλένο C-H διάσπαση	102
2.2.9 Πιθανά φωτοπροϊόντα για τη μεθυλένο C-H διάσπαση	104
2.2.10 Η Διρριζοειδής Μεταβατική Κατάσταση $P_{1(TS)C-H}$	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	111
3.1 Ανακεφαλαίωση Αποτελεσμάτων και Συζήτηση	111
3.1.1 Αποτελέσματα για C-C	111

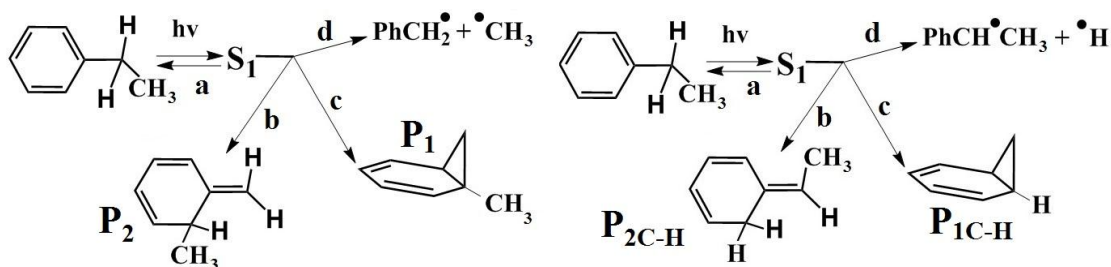
3.1.2 Αποτελέσματα για C-H.....	116
3.1.3 Συζήτηση.....	120
3.2 Γενικά Συμπεράσματα.....	130
3.3 Επίλογος	133
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	134
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	138
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	139

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η φωτοχημεία/φωτοφυσική του αιθυλοβενζολίου (PhCH_2CH_3) και ιδιαίτερα η φωτοδιάσπαση του δεσμού C-C της αιθυλομάδας και του δεσμού C-H της μεθυλενομάδας και να επιχειρηθεί μια ερμηνεία των αντίστοιχων πειραματικών αποτελεσμάτων. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στην σύγκριση της φωτοχημείας με αυτή του αναλόγου του, βενζυλοσιλανίου ($\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$) που οδηγεί σε προϊόντα φωτομετάθεσης *photo*-Fries και να συζητηθούν πιθανοί λόγοι διαφοροποίησής τους. Η ανίχνευση κωνικών τομών και ο ρόλος τους στη δημιουργία προϊόντων φωτομετάθεσης *photo*-Fries και πιθανών άλλων προϊόντων αποτελεί καίριο μέλημα.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν οι κβαντοχημικές μέθοδοι CASSCF/CASPT2 και αναδείχθηκε η αξιοπιστία τους. Έγινε πλήρης αποτύπωση των δυναμικών υπερεπιφανειών των καταστάσεων S_0 (βασική κατάσταση), S_1 (πρώτη απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση), T_1 (πρώτη τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση) και T_2 (δεύτερη τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση) κατά μήκος της συντεταγμένης της διάσπασης των δεσμών C-C και C-H. Προσδιορίστηκαν τα κρίσιμα σημεία των ελαχίστων, των μεταβατικών καταστάσεων (αδιαβατικά περάσματα) των S_0 , S_1 και T_1 , των κωνικών τομών S_1/S_0 (μη-αδιαβατικά περάσματα), των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων, καθώς και των VRI-σημείων (Valley Ridge Inflection - points). Αναδείχθηκε η γενικευμένη μορφή που έχει η δομή της κωνικής τομής στα βένζυλο συστήματα, όπου η ομάδα του μορίου που υπόκεινται σε διάσπαση/μετάθεση τοποθετείται σχεδόν κάθετα στον ύψο-άνθρακα, στη κορυφή μιας ισοσκελούς τριγωνικής πυραμίδας που ορίζεται από τους δύο όρθο-άνθρακες του βενζολικού δακτυλίου και του γειτονικού άνθρακα της μεθυλενομάδας. Δόθηκε μια πιθανή ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων δηλαδή ότι, η διέγερση με 248-nm στέλνει ενεργειακά το αιθυλοβενζόλιο στην S_1 κοντά στη περιοχή της ευρεθείσας κωνικής τομής $\text{CoIn}(S_0/S_1)$. Το ότι αυτή βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα κατά 4.8 και 8.41 kcal/mol αντιστοίχως από τα σημεία FC (Franck-Condon), S_1^{min} , μπορεί να δικαιολογήσει το χαμηλό 25% που αναφέρεται ως IC μεταξύ των S_1 και S_0 . Το υπόλοιπο 75% φαίνεται ότι διασπάται μέσω μιας υψηλής δονητικής της T_1 κατάστασης ('hot' T_1) και όχι μέσω της T_1^{min} , λόγω μεγάλης ενέργειας

ενεργοποίησης $E_a(T_{1(TS)})$, αλλά και μηδενικών ταχυτήτων διάσπασης που βρήκαμε. Η διάσπαση αυτή υποθέτουμε ότι συμβαίνει μέσω τομών προφουλβενικού χαρακτήρα, είτε απευθείας με $isc(S_1/T_1)$, είτε μέσω διπλής διαδικασίας $isc(S_1/T_2)$ και ύστερα $CoIn(T_2/T_1)$, όπου και καταλήγει στις ρίζες της βασικής. Η εργασία πραγματεύεται τη πρόβλεψη προϊόντων μέσω της κωνικής τομής και ένα γενικευμένο σχήμα που περιλαμβάνει τις δύο διασπάσεις που μελετήθηκαν συνοψίζεται στη παρακάτω Εικόνα:



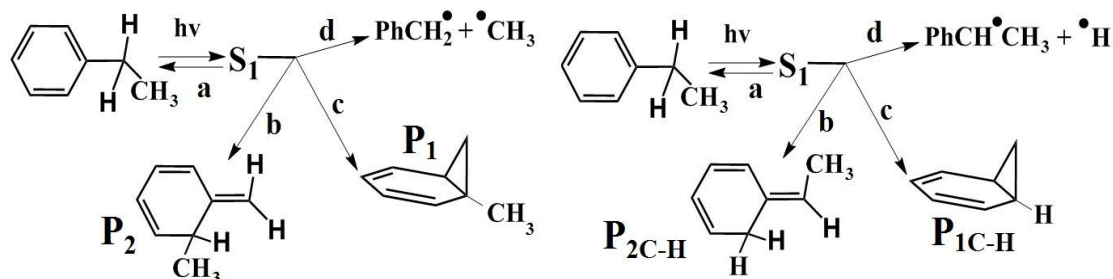
όπου, η **πορεία a** οδηγεί στη μητρική ένωση S_0^{min} , η **πορεία c** οδηγεί στο δικυκλοπροϊόν P_1 , η **πορεία b** στο *ortho-photo*-Fries προϊόν P_2 και η **πορεία d** στις ρίζες της βασικής S_0 . Επίσης βρέθηκε το σημείο VRI στο ιδιαίτερο φαινόμενο της διφουρκοειδούς αναστροφής υπερεπιφανειών (bifurcation) που συμβαίνει στη γειτονιά του δικυκλοπροϊόντος P_1 , στη βασική S_0 κατάσταση. Επιβεβαιώθηκε ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a με την θερμότητα της αντίδρασης ΔH_r καθώς και της τελευταίας με την ενέργεια διασπάσεως του δεσμού D_0 στη βασική αλλά και στις διεγερμένες καταστάσεις. Φάνηκε ότι η διάσπαση της μεθυλομάδας σε σχέση με τη διάσπαση του υδρογόνου της μεθυλενομάδας είναι πιο πιθανή, ως συνέπεια των χαμηλότερων ενεργειακών τιμών των κωνικών τομών και ριζών που υπολογίστηκαν γι' αυτήν. Τέλος η ερμηνεία για το πειραματικό δεδομένο μη σχηματισμού προϊόντων φωτομετάθεσης τύπου *photo*-Fries για το αιθυλοβενζόλιο, έγκειται πιθανά στο ότι η υπεύθυνη κωνική τομή $CoIn(S_0/S_1)$ είναι ενεργειακά υψηλότερη απ' ότι οι στάθμες των FC και S_1^{min} , σε αντίθεση με το ομόλογό του βενζυλοσιλάνιο, όπου η $CoIn(S_0/S_1)$ είναι ενεργειακά χαμηλότερη.

ABSTRACT

The aim of the present thesis was to study the photochemistry/photophysics of ethylbenzene (PhCH_2CH_3) and in particular the photodissociation of the C- CH_3 bond of the ethyl group, as well as that of the C-H bond of the methylene group. We have two specific targets: (1) to give an interpretation of the experimental results of the photodissociation of ethylbenzene^a, and (2) to compare the photochemistry with that of the benzylsilane analogue ($\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$), latter showing the formation of photometathesis products (photo-Fries)^b and to discuss possible reasons for their differentiation. The detection of conical intersections and their role in the formation of photo-Fries products and other possible products is a key issue of the study.

In the context of this dissertation the quantum-chemical methods CASSCF/CASPT2 and basis set 6-31G(d) were used and their reliability was demonstrated. A complete mapping of the dynamic energy surfaces of the S_0 (ground state), S_1 (first singlet excited state), T_1 (first triplet excited state) and T_2 (second triplet excited state) was made along the C-C and C-H bond length coordinate. The critical points of the minima, the transition states (adiabatic transitions) of S_0 , S_1 and T_1 , the S_1/S_0 conical intersections (non-adiabatic transitions), the intermediates and final products, as well as the VRI-points (Valley Ridge Inflection - points) have been determined. The uniform structure of the S_1/S_0 conical intersections of the benzyl systems (PhCH_2CH_3 , $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$, $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$) has been shown; this is an isosceles triangular pyramid which is defined by the two ortho-carbons of the benzene ring and the adjacent carbon of the methylene group, while on top of the pyramid lies the group which is going to be cleaved/displaced and is almost perpendicular to the ipso-carbon atom. The calculations help to give a reasonable interpretation of the experimental results: excitation of ethylbenzene with 248-nm laser light populates the S_1 state (**FC**, Franck-Condon) which lies 4.8 kcal/mol lower than the conical intersection **CoIn**(S_0/S_1) and 3.6 kcal/mol higher than the S_1^{min} level; this justifies the low internal conversion (IC) efficiency (measured 25% slow component of radical production)^a between the S_1 and S_0 states. The remaining 75% (measured fast component of radical production)^a seems to be following an ISC (intersystem crossing) which leads to a high vibrational T_1 state ('hot' T_1) and finally to dissociation. Dissociation via T_1^{min} is ineffective due to

high activation energy $E_a(T_{1(TS)})$ and the corresponding negligible rates we calculated. The dissociations we assumed to occur through pre-fulvenic conical intersection geometries, either directly via superfast **isc**(S_1/T_1) or through double crossings **isc**(S_1/T_2) and then **CoIn**(T_2/T_1). The study makes also some new product predictions originated from the same conical intersection **CoIn**(S_0/S_1) and the following scheme summarizes all these pathways:



Pathway **a** (IC) leads back to the parent compound $S_0^{\min}$, pathway **c** leads to the bicyclic product **P₁**, pathway **b** to the *ortho*-photo-Fries product **P₂** and pathway **d** to the radical ground state. Also, a VRI point was found related to the phenomenon of a bifurcation which is occurring in the neighborhood of the bicyclic product **P₁** (ground state). It was confirmed that there is a linear dependence of the activation energy E_a to the reaction heat ΔH_r and the latter on the bond dissociation energy D_0 , in both the ground and the excited states (T_1, S_1). It appeared that the cleavage of the methyl group is more likely compared to the cleavage of the hydrogen of the methylene group, this being a consequence of the lower bond dissociation energy of the C-CH₃ bond compared to that of CH-H. Finally, an explanation for the experimental failure to detect *photo*-Fries products for ethylbenzene is given: we assume this is because the responsible conical intersection **CoIn**(S_0/S_1) is energetic higher than the **FC** and $S_1^{\min}$ levels, unlike the homologous benzylsilane where the corresponding **CoIn**(S_0/S_1) lies lower.

- a. Cheng-Liang Huang, Jyh-Chiang Jiang, Yuan T. Lee, Chi-Kung Nia, "Photodissociation of ethylbenzene and *n*-propylbenzene in a molecular beam" J. Chem. Phys., Vol. 117, No. 15, 15 October 2002
- b. P. Varras, *PhD Thesis*, University of Ioannina, 2010

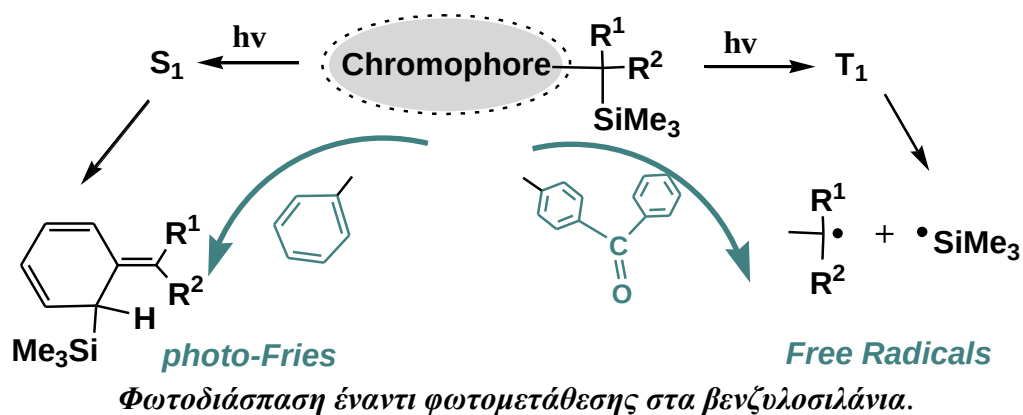
ΕΙΣΑΓΩΓΗ^{1,25,26,27}

Η φωτοχημεία είναι κλάδος της χημείας που εξετάζει τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη. Γενικά, ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για την περιγραφή φωτοφυσικών φαινομένων και φωτοχημικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν στα μόρια όταν απορροφήσουν ακτινοβολία στο υπεριώδες και ορατό φάσμα. Στη φύση η φωτοχημεία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, δεδομένου ότι αποτελεί βάση της φωτοσύνθεσης. Συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη ζωής στο πλανήτη, αφού πιστεύεται ότι ορισμένα στάδια για τη δημιουργία απαραίτητων για τη ζωή μακρομορίων, έγιναν με την επίδραση του φωτός. Στον οργανισμό μας, ο μηχανισμός της όρασης καθώς και ο σχηματισμός της βιταμίνης D είναι αποτέλεσμα φωτοχημικών αντιδράσεων.

Η φωτοχημεία ως επιστήμη θεμελιώθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, παράλληλα με τις σημαντικές εξελίξεις στο πεδίο της κβαντομηχανικής. Από τότε υπήρξε μεγάλη εξέλιξη στη θεωρητική θεμελίωση, σε μεθόδους υπολογισμού και με την ταυτόχρονη ανάπτυξη της πληροφορικής αλλά και την αύξηση της υπολογιστικής ισχύος, δημιουργήθηκαν αλγόριθμοι για τον υπολογισμό ηλεκτρονιακών φασμάτων πολύπλοκων ενώσεων, ενεργειών κτλ. Γενικότερα εμφανίστηκαν υπολογιστικά εργαλεία που βοήθησαν στην μελέτη και ανάλυση των μηχανισμών των φωτοχημικών αντιδράσεων. Σημαντική ήταν η προσφορά της ερευνητικής ομάδας του J.Pople, που στις αρχές της δεκαετίας του '70, ανέπτυξε το υπολογιστικό πακέτο *ab-initio* υπολογισμών (Gaussian70). Από τότε οι *ab-initio* υπολογισμοί πληθύναν ιδιαίτερα στη δεκαετία του '90 που γράφτηκαν νέοι αλγόριθμοι και εφαρμόστηκαν σε πολλά προβλήματα χημείας. Το πεδίο της υπολογιστικής κβαντικής φωτοχημείας είναι σχετικά νέο όσον αφορά τη μελέτη των υπερταχέων φωτοχημικών αντιδράσεων. Εν παραλλήλω, η πειραματική μηχανιστική φωτοχημεία έκανε μεγάλα βήματα προόδου, λόγω βελτίωσης των χρόνων ανίχνευσης των δραστικών ενδιάμεσων, που είναι οι διεγερμένες καταστάσεις, απλές S_n και τριπλές T_n , καθώς οι ελεύθερες ρίζες κλπ. Η τεχνολογία των laser (παλμική φωτόλυση laser) ήταν αυτή που συνέβαλε στην εντυπωσιακή επιτάχυνση της παρακολούθησης χημικών αντιδράσεων, από την περιοχή των μικροδευτερολέπτων (10^{-6} sec, μ s) των *Norrish*, *Porter*, *Eigen*³⁷ της δεκαετίας του '50 στην περιοχή των φεμτοδευτερολέπτων (10^{-15} sec, fs) του *Zewail*³⁰ της δεκαετίας του '90.

Ειδικά στο θέμα της φωτοδιάσπασης, ο R.G.Pearson²⁸ το 1988 έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας διάσπασης του χημικού δεσμού στη βασική κατάσταση (**D₀**), με το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης ή συχνότητα απορρόφησης του μορίου στο φάσμα UV/Vis. Ημειμπειρικοί, ab-initio (HF,MP2) και DFT θεωρητικοί υπολογισμοί από τους Budyka, Zyubina και Zarkadis σε αρωματικές N-υποκατεστημένες ανιλίνες και σε αρωματικά παράγωγα του βενζυλοσιλανίου, έδειξαν ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης της φωτοδιάσπασης (**E_a**) του χημικού δεσμού (C-Si ή C-N) και της ισχύος του **D₀**. Τις συσχετίσεις αυτές επιβεβαίωσαν πειραματικά στις Διδ. Διατριβές τους οι E.Πάγγα και Γ.Περδικομάτη. Περαιτέρω θεωρητική επιβεβαίωση με ab-initio υπολογισμούς έγινε από τον Π.Βάρρα στη Διδ. Διατριβή του, ο οποίος έδειξε και τη γραμμική συσχέτιση της θερμότητας αντίδρασης για τη διάσπαση δεσμού C-Si από την **T₁ (ΔH_r)**, με την ενέργεια δεσμού στην **S₀ (D₀)**. Στην ίδια Διδ. Διατριβή μελετήθηκε η φωτοχημεία του βενζυλοσιλανίου και ειδικότερα παρουσιάστηκε η κωνική τομή (**CI₅**) μεταξύ των **S₁/S₀** όπου αναδείχθηκε ο ρόλος της στη φωτοχημική αντίδραση της διάσπασης, στην παραγωγή του *ortho*-προϊόντος, αλλά και της μητρικής ένωσης. Έτσι, η μέχρι τότε ερμηνεία της επανασύνδεσης των ριζών εντός κλωβού του διαλύτη για την παραγωγή των παραπάνω, φάνηκε να υποχωρεί. Το βενζυλοσιλάνιο επιλέχθηκε λόγω του ότι είναι η απλούστερη ένωση μιας ολόκληρης κατηγορίας οργανοπυριτικών παραγώγων.

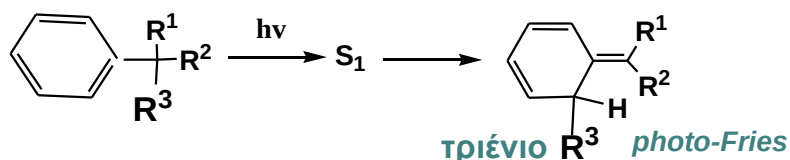
Οι μελέτες της ερευνητικής ομάδας Φωτοχημείας στο τομέα της Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, εστιάζονται εδώ και χρόνια στην φωτοχημεία αρωματικών οργανοπυριτικών ενώσεων. Συγκεκριμένα οι Γεωργακίλας,^{1e)} Τάσης,^{1f)} Τριανταφύλλου,^{1g)} Γκάρας,^{1h)} Περδικομάτης,¹ⁱ⁾ Γκριτζάπης,^{1a)} Αράβια,^{1b)} Μπίκας^{1j)} και Λάμπογλου^{1k)} μελέτησαν βενζυλικά συστήματα που φέρουν το φαίνυλο-, το καβόνυλο-, το ανιλίνο-, το φλουορένυλο-, το ξανθένυλο- και νάφθυλο-χρωμοφόρο. Οι μελέτες συμπυκνώνονται σε δύο θεμελιώδη συμπεράσματα (βλ. παρακάτω Εικόνα εισαγωγής)



(1) χρωμοφόρα που οδηγούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 (π.χ., καρβόνυλο-χρωμοφόρα) υφίστανται **φωτοδιάσπαση** προς τις αντίστοιχες ρίζες (διάσπαση του δεσμού $C-Si$), ενώ, (2) χρωμοφόρα που οδηγούν στην απλή κατάσταση S_1 (π.χ. φαίνυλο-χρωμοφόρα), δίνουν κυρίως προϊόντα αναδιάταξης (**φωτομετάθεσης**) τύπου **photo-Fries**.^{1-9,12}

ΣΚΟΠΟΣ

Στο πλαίσιο των ανώτερων συμπερασμάτων, τίθεται το ερώτημα μίας ανάλογης συμπεριφοράς και για την κατηγορία ανάλογων παραγώγων του άνθρακα, δηλαδή για τη μεγάλη τάξη των άρυλο-αλκανίων. Θα ήταν πολύ χρήσιμο να μπορούμε με μια



απλή φωτοβόληση να μετατρέπουμε άρυλο-αλκάνια (βενζυλικά συστήματα) σε τριένια, που διαφορετικά είναι δύσκολο να συντεθούν με την κλασσική συνθετική οργανική χημεία (συνήθως ενεργοβόρες και ρυπογόνες διαδικασίες). Έτσι επιλέχθηκε να μελετηθεί το απλούστερο της κατηγορίας αυτής, που είναι το **αιθυλοβενζόλιο** ($R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=CH_3$).

Βιβλιογραφική ανασκόπηση που κάναμε δεν έδωσε πληροφορίες για κάποια μελέτη φωτοπροϊόντων για το αιθυλοβενζόλιο. Έδωσε όμως πειραματικά δεδομένα μοριακής φασματοσκοπίας της ομάδας των *Fujiwara* and *Mishima*,¹³ που έδειξαν ότι η διέγερση του αιθυλοβενζολίου στην S_1 με 266-nm laser σε επάνιο έχει ως

αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού C-H της μεθυλένο ομάδας (CH₂) και την παραγωγή της α-μέθυλο-βένζυλο ρίζας Ph-CH(•)CH₃. Από την άλλη μεριά, οι Huang, Jiang, Lin και Lee¹⁴ έδειξαν σε μια σειρά από εργασίες με μοριακές δέσμες (αέρια φάση), ότι η διέγερση με laser 248-nm στην S₁ ή με 193-nm στην S₂ κατάσταση προκαλεί διάσπαση του άνθρακα-άνθρακα (C-C) της αιθυλομάδας. *Δεν γίνεται καμμία μνεία για προϊόντα φωτομετάθεσης, όπως το παραπάνω αναφερθέν τριένιο.*

Με αφορμή τα παραπάνω, ως σκοπός της παρούσας διατριβής τέθηκε η υπολογιστική κβαντοχημική μελέτη της φωτοχημείας του αιθυλοβενζολίου με την πιο δημοφιλή για φωτοχημικές αντιδράσεις μέθοδο Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF). Η CASSCF ενδείκνυται για τον προσδιορισμό των μοριακών γεωμετριών και συμπληρώνεται με τη μέθοδο CASPT2 ή CASMP2 που προσδιορίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ενέργειες.^{8,13,20a,41}

Συγκεκριμένα:

- (1) θα μελετηθεί η φωτοδιάσπαση του αιθυλοβενζολίου ως προς το δεσμό C-C της αιθυλομάδας και ως προς το δεσμό C-H της μεθυλενομάδας, και θα επιχειρηθεί μια ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ιδιαίτερη σημασία θα δοθεί στην ανίχνευση κωνικών τομών ανάλογων του βενζυλοσιλανίου.
- (2) Θα γίνει σύγκριση με τη φωτοχημεία του βενζυλοσιλανίου (δες Εικόνα εισαγωγής) και θα εκτεθούν πιθανοί λόγοι διαφοροποίησης των δύο συστημάτων (αιθυλοβενζόλιο, βενζυλοσιλάνιο). Επίσης θα διερευνηθούν πορείες δημιουργίας προϊόντων φωτομετάθεσης *photo-Fries* (τριενίων) και πιθανών άλλων προϊόντων.

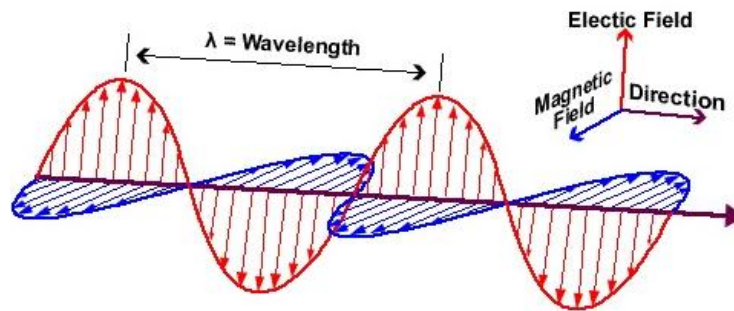
Η διατριβή περιλαμβάνει τρία κεφάλαια, το πρώτο δίνει μία σύντομη περιγραφή των θεωρητικών μεθόδων, το δεύτερο περιγράφει τα αποτελέσματα εκτενώς και το τρίτο έχει τη συζήτηση και τα συμπεράσματα. Στο τέλος προστίθενται δύο παραρτήματα με τεχνικές πληροφορίες καθώς και η βιβλιογραφία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Θεωρία και Μέθοδοι

1.1 Φωτοχημεία^{1,2}

Η φωτοχημεία είναι κλάδος της χημείας που εξετάζει τις αλληλεπιδράσεις της ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους και ορατού, με μοριακά συστήματα. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να περιγραφεί ξεχωριστά, από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο, σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους και ως προς την κατεύθυνση διάδοσής τους (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Γραφική αναπαράσταση ηλεκτρομαγνητικού κύματος

Μεταδίδεται στο χώρο με τη μορφή κύματος και υπακούει στην εξίσωση:

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/sec), ν η συχνότητα και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Σύμφωνα με τον κυματοσωματιδιακό δυϊσμό, ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$E = h\nu, \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{μήκος κύματος de Broglie}), \quad (1.2)$$

όπου E η ενέργεια, h η σταθερά του Planck και p η ορμή.

Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου περιγράφονται από κυματοσυναρτήσεις που ικανοποιούν την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.3)$$

όπου $\hat{H}$ ο Χαμιλτονιανός τελεστής.

Η μονοηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κατανομή του ηλεκτρονίου στο άτομο, ονομάζεται ατομικό τροχιακό. Με το γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών (χ) σχηματίζονται μοριακά τροχιακά (ϕ) (LCAO-MO), που πλέον περιγράφουν τις περιοχές του μοριακού χώρου που είναι πιο πιθανό να βρεθούν τα ηλεκτρόνια. Τα μοριακά τροχιακά περιβάλλουν δύο ή περισσότερους πυρήνες σε αντίθεση με τα ατομικά τροχιακά που περιβάλλουν μόνο ένα πυρήνα και διακρίνονται στα δεσμικά (σ , π), που συμβάλλουν στη δημιουργία δεσμών και έχουν χαμηλή ενέργεια, στα αντιδεσμικά (σ^* , π^*) που έχουν υψηλή ενέργεια και συμβάλλουν στη διάσπαση των δεσμών και στα αδεσμικά (n) μοριακά τροχιακά που όμως, δεν συμβάλλουν στη τάξη του δεσμού και η ενεργειακή τους τιμή κυμαίνεται ανάμεσα στις τιμές των άλλων δύο.

Στη περίπτωση που το ποσό ενέργειας ενός φωτονίου ισοδυναμεί με την διαφορά ενέργειας της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης και της αμέσως επόμενης υψηλότερης ενεργειακής ηλεκτρονιακής κατάστασης ενός μορίου (ΔE), τότε το μόριο μεταβαίνει σ' αυτήν την υψηλότερη (διεγερμένη) κατάσταση. Η μετάβαση αυτή αντιστοιχεί στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital, στο χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, μόνο δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin ($\uparrow\downarrow$) μπορούν να καταλάβουν ένα δεδομένο τροχιακό. Στα περισσότερα οργανικά μόρια η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της βασικής κατάστασης αποτελείται από ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό σημαίνει ότι το διανυσματικό άθροισμα όλων των spin των ηλεκτρονίων, δηλαδή το ολικό spin του μορίου όπου συμβολίζεται με S , ισούται με μηδέν. Ο αριθμός των πιθανών καταστάσεων που μπορεί να βρεθεί το μόριο ονομάζεται πολλαπλότητα και δίνεται από το τύπο $2S+1$. Κατά τη διέγερση ενός μορίου, το ηλεκτρόνιο που θα μεταβεί στο μοριακό τροχιακό υψηλότερης ηλεκτρονιακής ενέργειας, μπορεί να έχει τη προβολή του spin είτε πάνω, είτε κάτω. Αν το ηλεκτρόνιο διατηρήσει τη προβολή του spin που είχε, τότε το S θα ισούται με 0 και η πολλαπλότητα θα ισούται με 1 και αυτή η κατάσταση θα ονομάζεται απλή- (Singlet). Αν γίνει αλλαγή της προβολής του spin, τότε το S θα ισούται με 1, η πολλαπλότητα θα ισούται με 3 και η κατάσταση θα ονομάζεται τριπλή- (Triplet). Η

βασική κατάσταση συμβολίζεται με S_0 . Σύμφωνα με τους κανόνες του Hund, οι τριπλές καταστάσεις είναι ενεργειακά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες απλές, εξαιτίας της μικρότερης άπωσης (spin correlation) που έχουν δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin. Οι διεγέρσεις σε υψηλότερα μοριακά τροχιακά αντιστοιχούν σε απλές ή τριπλές καταστάσεις με υψηλότερες ενέργειες και συμβολίζονται με $S_2, S_3, S_4 \dots$ ή $T_2, T_3, T_4 \dots$

Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι εξαιρετικά βραχύβιες, δηλαδή της τάξης των pico-δευτερολέπτων ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) έως και milli-δευτερολέπτων ($1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$) και προκαλούν φωτοφυσικές και φωτοχημικές αντιδράσεις κατά την αποδιέγερση του μορίου από αυτές. Ως φωτοχημική αντίδραση ονομάζουμε την χημική μεταβολή της ενέργειας της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης σε μία άλλη γεωμετρική διαμόρφωση του μορίου (ισομερές) ή τη διάσπασή του σε ρίζες ή άλλα προϊόντα. Ως φωτοφυσική αντίδραση θεωρούμε την αντίδραση στην οποία το τελικό προϊόν, μετά την αποδιέγερση του μορίου, καταλήγει στην αρχική μητρική δομή-γεωμετρία του (βασική κατάσταση). Και στις δύο παραπάνω αντιδράσεις μπορούμε να διακρίνουμε τις ενεργειακές μεταβάσεις σε ακτινοβολούσες και μη-ακτινοβολούσες.

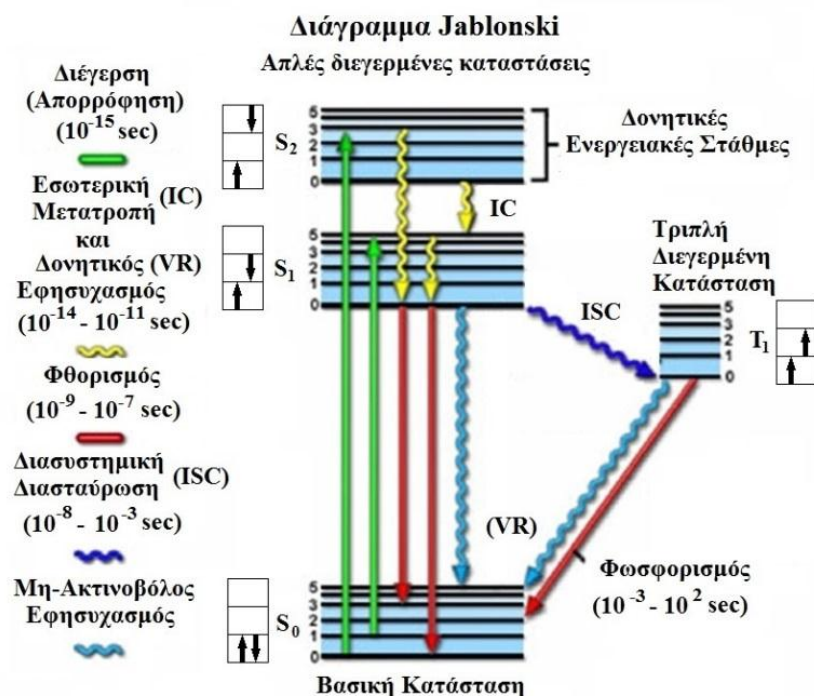
Οι ακτινοβολούσες μεταβάσεις, σύμφωνα με τον κανόνα του Kasha, συμβαίνουν μόνο από τις χαμηλότερες ενεργειακά ηλεκτρονιακές καταστάσεις (S_1, T_1), χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις. Ο φθορισμός (Fluorescence) και ο φωσφορισμός (Phosphorescence) είναι ακτινοβολούσες μεταβάσεις από τη S_1 και T_1 αντίστοιχα στην βασική S_0 . Μη-ακτινοβολούσες είναι η εσωτερική μετατροπή (IC, Internal Conversion), η διασυστημική διασταύρωση (ISC, InterSystem Crossing) και ο δονητικός εφησυχασμός (VR, Vibration Relaxation). Οι παραπάνω μη-ακτινοβολούσες διαδικασίες είναι ειδικές περιπτώσεις μιας γενικότερης προσέγγισης που έχει αναπτυχθεί από τη σύγχρονη θεωρητική χημεία όπου πραγματεύεται τέτοιου είδους διαδικασίες μέσω της επαφής των δυναμικών επιφανειών, κάτι που θα αναλύσουμε παρακάτω. Τα παραπάνω μπορούν να απεικονιστούν σ'ένα διάγραμμα Jablonski όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2, όπου τα ευθεία βέλη αντιστοιχούν σε ακτινοβολούσες μεταβάσεις και τα κυματιστά βέλη σε μη-ακτινοβολούσες μεταβάσεις.

Η διαφορετική πορεία που μπορεί να ακολουθήσει ένα μόριο κατά την αποδιέγερσή του, μπορεί να εκφραστεί ως ποσοστό που καλείται κβαντική ή φωτονιακή απόδοση

Φ_x (quantum yield). Το σύνολο των κβαντικών αποδόσεων θα πρέπει να είναι ίσο με τη μονάδα. Η κβαντική απόδοση ορίζεται ως:

$$\Phi_x = \frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται μια μεταβολή (x)}}{\text{αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} = \frac{k_x}{\sum k_i} \quad (1.4)$$

όπου k_x η σταθερά ταχύτητας της συγκεκριμένης μεταβολής και $\sum k_x$ το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας όλων των διεργασιών αποδιέγερσης του μορίου.



Εικόνα 1.2: Ενεργειακό Διάγραμμα Jablonski.

1.2 Το θεώρημα των Μεταβολών (Variation theorem)^{6α}

Η ενέργεια που υπολογίζεται για ένα κβαντομηχανικό σύστημα με βάση μια συνάρτηση E_φ είναι πάντα μεγαλύτερη ή ίση από αυτήν που υπολογίζεται με βάση την ακριβή κυματοσυνάρτηση E_0 , δηλαδή θα ισχύει:

$$E_\varphi = \frac{\langle \Psi_\varphi | \hat{H} | \Psi_\varphi \rangle}{\langle \Psi_\varphi | \Psi_\varphi \rangle} \geq E_0 \quad (1.5)$$

Η ακρίβεια της λύσης, δηλαδή ο βαθμός προσέγγισης της E_0 θα εξαρτάται από την ποιότητα της δοκιμαστικής κυματοσυνάρτησης Ψ_φ και τον αριθμό των παραμέτρων της.

1.3 Προσέγγιση Born-Oppenheimer^{1d,6b}

Η ολική ενέργεια ενός μορίου μπορεί εκφραστεί ως το άθροισμα των ενεργειών των ηλεκτρονικών και των πυρηνικών κινήσεών του. Οι τελευταίες αποτελούνται από τις δονητικές, τις περιστροφικές και τις μεταφορικές συνεισφορές κι έτσι για την ολική ενέργεια ενός μορίου θα ισχύει:

$$E_{total} = E_{Electronic} + E_{Vibration} + E_{Rotation} + E_{Translation} \quad (1.6)$$

Η εύρεση της ολικής ενέργειας μπορεί να γίνει μέσω της λύσης της χρονοανεξάρτητης μη-σχετικιστικής εξίσωσης Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.7)$$

όπου $\hat{H}$ ο Χαμιλτονιανός τελεστής του συστήματος. Η μορφή του σε a.u. είναι

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_I} \nabla_i^2 + \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.8)$$

με r_{ij} η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j , R_{IJ} η απόσταση μεταξύ των πυρήνων I και J με Z_I, Z_J οι αντίστοιχοι ατομικοί αριθμοί, $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου i και του πυρήνα I και M_I η μάζα του πυρήνα I . Στην παραπάνω έκφραση βλέπουμε ότι ο όρος $\sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$, εμπεριέχει τις ηλεκτρονιακές και τις πυρηνικές κινήσεις κατά τρόπο δύσκολα διαχωρίσιμο.

Οι Born και Oppenheimer έδειξαν ότι λόγω της μεγάλης διαφοράς στις μάζες των πυρήνων και των ηλεκτρονίων μας επιτρέπεται να διαχωρίσουμε τις ηλεκτρονιακές από τις πυρηνικές κινήσεις. Με άλλα λόγια μπορούμε να θεωρήσουμε τους πυρήνες ακίνητους στις θέσεις τους και να μελετήσουμε μόνο την κίνηση των ηλεκτρονίων. Έτσι ο προηγούμενος δύσκολα διαχωρίσιμος όρος τώρα θα παίρνει διαφορετικές τιμές για κάθε συγκεκριμένη εκλογή των πυρηνικών θέσεων R_a (παραμετρική

εξάρτηση), το αποτέλεσμα της δράσης του όρου $\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_I} \nabla_i^2$ στην

κυματοσυνάρτηση θα είναι σχεδόν ίσο με μηδέν και ο όρος $\sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$, που

εκφράζει την πυρηνική απωστική αλληλεπίδραση V_{IJ} , θα ισούται με μία σταθερά ανάλογη της συγκεκριμένης θέσης των πυρήνων R_a (γεωμετρία του μορίου). Η ολική κυματοσυνάρτηση θα μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο δύο ξεχωριστών κυματοσυναρτήσεων δηλαδή

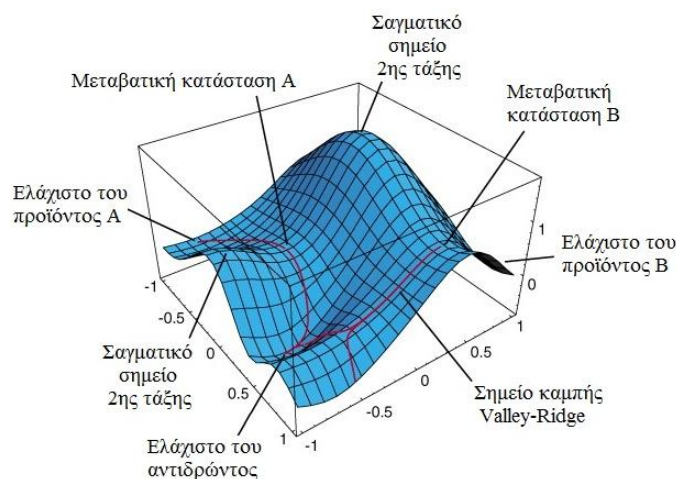
$$\Psi(r_i, R_a) = \Psi_n(R_a) \cdot \Psi_e(r_i; R_a), \quad (1.9)$$

όπου $\Psi_n(R_a)$ είναι η κυματοσυνάρτηση των πυρηνικών κινήσεων και $\Psi_e(r_i; R_a)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων r_i για συγκεκριμένη εκλογή των πυρηνικών θέσεων R_a . Η $\Psi_e(r_i; R_a)$ εξαρτάται παραμετρικά από τις συντεταγμένες των πυρήνων, δηλαδή για διαφορετικές γεωμετρικές διατάξεις των πυρήνων, παίρνουμε διαφορετική συνάρτηση των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων. Το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση της εξίσωσης που διέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων σε ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργούν οι ακίνητοι πυρήνες. Η επανάληψη του υπολογισμού της ηλεκτρονιακής ενέργειας ενός μορίου για διαφορετικές πυρηνικές θέσεις καταλήγει στον υπολογισμό της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (*Potential Energy Surface*, PES). Η δυναμική αυτή ενέργεια μπορεί να θεωρηθεί σαν το δυναμικό που προσδιορίζει την κίνηση των πυρήνων και λύνοντας την πυρηνική εξίσωση $\Psi_n(R)$ μπορούν να ληφθούν οι ενέργειες των πυρηνικών κινήσεων στην έκφραση της ολικής ενέργειας ενός μορίου (σχέση 1.6). Η κίνηση μέσα σ'ένα τέτοιου τύπου δυναμικό ονομάζεται αδιαβατική κίνηση και σχετίζεται με μία και μόνο επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

Η προσέγγιση των Born-Oppenheimer (BO) ή στη γενικότερη μορφή η αδιαβατική προσέγγιση ή όπως καλείται γενικότερα, αδιαβατική προσέγγιση, ισχύει όταν η $\Psi_e(r_i, R_a)$ μεταβάλλεται πολύ αργά σε σχέση με τις θέσεις των πυρήνων R , δηλαδή τα ηλεκτρόνια να προλαβαίνουν να “προσαρμόζονται” άμεσα στις στιγμιαίες αλλαγές θέσης των πυρήνων. Μη-αδιαβατική ή διαβατική προσέγγιση ονομάζεται η περίπτωση όπου η προσέγγιση BO καταρρέει. Τέτοιες περιπτώσεις είναι ο εκφυλισμός δύο ή περισσότερων καταστάσεων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει σε μία κωνική τομή δύο ή και περισσότερων PESs. Περισσότερα για τη κωνική τομή θα αναφερθούν παρακάτω.

1.4 Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας^{1d,3}

Μέσα στο πλαίσιο της προσέγγισης Born-Oppenheimer, επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger λαμβάνουμε τις αδιαβατικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (PES, *Potential Energy Surfaces*). Για ένα πολυατομικό μη-γραμμικό μόριο οι κανονικοί τύποι ταλάντωσής του, είναι $F = 3N - 6$, όπου N ο αριθμός των ατόμων που το αποτελούν. Η εξάρτηση της ηλεκτρονιακής ενέργειας του μορίου συναρτήσει όλων των γεωμετρικών συντεταγμένων $E(R)$ (όπου $\{R\} = R_1, R_2, \dots, R_F$ οι γεωμετρικές συντεταγμένες όπως η απόσταση δεσμών, οι γωνίες, οι διεδρες γωνίες), μας δίνει μια υπερεπιφάνεια στον χώρο διάστασης F , με την ενέργεια να περιέχεται σαν επιπλέον διάσταση, δηλαδή η υπερεπιφάνεια θα είναι διάστασης $F + 1$. Απ' την εξίσωση Schrödinger ($H_e \Psi_i = E_i \Psi_i$) προκύπτει ότι για κάθε γεωμετρική διάταξη των πυρήνων ενός μορίου, θα υπάρχει κι ένας άπειρος αριθμός επιφανειών δυναμικής ενέργειας. Από αυτές μόνο η βασική και οι πρώτες χαμηλότερες διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις (S_0, T_1, S_1) εμπλέκονται τις περισσότερες φορές στις φωτοχημικές διαδικασίες. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται μια δυναμική επιφάνεια που αντιστοιχεί στην εξάρτηση της ενέργειας συναρτήσει δύο συντεταγμένων.

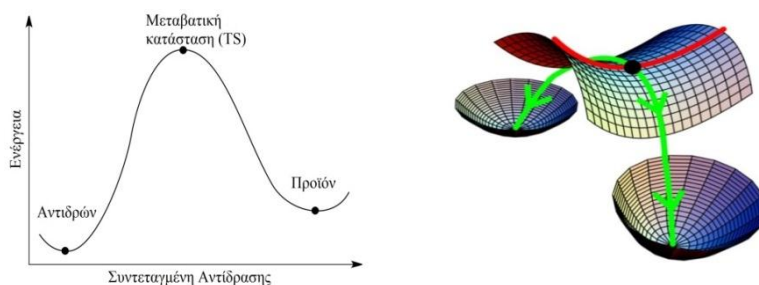


Εικόνα 1.3: Μοντέλο δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας που παρουσιάζει ελάχιστα, μεταβατικές καταστάσεις, 2^{ης} τάξης σαγματικά σημεία, πορείες αντιδράσεων και σημείο καμπής στη κορυφογραμμή (Valley-Ridge Inflection Point). [Schlegel, J. Comp. Chem. **2003**, 24, 1514-1527].

Οι δυνάμεις που επενεργούν στο μόριο ισοδυναμούν με τη κλίση της δυναμικής επιφάνειας σύμφωνα με τη σχέση $F = -\nabla E$, έτσι η κίνηση πάνω στην επιφάνεια (πχ

κόκκινη γραμμή στην Εικόνα 1.3), ισοδυναμεί με αλλαγή στην ενέργεια και στη γεωμετρία του μορίου. Τα σημεία όπου η κλίση της επιφάνειας είναι μηδενική $\frac{\partial E}{\partial R} = 0$, λέγονται στάσιμα σημεία και μπορεί να είναι είτε ελάχιστα, είτε μέγιστα. Τα ελάχιστα (ή ενεργειακά ελάχιστα) αντιστοιχούν σε μοριακές δομές με μεγάλο χρόνο ζωής σε αντίθεση με τα μέγιστα ή σαγματικά σημεία που αντιστοιχούν σε δομές με απειροελάχιστο χρόνο ζωής. Το ολικό ελάχιστο είναι το μικρότερο ενεργειακά ελάχιστο σε όλη την δυναμική επιφάνεια και ισχύει $\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0$, όπου $i = 1, 2, \dots (3N-6)$ όλες οι γεωμετρικές συντεταγμένες.

Θεωρώντας ότι οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του μορίου προσεγγίζονται από το νόμο του Hooke για το ελατήριο $F = -kx$, οι δεύτερες παράγωγοι της ενέργειας ως προς τις συντεταγμένες θα αντιστοιχούν στις σταθερές δύναμης (*force constants*) $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} = k_{ij}$. Για να είναι ένα σημείο ελάχιστο θα πρέπει η δεύτερη παράγωγος να είναι θετική για όλες τις συντεταγμένες i , $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} > 0$ (οι συχνότητες δόνησης να είναι πραγματικές-θετικές). Όταν για μία μόνο συντεταγμένη R_c η δεύτερη παράγωγος



Εικόνα 1.5: Αναπαράσταση της μεταβατικής κατάστασης (TS) σε καμπύλη δυναμικής ενέργειας

είναι αρνητική $\frac{\partial^2 E}{\partial R_c^2} < 0$, τότε το σημείο αυτό είναι μέγιστο κατά μήκος αυτής της συντεταγμένης αντίδρασης, ενώ είναι ελάχιστο για όλες τις υπόλοιπες και ονομάζεται μεταβατική κατάσταση (TS, *Transition State*) ή σαγματικό σημείο 1ης τάξης (Εικόνα 1.5). Η R_c της αντίδρασης συνδέει δύο ελάχιστα σημεία της υπερεπιφάνειας και σχετίζεται με μία μόνο μιγαδική (αρνητική) συχνότητα δόνησης.

Σημεία όπου η δεύτερη παράγωγος είναι αρνητική για δύο, τρεις, τέσσερις... συντεταγμένες, ονομάζονται 2ης, 3ης, 4ης... τάξης σαγματικά σημεία αντίστοιχα.

Ο πίνακας με διαφορικά δεύτερης τάξης ως στοιχεία, ονομάζεται Εσσιανός πίνακας (*Hessian matrix*) και για ένα μόριο με $3N-6$ γεωμετρικές συντεταγμένες ο πίνακας θα έχει τη παρακάτω μορφή:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_2^2} & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_{3N-6} \partial R_1} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Εικόνα 1.4: Ο Εσσιανός πίνακας για ένα πολυατομικό μη-γραμμικό μόριο.

Με τη διαγωνοποίηση του Εσσιανού πίνακα, κατασκευάζεται ένας πίνακας με στοιχεία $\{Q_i\} = Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}$ που ονομάζονται κανονικές συντεταγμένες κι έτσι μπορούν να ληφθούν οι ιδιοτιμές, που αντιστοιχούν στην καμπυλότητα της υπερεπιφάνειας (συχνότητες ταλάντωσης) καθώς και τα ιδιοδιανύσματα που αντιστοιχούν στους κανονικούς τύπους ταλάντωσης (*harmonic vibrational modes*) και αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις πάνω στην PES.³

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial Q_1^2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_2^2} & \cdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Εικόνα 1.5: Ο διαγωνοποιημένος Εσσιανός πίνακας ενός πολυατομικού μη-γραμμικού μορίου.

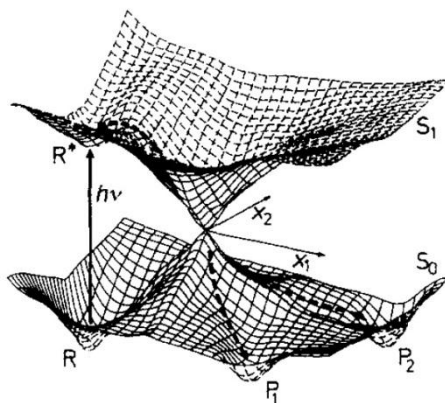
Τέλος θα αναφερθούμε στα βασικά κριτήρια που μας οδήγησαν στο να αποδεχτούμε αν μια μεταβατική κατάσταση είναι χαρακτηριστική της αντίδρασης που μας ενδιαφέρει με τη βοήθεια κάποιου προγράμματος οπτικοποίησης του μορίου:

- Η δομή-γεωμετρία της μεταβατικής κατάστασης θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ εκείνης του αντιδρώντος και του προϊόντος
- Η ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τις ενέργειες του αντιδρώντος και του προϊόντος
- Θα πρέπει να υπάρχει μια και μόνο αρνητική - μιγαδική συχνότητα δόνησης
- Η μιγαδική συχνότητα θα πρέπει να αντιστοιχεί στην συντεταγμένη της αντίδρασης.

1.5 Κωνικές τομές (Conical Intersections)^{1d,4,5}.

Η έννοια της κωνικής τομής πρωτοεμφανίστηκε στη δεκαετία του 1930 αλλά λεπτομερείς έρευνες του φαινομένου ξεκίνησαν μετά από τριάντα με σαράντα χρόνια. Η ιδέα ήταν ότι διεγερμένα μόρια, μέσω των κωνικών τομών, μεταβαίνουν μη-ακτινοβολώντας σε χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις. Αρχικά οι κωνικές τομές θεωρούνταν ένα σπάνιο φαινόμενο. Οι σύγχρονες θεωρητικές εξελίξεις ωστόσο, ανέδειξαν την ύπαρξη κωνικής τομής ως κάτι πολύ συχνό. Στη πραγματικότητα παίζουν κεντρικό ρόλο σε πολλές φωτοχημικές διεργασίες, όπως στη φωτοσύνθεση, στο μηχανισμό όρασης, στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, στη φωτοσταθερότητα βιολογικών μορίων και σε άλλες διαδικασίες. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά χάρη στην εξέλιξη των υπερταχέων φασματοσκοπικών τεχνικών (femtochemistry), που επέτρεψαν τον προσδιορισμό χρονικών στιγμών της τάξης των φεμτοδευτερολέπτων (fs).

Κωνική τομή (CoIn, Conical Intersection) ονομάζεται το σημείο στο οποίο δύο ή και περισσότερες ηλεκτρονιακές PESs τέμνονται και αποδεικνύεται ότι έχει σχήμα διπλού κώνου όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6. Έστω ότι ένα μόριο απορροφώντας



Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση μιας φωτοχημικής και φωτοφυσικής μη-αδιαβατικής αντίδρασης ενός μορίου R , μεταξύ των ενεργειακών επιφανειών της βασικής (S_0) και της πρώτης απλής διεγερμένης (S_1). Διακρίνονται τα δύο χαρακτηριστικά διανύσματα x_1 και x_2 καθώς και τα πιθανά προϊόντα P_1 και P_2 .

ένα φωτόνιο μεταβαίνει από τη βασική (S_0) στην περιοχή Franck-Condon της πρώτης απλής διεγερμένης (S_1) κατάσταση. Το μόριο, εξαιτίας των δονητικών κινήσεων που προκαλούνται από την αρχική του διέγερση, είναι πιθανό βρεθεί κοντά στα όρια του

κώνου της S_1 επιφάνειας. Εισερχόμενο στην περιοχή του άνω κώνου η προσέγγιση Born-Oppenheimer αρχίζει να γίνεται ανεπαρκής. Στην περιοχή αυτή ο ρυθμός μεταβολής της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης Ψ_e συναρτήσει του R αυξάνεται και η ηλεκτρονιακή ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των πυρήνων. Στη γεωμετρία της κωνικής τομής R_{CoIn} η ενεργειακή διαφορά των δύο PESs μηδενίζεται ($\Delta E[S_1 - S_0] = 0$), η ταχύτητα μεταβολής της Ψ_e τείνει στο άπειρο και ο χρόνος που αντιστοιχεί στη μετάβαση του μορίου από τη μία κατάσταση στην άλλη, είναι της τάξης των femtoseconds (fs). Η μετάβαση σε ένα από τα ελάχιστα της S_0 επιφάνειας γίνεται σε χρόνο μερικών fs και καθορίζεται από την αφετηριακή κατεύθυνση από την οποία το μόριο προσέγγισε το σημείο CoIn. Η διαδικασία μπορεί να συμβεί εξίσου ισοδύναμα και αντίστροφα, δηλαδή από την S_0 στην S_1 επιφάνεια, αρκεί τα μόρια στη βασική κατάσταση να διαθέτουν επαρκή ενέργεια. Η ταχύτητα αυτής της μη-αδιαβατικής πορείας εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο PESs, βλ. σχέση, Landau-Zener³⁸.

1.5.1. Τα χαρακτηριστικά διανύσματα $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$.

Δεδομένης της σημασίας της κωνική τομής στη φωτοχημεία, προκύπτει ένα εύλογο ερώτημα, σχετιζόμενο με τα κριτήρια ύπαρξής της. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα θεωρούμε μία ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή H^{el} που αποτελείται από δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις Ψ_1 και Ψ_2 .

$$H^{el} = \begin{pmatrix} H_{11}(R) & H_{12}(R) \\ H_{21}(R) & H_{22}(R) \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

όπου $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H}^{el} | \Psi_j \rangle$, Ψ οι μη-αδιαβατικές κυματοσυναρτήσεις και R οι πυρηνικές συντεταγμένες. Οι ενεργειακές ιδιοτιμές της H^{el} προκύπτουν με διαγωνοποίηση του πίνακα 1.12 και είναι:

$$E_{1,2} = \bar{H} \pm \sqrt{\Delta H^2 + H_{12}^2}, \quad (1.13)$$

όπου $\bar{H} = \frac{(H_{11} + H_{22})}{2}$, $\Delta H = \frac{(H_{11} - H_{22})}{2}$ και $H_{12} = H_{21}$ περιγράφουν τη σύζευξη των δύο καταστάσεων. Για την ύπαρξη κωνικής τομής, δηλαδή το σημείο όπου οι δύο

αδιαβατικές καταστάσεις έχουν την ίδια ενέργεια (εκφυλισμό), θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω δύο ανεξάρτητες συνθήκες:

$$H_{11}(R) = H_{22}(R) \quad (1.14)$$

$$H_{12}(R) = 0 \quad (1.15)$$

Για να ικανοποιούνται οι παραπάνω συνθήκες θα πρέπει να υπάρχουν τουλάχιστο δύο βαθμοί ελευθερίας στο μόριο. Οι συνθήκες για το εκφυλισμό των καταστάσεων είναι γνωστές από το 1929 όταν οι von Neumann και Wigner διατύπωσαν το κανόνα των άτμητων καταστάσεων (*κανόνας μη-διασταύρωσης, non-crossing rule*). Ο κανόνας λέει ότι για ένα διατομικό μόριο που έχει έναν βαθμό ελευθερίας είναι αδύνατον δυο ηλεκτρονιακές καταστάσεις της ίδιας συμμετρίας να τμηθούν. Γενικά όταν δύο καταστάσεις έχουν διαφορετική συμμετρία, τότε η (1.15) ικανοποιείται και οι δύο καταστάσεις μπορούν να τμηθούν στο σημείο R και ισχύει η (1.14). Ο κανόνας ισχύει μόνο για διατομικά μόρια με εξαίρεση κάποια μονοηλεκτρονιακά διατομικά μόρια όπως το H_2^+ . Μεγαλύτερα πολυατομικά μόρια που έχουν πολλούς βαθμούς ελευθερίας πληρούν τα δύο κριτήρια και έτσι οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις μπορούν να τμηθούν.

Αν συμβολίσουμε τις δύο γραμμικώς ανεξάρτητες συντεταγμένες που πληρούν τα κριτήρια για την ύπαρξη κωνικής τομής $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$ και ορίσουμε την αρχή των αξόνων μας στο σημείο της τομής μπορεί να αποδειχθεί ότι:

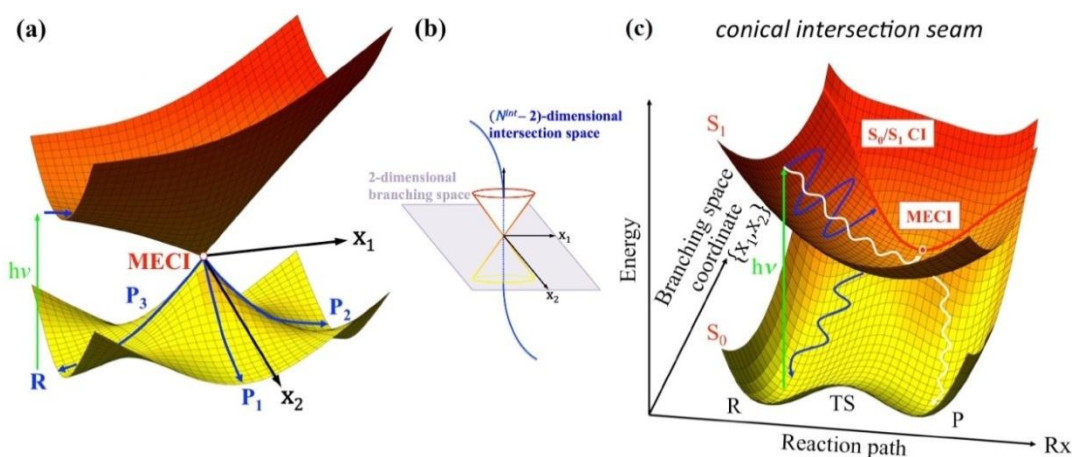
$$\vec{x}_1 = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial \vec{R}} \text{ και } \vec{x}_2 = \left\langle \Psi_1 \left| \frac{\partial \Psi_2}{\partial \vec{R}} \right. \right\rangle, \quad (1.16)$$

όπου $E_1 - E_2 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_e | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_2 | \hat{H}_e | \Psi_2 \rangle$ και Ψ_i οι αδιαβατικές κυματοσυναρτήσεις.

Το διάνυσμα $\mathbf{x}_1$ ονομάζεται διάνυσμα διαφοράς των κλίσεων (*gradient difference vector*) και έχει την κατεύθυνση όπου μεγιστοποιείται η διαφορά των κλίσεων (slopes) των δύο επιφανειών. Κατά την μετάβαση από την πάνω επιφάνεια προς την κάτω το μόριο ακολουθεί την απότομη κλίση του τοιχώματος του κώνου μετατρέποντας την ηλεκτρονιακή ενέργεια σε ενέργεια κίνησης των πυρήνων. Η επιτάχυνση θα έχει την ίδια φορά με το διάνυσμα $\mathbf{x}_1$.

Το διάνυσμα $\mathbf{x}_2$ ονομάζεται μη-αδιαβατικό διάνυσμα σύζευξης (*nonadiabatic coupling vector*) και παριστάνει εκείνη την κατεύθυνση της κίνησης των πυρήνων κατά την οποία οι δύο αδιαβατικές (Born-Oppenheimer) ηλεκτρονιακές καταστάσεις Ψ_1 και Ψ_2 στο σημείο της κωνικής τομής επικαλύπτονται όσο το δυνατόν περισσότερο.

Τα δύο διανύσματα είναι σχεδόν ορθογώνια και αντιπροσωπεύουν τις μετατοπίσεις των πυρήνων, οι οποίες είναι όμοιες με τους κανονικούς τρόπους δόνησης (normal modes) των ατόμων στο μόριο. Η εξάρτηση της ενέργειας συναρτήσει των δύο αυτών συντεταγμένων έχει σχήμα διπλού κώνου (εικόνα 1.7a) και αυτές ορίζουν το διακλαδιζόμενο επίπεδο $\mathbf{x}_1\mathbf{O}\mathbf{x}_2$ (*branching space*) (εικόνα 1.7b) που είναι κάθετο στο χώρο τομής των δύο επιφανειών.



Εικόνα 1.7: (a) Σχηματική αναπαράσταση της κωνικής τομής μεταξύ δύο PESs. Διακρίνονται τα δύο χαρακτηριστικά διανύσματα $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$ καθώς και οι πορείες ελαχίστης ενέργειας (Minimum Energy Paths, MEPs) που οδηγούν στα φωτοπροϊόντα P_1 , P_2 , P_3 και στο αρχικό R. (b) Το διακλαδιζόμενο επίπεδο $\mathbf{x}_1\mathbf{O}\mathbf{x}_2$ κάθετο στον αρμό. (c) Κωνική τομή των PESs για τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_0 και S_1 , ο αρμός τομής αυτών (υπεργραμμή) και το σημείο MECI.

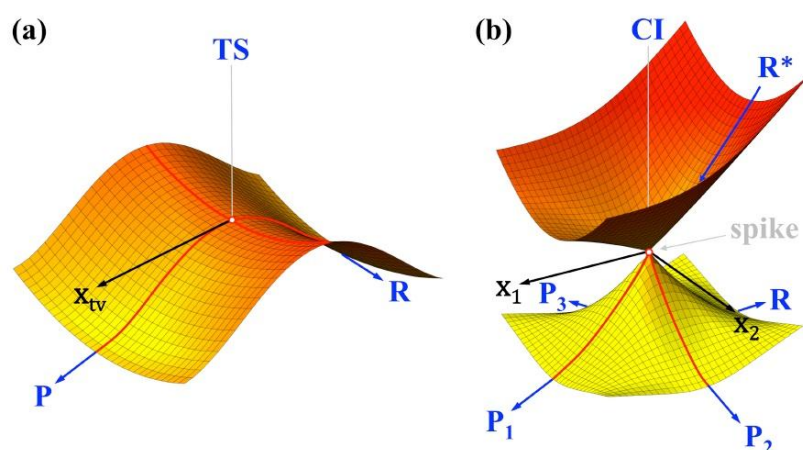
Η διάσταση του χώρου στον οποίο οι ενέργειες των δύο τεμνόμενων καταστάσεων είναι ίσες, ισούται με F-2 και ονομάζεται υποχώρος τομής των δύο επιφανειών ή αρμός τομής (*conical intersection seam*). Ο αρμός θεωρείται σαν μια υπεργραμμή που αποτελείται από έναν άπειρο αριθμό σημείων CoIn (εικόνα 1.7c). Από όλα τα άπειρα συνδεδεμένα σημεία ενός αρμού εκείνο με την χαμηλότερη ενέργεια είναι το

ζητούμενο σημείο της κωνικής τομής (*Minimum Energy Conical Intersections*, MECI).

1.5.2. Σύγκριση κωνικής τομής και μεταβατικής κατάστασης.

Στις φωτοχημικές αντιδράσεις η κωνική τομή (**CoIn**) των επιφανειών δυναμικής ενέργειας έχει παρόμοιο ρόλο με την μεταβατική κατάσταση (**TS**) στις θερμικές αντιδράσεις. Οι χρόνοι ζωής μιας μοριακής δομής τόσο στην **TS** όσο και στην **CoIn** κυμαίνονται από μερικά ps έως fs.

- Η **TS** αντιστοιχεί σε ένα σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας όπου η πιθανότητα μετάβασης από το αντιδρών (R) στο προϊόν (P) είναι μέγιστη (Εικόνα 1.8a).
- Η **CoIn** αντιπροσωπεύει εκείνη τη περιοχή της διεγερμένης κατάστασης όπου η πιθανότητα αποδιέγερσης προς τη βασική είναι μέγιστη.
- Η **TS** χωρίζει τα δύο ενεργειακά πηγάδια αντιδρώντων – προϊόντων κατά μήκος της αντίδρασης.
- Η **CoIn** χωρίζει ηλεκτρονιακές καταστάσεις.



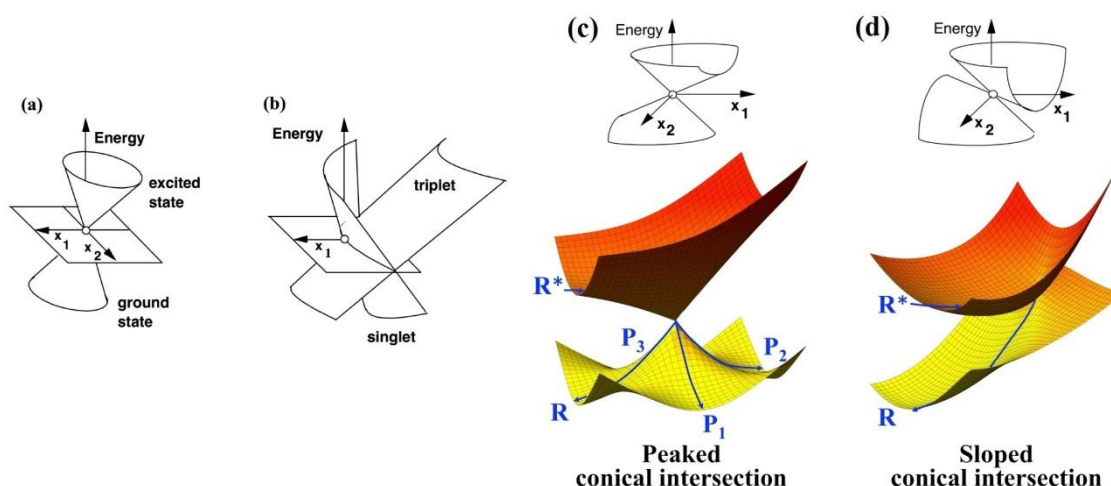
Εικόνα 1.8: Σύγκριση των ρόλων (a) της μεταβατικής κατάστασης (**TS**) σε θερμική αντίδραση και (b) της κωνική τομής (**CoIn**) σε μια φωτοχημική αντίδραση.

- Η κίνηση από το σημείο της **TS** και μετά χαρακτηρίζεται από το διάνυσμα x_{tv} , που καλείται διάνυσμα μεταβατικής κατάστασης (*transition state vector*) και είναι η κανονική συντεταγμένη της μιγαδικής συχνότητας δόνησης που αντιστοιχεί στην πορεία αντίδρασης μέσω του σαγματικού σημείου.

- Η **CoIn** περιγράφεται από τα δύο γραμμικά ανεξάρτητα διανύσματα $\mathbf{x}_1$, $\mathbf{x}_2$ που αποτελούν το διακλαδιζόμενο επίπεδο (Εικόνα 1.8b). Συνδέει τη διεγερμένη (R^*) με δύο ή και περισσότερα προϊόντα (P_1, P_2, P_3) μέσω των διαφόρων διαδρομών (στο επίπεδο $\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2$) που αναπτύσσονται στην βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση.
- Η **TS** είναι στάσιμο σημείο.
- Η **CoIn** δεν είναι στάσιμο σημείο (όπως και το σημείο **Franck-Condon**).
- Το πέρασμα από μια **TS** είναι αδιαβατικό φαινόμενο.
- Το πέρασμα από μια **CoIn** είναι μη-αδιαβατικό φαινόμενο.

1.5.3. Τοπολογικά χαρακτηριστικά των κωνικών τομών

Οι κωνικές τομές μπορεί να έχουν διαφορετικά τοπολογικά χαρακτηριστικά μεταξύ των PESs. Μπορεί να υπάρξει τομή μεταξύ καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας (απλή-απλή, τριπλή-τριπλή) όπου ο αρμός τομής θα έχει διάσταση (F-2) (Εικόνα 1.9a) ή τομή μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας (απλή-τριπλή) με διάσταση αρμού F-1, αφού το $\mathbf{x}_2$ μηδενίζεται λόγω συμμετρίας (Εικόνα 1.9b).



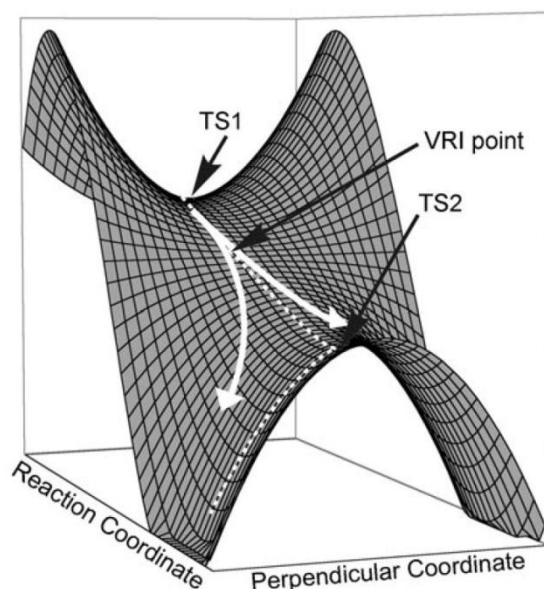
Εικόνα 1.9: Πιθανές τοπολογίες τομών μεταξύ δύο επιφανειών: **(a)** τυπική κωνική τομή διάστασης F-2 μεταξύ καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας (π.χ. δύο απλές ή δύο τριπλές). **(b)** Τομή μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας διάστασης F-1 (π.χ. απλή με τριπλή). **(c)** Κατακορυφήν κωνικές τομές (**peaked CoIn**). **(d)** κεκλιμένες κωνικές τομές (**sloped CoIn**)

Η τοπολογία των PESs στην περιοχή της κωνικής τομής μπορεί να χαρακτηριστεί από το σχετικό προσανατολισμό (κλίσεις) των δύο δυναμικών επιφανειών.¹¹ Οι τομές

διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες. Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν οι κατακορυφήν κωνικές τομές (**peaked CoIn**) (Εικόνα 1.9c πάνω) όπου η κλίση της διεγερμένης κατάστασης-πάνω επιφάνειας (excited state), είναι σε αντίθετη φορά απ'ότι η κλίση της βασικής κατάστασης-κάτω επιφάνειας (ground state) ή με άλλα λόγια το εσωτερικό γινόμενο των κλίσεων των δύο επιφανειών να είναι αρνητικό $\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{G}_2 < 0$. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι κεκλιμένες (ή υπο-κλίση) κωνικές τομές (**sloped CoIn**) (Εικόνα 1.9d πάνω) όπου οι δύο κλίσεις των επιφανειών έχουν περίπου την ίδια φορά δηλαδή θα ισχύει $\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{G}_2 > 0$.¹⁹ Μια άμεση συνέπεια είναι ότι στην κατακορυφήν κωνική τομή, θα υπάρχουν το ελάχιστο δύο διαδρομές στην επιφάνεια της βασικής κατάστασης, όπου η μία θα καταλήγει σε ένα φωτοπροϊόν και η άλλη θα καταλήγει στο αρχικό αντιδρών (Εικόνα 1.9c κάτω). Στην υπό-κλίση κωνική τομή μπορεί να υπάρχει μόνο μία διαδρομή που να οδηγεί στο αρχικό αντιδρών (Εικόνα 1.9d κάτω).

1.6 Διφουρκοειδής Αναστροφή Υπερεπιφανειών (Bifurcation)⁹

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, η μεταβατική κατάσταση (TS) συνδέει αδιαβατικά ένα αντιδρών με ένα προϊόν, ενώ η κωνική τομή (CoIn) μπορεί να συνδέσει μη-αδιαβατικά ένα αντιδρών με παραπάνω από ένα προϊόντα. Περιπτώσεις όπου ένα αντιδρών μπορεί να συνδέεται αδιαβατικά μέσω TS με δύο ή και παραπάνω προϊόντα, αναφέρονται ως **bifurcation**. Εισάγουμε τον όρο **διφουρκοειδής αναστροφή υπερεπιφανειών** για να περιγράψουμε τον διεθνή όρο, που αναφέρεται στην περίπτωση όπου δύο μεταβατικές καταστάσεις TS συνδέονται μεταξύ τους χωρίς να υπάρχουν στην ενδιάμεση πορεία σύνδεσής τους ενεργειακά ελάχιστα. Στην Εικόνα 1.10 φαίνεται η μορφή της δυναμικής επιφάνειας που αναφέρεται ως **bifurcation** (διφουρκοειδής αναστροφή).



Εικόνα 1.10: Διφουρκοειδής αναστροφή: Η μορφή μιας δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας που αναπαριστά τη σύνδεση δύο TSs καθώς και το σημείο VRI. Οι διακεκομμένες αναπαριστούν την πορεία που ακολουθεί ένας IRC υπολογισμός, ενώ οι συνεχόμενες δείχνουν τις προσομοιώσεις δυναμικής πορείας του μορίου.

Όπως έχει αναφερθεί, ως μεταβατική κατάσταση χαρακτηρίζεται το σημείο στο οποίο η τιμή της δεύτερης παραγώγου της ενέργειας συναρτήσει μίας μόνο συντεταγμένης (συντεταγμένη αντίδρασης) είναι αρνητική. Έτσι, ξεκινώντας από τη πρώτη μεταβατική κατάσταση TS1, όπως φαίνεται στην εικόνα και κατεβαίνοντας ενεργειακά στην επιφάνεια κατά μήκος της συνεχούς γραμμής, η τιμή αυτή θα

μειώνεται κατά απόλυτο τρόπο μέχρι να μηδενιστεί. Το σημείο μηδενισμού ονομάζεται *Valley-Ridge Inflection point* (VRI point) και είναι εκεί που η πορεία αρχίζει να χωρίζεται σε δύο κατευθύνσεις και το μόριο θα πορευθεί είτε προς τη μία, είτε προς την άλλη κοιλάδα.

Όταν στον υπολογισμό των θέσεων-συντεταγμένων των πυρήνων λαμβάνεται υπόψη και η ατομική τους μάζα τότε αυτές λέγονται συντεταγμένες σταθμισμένης μάζας (mass-weighted coordinates) και η πορεία ελάχιστης ενέργειας (Minimum Energy Path, MEP) που θα ακολουθήσει το μόριο ονομάζεται εσωτερική ή ενδογενής συντεταγμένη αντίδρασης *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC). Η IRC αντιστοιχεί στη διαδρομή που ακολουθεί το μόριο πάνω στην PES με σχεδόν μηδενική κινητική ενέργεια. Είναι το πιο απότομο μονοπάτι της δυναμικής επιφάνειας που ακολουθεί την αρνητική κλίση της. Ξεκινώντας από μια μεταβατική κατάσταση θα ακολουθήσει τις δύο φορές του διανύσματος της μεταβατικής κατάστασης (*Transition State vector*) και θα συνδέσει το αντιδρών με το προϊόν. Όταν η κλίση μηδενίζεται, δηλαδή όταν η PES είναι επίπεδη, η IRC δεν μπορεί να περιγράψει τη διαδρομή που θα ακολουθήσει το μόριο. Στην εικόνα παριστάνεται η διαφορά μεταξύ της IRC (διακεκομμένες), με τις αντιπροσωπευτικές τροχιές αντίδρασης που προκύπτουν από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (λευκά βέλη).

1.7 Hartree-Fock^{1d,2,6b}

Μέσα στο πλαίσιο της προσέγγισης Born-Oppenheimer η βασική δυσκολία για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger προέρχεται από την παρουσία των όρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, δηλαδή την εύρεση του όρου $\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$

στην εξίσωση (1.8). Λύση στο πρόβλημα αυτό έδωσαν ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, ο Άγγλος Douglas Hartree, ο Ρώσος Vladimir Fock και ο Αμερικανός John Slater, διατυπώνοντας τη θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field, SCF) που αναφέρεται επίσης και ως θεωρία των Hartree-Fock (HF).

Η θεωρία HF στηρίζεται στην ιδέα ότι το κάθε ηλεκτρόνιο e_i ενός συστήματος N ηλεκτρονίων και ν πυρήνων, κινείται μέσα σε ένα πεδίο δυναμικού $V(r_i)$. Το πεδίο αυτό είναι άθροισμα του πεδίου των ν θετικά φορτισμένων πυρήνων και του μέσου δυναμικού πεδίου που προκύπτει από τα υπόλοιπα $N-1$ ηλεκτρόνια του συστήματος. Αυτή η ιδέα παρέχει τη δυνατότητα μετασχηματισμού των πολυηλεκτρονιακών εξισώσεων Schrödinger σε μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις, που μπορούν να λυθούν. Η Χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου ή ο μονοηλεκτρονιακός τελεστής Fock ($\hat{F}$) θα έχει τη παρακάτω μορφή

$$\hat{H}_i = \hat{F}_i = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + V_i^{HF}, \quad (1.17)$$

όπου V_i^{HF} είναι ο όρος της μέσης άπωσης των υπολοίπων ηλεκτρονίων και η μονοηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger θα μπορεί να γραφτεί ως,

$$\hat{F}_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}_i), \quad (1.18)$$

όπου ε_i είναι η ενέργεια του τροχιακού i και $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τη χωρική κατανομή $\varphi_i(\mathbf{r})$ αλλά και το spin $\{\alpha, \uparrow\}$ ή $\{\beta, \downarrow\}$ του ηλεκτρονίου i και ονομάζεται τροχιακό-σπιν (spin-orbitals). Οι μονοηλεκτρονιακές αυτές εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Hartree-Fock. Τα $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$ συνθέτουν την ορίζουσα Slater που ικανοποιεί την αντισυμμετρική ιδιότητα της πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης Ψ ενός ατόμου ή μορίου που εισήγαγε στην ομώνυμη θεωρία ο Fock και η γενική μορφή της είναι

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (1.19)$$

όπου $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ η σταθερά κανονικοποίησης. Χαρακτηριστικό της μεθόδου HF είναι ότι η ολική κυματοσυνάρτηση περιγράφεται από μία και μόνο ορίζουσα Slater.

Το πρόβλημα που δημιουργείται είναι ότι για να βρεθεί η κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(x_i)$ θα πρέπει να γνωρίζουμε προηγουμένως το δυναμικό $V(r_i)$, το οποίο όμως για να το βρούμε θα πρέπει να γνωρίζουμε ήδη την κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(x_i)$. Η λύση ήταν η εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών επαναλήψεων (iterations) – μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου SCF (Self-Consistent Field) η οποία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Επιλογή ενός αρχικού συνόλου N μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων $\{\varphi_i^{(0)}\}_{i=1,2,\dots,N}$
2. Με βάση τις κυματοσυναρτήσεις των $N-1$ ηλεκτρονίων υπολογίζεται το δυναμικό $V(r_i)$ που δρα πάνω στο e_i .
3. Λύνεται η μονοηλεκτρονιακή εξίσωση (1.18) και λαμβάνεται μια βελτιωμένη κυματοσυνάρτηση $\varphi_i^{(1)}$ για το e_i .
4. Με βάση τη βελτιωμένη κυματοσυνάρτηση $\varphi_i^{(1)}$ για το e_i και τις κυματοσυναρτήσεις $\varphi^{(0)}$ όλων των άλλων ηλεκτρονίων πλην του e_j , υπολογίζεται το δυναμικό $V(r_j)$ που δρα πάνω στο e_j . Λύνεται και πάλι η μονοηλεκτρονιακή εξίσωση για το e_j και λαμβάνεται η βελτιωμένη κυματοσυνάρτηση $\varphi_j^{(1)}$
5. Η διαδικασία εφαρμόζεται για όλα τα ηλεκτρόνια του συστήματος, έτσι ώστε να ληφθούν οι βελτιωμένες κυματοσυναρτήσεις $\varphi^{(1)}$ για όλα τα ηλεκτρόνια. Η ολοκλήρωση μιας τέτοιας διαδικασίας αποτελεί τον πρώτο κύκλο του υπολογισμού.

6. Μετά το πρώτο κύκλο ακολουθεί δεύτερος κύκλος που οδηγεί σε βελτιωμένες κυματοσυναρτήσεις $\{\varphi_i^{(2)}\}_{i=1,2,\dots,N}$ κ.ο.κ.
7. Οι κύκλοι των υπολογισμών επαναλαμβάνονται μέχρις ότου δεν παρατηρείται καμιά παραπέρα βελτίωση στις κυματοσυναρτήσεις, φυσικά μέσα σε κάποιο όριο που έχει τεθεί από πριν (κριτήρια σύγκλισης). Με άλλα λόγια φθάνουμε σ'ένα σημείο αυτοσυνέπειας, μιας και οι βελτιωμένες κυματοσυναρτήσεις $\{\varphi_i^{(n)}\}_{i=1,2,\dots,N}$, όπου (n) ο αριθμός του κύκλου, μας δίνουν το δυναμικό $V(r)$ που μας επιτρέπει να πάρουμε τις ίδιες κυματοσυναρτήσεις $\{\varphi_i^{(n)}\}$.

Ο υπολογισμός της ορίζουσας Slater των βελτιωμένων κυματοσυναρτήσεων $\{\varphi_i^{(n)}\}_{i=1,2,\dots,N}$ που ονομάζονται και τροχιακά SCF, μας δίνει την βέλτιστη ολική κυματοσυνάρτηση $\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$, με βάση την οποία υπολογίζεται η ελάχιστη δυνατή ενέργεια των μοριακών τροχιακών του συστήματος.

1.8 Η προσέγγιση LCAO - Συναρτησιακά σύνολα βάσης τροχιακών (Basis Set)^{1d,6b}.

Θεωρώντας ότι οι ιδιότητες των ατόμων διατηρούνται σε κάποιο βαθμό όταν συμμετέχουν στη δημιουργία μορίων, το χωρικό μέρος $\varphi_i(r)$ των μοριακών τροχιακών $\varphi_i(x_i)$ που συνθέτουν την ορίζουσα Slater και είναι οι λύσεις των εξισώσεων HF, μπορούν να εκφραστούν ως

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}(r), \quad (1.20)$$

όπου $\chi_{\mu}(r)$ τα ατομικά τροχιακά ή σύνολο βάσης (basis set) που τοποθετούνται στη θέση των ατομικών πυρήνων και $c_{\mu i}$ οι συντελεστές που περιγράφουν τον βαθμό συμμετοχής των επιμέρους ατομικών τροχιακών στον σχηματισμό του μοριακού τροχιακού. Στη περίπτωση μοριακού τροχιακού που περιγράφει δεσμό το σχετικό μέγεθος των συντελεστών καθορίζει και το είδος του δεσμού (ομοιοπολικό, ετεροπολικό ή ιοντικό δεσμό).⁷ Οι συναρτήσεις βάσεις επιλέγονται να

είναι κανονικοποιημένες. Η σχέση (1.20) αναφέρεται ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών ή προσέγγιση LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*).

Οι συναρτήσεις βάσεις αναφέρονται ως πρωταρχικές (primitives) ενώ οι διάφοροι συνδυασμοί τους ως συμπυκνωμένες (contracted). Οι δύο τύποι πρωταρχικών συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς SCF είναι τα τροχιακά τύπου Slater (STO, Slater Type Orbital) και τα τροχιακά τύπου Gaussian (GTO, Gaussian Type Orbital). Το πρόγραμμα Gaussian και άλλα ab-initio προγράμματα ηλεκτρονιακής δομής χρησιμοποιούν ατομικά τροχιακά τύπου GTO. Οι γκαουσιανές συναρτήσεις στις καρτεσιανές συντεταγμένες έχουν τη μορφή

$$g(\zeta, x, y, z, n, m, l) = c x^n y^m z^l e^{-\zeta r^2}, \quad (1.21)$$

όπου x, y, z οι συντεταγμένες της θέσης του ατομικού πυρήνα, ζ είναι σταθερά που καθορίζει το μέγεθος του τροχιακού GTO και τα n, m, l (ακέραιοι αριθμοί) καθορίζουν το είδος της συμμετρίας του. Η σφαιρική συμμετρία τύπου s θα δίνεται από $l = m = n = 0$, το p_x τροχιακό θα δίνεται από $l = 1, m = n = 0$, το d_{xy} τροχιακό θα δίνεται από $l = m = 1, n = 0$ κτλ. Ο γραμμικός συνδυασμός των g σχηματίζει τις πραγματικές συναρτήσεις βάσεις ή συμπυκνωμένες που έχουν την παρακάτω μορφή

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p, \quad (1.22)$$

όπου $d_{\mu p}$ σταθερές που έχουν οριστεί σύμφωνα με το δοσμένο σύνολο βάσης. Έτσι η γενική έκφραση των μοριακών τροχιακών σε σχέση με τις πρωταρχικές g συναρτήσεις θα έχει τη παρακάτω μορφή

$$\varphi_i(r) = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu(r) = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right). \quad (1.23)$$

Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσης είναι το STO-nG όπου n είναι ο ακέραιος αριθμός που αντιστοιχεί στον αριθμό των πρωταρχικών g συναρτήσεων που θα χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν ένα ατομικό τροχιακό $\chi_\mu(r)$. Τέτοια σύνολα βάσης καλούνται και σύνολα ελάχιστης βάσης (minimal basis sets) αφού το κάθε κατεχόμενο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο, εκφράζεται με μια μόνο συνάρτηση βάσης. Για καλύτερη περιγραφή των τροχιακών χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σύνολα βάσης όπως τα

σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους (split-valence basis set) με το γενικό τύπο $l\text{-}mnG$, όπου l ο αριθμός g που προσομοιάζει τα τροχιακά των εσωτερικών στιβάδων και όπου m, n οι αριθμοί g που περιγράφουν την διαχωρισμένη στιβάδα σθένους στα εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά της, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως μπορούμε να εισάγουμε συναρτήσεις πόλωσης για ακόμη καλύτερη περιγραφή των τροχιακών που συμβολίζονται ως $l\text{-}mnG^*$ ή $l\text{-}mnG(d)$ για προσθήκη d συναρτήσεων πόλωσης και $l\text{-}mnG^{**}$ ή $l\text{-}mnG(d,p)$ αν πρόκειται για προσθήκη p συναρτήσεων πόλωσης.

Γενικά οι βάσεις είναι μια μαθηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών ενός μορίου. Μπορούν να ερμηνευτούν ως ο περιορισμός της κίνησης ενός ηλεκτρονίου σ' ένα συγκεκριμένο διάστημα του χώρου. Οι ανώτερες-μεγάλες βάσεις επιβάλλουν λιγότερους περιορισμούς στα ηλεκτρόνια κι έτσι προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα μοριακά τροχιακά. Στην οριακή περίπτωση ενός εκτεταμένου συνόλου βάσης απείρων διαστάσεων, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά θα περιγράφονται “επακριβώς” και η ενέργεια SCF θα έχει την ελάχιστη οριακή της τιμή, που είναι γνωστή και ως όριο Hartree-Fock.

1.9 Μέθοδοι κλειστής (RHF) και ανοικτής στιβάδας (UHF)^{1d,2b}

Αριθμητικές λύσεις για την χωρική ολοκληρο-διαφορική εξίσωση HF, είναι εφικτές μόνο για τα άτομα και όχι για μόρια. Οι Roothaan και Hall το 1951 έδειξαν ότι με την εισαγωγή ενός γνωστού συνόλου βάσης στις εξισώσεις HF, το πρόβλημα επίλυσής της ανάγεται σε ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων (εξισώσεις Roothaan-Hall) που μπορούν να λυθούν με μεθόδους της θεωρίας των πινάκων. Η εφαρμογή των εξισώσεων Roothaan-Hall ή μέθοδος Restricted Hartree Fock (RHF) γίνεται σε συστήματα κλειστών στιβάδων (closed-shell systems), δηλαδή σε ηλεκτρονιακά συστήματα στα οποία όλα τα τροχιακά είναι κατειλημμένα από ζεύγη ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin. Τέτοια συστήματα είναι π.χ. τα ευγενή αέρια, τα μόρια με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων στη βασική τους κατάσταση και τα ιόντα με κλειστές στιβάδες. Όταν επιτυγχάνεται σύγκλιση το τελικό σύνολο των τροχιακών αποτελείται από δύο υποσύνολα όπου το πρώτο περιέχει τα κατειλημμένα (occupied) τροχιακά και το δεύτερο τα μη-κατειλημμένα ή εικονικά (unoccupied or virtual) τροχιακά. Ο

συνολικός αριθμός μοριακών τροχιακών που προκύπτει είναι ίσος με τον αριθμό των συναρτήσεων βάσης (ατομικά τροχιακά) που χρησιμοποιήθηκαν.

Για συστήματα με στιβάδα ανοικτού τύπου (open-shell) οι αντίστοιχες εξισώσεις ονομάζονται Pople-Nesbet και περιγράφουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η εφαρμογή αυτών των εξισώσεων ονομάζεται μέθοδος Unrestricted Hartree Fock (UHF). Η μέθοδος RHF που περιγράφηκε χρησιμοποιεί για τα ηλεκτρόνια α και β το ίδιο χωρικό μοριακό τροχιακό, ενώ η μέθοδος UHF χρησιμοποιεί δύο διαφορετικά σύνολα μοριακών τροχιακών.

1.10 Μετα-Hartree-Fock μέθοδοι (CI, MCSCF, CASSCF, CASPT2)^{1d,6b,8,10}

1.10.1. Ενέργεια Ηλεκτρονιακής συσχέτισης (E_{corr})

Το σφάλμα στον υπολογισμό της ολικής ενέργειας ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος με τη μέθοδο HF, χρησιμοποιώντας ακόμα και ένα μεγάλο σύνολο βάσης, είναι μικρότερο του 2%. Το ποσοστό αυτό είναι αρκετά σημαντικό για τον ακριβή προσδιορισμό ενεργειακών τιμών, όπως η ενέργεια διάσπασης ενός χημικού δεσμού, οι κατακόρυφες (Franck-Condon) ενέργειες διέγερσης, οι ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων (0-0 transitions) κτλ, μεγέθη κρίσιμα για την καλύτερη περιγραφή διαφόρων χημικών φαινομένων. Ένα μέρος του σφάλματος οφείλεται στην παράλειψη των σχετικιστικών φαινομένων που μπορεί να είναι σημαντικά για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια και ένα άλλο μέρος που είναι και το σημαντικότερο, αποτελεί η ενέργεια συσχέτισης (*correlation energy*). Η ενέργεια συσχέτισης οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια διαφέρει από το πεδίο δυναμικού της μεθόδου HF. Αυτό σημαίνει ότι αγνοούνται τοπικά φαινόμενα μεταξύ των ηλεκτρονίων που έχουν ως αποτέλεσμα την τοπική παραμόρφωση των τροχιακών. Στη μέθοδο HF χρησιμοποιείται ο μέσος όρος όλων των παραμορφώσεων και όχι ξεχωριστά η κάθε μία τοπική παραμόρφωση.

Η ενέργεια ηλεκτρονιακής συσχέτισης E_{corr} (*electron correlation energy*), ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της μη-σχετικιστικής ενέργειας (E), που αντιστοιχεί στη μέθοδο και στο σύνολο βάσης που χρησιμοποιούμε κάθε φορά και της ενέργειας HF (E_0) υπολογισμένης θεωρητικά με άπειρο σύνολο βάσης (όριο HF), δηλαδή

$$E_{corr} = E - E_0 \quad (1.24)$$

Η E_{corr} θα είναι πάντοτε αρνητική επειδή η ενέργεια E_0 είναι ένα άνω φράγμα στην E (θεώρημα μεταβολών). Διακρίνεται στην δυναμική ή μικρής εμβέλειας (*dynamical or short range*) ενέργεια ηλεκτρονιακής συσχέτισης και στην μη δυναμική ή στατική ή μεγάλης εμβέλειας (*non-dynamical or static or long-range*). Η δυναμική E_{corr} ή αλλιώς και συσχέτιση φορτίου, οφείλεται στις κινήσεις των ηλεκτρονίων και συγκεκριμένα στις στιγμιαίες απώσεις των ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα στο άτομο του C τα δύο ηλεκτρόνια στα p AO θα πρέπει να έχουν διαφορετικές γωνιακές κυματοσυναρτήσεις, δηλαδή να καταλάβουν διαφορετικά p τροχιακά ώστε το σύστημα να σταθεροποιηθεί. Η στατική E_{corr} ή και συσχέτιση spin αφορά την τάση των ηλεκτρονίων με παράλληλα spin να αποφεύγουν το ένα τ' άλλο.

Η ανάγκη για την εύρεση καλύτερης υπολογιστικά τιμής των ενεργειών των ατόμων και μορίων άρα και της E_{corr} μας ωθεί στην εφαρμογή ανώτερων μεθόδων, τις μετα-Hartree-Fock μεθόδους, όπως η Αλληλεπίδραση Διαμορφώσεων ή Σχηματισμών (Configuration Interaction, CI), η Θεωρία Διαταραχών Πολλών Σωμάτων (Many Body Perturbation Theory, MBPT) και η Θεωρία Συζευγμένου Σμήνους ή Συμπλέγματος (Coupled Cluster, CC).

1.10.2. Η μέθοδος CI (Configuration Interaction)

Η μέθοδος Configuration Interaction-CI (Αλληλεπίδραση διαμορφώσεων) περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση Ψ_{CI} όπως δίνεται παρακάτω:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} \Psi_{abcd}^{rstu} + \dots \quad (1.25)$$

Η εξίσωση (1.26) έχει τη μορφή μιας πλήρους CI (FullCI) πολυοριζουσιακής κυματοσυνάρτησης και οι όροι της ονομάζονται συναρτήσεις διαμόρφωσης

κατάστασης (*Configuration State Functions*, CSFs). Η Ψ_0 είναι η κυματοσυνάρτηση HF που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση. Ο δεύτερος όρος περιέχει όλες τις δυνατές ορίζουσες Slater Ψ_a^r που περιγράφουν τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το κατειλημμένο τροχιακό ϕ_a στο μη-κατειλημμένο τροχιακό ϕ_r και ονομάζονται απλές διεγερμένες. Αντίστοιχα οι υπόλοιποι όροι περιγράφουν την διέγερση δύο, τριών και ούτω καθ' εξής ηλεκτρονίων. Εάν στην εξίσωση (1.25) συμπεριληφθούν όλες οι δυνατές ορίζουσες, τότε η Ψ_{CI} είναι μια πλήρης κυματοσυνάρτηση, η μέθοδος καλείται πλήρης αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (FullCI) και η λύση της μας δίνει το 100% της E_{corr} . Αυτό είναι εφικτό μόνο για πολύ μικρά μόρια λόγω της αύξησης του υπολογιστικού κόστους στα μεγαλύτερα μόρια, γι' αυτό και στη πράξη λαμβάνονται υπόψη μόνο τρεις με τέσσερις όρους, με αποτέλεσμα να προσεγγίζεται το 80-90% της E_{corr} .

1.10.3. MCSCF, CASSCF

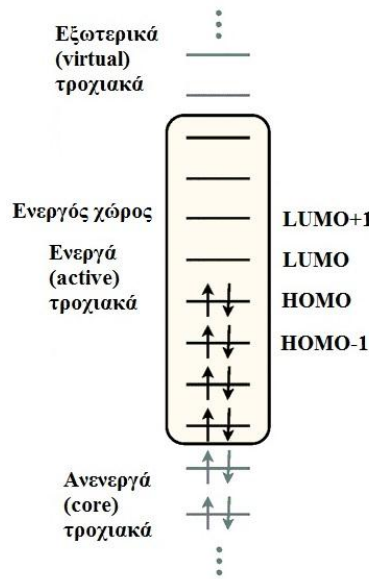
Η επιλογή ενός μικρού αριθμού ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων CSFs για έναν υπολογισμό CI διευκολύνει και επιτυγχάνει ταχύτερη σύγκλιση. Η μορφή της πολυοριζουσιακής κυματοσυνάρτησης θα έχει τη μορφή:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I c_I \Psi_I \quad (1.26)$$

Εάν ελαχιστοποιήσουμε την ενέργεια του συστήματος βελτιώνοντας ταυτόχρονα και τους συντελεστές c_I αλλά και τους συντελεστές των τροχιακών που περιλαμβάνονται σε κάθε ορίζουσα-κυματοσυνάρτηση Ψ_I (διαμόρφωση), τότε θα λάβουμε τη βέλτιστη διαμόρφωση μοριακών τροχιακών, με αριθμούς καταληψιμότητας των ηλεκτρονίων σε αυτά, στο κλειστό διάστημα $[0,2]$. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται Πολυδιαμορφωσιακή Μέθοδος Αυτοσυνεπούς Πεδίου (*Multi Configuration Self Consistent Field*, MCSCF) ή μέθοδος MCSCF.

Μία ιδιαίτερα χρησιμοποιούμενη παραλλαγή της μεθόδου MCSCF αποτελεί η μέθοδος Αυτοσυνεπούς Πεδίου Πλήρους Ενεργού Χώρου (*Complete Active Space Self Consistent Field*, CASSCF) ή μέθοδος CASSCF. Ο χώρος των μοριακών τροχιακών χωρίζεται σε τρεις υποχώρους:

- στα ανενεργά (inactive or core) τροχιακά που καταλαμβάνονται μόνιμα από δύο ηλεκτρόνια
- στα ενεργά (active) τροχιακά ή μερικώς κατεχόμενα τροχιακά, που αποτελούν τον λεγόμενο ενεργό χώρο στον οποίο γίνονται όλες οι πιθανές μεταβάσεις από τα υψηλότερα κατειλημμένα (HOMO) στα χαμηλότερα μη κατειλημμένα (LUMO) με τιμές καταληψιμότητάς τους που ανήκουν στο κλειστό διάστημα [0,2]
- και στα εξωτερικά (virtual) τροχιακά που η καταληψιμότητά τους από ηλεκτρόνια είναι πάντα μηδενική.



Εικόνα 1.11: Ο πλήρης ενεργός χώρος της μεθόδου CASSCF για 8 ηλεκτρόνια σε 8 μοριακά τροχιακά.

Η CASSCF κυματοσυνάρτηση είναι γραμμικός συνδυασμός όλων των δυνατών οριζουσών Φ_i που μπορεί να προκύψουν από όλες τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων στον ενεργό χώρο, δηλαδή

$$\Psi_{CASSCF} = \sum_i a_i \Phi_i \quad (1.27)$$

Εντός του ενεργού χώρου πραγματοποιείται πλήρης (Full) υπολογισμός CI. Ο αριθμός των οριζουσών Slater δίνεται από:

$$n_{Slater} = \binom{m}{N_a} \binom{m}{N_b} \quad (1.28)$$

όπου m ο αριθμός των ενεργών τροχιακών και N_a , N_b οι αριθμοί των ηλεκτρονίων με spin-a και spin-b αντίστοιχα. Ο αριθμός των CSFs (n_{CSFs}) δίνεται από τον τύπο του Weyl:

$$n_{CSFs}(N, m, S) = \frac{2S+1}{m+1} \binom{m+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{m+1}{\frac{N}{2}+S+1} \quad (1.29)$$

όπου S το ολικό σπιν του μορίου και N ο αριθμός των ηλεκτρονίων στον ενεργό χώρο. Στη περίπτωση της Εικόνας 1.11 έχουμε 8 ηλεκτρόνια και 8 ενεργά μοριακά τροχιακά που για την περίπτωση όπου $S=0$ (απλή κατάσταση) ο αριθμός των CSFs θα είναι 1764. Για τη περίπτωση όπου $S=1$ (τριπλή κατάσταση) ο αριθμός των CSFs θα προκύψει από την διαφορά των $n_{Slater}-n_{CSFs}$ ($4900-1764$) δηλαδή 3136. Γενικά η κυματοσυνάρτηση συμβολίζεται ως CASSCF(m,n) ή CAS(m,n) όπου m είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων και n ο αριθμός των ενεργών τροχιακών κι έτσι στη παραπάνω περίπτωση η κυματοσυνάρτηση θα γράφεται ως CAS(8,8). Η επιλογή των μοριακών τροχιακών γίνεται ανάλογα με το φαινόμενο που θέλουμε να μελετήσουμε, δηλαδή για σπάσιμο ενός δεσμού θα επιλεγούν τα δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά του δεσμού και αυτό απαιτεί πρόγραμμα οπτικοποίησής τους (GaussView). Όσο περισσότερα μοριακά τροχιακά εντάσσουμε στον ενεργό μας χώρο τόσο πιο πολύ θα βελτιώνονται τα αποτελέσματα, δηλαδή η τιμή της ενέργειας, η γεωμετρία του μορίου κτλ. Το μέγεθος του ενεργού χώρου στο GAUSSIAN-09 περιορίζεται σε CAS(14,14). Η μέθοδος CASSCF υπολογίζει με μεγάλη ακρίβεια τις μοριακές γεωμετρίες τόσο στην βασική όσο και στις διεγερμένες καταστάσεις. Είναι επιτυχής στον εντοπισμό των μεταβατικών καταστάσεων (TS), στην εύρεση κωνικών τομών καθώς και στην περιγραφή των MEPs. Τέλος επειδή η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποδίδει τη μέγιστη ενέργεια ηλεκτρονιακής συσχέτισης μόνο του ενεργού και όχι του ανενεργού χώρου, οι ενέργειες αποκλίνουν από τις πειραματικές, γι'αυτό και καταφεύγουμε στην μέθοδο της θεωρίας διαταραχών δεύτερης τάξης (CASPT2) που η απόκλιση από τις πειραματικές είναι μικρότερη.

1.10.4. CASPT2 (MP2)

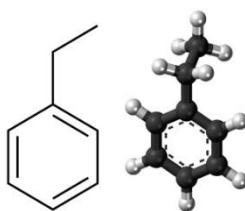
Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο η τιμή της ενέργειας ηλεκτρονιακής συσχέτισης με τη μέθοδο CASSCF, αποκλίνει από τις πειραματικές

τιμές. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέθοδος υπολογίζει κυρίως την στατική ηλεκτρονική ενέργεια συχέτισης και δεν υπολογίζει το δυναμικό μέρος της E_{corr} . Για να γίνει αυτό εφαρμόζεται η μέθοδος της θεωρίας διαταραχών των Møller και Plesset (MPn, όπου n τάξη της διαταραχής) στην ήδη ευρεθείσα κυματοσυνάρτηση CASSCF. Οι διορθώσεις στην ενέργεια που χρησιμοποιήσαμε είναι μέχρι 2^{ης} τάξης CASPT2 (Complete Active Space second-order Perturbation Theory) ή CASMP2 (Complete Active Space second-order Møller Plesset Perturbation Theory).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Υπολογιστική κβαντική μελέτη της φωτοχημείας του Αιθυλοβενζολίου

Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στην Εισαγωγή και ειδικά στον Σκοπό (σελ. 11) η διατριβή πραγματεύεται τη φωτοχημεία του αιθυλοβενζολίου, μια οργανική ένωση με συντακτικό τύπο $C_6H_5CH_2CH_3$ ή $PhCH_2CH_3$. Αποτελείται από έναν βενζολικό δακτύλιο (C_6H_5) και μία αιθυλομάδα CH_2CH_3 , όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.1: Αναπαράσταση του αιθυλοβενζολίου

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιώντας τις μεθόδους CASSCF (CAS), για το προσδιορισμό των μοριακών γεωμετριών και CASPT2 ή CASMP2 (MP2) για την εύρεση των ενεργειών τους, διερευνήθηκαν οι υπερεπιφάνειες της βασικής κατάστασης S_0 καθώς και των S_1, T_1, T_2 διεγερμένων καταστάσεων. Επιδίωξή μας ήταν η εύρεση της κωνικής τομής που συνδέει μη-αδιαβατικά τις δύο απλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_1 και S_0 και ερμηνεύει το σχηματισμό πειραματικά διαπιστωμένων προϊόντων φωτοδιάσπασης, δηλαδή ελεύθερες ρίζες (**radicals**). Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι προβλέπονται και άλλα μη-διαπιστωμένα κυκλοπροπανικά παράγωγα, προϊόντα φωτομετάθεσης (photo-Fries) αλλά και την επιστροφή του μορίου στην S_0^{min} μέσω εσωτερικής μετατροπής (Internal Conversion, IC).

Πειραματικά, η ομάδα των Huang, Jiang, Lin, Lee και Nic¹³ διερεύνησε τη συμπεριφορά του αιθυλοβενζολίου χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας μάζας φωτοϊονισμού υπεριώδους σε κενό και έδειξε ότι:

- όταν η φωτοβόληση γίνεται με μήκος κύματος τα 193 nm (148.14 kcal/mol, 6.42 eV) τα μόρια διεγείρονται στην S_2 ηλεκτρονιακή κατάσταση απ'όπου οδηγούνται μέσω IC σε υψηλή δονητική της S_0 (μηχανισμός “hot”) και αποδιεγείρονται με δονητικό εφησυχασμό (Vibration Relaxation-IVR) διασπώνται σε ρίζες $C_6H_5CH_2^{\bullet} + ^{\bullet}CH_3$. Η κινητική ενέργεια των ριζών

(photofragments) που μετρήθηκε είναι μικρή (slow component), δηλωτικό του “hot”-μηχανισμού παραγωγής τους. Η ταχύτητα της αντίδρασης (dissociation rate) που μετρήθηκε ήταν $2 \cdot 10^7$ (s^{-1}) και το ποσοστό διάσπασης της μεθυλομάδας ήταν $96 \pm 4\%$.

- όταν η φωτοβόληση γίνεται με μήκος κύματος τα 248 nm (115.29 kcal/mol, 4.99 eV) το μόριο διεγείρεται στην S_1 ηλεκτρονιακή κατάσταση απ’ όπου η διάσπαση του δεσμού C-C της αιθυλομάδας γίνεται με ποσοστό 25% (slow component) και λαμβάνει χώρα μέσω του “hot”-μηχανισμού, είτε μέσω IC ($S_1 \rightarrow S_0$), είτε μέσω διπλού ISC ($S_1 \rightarrow T_1$ $T_1 \rightarrow S_0$). Ένα μεγαλύτερο ποσοστό 75% γίνεται μέσω ISC ($S_1 \rightarrow T_1$) και στη συνέχεια αδιαβατικά οδηγείται στη διάσπαση. Αυτή η διάσπαση γίνεται μέσω μιάς μεταβατικής κατάστασης και αποτελεί τη γρήγορη συνεισφορά (fast component) σαν συνέπεια της μεγάλης κινητικής ενέργειας των ριζών (photofragments) που μετρήθηκε.

Η ενέργειες που υπολογίστηκαν από την ομάδα¹³ για την διάσπαση του δεσμού C-C, για την $T_1^{\min}$ και για την E_a στη T_1 , ήταν 69 kcal/mol, 81 και 19 kcal/mol αντίστοιχα.

Απ’ την άλλη μεριά οι *Fujiwara* και *Mishima*¹⁴ με χρήση φασματοσκοπίας νανο-δευτερολέπτων φθορισμού είδαν ότι η φωτοβόληση του p-αιθυλοτολουολίου (p-Me-C₆H₄-CH₂CH₃) με μήκος κύματος 266-nm (107.49 kcal/mol, 4.66 eV) σε διαλύτη n-επτανίου, προκαλεί τη διέγερσή του στην S_1 κατάσταση από την οποία αποδιεγείρεται μέσω ISC στην T_1 και ύστερα αδιαβατικά καταλήγει στην βασική S_0 , με σπάσιμο του δεσμού CH-H στη μεθυλενομάδα. Η κβαντική απόδοση αυτής της διεργασίας βρέθηκε να είναι της τάξης του 10^{-3} . Η ταχύτητα αντίδρασης και ο ρυθμός εξασθένισης φθορισμού (fluorescence decay rate) βρέθηκαν να είναι ίσες με τιμή $4.0 \cdot 10^7$ s^{-1} και ο χρόνος ζωής στην T_1 να είναι 3.0 ± 0.7 μs . Οι υπολογισμένες¹⁴ ενέργειες διάσπασης στη βασική και στην διεγερμένη S_1 , η $S_1^{\min}$ καθώς και η $T_1^{\min}$ ήταν, 84.05, 144.67, 104.07 και 82.62 kcal/mol αντίστοιχα.

Οι δύο διαφορετικές αντιδράσεις που παρατηρήθηκαν από τις παραπάνω μελέτες προκάλεσε προβληματισμούς ως προς την φωτοχημική συμπεριφορά του αιθυλοβενζολίου. Έτσι επιλέχθηκε να γίνει υπολογιστική μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-C της αιθυλομάδας (“αίθυλο C-C διάσπαση”) αλλά και του δεσμού CH-H στη μεθυλενομάδα (“μεθυλένο C-H διάσπαση”). Για να γίνεται η διάκριση των δύο αντιδράσεων, η μελέτη της δεύτερης θα αναφέρεται ως “μεθυλένο C-H

διάσπαση”. Ο ενεργός χώρος επιλέχθηκε να περιέχει 8 ηλεκτρόνια και 8 μοριακά τροχιακά, από τα οποία τα έξι (6) π-τροχιακά να ανήκουν στον βενζολικό δακτύλιο και τα δύο (2) σ-τροχιακά να επιλέγονται στη μία περίπτωση να αντιπροσωπεύσουν τον δεσμό C-C και στην άλλη το δεσμό CH-H.

Στη συνέχεια, η παράγραφος 2.1 περιγράφει τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-C της αιθυλομάδας, ενώ η παράγραφος 2.2 τη φωτοδιάσπασης του δεσμού CH-H της μεθυλενομάδας.

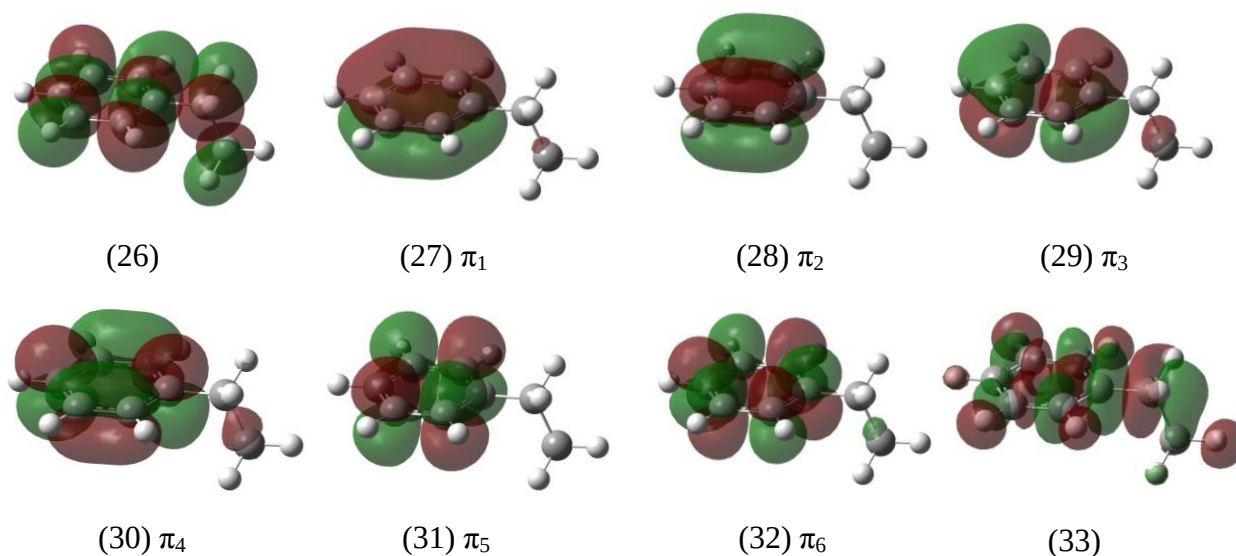
2.1 Υπολογιστική μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-C

2.1.1 Βασική κατάσταση (S_0)

Η εύρεση του ελαχίστου στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση $S_0^{\min}$ του αιθυλοβενζολίου ήταν το πρώτο βήμα στους υπολογισμούς μας. Χρησιμοποιώντας το γραφικό μοριακό πακέτο μοντελοποίησης GaussView κατασκευάστηκε η δομή του αιθυλοβενζολίου. Ο πρώτος υπολογισμός για την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και για την εύρεση των συχνοτήτων έγινε με την ημιεμπειρική μέθοδο AM1^[c1]. Στη συνέχεια για να ορίσουμε τον ενεργό χώρο, που απαιτείται για την εφαρμογή της μεθόδου CASSCF, βελτιώσαμε τη μορφή των μοριακών τροχιακών κάνοντας έναν υπολογισμό RHF^[c2] και έναν CAS(8,8)^[c3]. Στους παραπάνω υπολογισμούς, αρχικά χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό σύνολο βάσης STO-3G. Η αρχική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ήταν:

$$(26)^2 (27)^2 (28)^2 (29)^2 (30) (31) (32) (33)$$

και τα προκύψαντα MOs παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2:

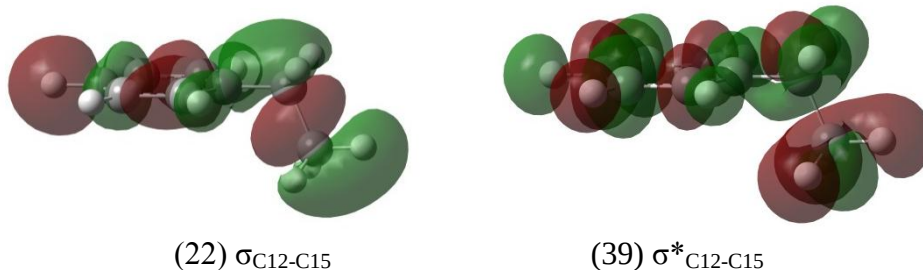


Εικόνα 2.2: Τα αφηγηρικά μοριακά τροχιακά του αιθυλοβενζολίου πριν την εκλογή του κατάλληλου ενεργού χώρου.

Στην παραπάνω εικόνα παρατηρούμε ότι στον ενεργό μας χώρο έχουμε όλα τα π και π^* μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου αλλά δεν έχουμε τα σ και σ^* τροχιακά του δεσμού C12-C15 που χρειαζόμαστε για την περιγραφή και μελέτη της

^[c1] Όλοι οι κωδικοί που χρησιμοποιήθηκαν στα input αρχεία καθώς και τα ονόματα των αρχείων παρατίθενται στο παράρτημα Α και θα δηλώνονται ως δείκτες [c1],[c2],κτλ στον εκάστοτε υπολογισμό.

διάσπασής του. Έτσι προχωρήσαμε στην εύρεση αυτών και στην εισαγωγή τους στον τελικό μας ενεργό χώρο. Τα ευρεθέντα σ και σ^* μοριακά τροχιακά του δεσμού C12-C15 που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.3, εισήχθησαν στον ενεργό χώρο αντικαθιστώντας^[c4] το 26 με το 22 και το 33 με το 39.



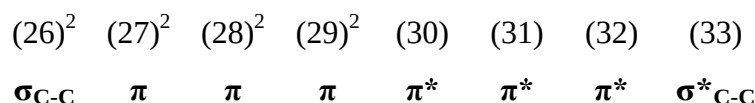
Εικόνα 2.3: Τα σ και σ^* μοριακά τροχιακά του δεσμού C12-C15.

Αφού έγινε η αντικατάσταση, βελτιστοποιήσαμε τη μοριακή γεωμετρία στο ελάχιστο της βασικής κατάστασης ($S_0^{\min}$). Αυτό το κάναμε με διαδοχικές βελτιστοποιήσεις αυξάνοντας σταδιακά το συναρτησιακό σύνολο βάσης (basis set). Αρχικά έγιναν υπολογισμοί με τη βάση STO-3G και προσδιορίστηκαν η γεωμετρία^[c5] και οι συχνότητες^[c6]. Ο υπολογισμός συχνοτήτων έδειξε ότι η συγκεκριμένη γεωμετρία αντιστοιχεί στο ελάχιστο σημείο της υπερεπιφάνειας (όλες οι συχνότητες ήταν θετικές). Στη συνέχεια και χρησιμοποιώντας την προηγούμενη ευρεθείσα βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία κάναμε υπολογισμό ενέργειας SPE^[c7] (Single Point Energy), βελτιστοποίηση γεωμετρίας^[c8] και συχνοτήτων^[c9] στη βάση 3-21G. Αντίστοιχα πράξαμε^{[c10],[c11],[c12]} και στη βάση 6-31G(d) με τη διαφορά ότι στο τέλος κάναμε και έναν υπολογισμό MP2^[c13].

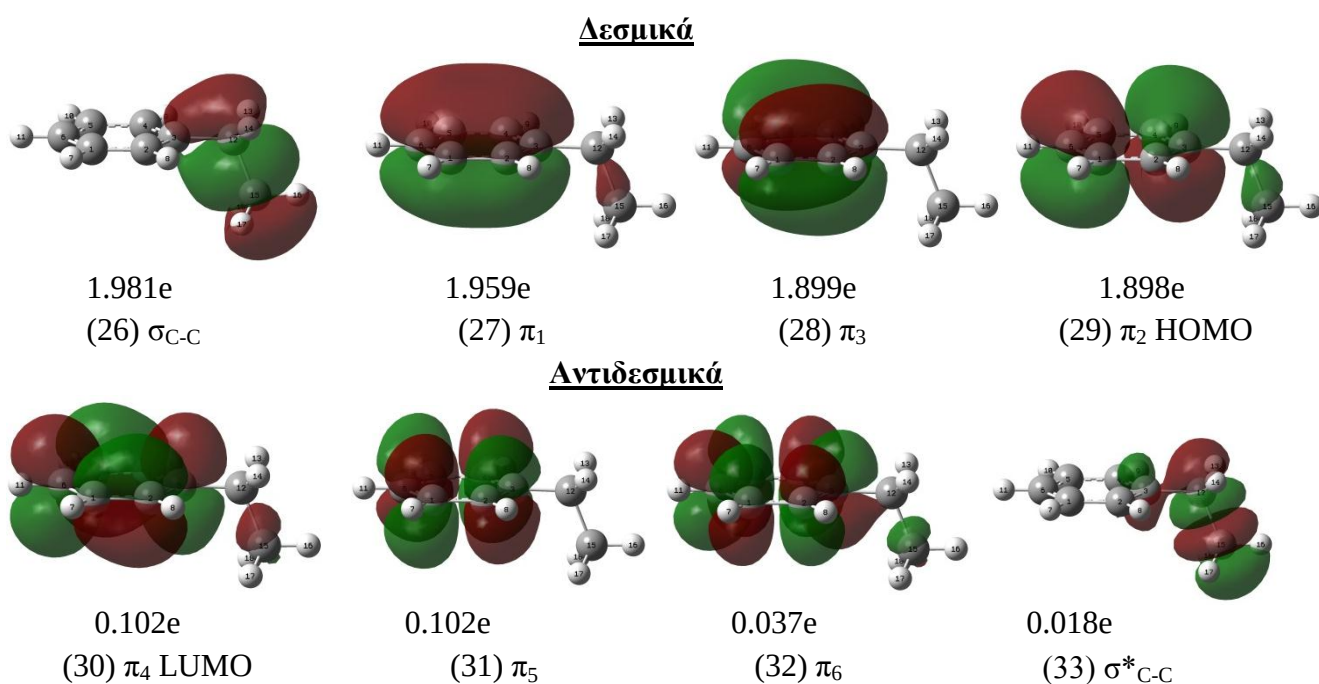
Τα κριτήρια σύγκλισης ικανοποιήθηκαν και παρουσιάζονται ενδεικτικά παρακάτω:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000318	0.000450	YES
RMS Force	0.000045	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001717	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000482	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-3.827881D-07			
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

Η τελική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ενεργού χώρου ήταν:

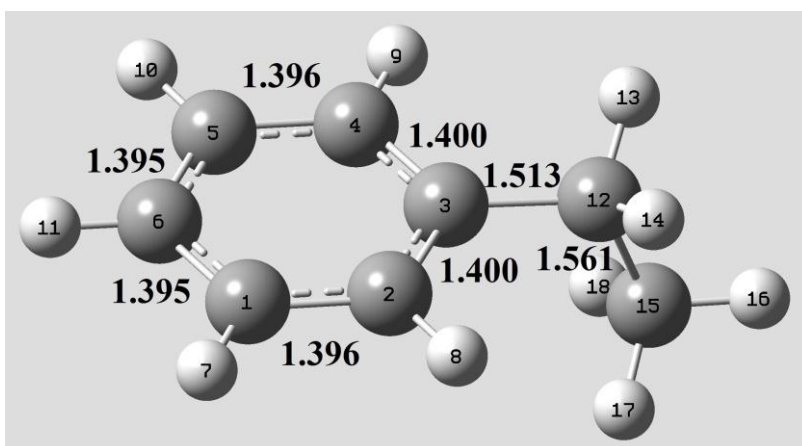


και η μορφή τους μαζί με τις ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες τους παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 2.4: Τα σ (26) και σ^* (33) μοριακά τροχιακά του δεσμού C12-C15 καθώς και τα π και π^* μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου στο τελικό ενεργό χώρο μαζί με τις καταληψιμότητες τους.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η τελική βελτιστοποιημένη γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου ($S_0^{\min}$).



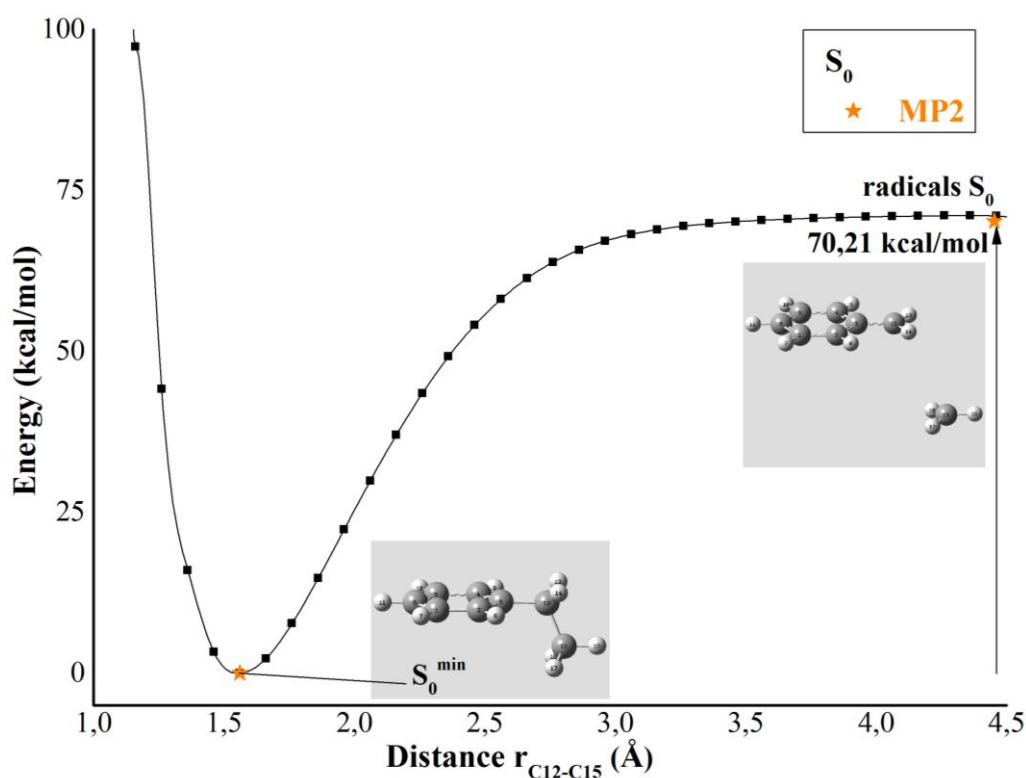
Εικόνα 2.5: Η μοριακή γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου στο ελάχιστο της βασικής κατάστασης ($S_0^{\min}$). Τα μήκη δεσμών δίνονται σε angstroms ($\text{\AA}$), τα άτομα 1-6, 12, 15 παριστάνουν τα άτομα άνθρακα C ενώ τα υπόλοιπα είναι τα άτομα υδρογόνου H.

Τα χαρακτηριστικά της $S_0^{\min}$ δίνονται στο παρακάτω πίνακα:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.86354	0.16527	-308.69827	45.474 cm^{-1}	0.1821
MP2	-309.74759	»	-309.58232		0.1821

Όπου E_e συμβολίζουμε την ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου, με **ZPE** (Zero Point Energy) την ενέργεια (δόνησης) μηδενικού σημείου και με E_0 το άθροισμα της E_e και της **ZPE**. Παρουσιάζονται, η τιμή της συχνότητας δόνησης των ατόμων (**Freq**) καθώς και η τιμή της διπολικής ροπής (μ). Αναφέρουμε ότι οι τιμές **ZPE** και **Freq** υπολογίζονται με τη μέθοδο CAS. Η μ υπολογίζεται και με τις δύο μεθόδους και αντίστοιχα παρουσιάζεται. Η CAS υπολογισμένη τιμή **ZPE** χρησιμοποιείται και στην μέθοδο MP2.

Τέλος στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του δεσμού C12-C15, προς τις ρίζες $\text{PhCH}_2^\bullet$ (βενζύλιο) και $^\bullet\text{CH}_3$ (μέθυλο) στην βασική κατάσταση S_0 .



Εικόνα 2.6: Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού μεταξύ των ανθράκων 12 και 15 (C12-C15) στην βασική κατάσταση S_0 του αιθυλοβενζολίου. Με αστέρι συμβολίζονται οι τιμές που είναι υπολογισμένες με τη μέθοδο MP2.

Οι τιμές προκύψανε από τη σάρωση RPES (Relaxed Potential Energy Surface scan), που βελτιστοποιείται με τη μέθοδο CAS και εκφράζονται σε kcal/mol, όπου $1\text{h} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$. Η καμπύλη έχει προσαρμοστεί με την μέθοδο των cubic splines στο πρόγραμμα OriginPro 9.0. Ο υπολογισμός (σάρωση) έγινε με βήμα $0.1\text{\AA}$, πρώτα για τη μείωση^[c14] και μετά για την αύξηση^[c15] του δεσμού μέχρι τα $4.5 \text{\AA}$. Στη δομή

που η απόσταση των C12-C15 ήταν περίπου στα 4.5 Å, όπου πρακτικά δεν αλληλεπιδρούν τα άτομα κι έτσι ο δεσμός έχει σπάσει, έγινε ένας υπολογισμός MP2, ώστε να βρεθεί η ενέργεια διασπάσης του (Bond Dissociation Energy, BDE). Η τιμή BDE βρέθηκε να είναι ίση με 70.21 kcal/mol (πειραματική τιμή: 74.1 kcal/mol³⁹).

2.1.2 Κατακόρυφη ηλεκτρονιακή διέγερση **Franck-Condon** στην κατάσταση **S₁**

Στην πορεία προς την διερεύνηση της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης, χρειάστηκε να γίνει υπολογισμός της κάθετης κατά Franck-Condon (FC) ηλεκτρονικής διέγερσης **S₀→S₁**. Έτσι έγινε ο υπολογισμός των ενεργειών CAS^[c16], MP2^[c17] καθώς και των φανταστικών (αρνητικών) συχνοτήτων^[c18].

Οι τιμές για την διέγερση Franck-Condon (FC) παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E₀ (h)	Freq (cm⁻¹)
CAS	-308.68102	0.16133	-308.51968	-86.695, -70.366
MP2	-309.56324	»	-309.40190	

Η ενέργεια διέγερσης **FC** βρέθηκε ίση με:

	ΔE_e(FC_{S1} – S₀^{min})	ΔE₀(FC_{S1} – S₀^{min})
CAS	114.53 kcal/mol	112.06 kcal/mol
MP2	115.69 kcal/mol	113.21 kcal/mol

Εδώ θα πρέπει να αναφέρουμε ότι ενώ παρουσιάζονται όλοι οι συνδυασμοί ενεργειών που εμπεριέχουν τον υπολογισμό ZPE, για το σημείο **FC**, λαμβάνουμε υπόψη την διαφορά των ηλεκτρονιακών ενεργειών, γι' αυτό και στο παραπάνω πίνακα η τιμή με έντονο χρώμα είναι η αποδεκτή. Η ενεργειακή αυτή τιμή αντιστοιχεί σε μήκος κύματος διέγερσης 247.14 nm (5.017 eV).

2.1.2 Το ελάχιστο της πρώτης διεγερμένης απλής κατάστασης στην **S₁**

Για την εξερεύνηση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας για την **S₁** διεγερμένη κατάσταση ξεκινήσαμε με την εύρεση^{[c19],[c20],[c21]} του ελαχίστου **S₁^{min}** χρησιμοποιώντας το checkpoint file του σημείου **FC**. Ο υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για ελάχιστο αφού όλες οι συχνότητες ήταν θετικές. Τα

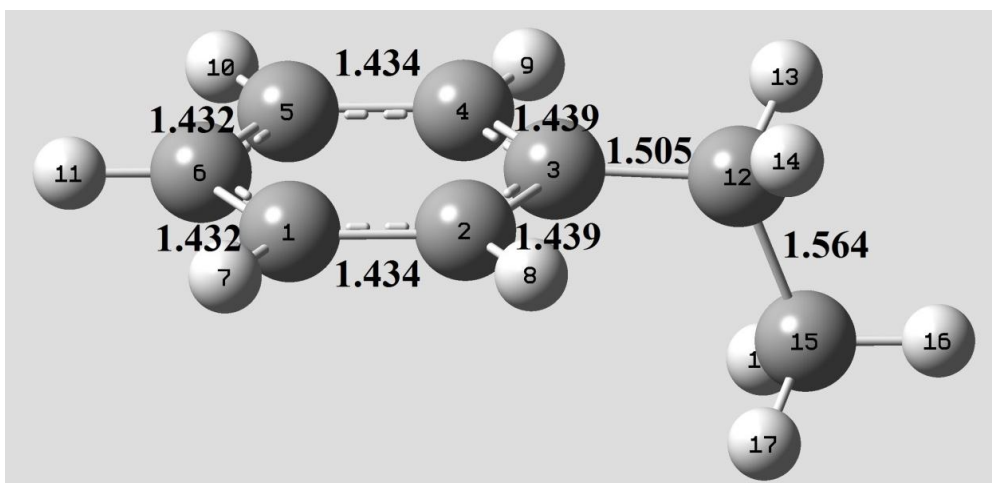
αποτελέσματα που αφορούν τις τιμές της ενέργειας παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(S_1^{\min}-S_0^{\min})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.68875	0.16009	-308.52866	106.43 kcal/mol	50.319	0.1185
MP2	-309.56892	»	-309.40883	108.86 kcal/mol		0.1183

Η ενέργεια διέγερσης της $S_1^{\min}$ αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των **262.64 nm** (4.721 eV). Οι διαφορές ενέργειας του σημείου FC με την $S_1^{\min}$ σε CAS και σε MP2 ενέργειες παρατίθενται παρακάτω:

	$\Delta E_e(\text{FC}_{S1} - S_1^{\min})$	$\Delta E_0(\text{FC}_{S1} - S_1^{\min})$
CAS	4.85 kcal/mol	5.63 kcal/mol
MP2	3.56 kcal/mol	4.35 kcal/mol

Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία στην $S_1^{\min}$:



Εικόνα 2.7: Η μοριακή γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου στην $S_1^{\min}$.

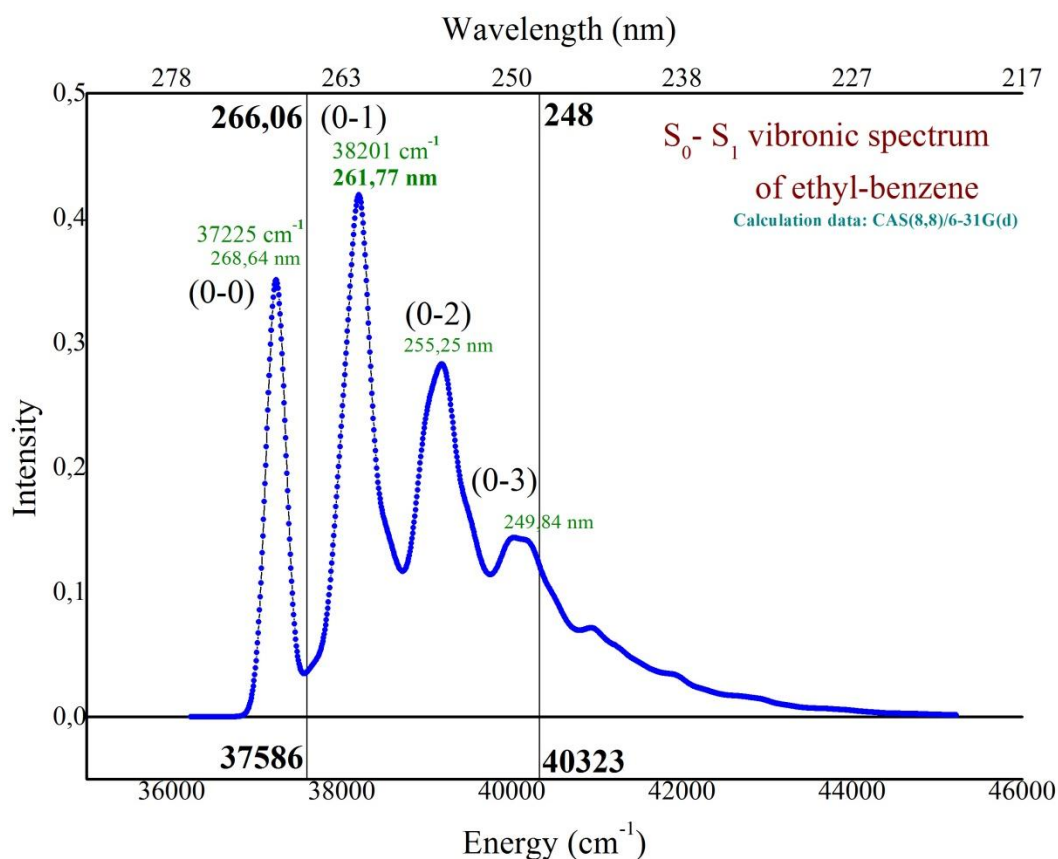
Οι καταληψιμότητες των μοριακών τροχιακών που δεν αλλάζουν σειρά ούτε και σχήμα παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

26	27	28	29	30	31	32	33
1.981e	1.844e	1.450e	1.422e	0.563e	0.592e	0.126e	0.018e

Παρατηρείται η μείωση (περίπου 1.5e) της ηλεκτρονιακής καταληψιμότητας των τροχιακών 28 και 29, ενώ αντίθετα αυξάνεται στα τροχιακά 30 και 31 (περίπου 0.6e). Οι δύο μοριακές γεωμετρίες του αιθυλοβενζολίου $S_0^{\min}$ και $S_1^{\min}$, είναι όμοιες με μικρές παραλλαγές στις τιμές του μήκους των δεσμών, των γωνιών και των διεδρων.

Στη συνέχεια έγινε υπολογισμός^[c22] του ηλεκτροδονητικού φάσματος (vibronic

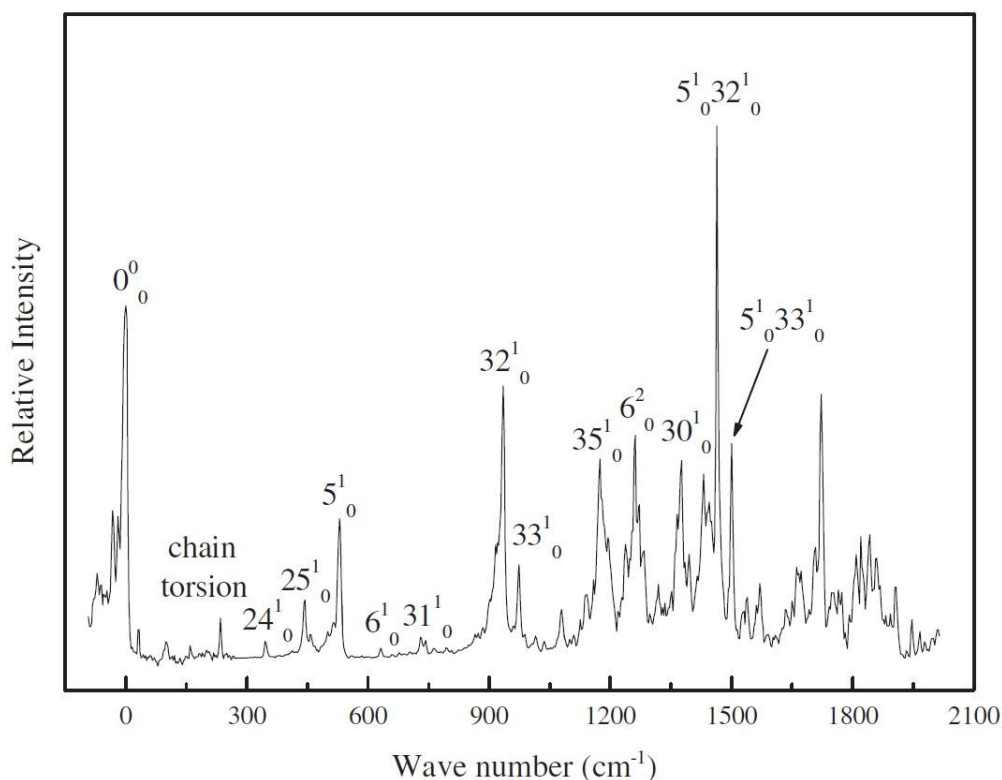
spectrum) μεταξύ των S_0 και S_1 χρησιμοποιώντας τα αρχεία των συχνοτήτων για τις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις.



Εικόνα 2.8: Η ένταση της απορρόφησης μεταξύ των ηλεκτροδονητικών (vibronic) καταστάσεων της S_1 και S_0 συναρτήσει της ενέργειας και του μήκους κύματος (δόνηση αναπνοής 976 cm^{-1}).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η μετάβαση, για τη διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$, με την μεγαλύτερη ένταση άρα και πιθανότερη είναι η $v=0 \rightarrow v'=1$ (0-1). Επιβεβαιώνεται ότι η χρωμοφόρος ομάδα του μορίου μας είναι ο βενζολικός δακτύλιος από την ομοιότητα του παραπάνω φάσματος με του αντίστοιχου του βενζολίου¹⁵. Στο παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση των τιμών για τις διεγέρσεις (0-0) και (0-1) που προκύπτουν από το παραπάνω διάγραμμα σε σχέση με τις πειραματικές του Wang.¹⁶

	(0-0) $S_1^{\min}$		(0-1) FC	
	Wang	παρούσα εργασία	Wang	παρούσα εργασία
cm^{-1}	37586	37225	39050	38201
nm	266.06	268.64	256.08	261.78
kcal/mol	107.46	106.43	111.65	109.22
eV	4.65	4.61	4.84	4.73



Φάσμα 1C-R2PI (αντίστοιχο του UV) του αιθυλοβενζολίου στο ενεργειακό εύρος των $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, που αφορά τη μετάβαση $S_1 \leftarrow S_0$ (Wang¹⁶).

Εδώ να αναφέρουμε ότι η διέγερση που πραγματοποιείται από την ομάδα του Cheng-Liang Huang¹³ στα 248 nm (40323 cm^{-1} ή 115.29 kcal/mol), στο παραπάνω φάσμα έχει την αντίστοιχη τιμή των 2737 cm^{-1} και βρίσκεται στα δεξιά, εκτός ορίων.

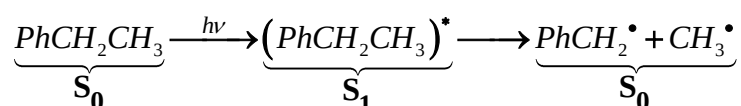
Τέλος μέσω τη σχέσης των Strickler-Berg:²⁰

$$\frac{1}{\tau_f^0} = 2.142005 \cdot 10^{10} \cdot M(Q_0)^2 \cdot E^3$$

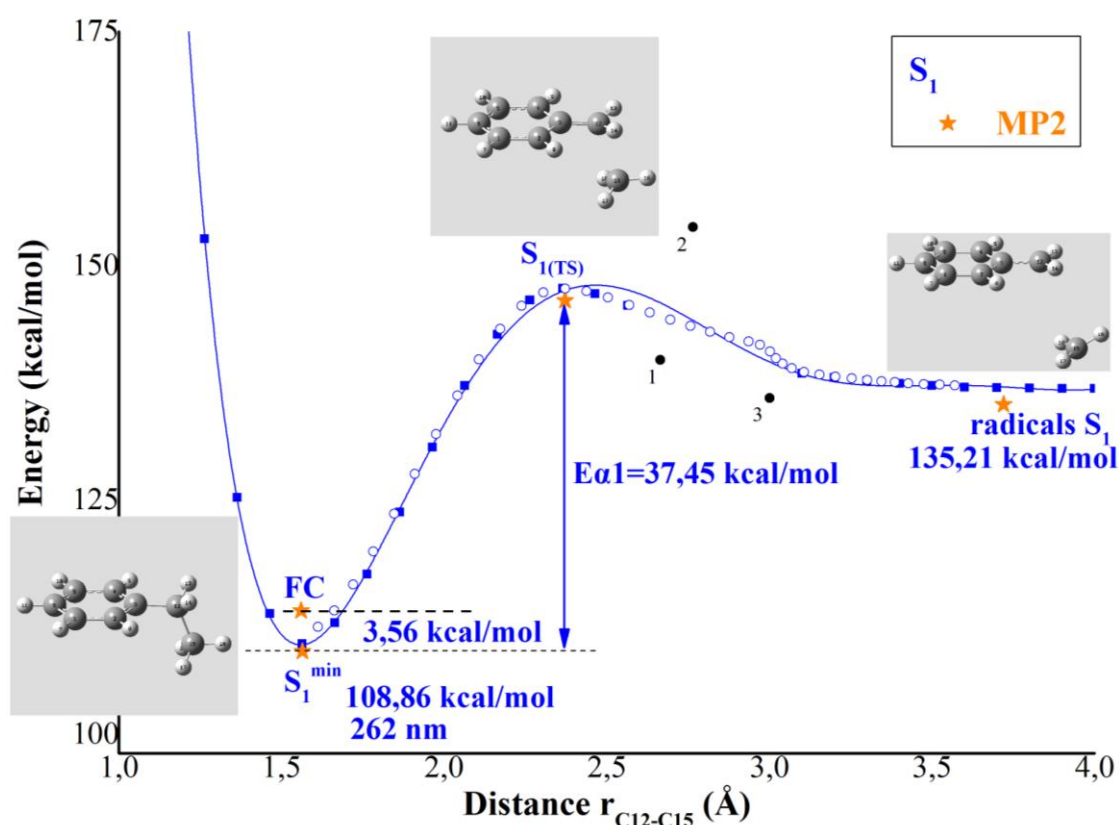
όπου, $M(Q_0)$ ο συντελεστής της μεταβατικής ηλεκτρονιακής διπολικής ροπής και E η ενέργεια της αυθόρμητης εκπομπής από μία υψηλή ενεργειακά κατάσταση σε μία χαμηλότερη (συνήθως είναι η S_0), υπολογίστηκε ο ακτινοβόλος χρόνος ζωής του φθορισμού και κατ'επέκταση η ταχύτητα φθορισμού k_f . Με τιμές όπου $M(Q_0) = 0.2343$, υπολογισμένη με TD-DFT/B3LYP και $E = 0.18435 h$, η ενέργεια MP2 του σημείου FC, υπολογίστηκε η ταχύτητα φθορισμού και βρέθηκε ίση με $k_f^0 = 7.37 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ με πειραματική τιμή³⁶ $3.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ και συγκρίσιμο με αυτό του τολουολίου που είναι $4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.¹⁵

2.1.3. Η μεταβατική κατάσταση $S_{1(TS)}$ της αδιαβατικής διάσπασης του δεσμού C12-C15 στην διεγερμένη απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση S_1

Τα πειραματικά δεδομένα¹³ αναφέρουν ότι η φωτοδιάσπαση του αιθυλοβενζολίου στην S_1 διεγερμένη κατάσταση οδηγεί στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών στη βασική τους κατάσταση S_0 όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση:

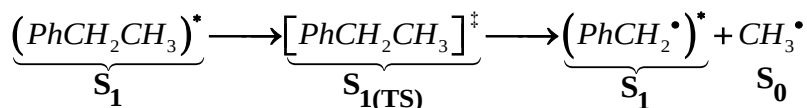


Υπολογίσαμε^{[c22a],[c22b]} και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας S_1 σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού κάνοντας υπολογισμό RPES scan, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 2.9: Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-C15, στην S_1 του αιθυλοβενζολίου. Διακρίνονται η ενέργεια της S_1^{min} , η Franck-Condon (FC), η μεταβατική κατάσταση $S_{1(TS)}$, η ενέργεια ενεργοποίησης $Ea1$, η διεγερμένη βένζυλο ρίζα και με κύκλους ο υπολογισμός IRC.

Φάνηκε ότι η διάσπαση του δεσμού των ανθράκων C12-C15 οδηγεί σε σχηματισμό διεγερμένης βένζυλο ρίζας (παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο) σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



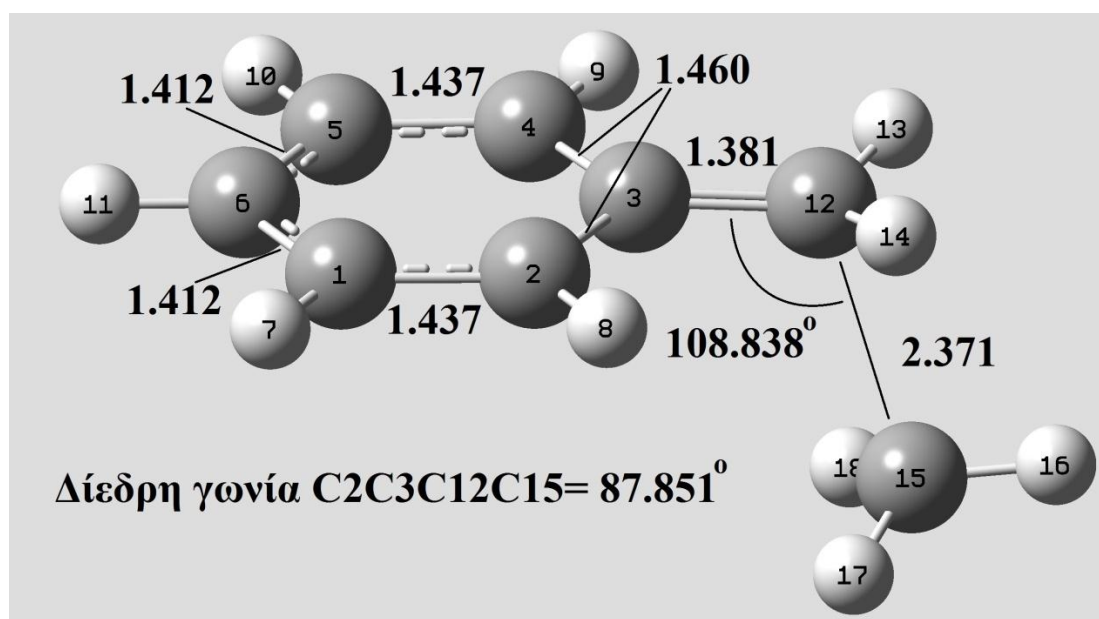
Ως αρχική γεωμετρία για την εύρεση^{[c23],[c24],[c25]} της μεταβατικής κατάστασης $S_1(TS)$ χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία που είχε το μόριο στο μέγιστο της καμπύλης. Παρακάτω δίνονται τα χαρακτηριστικά της δομής ισορροπίας της $S_1(TS)$:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(S_1(TS) - S_0^{min})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.62835	0.15211	-308.47623	147.59 kcal/mol	-553.347	0.0681
MP2	-309.50127	»	-309.34915	146.31 kcal/mol		0.0681

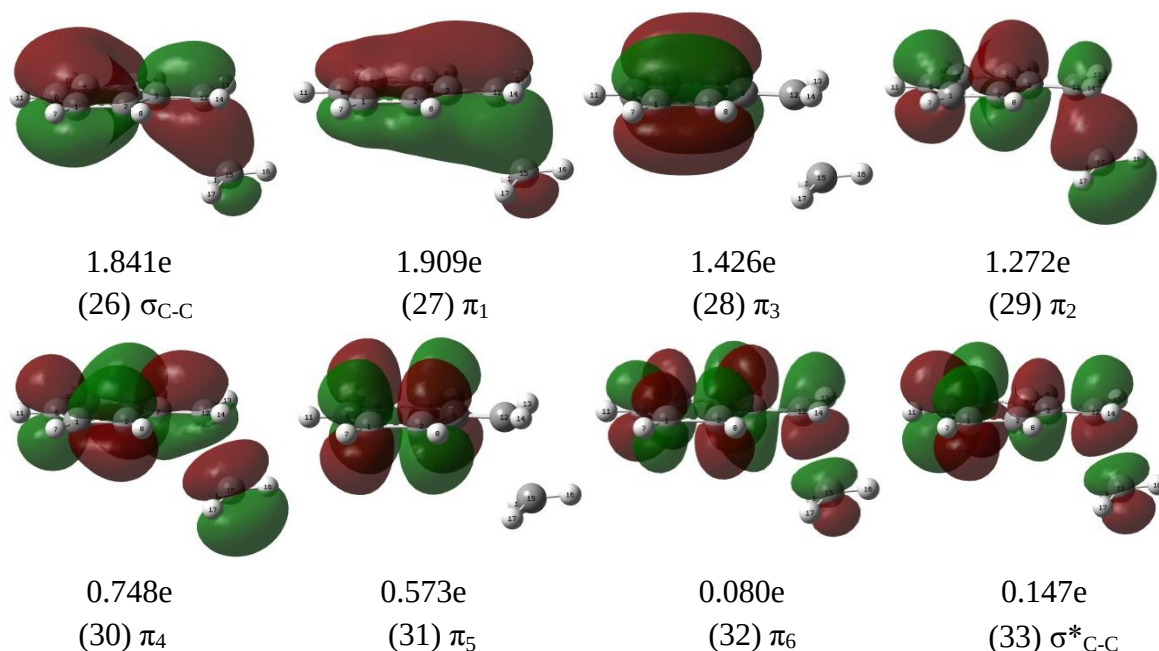
Η ενέργεια ενεργοποίησης E_{a1} για τη μετάβαση από το ελάχιστο της S_1 στην $S_1(TS)$ δίνεται από τον παρακάτω τύπο,

$$(E_{a1})_{0,MP2} = E_{0,MP2}(S_1(TS)) - E_{0,MP2}(S_1^{min}) = 37.45 \text{ kcal/mol}$$

Η δομή του μορίου και τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με τις καταληψιμότητές τους απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες:

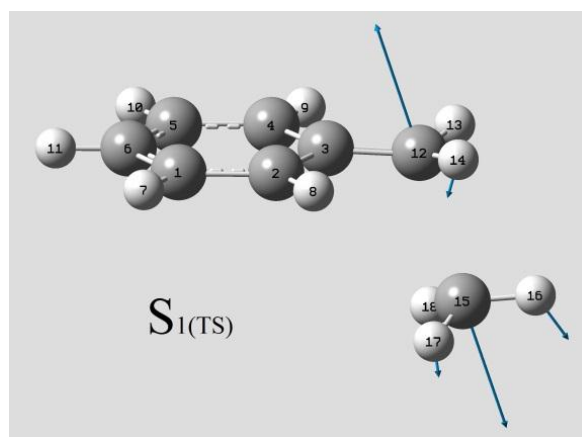


Εικόνα 2.10: Η μοριακή γεωμετρία της $S_1(TS)$ του αιθυλοβενζολίου κατά την αδιαβατική διάσπαση του δεσμού C12-C15.



Εικόνα 2.11: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου στην $S_1(TS)$ του αιθυλοβενζολίου.

Φαίνεται η αύξηση της καταληψιμότητας των δύο π αντιδεσμικών τροχιακών (30,31) που έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση. Ο υπολογισμός IRC^[c26] που κάναμε (Εικόνα 2.9) κατέληξε στις αναμενόμενες γεωμετρίες και συνέδεσε τα δύο ξεχωριστά κομμάτια της αδιαβατικής πορείας. Παρακάτω απεικονίζονται οι διευθύνσεις των δονήσεων που αντιστοιχούν στη μιγαδική συχνότητα δόνησης.



Εικόνα 2.12: Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της $S_1(TS)$.

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης στο εύρος τιμών 2.66 - 3.1 Å, εμφανίστηκε απότομη αύξηση αλλά και πτώση τιμών της ενέργειας (βλ.σημεία 1,2,3 στην εικόνα 2.9). Αυτό ήταν ένδειξη για πιθανή ύπαρξη κωνικής τομής.^{1d} Η αναζήτηση κωνική τομής που έγινε από την γεωμετρία του σημείου 1 επετεύχθει, αλλά θα αναφερθούμε εκτενέστερα γι' αυτό στη συνέχεια.

2.1.4 Οι διεγερμένες ρίζες στην S_1

Τα χαρακτηριστικά των διεγερμένων ριζών στην S_1 παρουσιάζονται παρακάτω:

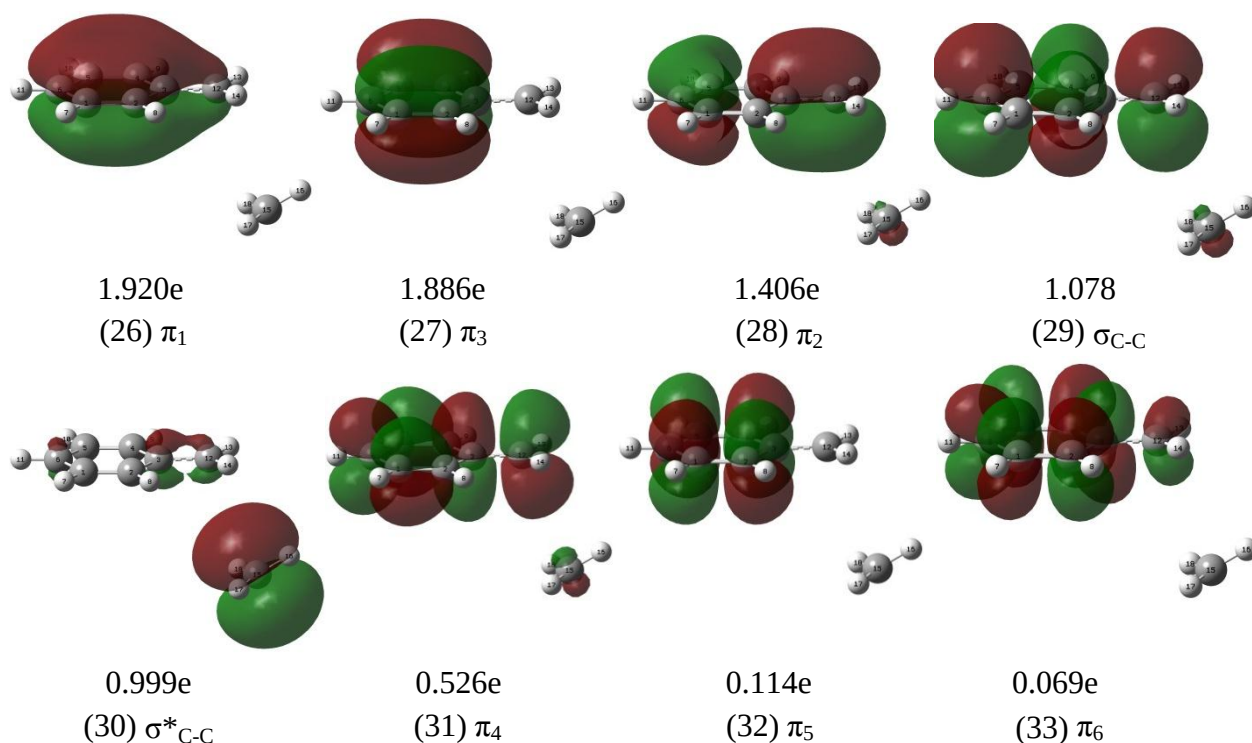
	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(\text{radicals } S_1-S_0^{\min})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.64491	0.14708	-308.49783	137.19 kcal/mol	-44.858, -14.617, -6.208	0.3842
MP2	-309.51393		-309.36685	135.22 kcal/mol		0.3839

Βρέθηκε ότι η θερμότητας αντίδρασης ΔH_r για τη παραγωγή των διεγερμένων ριζών της S_1 είναι ίση με

$$\Delta H_r(S_1) = E_{0,MP2}(\text{radicals } S_1) - E_{0,MP2}(S_1^{\min}) = 26.35 \text{ kcal/mol}$$

και χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη. Η ενεργειακή διαφορά των διεγερμένων ριζών με της βασικής, βρέθηκε να ισούται με **65.00 kcal/mol**, με την πειραματική τιμή φθορισμού ριζών να είναι ίση με 62.9 kcal/mol.²¹

Τα μοριακά τροχιακά, με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:

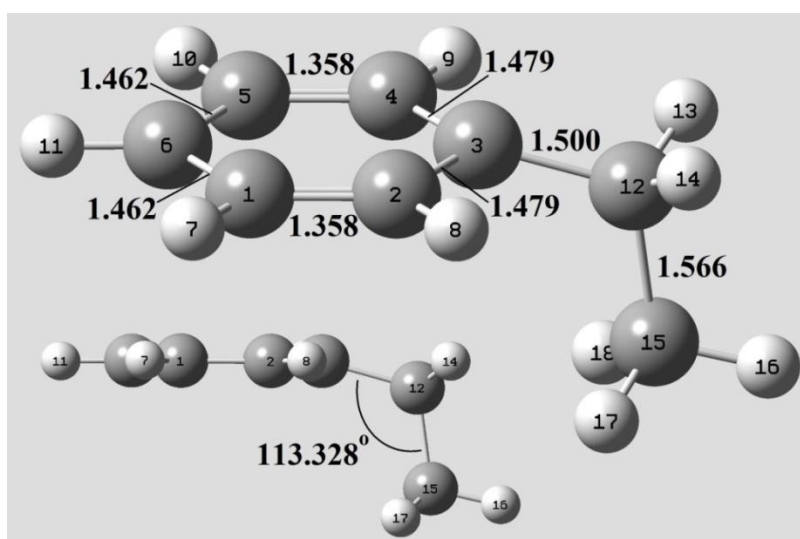


Εικόνα 2.13: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος των ριζών στην S_1 κατά την διάσπαση του C12-C15. $r_{C12C15} = 3.72 \text{ \AA}$.

Από την παραπάνω εικόνα επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για ρίζες, αφού τα μοριακά τροχιακά δεν επικαλύπτονται και τα (29), (30) καταλαμβάνονται από περίπου 1e.

2.1.5. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1

Η εξερεύνηση της επιφάνειας της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης έγινε κατά τα γνωστά, από την εύρεση του ελαχίστου ($T_1^{\min}$). Αρχικά κάναμε τους υπολογισμούς SPE^[c27], MP2^[c28] και Freq^[c29] χρησιμοποιώντας τη γεωμετρία της $S_0^{\min}$ στη βάση 6-31G(d) και στη συνέχεια βελτιστοποιήσαμε^[c30] τη γεωμετρία και κάναμε τους αντίστοιχους υπολογισμούς Freq^[c31] και MP2^[c32]. Η εύρεση του ελαχίστου της T_1 επιβεβαιώθηκε από τον υπολογισμό συχνοτήτων όπου δεν βρέθηκε καμία μιγαδική συχνότητα. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η μοριακή γεωμετρία στην $T_1^{\min}$.



Εικόνα 2.14: Η μοριακή γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου στην $T_1^{\min}$. Τα μήκη των δεσμών δίνονται σε Angstroms (Å).

Οι τιμές της ενέργειας και της διπολικής ροπής του μορίου στην $T_1^{\min}$ δίνονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(T_1^{\min}-S_0^{\min})$	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.73344	0.15833	-308.57511	81.64 kcal/mol	41.141	0.1965
MP2	-309.61496	»	-309.45663	78.87 kcal/mol		0.1966

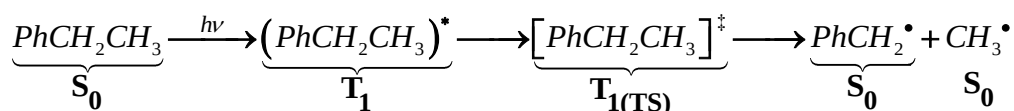
Τέλος στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες των μοριακών τροχιακών του ενεργού χώρου στην $T_1^{\min}$.

26	27	28	29	30	31	32	33
1.981e	1.915e	1.859e	1.069e	0.934e	0.141e	0.080e	0.018e

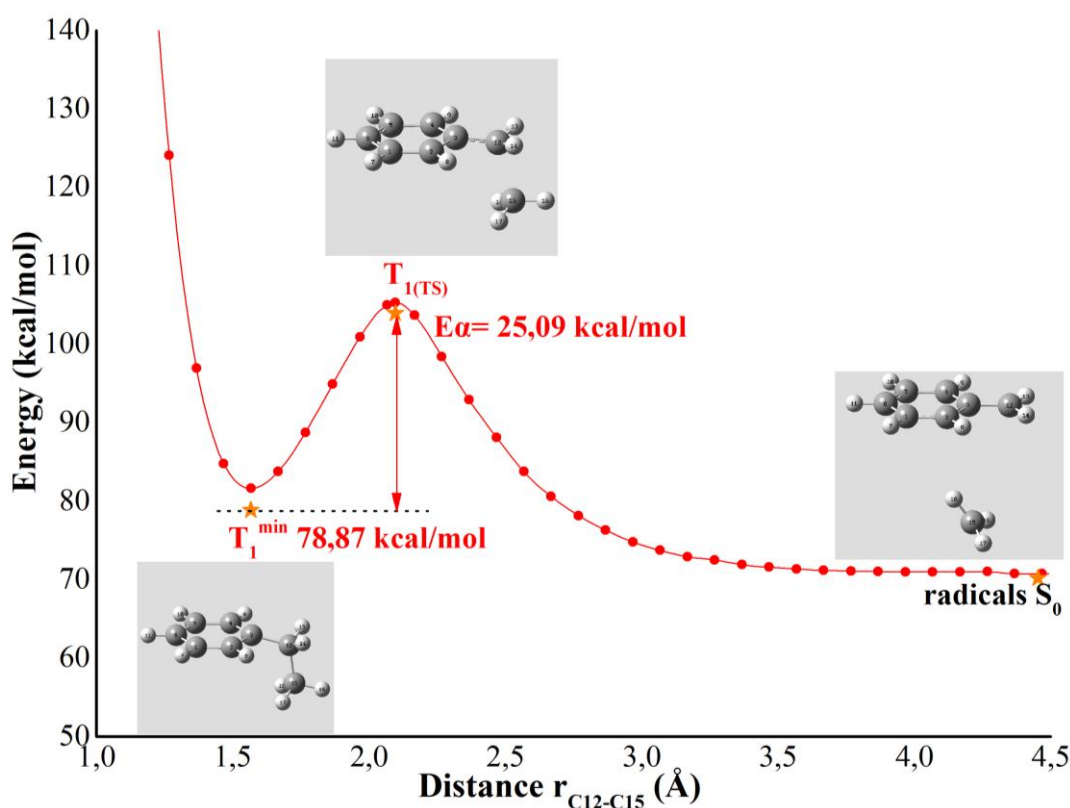
Διακρίνεται η κατάληψη του μοριακού τροχιακού 30 (HOMO) με 0.9e.

2.1.6. Η $T_{1(TS)}$ μεταβατική κατάσταση για τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C12-C15 στην T_1

Σε αυτή τη παράγραφο θα παρουσιαστεί η φωτοχημική διάσπαση του αιθυλοβενζολίου στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1). Αυτή οδηγεί μέσω της μεταβατικής κατάστασης $T_{1(TS)}$ στο σχηματισμό της βενζυλικής και μεθυλικής ρίζας στην βασική τους κατάσταση (S_0). Η συνολική αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Υπολογίσαμε και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας T_1 σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού C12-C15 κάνοντας υπολογισμό RPES scan^{[c33],[c34]} όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



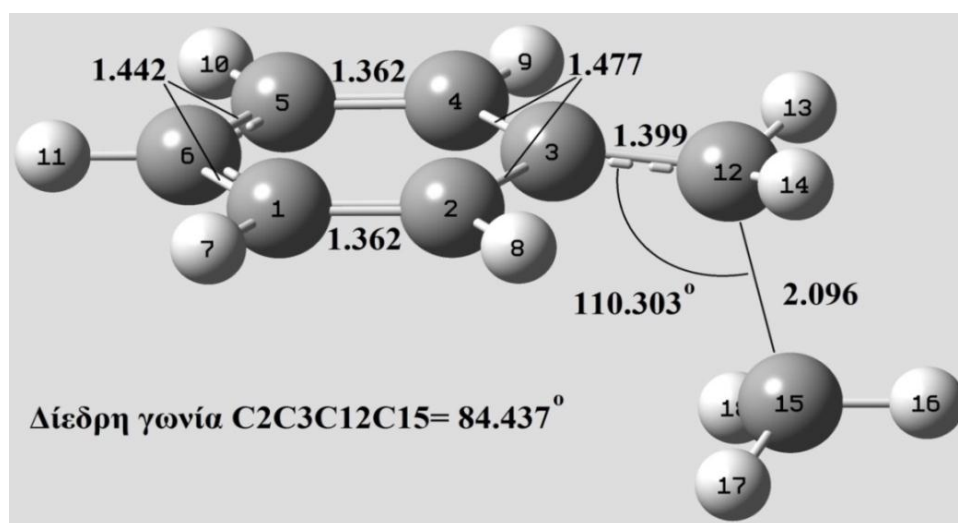
Εικόνα 2.15: Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-C15, στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του αιθυλοβενζολίου. Διακρίνονται η ενέργεια της $T_1^{\min}$, η μεταβατική κατάσταση $T_{1(TS)}$ και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Για την εύρεση^{[c35],[c36],[c37]} της $T_{1(TS)}$ χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία που είχε το μόριο μας στο μέγιστο της καμπύλης. Η εύρεση της μεταβατικής επιβεβαιώθηκε με τον

υπολογισμό συχνοτήτων όπου προέκυψε μόνο μία μιγαδική συχνότητα. Τα χαρακτηριστικά της μεταβατικής κατάστασης $\mathbf{T}_{1(\text{TS})}$ φαίνονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E₀ (h)	ΔE₀(T₁(TS)-S₀^{min})	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.69568	0.15487	-308.54080	105.34 kcal/mol	-1051.593	0.1321
MP2	-309.57152	»	-309.41664	103.96 kcal/mol		0.1320

Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με $E_a(T_{I(TS)}) = 25.09 \text{ kcal/mol}$ και η αντίστοιχη θερμότητα αντίδρασης $\Delta H_r = -8.66 \text{ kcal/mol}$ (εξώθερμη). Η γεωμετρία του μορίου και τα τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με την καταληψιμότητά τους απεικονίζονται παρακάτω:

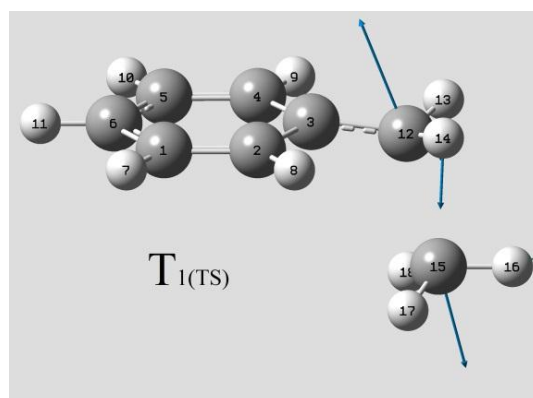


Εικόνα 2.16: Η μοριακή γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου στην $T_{1(TS)}$ ως προς τη διάσπαση του δεσμού C12-C15. Τα μήκη των δεσμών δίνονται σε Angstroms ($\text{\AA}$).

Παρακάτω παρουσιάζονται μόνο οι καταληψιμότητες των ΜΟ της $\mathbf{T}_{1(\text{TS})}$, αφού το σχήμα και η σειρά τους είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα της $\mathbf{S}_{1(\text{TS})}$.

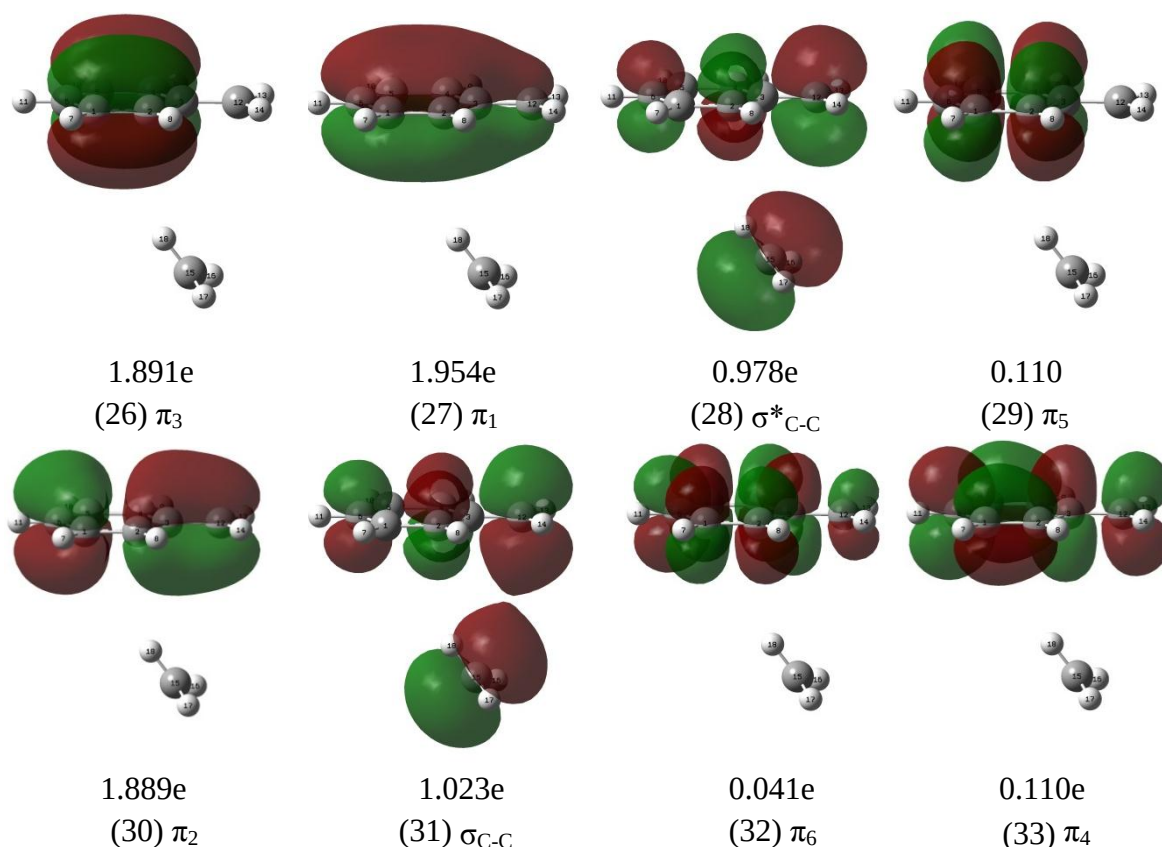
26	27	28	29	30	31	32	33
1.876e	1.929e	1.873e	1.075e	0.927e	0.127e	0.065e	0.124e

Παρακάτω απεικονίζονται οι διευθύνσεις των δονήσεων που αντιστοιχούν στη μιγαδική συχνότητα δόνησης.



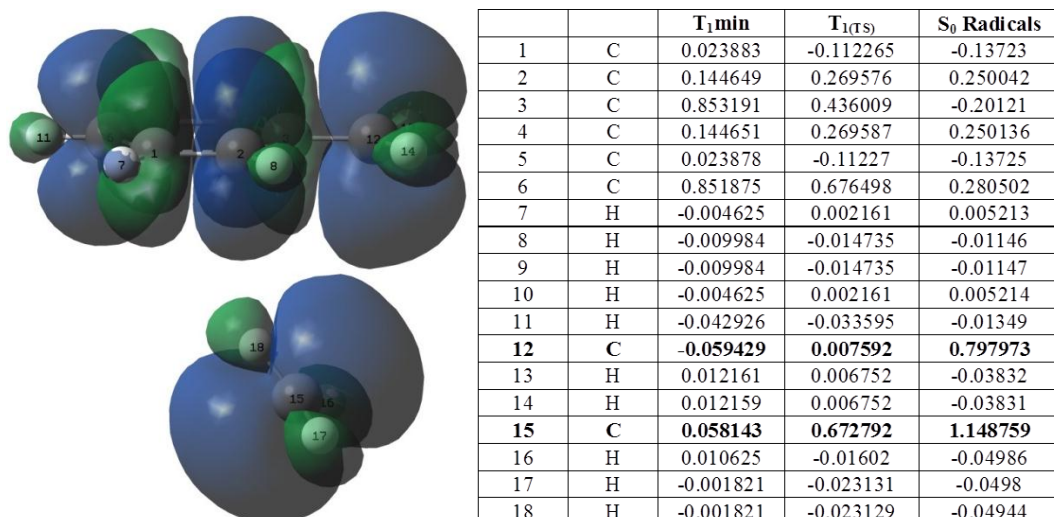
Εικόνα 2.17: Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της $T_{1(TS)}$.

Στη συνέχεια, έγινε επιβεβαίωση της διάσπασης του δεσμού C12-C15, όπως φαίνεται και στη παρακάτω εικόνα, όπου τα μοριακά τροχιακά των ριζών δεν επικαλύπτονται και η καταληψιμότητα των (28) και (31), που αντιστοιχούν στη βένζυλο και μέθυλο ρίζα, ισούται περίπου με 1e.



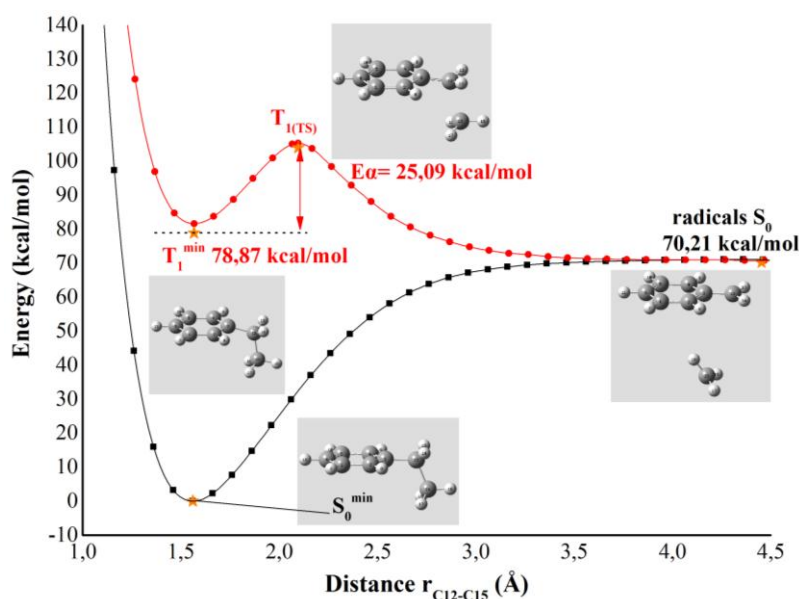
Εικόνα 2.18: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος των ριζών στην S_0 , κατά την διάσπαση του C12-C15 στο αιθυλοβενζόλιο, στην απόσταση $r_{C12C15} = 4.45 \text{ \AA}$.

Τέλος έγινε υπολογισμός της πυκνότητας spin με τη TDDFT μέθοδο UB3LYP^[c37s].



Εικόνα 2.19: Γράφημα της πυκνότητας του spin μπλε= $\uparrow$ και πράσινη= $\downarrow$ για το σύστημα των ριζών (αριστερά). Οι ατομικές πυκνότητες spin για την $T_1^{\min}$, $T_1(TS)$ και για το σύστημα ριζών(δεξιά). Το άθροισμα όλων των spin πυκνοτήτων ισούται με 2.

Η απεικόνιση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας S_0 και T_1 για τη διάσπαση του δεσμού C12-C15, παρουσιάζεται παρακάτω:



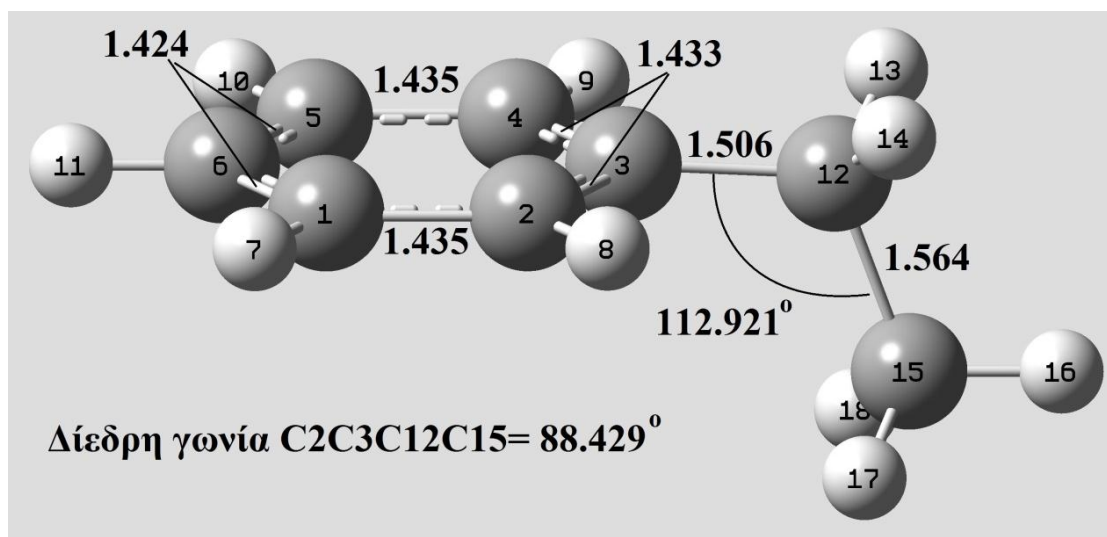
Εικόνα 2.20: Απεικόνιση των δύο καμπυλών δυναμικής ενέργειας για την φωτοδιάσπαση του δεσμού C12-C15 στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και T_1 .

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα η αντίδραση από την $T_1^{\min}$ προς τις ρίζες είναι εξώθερμη και η θερμότητα της αντίδρασης υπολογίζεται ως:

$$(\Delta H_r)_{0,mp2} = E_{0,mp2}(\text{σύστημα ριζών}) - E_{0,mp2}(T_1^{\min}) = -8.66 \text{ kcal/mol}$$

2.1.7. Η δεύτερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_2

Ακολουθώντας παρόμοια πορεία βρήκαμε το ελάχιστο της $T_2^{\min}$. Αρχικά κάναμε SPE^[c38] και Opt^[c39] χρησιμοποιώντας τη γεωμετρία της $T_1^{\min}$ και στη συνέχεια στην ευρεθείσα γεωμετρία ($T_2^{\min}$) κάναμε υπολογισμό freq^[c40] και MP2^[c41]. Η εύρεση του ελαχίστου ολοκληρώθηκε επιτυχώς. Η μοριακή γεωμετρία παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 2.21: Η $T_2^{\min}$ του αιθυλοβενζολίου.

Τα χαρακτηριστικά της $T_2^{\min}$ παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(T_2^{\min}-S_0^{\min})$	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.68608	0.16081	-308.52526	111.36 kcal/mol	50.730	0.2123
MP2	-309.56403	»	-309.40321	112.39 kcal/mol		0.2120

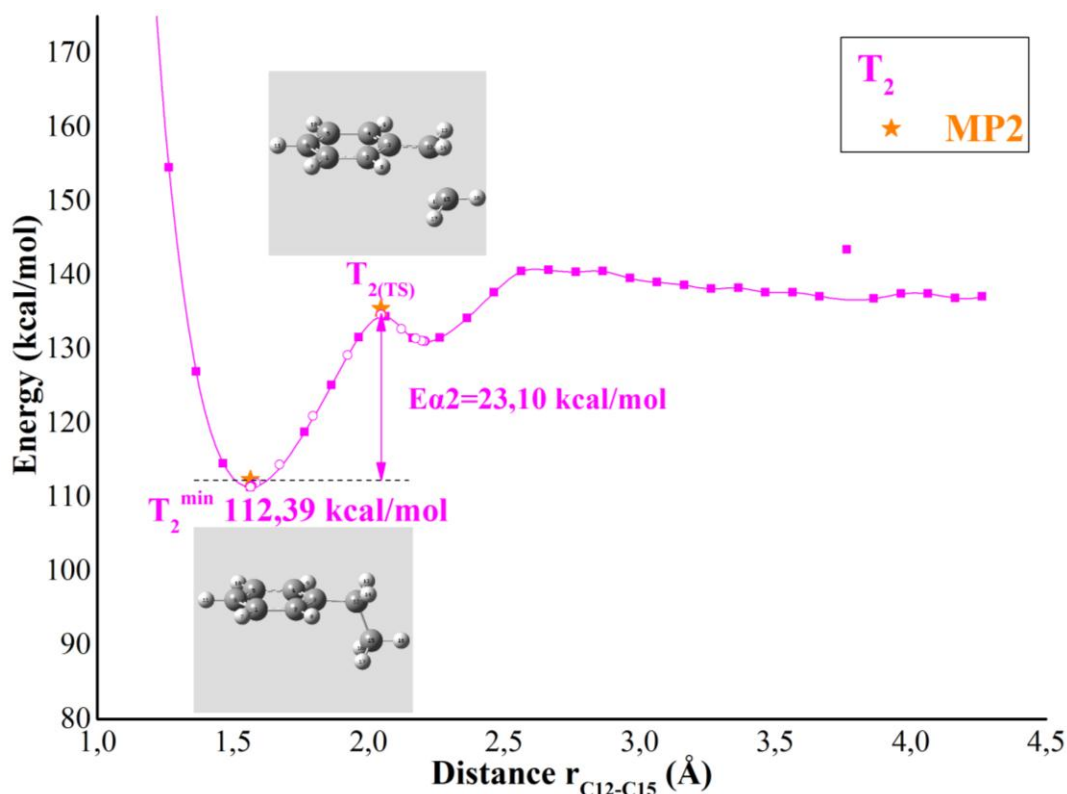
Τέλος στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες των μοριακών τροχιακών του ενεργού χώρου στην $T_2^{\min}$.

26	27	28	29	30	31	32	33
1.981e	1.880e	1.514e	1.375e	0.495e	0.633e	0.101e	0.018e

Διακρίνεται μια αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα 30, 31 και 32 Μ.Ο.

2.1.8 Η μεταβατική κατάσταση στην T_2 διεγερμένη

Υπολογίσαμε και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας T_2 σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού C12-C15 κάνοντας υπολογισμό RPES scan όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

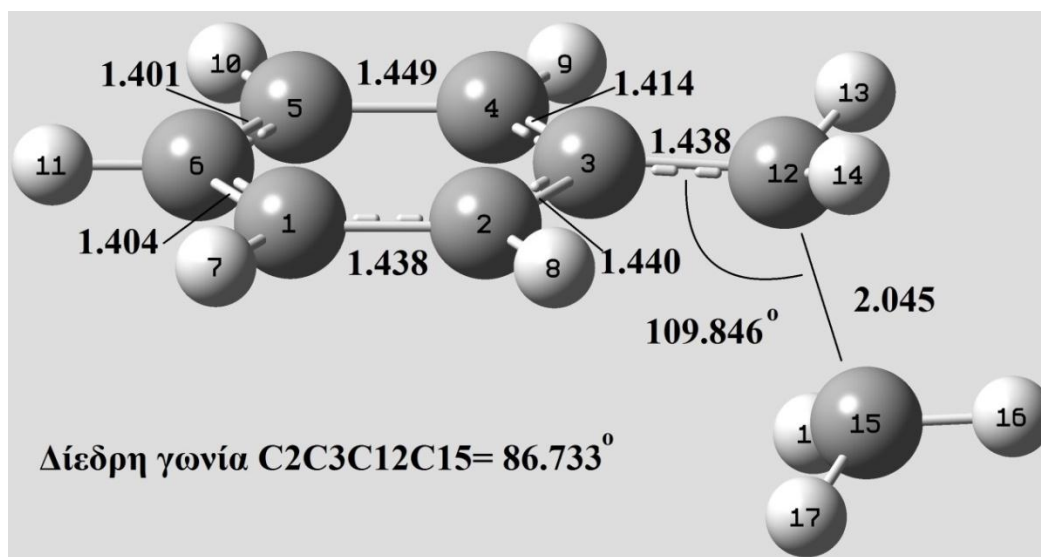


Εικόνα 2.22: Η αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-C15, στην T_2 του αιθυλοβενζολίου. Διακρίνονται, η ενέργεια της $T_2^{\min}$, η μεταβατική κατάσταση $T_{2(TS)}$, η ενέργεια ενεργοποίησης E_{a2} καθώς και ο υπολογισμός IRC^[c44] (κύκλοι).

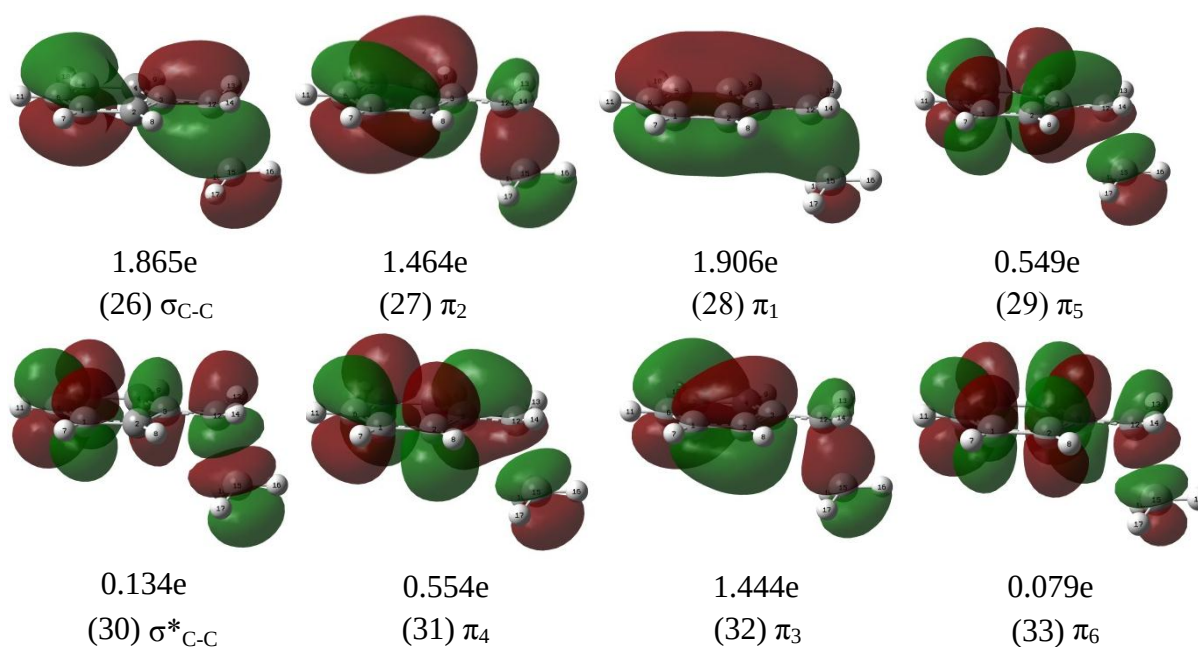
Ως αρχική γεωμετρία για την εύρεση^{[c42],[c43]} της μεταβατικής κατάστασης χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία στο μέγιστο της καμπύλης και από τον υπολογισμό συχνοτήτων προέκυψε μία μιγαδική συχνότητα. Τα χαρακτηριστικά της $T_{2(TS)}$ στη παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(T_{2(TS)}-S_0^{\min})$	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.64859	0.15702	-308.49156	134.65 kcal/mol	-1391.363	0.2390
MP2	-309.52342	»	-309.36640	135.49 kcal/mol		0.2289

Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με $E_{a2}(T_{2(TS)}) = 23.10$ kcal/mol και η γεωμετρία και τα τροχιακά του ενεργού χώρου απεικονίζονται παρακάτω:

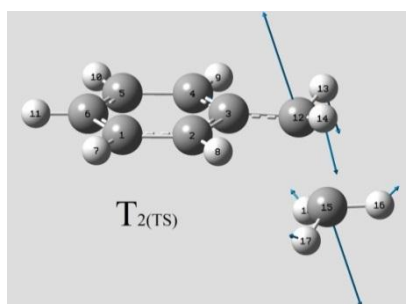


Εικόνα 2.23: Η $T_{2(TS)}$ του αιθυλοβενζολίου.



Εικόνα 2.24: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με τις καταληψιμότητες τους στην $T_{2(TS)}$.

Τέλος απεικονίζεται η μγαδική συχνότητα δόνησης.

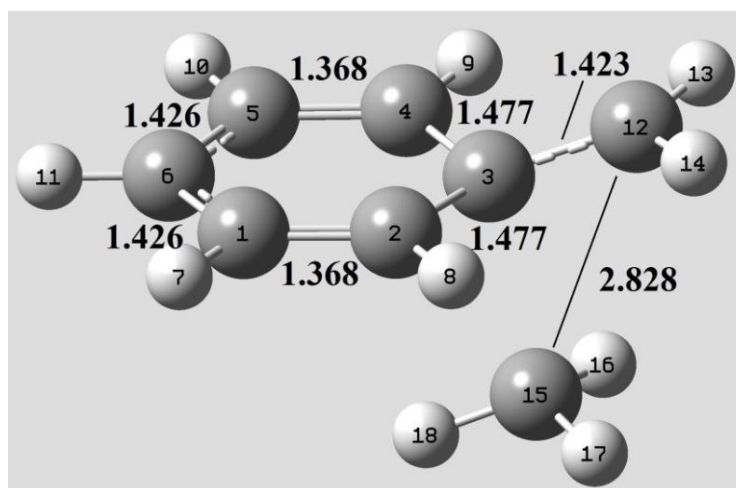


Εικόνα 2.25: Απεικόνιση της μγαδικής συχνότητας δόνησης της $T_{2(TS)}$.

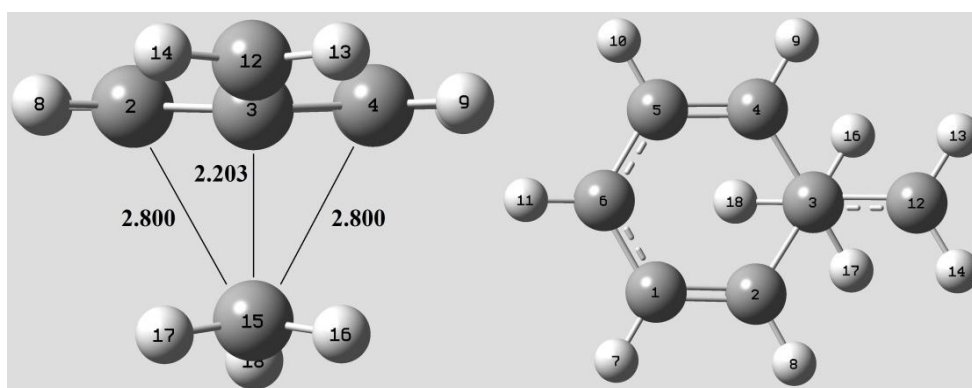
2.1.9 Κωνική τομή υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας S_0 και S_1 , **CoIn**(S_0/S_1)

Στη συνέχεια επιχειρήθηκε η εύρεση πιθανής κωνικής τομής (Conical Intersection, **CoIn**) που να συνδέει μη-αδιαβατικά τις δύο απλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_1 και S_0 . Είναι γνωστή η μεγάλη σημασία που έχει η διαπίστωση τέτοιων σημείων μη-αδιαβατικών μεταβάσεων για τη σωστή περιγραφή της φωτοχημείας και των πιθανών φωτοπροϊόντων.

Για την εύρεση της κωνικής τομής που μας ενδιαφέρει χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία του σημείου 1 (step12 του scan της S_1 κατάστασης, Εικόνα 2.9). Ακολουθώντας την γνωστή πρακτική, ανεβάζαμε σταδιακά τη βάση από STO-3G σε 6-31G(d)^{[c45]-[c48]} μέχρι τη πλήρη βελτιστοποίηση και τέλος κάναμε έναν υπολογισμό^[c49] MP2. Η μοριακή γεωμετρία παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα από τρεις διαφορετικές προοπτικές:



(α)



(β)

(γ)

Εικόνα 2.26: (α), (β), (γ) Διαφορετικές προοπτικές της βέλτιστης γεωμετρίας της **CoIn** S_0/S_1 . Τα μήκη των δεσμών δίνονται σε Angstroms (Å).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι γεωμετρικές παράμετροι της **CoIn S₀/S₁** για το αιθυλοβενζόλιο.

Πίνακας 2.1: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι $r(\text{\AA})$, $\theta(^{\circ})$ και $\varphi(^{\circ})$ στο **CoInS₀/S₁**.

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C2C15}	r_{C3C15}	r_{C3C12}	r_{C12C15}
1.368	1.477	1.477	1.368	1.426	1.426	2.799	2.203	1.423	2.828
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{3,12,15}$	$\theta_{2,3,15}$	$\theta_{4,3,15}$
121.53	115.34	121.52	121.03	119.39	119.34	119.36	50.08	97.073	97.093
$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,12,15}$	$\varphi_{4,3,12,15}$	$\varphi_{5,4,3,12}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{5,6,1,2}$		
157.144	104.194	-104.226	-157.154	4.463	1.523	1.743	-1.761		

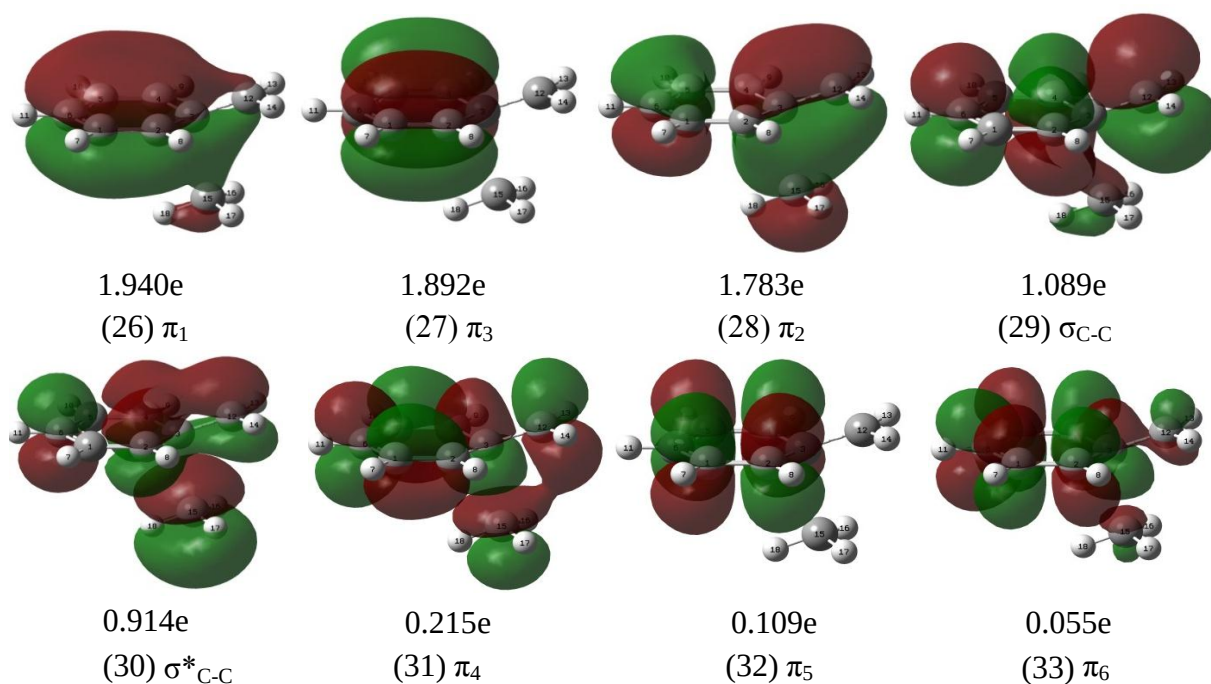
Για την επιβεβαίωση του σημείου τομής εξετάσαμε τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων

State 2 State 1

Energy difference= -0.0000101

όπου βρέθηκε ίση με $\Delta E \approx 0$ kcal/mol ($E_1 = E_2 = -308.6754653$ h). Η γωνία μεταξύ των δύο διανυσμάτων $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$ είναι 82.04° και η τοπολογία του σημείου είναι peaked αφού $\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{G}_2 < 0$ με γωνία μεταξύ των κλίσεων ίση με 127.01° (βλ. Παράρτημα Β).

Τα μοριακά τροχιακά της **CoIn S₀/S₁** παρουσιάζονται στη παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.27: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στην **CoIn S₀/S₁**.

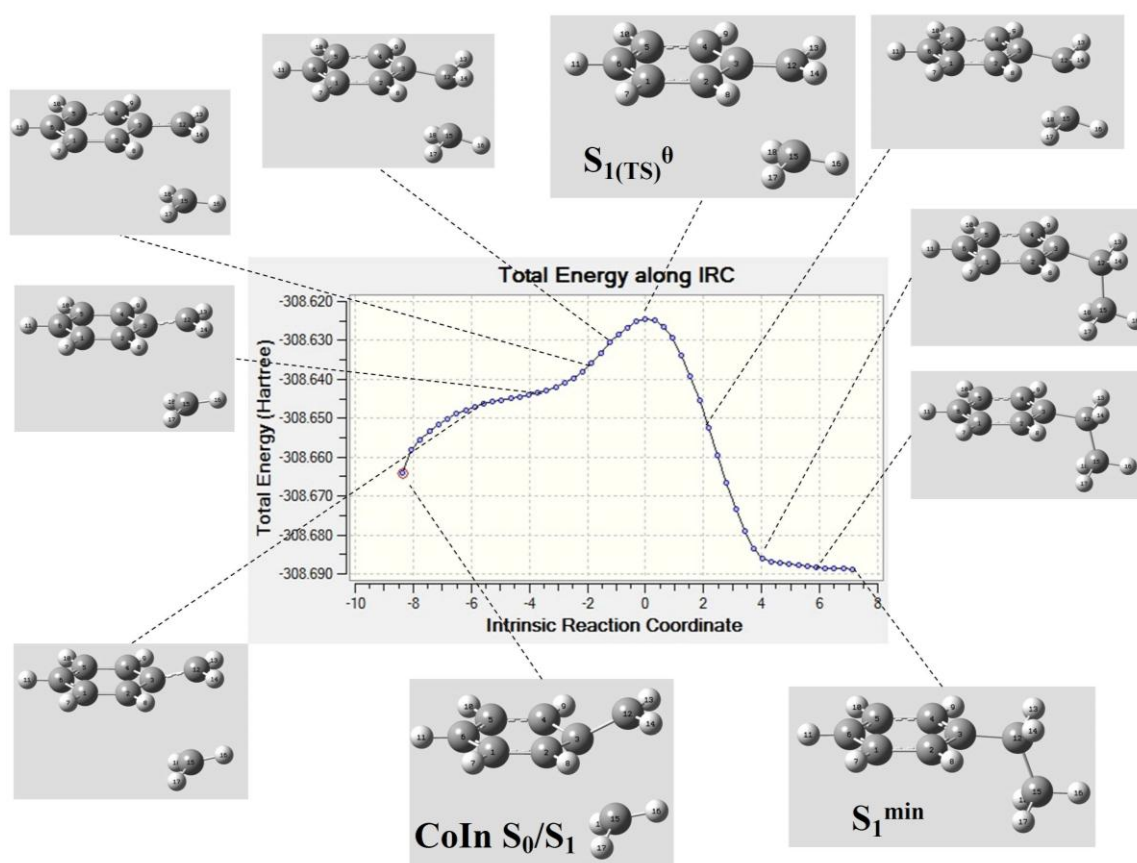
Οι ενέργειες της κωνικής τομής **CoIn S₀/S₁** παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ΔE_e(CoIn - S₀^{min})	ΔE_e(CoIn - S₁^{min})	ΔE_e(CoIn - FC)	μ (D)
CAS	-308.67546	118.02 kcal/mol	8.34 kcal/mol	3.61 kcal/mol	0.4265
MP2	-309.55526	120.52 kcal/mol	8.41 kcal/mol	4.84 kcal/mol	0.3658

Η ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται σε σχέση με τις ηλεκτρονιακές ενέργειες των άλλων σημείων, όπως αντίστοιχα πράξαμε για το σημείο **FC**.

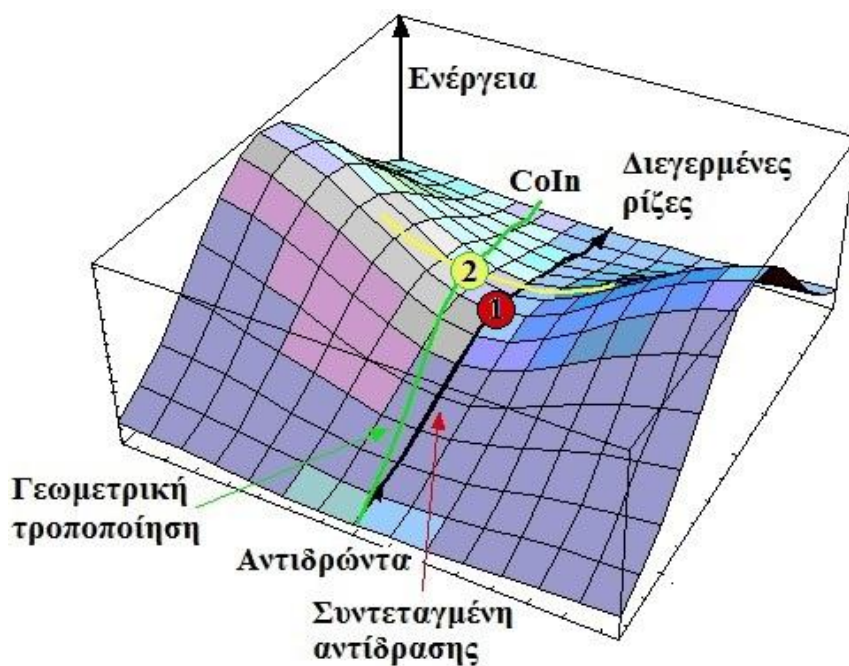
Έγιναν πολλές προσπάθειες σύνδεσης, με υπολογισμό IRC, του σημείου **CoIn S₀/S₁** με το **S₁^{min}**. Αυτό απαιτούσε την εύρεση κάποιας μεταβατικής κατάστασης μεταξύ τους, η οποία μετά από πολλές προσπάθειες αναζήτησής της, δεν βρέθηκε. Εδώ θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι πιθανόν η μεταβατική κατάσταση να βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο της κωνικής τομής (ενεργειακά 1-2 kcal/mol πάνω από αυτήν) και ο υπολογισμός αδυνατεί να την υπολογίσει λόγω της ιδιαίτερης τοπολογίας της περιοχής.

Η σύνδεση με IRC επετεύχθη όταν τροποποιήσαμε^[c50] την ήδη ευρεθείσα αδιαβατική μεταβατική **S₁(TS)** ως προς τη γωνία μεταξύ των ανθράκων 3,12,15. Βρέθηκε ότι για γωνία μεγαλύτερη από περίπου 95° ο υπολογισμός IRC οδηγεί το μόριο στις διεγερμένες ρίζες όπως φάνηκε και στην Εικόνα 2.9, ενώ για μικρότερη γωνία το μόριο οδηγείται στην κωνική τομή. Το υπολογισμένο IRC ξεκινώντας από την τροποποιημένη γεωμετρία **S₁(TS)⁰** (C_{3,12,15}=93.107°), μαζί με κάποιες διαμορφώσεις του μορίου παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.28: Οι δύο πορείες ελάττωσης της ενέργειας του μορίου από την τροποποιημένη γεωμετρία της αδιαβατικής $S_{1(TS)}$ συναρτήσεως της IRC. Φαίνεται η σύνδεση των δύο τελικών προϊόντων **CoIn** S_0/S_1 και S_1^{min} , καθώς και μερικά στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

Στην τροποποιημένη αυτή γεωμετρία έγινε υπολογισμός μεταβατικής κατάστασης όπου η σύγκλιση έδωσε τη γεωμετρία της γνωστής $S_{1(TS)}$ και αυτό ίσως δείχνει ότι ανήκει στην ίδια γειτονιά με την γνωστή αδιαβατική μεταβατική της S_1 . Έτσι, μπορούμε να υποθέσουμε ότι με την τροποποίηση της γεωμετρίας που κάναμε στο σημείο της μεταβατικής, μετακινηθήκαμε ενεργειακά πιο ψηλά, όπως φαίνεται στην εικόνα στο σημείο 2 και η τοπολογία είναι τέτοια που ακολουθώντας την κλίση της



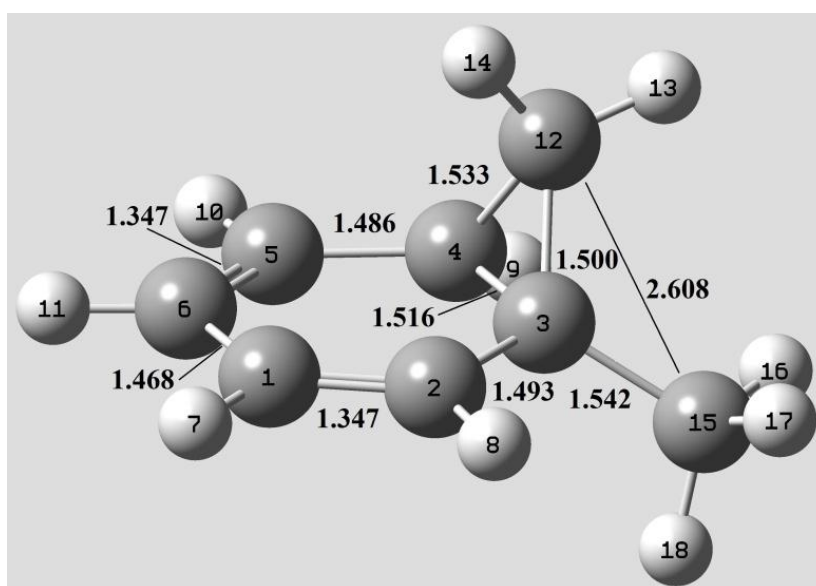
Εικόνα 2.29: Αναπαράσταση της περιοχής γύρω από το σημείο της $S_{1(TS)}$. Με μαύρη γραμμή, η πορεία προς τη διάσπαση μέσω $S_{1(TS)}$ (σημείο 1) και με πράσινη γραμμή, η πορεία που οδηγεί στη $CoIn(S_0/S_1)$ μέσω της τροποποιημένης γεωμετρίας (σημείο 2).

της επιφάνειας στο σημείο, το μόριο ακολουθεί διαφορετικό κανάλι (πράσινη γραμμή) και καταλήγει στο $CoIn(S_0/S_1)$. Η πορεία που ακολουθεί το μόριο μέσω $S_{1(TS)}$ (σημείο 1) και καταλήγει στις διεγερμένες ρίζες παριστάνεται με μαύρη γραμμή.

2.1.10 Πιθανά φωτοπροϊόντα

Στη προσπάθειά μας να προβλέψουμε τα δυνατά φωτοπροϊόντα από την ευρεθείσα **CoIn S₀/S₁**, χρησιμοποιήσαμε τις παρακάτω μεθόδους:

1. Αρχικά κάναμε απλή βελτιστοποίηση^[c50a,b] χρησιμοποιώντας την γεωμετρία του σημείου κωνικής τομής χωρίς την παραμικρή αλλαγή της. Ο υπολογισμός έδωσε ένα προϊόν όπου ο C12 έχει δημιουργήσει δεσμούς με τον ύψο- και τον όρθο-άνθρακα και η μεθυλομάδα να έχει δεσμό με τον ύψο-άνθρακα C3. Η βέλτιστη δομή αυτής της δίκυκλο ένωσης **P₁** παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:

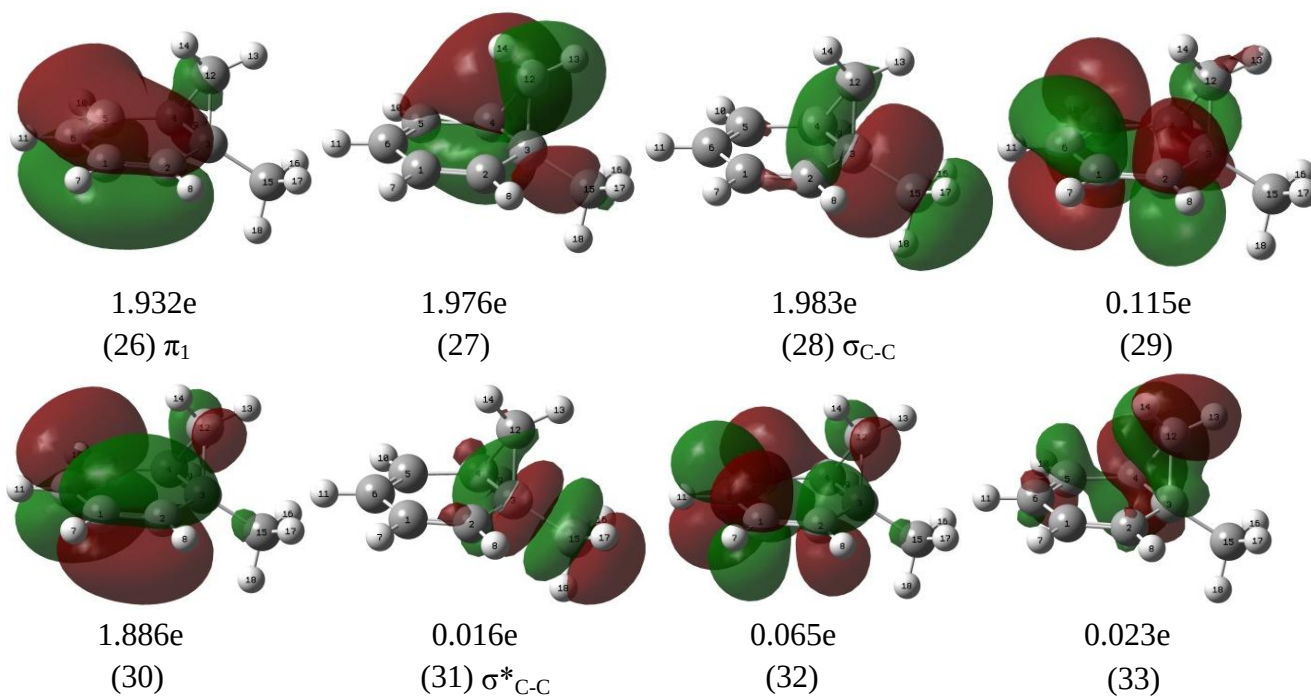


Εικόνα 2.30: Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία του φωτοπροϊόντος **P₁** (1 μεθυλο δίκυκλο [4,1,0] επτα-2,4-διενιο).

Οι γεωμετρικές παράμετροι και τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 2.2: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και ϕ (°) για το φωτοπροϊόν **P₁**.

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C3C12}	r_{C4C12}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C15}	r_{C12C15}
1.347	1.493	1.516	1.500	1.533	1.486	1.347	1.468	1.542	2.608
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,12,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{12,4,3}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{2,3,15}$	$\theta_{12,3,15}$	$\theta_{4,3,15}$	$\theta_{4,3,12}$
122.41	115.57	59.97	118.05	58.92	120.91	114.72	118.10	118.86	61.11
$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{1,2,3,15}$	$\phi_{1,2,3,12}$	$\phi_{2,3,12,4}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,6}$	$\phi_{4,5,6,1}$	$\phi_{5,4,3,15}$	$\phi_{4,12,3,15}$	
-2.67	-146.71	66.75	-105.30	-1.19	4.48	-3.95	141.29	109.29	



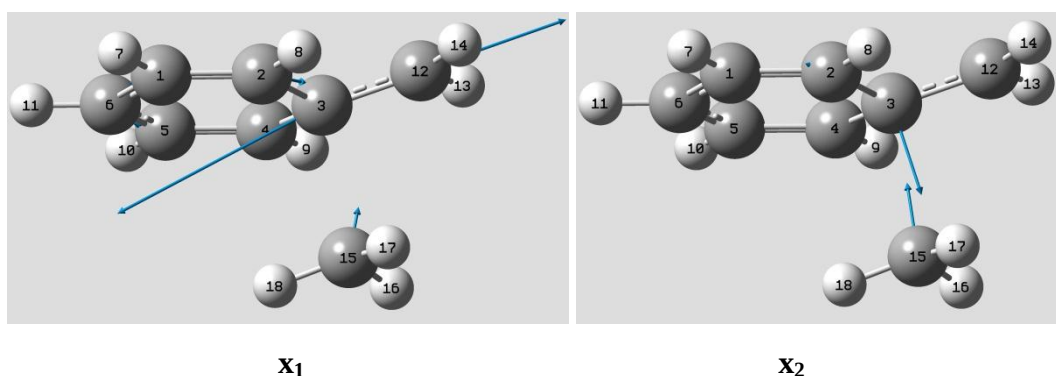
Εικόνα 2.31: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις καταληψιμότητες τους για το φωτοπροϊόν **P₁**.

Τα χαρακτηριστικά του **P₁** παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E₀ (h)	ΔE₀(P₁-S₀^{min})	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.79621	0.16482	-308.63139	41.97 kcal/mol	183.172	0.2763
MP2	-309.70129	»	-309.53646	28.78 kcal/mol		0.2765

Να αναφέρουμε ότι το φωτοπροϊόν αυτό δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικά, πράγμα που διαπιστώσαμε κατά τη διερεύνηση που κάναμε στη βάση SciFinder. Παράγωγα όμως του **P₁** έχουν συντεθεί με κλασσικές μεθόδους συνθετικής χημείας⁴⁰.

2. Άλλος τρόπος ήταν να απεικονίσουμε τα δύο διανύσματα $\mathbf{x}_1$ (gradient difference) και $\mathbf{x}_2$ (derivative coupling) ώστε να μπορέσουμε να τροποποιήσουμε τις φορές τους. Η «εμφάνιση» αυτή έγινε αφού λάβαμε υπό τη μορφή πινάκων, τις τιμές των δύο διανυσμάτων, τις συντεταγμένες των θέσεων των ατόμων (Input orientation) καθώς και τις δυνάμεις που δέχονται (Forces), από το output αρχείο της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας του σημείου της κωνικής τομής, ένα βήμα πριν από τη σύγκληση (στα 3YES) και τους τοποθετήσαμε σε φόρμα αρχείου^[c51] (.out) που έχει τροποποιηθεί κατάλληλα ώστε με το λογισμικό GaussView να εμφανιστούν στο χώρο όπως φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.32: Η απεικόνιση των συντεταγμένων των διανυσμάτων $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$ για κάθε άτομο στο σημείο της κωνικής τομής S_0/S_1 .

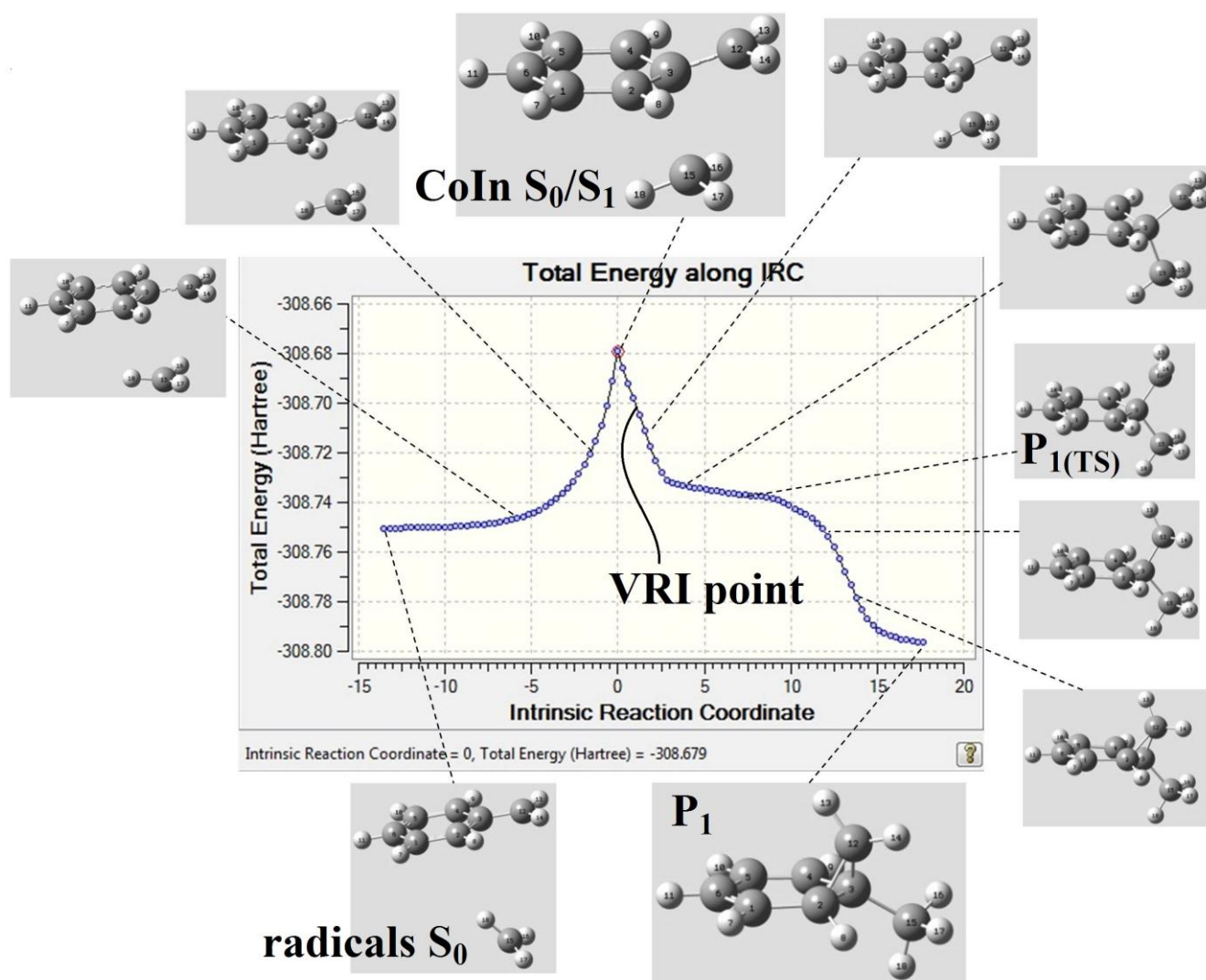
Στη συνέχεια τροποποιώντας τη φορά των δύο διανυσμάτων (manual displacement), λάβαμε τις 4 γεωμετρίες που αντιστοιχούσαν στις 4 φορές τους ($-\mathbf{x}_1, +\mathbf{x}_1, -\mathbf{x}_2, +\mathbf{x}_2$) και για κάθε μία γεωμετρία κάναμε 3 υπολογισμούς διαφορετικής βελτιστοποίησης (Opt, Opt=CalcFC και Opt=CalcAll) ώστε να αυξήσουμε τον αριθμό των πιθανών φωτοπροϊόντων.

Και για τις τρεις περιπτώσεις ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία. Αρχικά το μόριο βελτιστοποιήθηκε, δηλαδή αφέθηκε να «κυλήσει» στην S_0 υπερεπιφάνεια απομακρυνόμενο από το σημείο κωνικής τομής λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_1 και S_0 (stateaverage) στη βάση STO-3G^[c52]. Στη συνέχεια και αφού επιβεβαιώθηκε ότι έχει απομακρυνθεί από την κωνική τομή, ελέγχοντας τη τιμή της ενεργειακής διαφοράς των καταστάσεων, βελτιστοποιήσαμε στη βάση 6-31G(d)^[c53] (χωρίς stateaverage) και τέλος κάναμε υπολογισμό ενέργειας MP2^[c54]. Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα προϊόντα που λάβαμε από τις αντίστοιχες 4 μετατοπίσεις των διανυσμάτων, ανάλογα με την αντίστοιχα χρησιμοποιούμενη βελτιστοποίηση.

	$-x_1$	$+x_1$	$-x_2$	$+x_2$
Opt	ρίζες	P_1	ρίζες	P_1
Opt=CalcFC	$S_0^{\min}$	P_1	ρίζες	P_1
Opt=CalcAll	$S_0^{\min}$	P_1	$S_0^{\min}$	P_1

Εδώ θα αναφέρουμε ότι είναι σημαντική και η πορεία, δηλαδή τα στάδια ή βήματα βελτιστοποίησης (Read Intermediate Geometries (Gaussian Optimizations Only)) και όχι μόνο το τελικό αποτέλεσμα, μιας και για τις περιπτώσεις $-x_1$ και $-x_2$ με Opt και $-x_2$ με Opt=CalcFC, η μεθυλομάδα απομακρύνεται στην απόσταση περίπου των 5Å από τον C12 που σημαίνει ότι ο δεσμός έχει ουσιαστικά σπάσει και ύστερα καταλήγει στο ελάχιστο της βασικής κατάστασης. Αυτό σημαίνει ότι ως φωτοπροϊόν θεωρούμε τις ρίζες και όχι την $S_0^{\min}$. Για τις περιπτώσεις όπου το μόριο καταλήγει στην $S_0^{\min}$, κατά τη διάρκεια των βημάτων βελτιστοποίησης, η απόσταση του δεσμού C-C είχε μια συνεχή μείωση από περίπου 2.8Å στα 1.56Å. Σε όλες τις περιπτώσεις όπου η κατάληξη ήταν το P_1 , υπήρξε δημιουργία μιας ενδιάμεσης-μεταβατικής γεωμετρίας με χαρακτήρα δίρριζας $P_{1(TS)}$, όπου ο υπολογισμός συχνοτήτων έδινε μία αρνητική τιμή, με εξαίρεση τη περίπτωση του $+x_1$ με Opt=CalcAll όπου η συχνότητα ήταν θετική. Αυτό σήμαινε ότι ή θα ήταν ένα καινούργιο φωτοπροϊόν ή ότι εντοπίστηκε κάποιο μικρό τοπικό ελάχιστο στην υπερεπιφάνεια της S_0 τέτοιο που θα είναι στα όρια του σφάλματος της μεθόδου. Αυτό αποσαφηνίστηκε στους επόμενους υπολογισμούς.

3. Ένας άλλος τρόπος ήταν να γίνει ένας υπολογισμός IRC^[c55] από την βέλτιστη γεωμετρία κωνικής τομής, ο οποίος και κατέληξε στις ρίζες και στο κυκλοπροϊόν **P₁**. Στη πορεία προς το κυκλοπροϊόν φάνηκε ξεκάθαρα το πέρασμα του μορίου από την ενδιάμεση-μεταβατική γεωμετρία (δίρριζα) που αναφέρθηκε πιο πριν. Το αποτέλεσμα του υπολογισμού παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα όπου φαίνεται η πορεία ελάττωσης της ενέργειας του μορίου συναρτήσει της συντεταγμένης της αντίδρασης IRC.

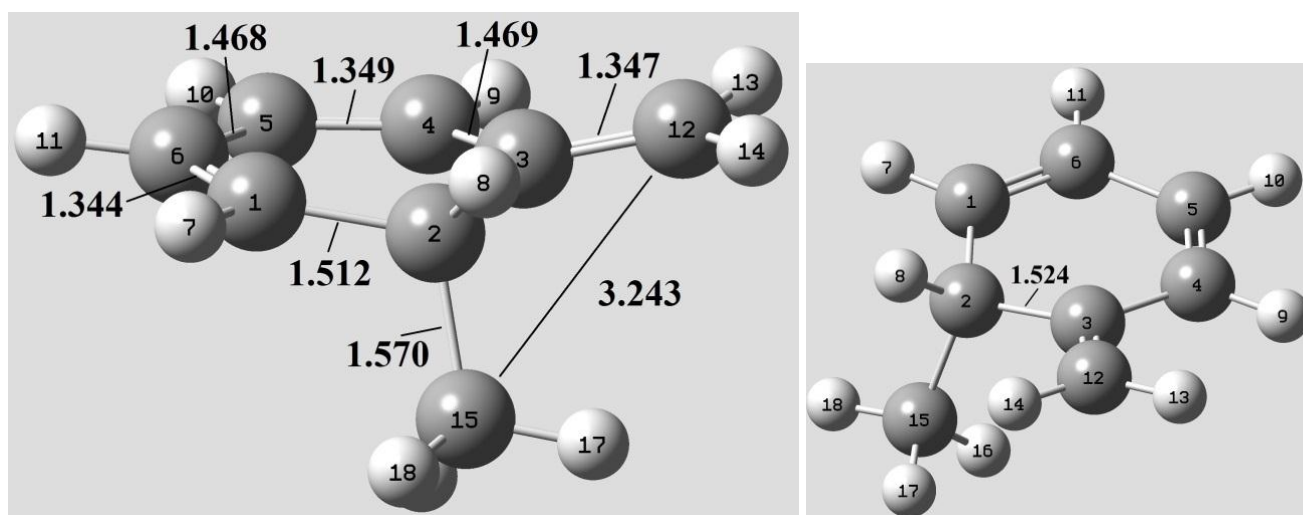


Εικόνα 2.33: Οι δύο πορείες ελάττωσης της ενέργειας του μορίου από το σημείο του **CoIn S₀/S₁** συναρτήσει της IRC καθώς και μερικά στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

Το θετικό πρόσημο της IRC αντιστοιχεί στη θετική φορά του διανύσματος της μιγαδικής-αρνητικής συχνότητας δόνησης και το αρνητικό πρόσημο στη αρνητική φορά του. Για κάθε μία πορεία παρουσιάζονται ορισμένα στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου καθώς και τα τελικά προϊόντα που είναι οι ρίζες και

βέβαια το κυκλοπροϊόν **P₁**.

Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι ενώ με τις παραπάνω τεχνικές που εφαρμόσαμε δεν λάβαμε photoFries προϊόν, θεωρήσαμε σκόπιμο να γίνει η εύρεσή του. Το επιθυμητό *ortho*-photo-Fries **P₂** προϊόν ελήφθει^[c55a,b], αφού θέσαμε την γωνία μεταξύ των ανθράκων 2,3,15 από 97.073° στις 90°. Η τελική γεωμετρία μαζί με τις γεωμετρικές παραμέτρους του **P₂** παρουσιάζονται παρακάτω:



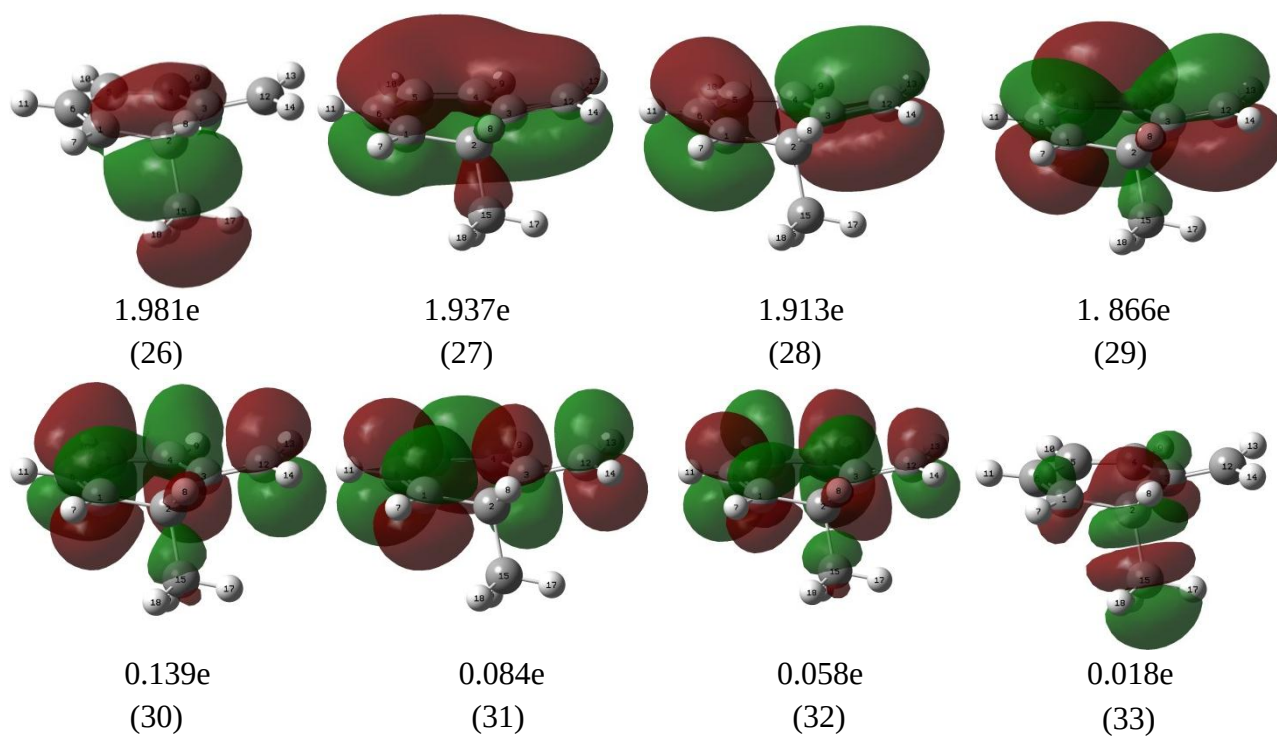
Εικόνα 2.34: Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία του *o*-photoFries **P₂**.

r C1C2	r C2C3	r C3C4	r C3C12	r C4C5	r C5C6	r C6C1	r C2C15	r C12C15	r C2H8
1.512	1.524	1.469	1.347	1.349	1.468	1.344	1.570	3.243	1.086
θ _{1,2,3}	θ _{2,3,4}	θ _{3,4,5}	θ _{4,5,6}	θ _{5,6,1}	θ _{1,2,15}	θ _{3,2,15}	θ _{1,2,8}	θ _{15,2,8}	
112.867	117.737	121.570	120.641	120.801	109.145	110.530	108.669	107.002	
Φ _{1,2,3,4}	Φ _{2,3,4,5}	Φ _{3,4,5,6}	Φ _{4,5,6,1}	Φ _{6,1,2,3}	Φ _{1,2,3,12}	Φ _{5,4,3,12}	Φ _{6,1,2,15}	Φ _{4,3,2,15}	Φ _{18,15,2,8}
-22.634	15.071	-0.127	-5.893	17.815	158.930	-166.486	-105.504	99.914	61.573

Τα χαρακτηριστικά του **P₂** παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E₀ (h)	ΔE₀(P₂-S₀^{min})	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.81849	0.16343	-308.65506	27.11 kcal/mol	69.488	0.2242
MP2	-309.70532	»	-309.54188	28.37 kcal/mol		0.2242

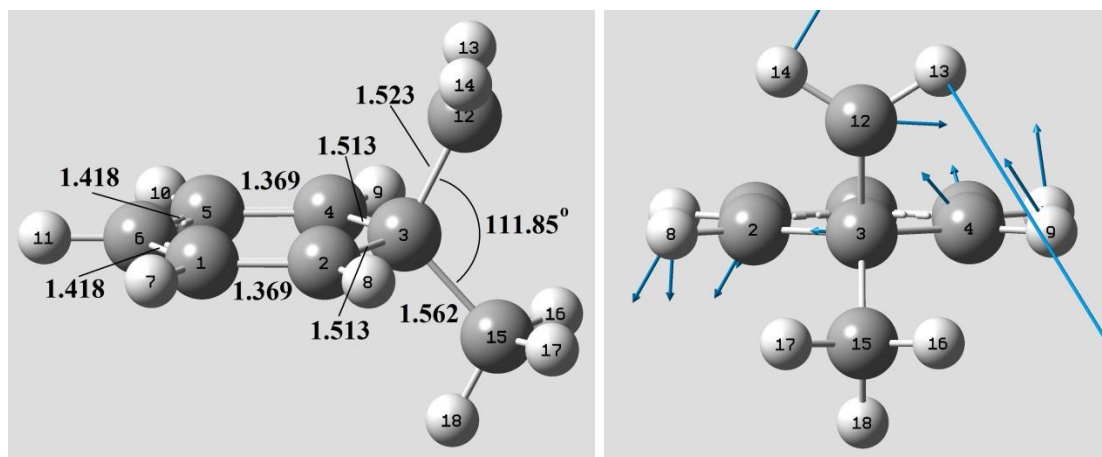
Τέλος στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά με τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες του **P₂**



Εικόνα 2.35: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις καταληψιμότητες τους για το P_2 .

2.1.11 Η Διρριζοειδής Μεταβατική Κατάσταση $P_{1(TS)}$

Θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστεί η γεωμετρία με χαρακτήρα δίρριζας που εμφανίστηκε στους διάφορους υπολογισμούς ως ενδιάμεσης-μεταβατικής κατάστασης. Έτσι, έγινε υπολογισμός^[c56,c57] εύρεσης αυτής, όπου πράγματι πραγματοποιήθηκε σύγκλιση με μία αρνητική-μιγαδική συχνότητα δόνησης και με τη γεωμετρία του σημείου να είναι αυτή που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.36: Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία και τα διανύσματα δόνησης της αρνητικής-μιγαδικής συχνότητας της $P_{1(TS)}$.

Πίνακας 2.3: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και φ (°) της $P_{1(TS)}$.

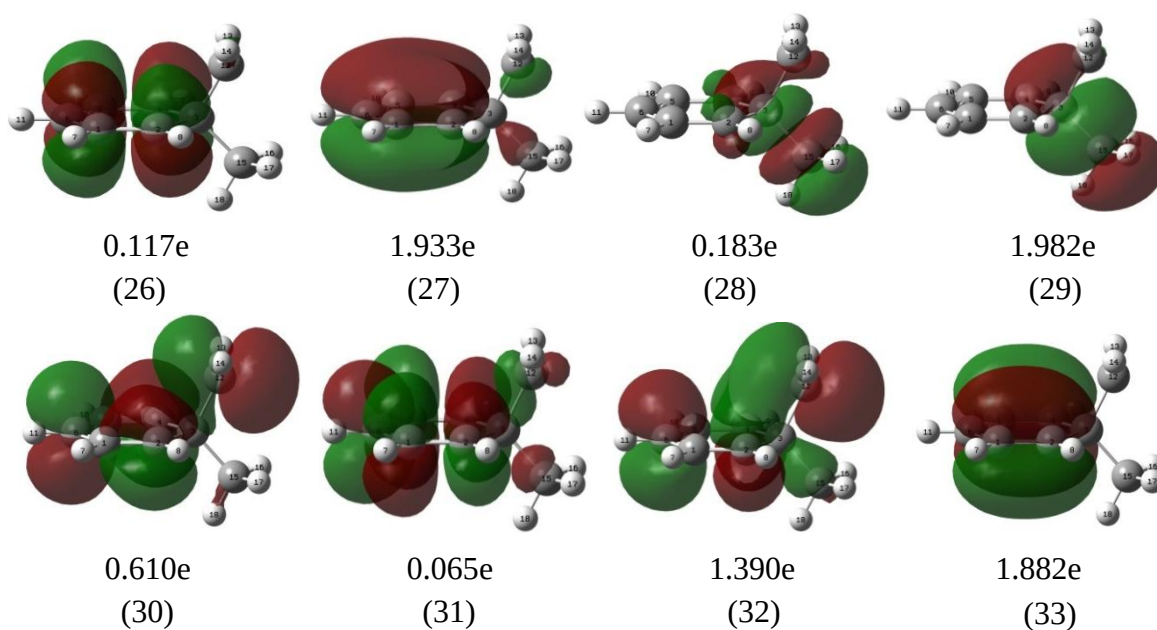
r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C12}	r_{C3C15}	r_{C12C15}		
1.369	1.513	1.513	1.369	1.418	1.418	1.523	1.562	2.556		
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,1,2}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,15}$	$\theta_{2,3,15}$	$\theta_{12,3,15}$
123.94	110.41	123.94	121.32	119.02	121.32	105.90	105.90	111.26	111.26	111.85
$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{2,3,4,5}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{5,4,3,15}$	$\varphi_{1,2,3,15}$	$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{5,4,3,12}$	$\varphi_{11,6,3,15}$	$\varphi_{11,6,3,12}$	$\varphi_{18,15,3,12}$
-2.38	2.38	-1.72	0.70	126.44	-126.44	111.81	-111.81	-179.98	0.02	179.99

Τα χαρακτηριστικά της $P_{1(TS)}$ παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(P_{1(TS)}-S_0^{min})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.73764	0.15854	-308.57910	74.78 kcal/mol	-293.101	0.3153
MP2	-309.62765	»	-309.46911	71.04 kcal/mol		0.3154

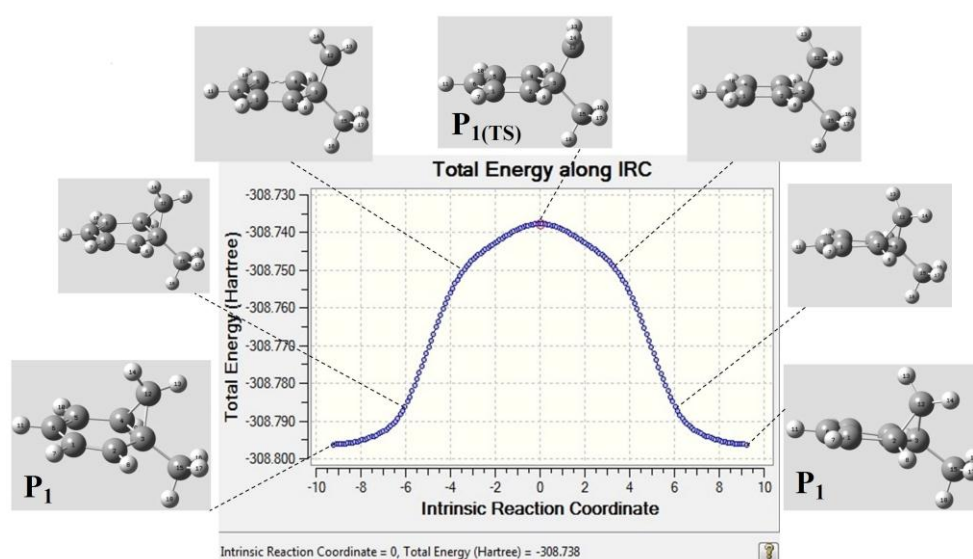
Η ενέργεια ενεργοποίησης της δίριζας, δηλαδή η ενέργεια που χρειάζεται για να μεταβούμε από το ένα ισομερές κυκλοπροϊόν στο άλλο, βρέθηκε να είναι ίση με $E_{a3}(P_{1(TS)}) = 42.27$ kcal/mol.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά και οι καταληψιμότητες της $P_{1(TS)}$:



Εικόνα 2.37: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου για τη $P_{1(TS)}$.

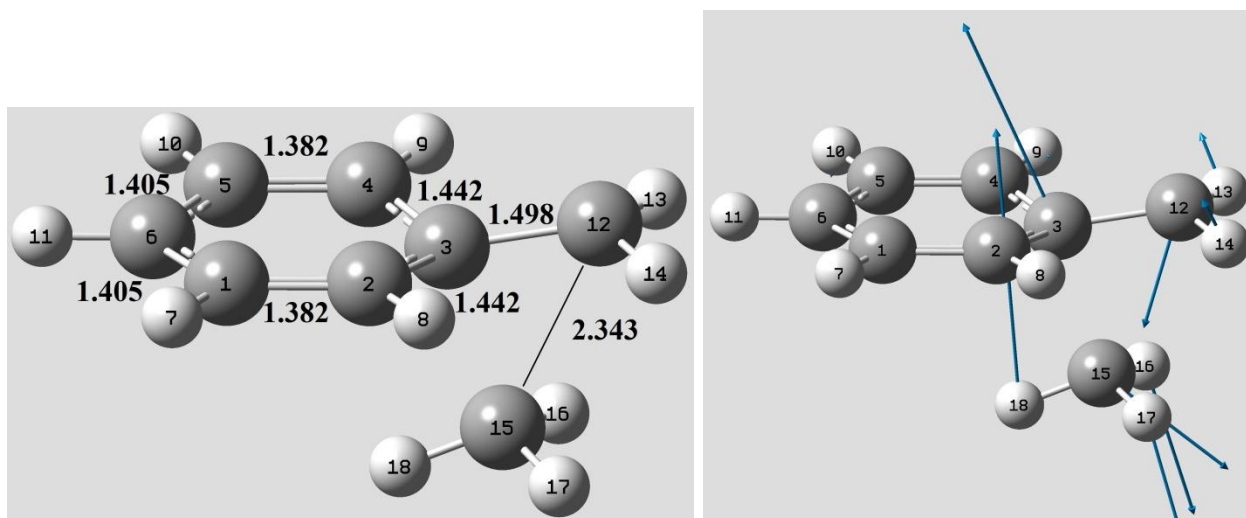
Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε έναν υπολογισμό^[c58] IRC στη γεωμετρία αυτής της μεταβατικής κατάστασης για να φανεί ποιές γεωμετρίες-προϊόντα συνδέει. Το αποτέλεσμα ήταν ‘δύο’ ταυτόσημα κυκλοπροϊόντα όπου ο άνθρακας C12 της μεθυλενομάδας συνδέεται στη μία περίπτωση με τον C4 και στην άλλη με τον C2 και στην ουσία πρόκειται για το ίδιο προϊόν P_1 . Στη παρακάτω εικόνα φαίνεται το αποτέλεσμα του υπολογισμού IRC μαζί με κάποια στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.



Εικόνα 2.38: Ο υπολογισμός IRC από το σημείο $P_{1(TS)}$, τα δύο ‘ισομερή’ κυκλοπροϊόντα P_1 και κάποια ενδιάμεσα στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

2.1.12 Μεταβατική κατάσταση μεταξύ S_0^{min} και κυκλοπροϊόντος P_1 [TS(S_0^{min} & P_1)]

Έχοντας βρεί και προσδιορίσει τη γεωμετρία του κυκλοπροϊόντος, θελήσαμε να ερευνήσουμε τυχόν μεταβατική κατάσταση που να συνδέει το ελάχιστο της υπερπιφάνειας S_0 , με το κυκλοπροϊόν P_1 . Έτσι ξεκινήσαμε έναν υπολογισμό^[c59] QST2 όπου και έγινε σύγκλιση. Η γεωμετρία που βρέθηκε χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση^{[c60]-[c62]} της μεταβατικής κατάστασης. Η τελική γεωμετρία μαζί με τα διανύσματα δόνησης της μοναδικής μιγαδικής-αρνητικής συχνότητας δόνησης παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα:

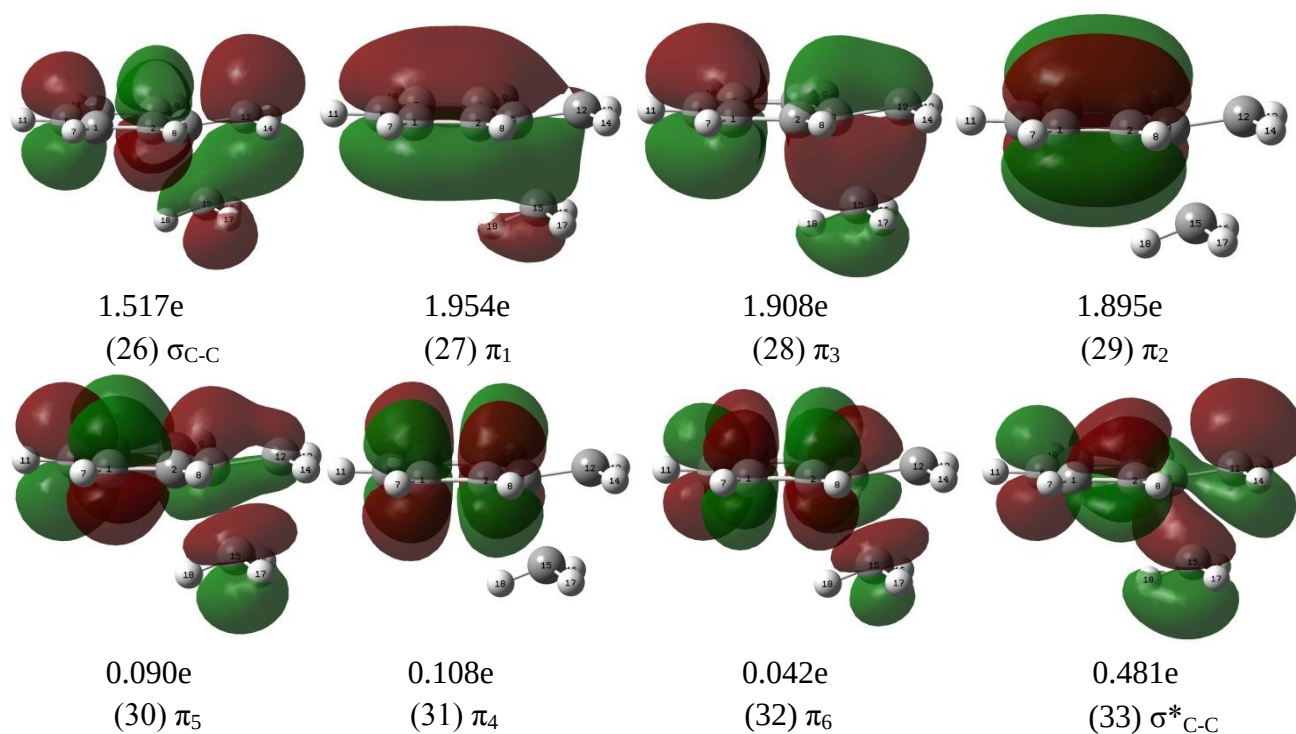


Εικόνα 2.38: Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία και τα διανύσματα δόνησης της αρνητικής-μιγαδικής συχνότητας της μεταβατικής κατάστασης μεταξύ της S_0^{min} και κυκλοπροϊόντος P_1 .

Πίνακας 2.4: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και ϕ (°) στη μεταβατική κατάσταση μεταξύ S_0^{min} και κυκλοπροϊόντος P_1 .

r C1C2	r C2C3	r C3C4	r C4C5	r C5C6	r C6C1	r C2C15	r C3C15	r C3C12	r C12C15
1.382	1.442	1.442	1.382	1.405	1.405	2.708	1.981	1.498	2.343
θ _{1,2,3}	θ _{2,3,4}	θ _{3,4,5}	θ _{4,5,6}	θ _{5,6,1}	θ _{2,3,12}	θ _{4,3,12}	θ _{3,12,15}		
121.25	115.53	121.25	121.02	118.75	120.20	120.20	57.10		
ϕ _{1,2,3,12}	ϕ _{2,3,12,15}	ϕ _{1,2,3,4}	ϕ _{2,3,12,14}	ϕ _{4,3,12,13}					
169.29	101.82	11.88	25.18	-25.18					

Τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται στη παρακάτω εικόνα:



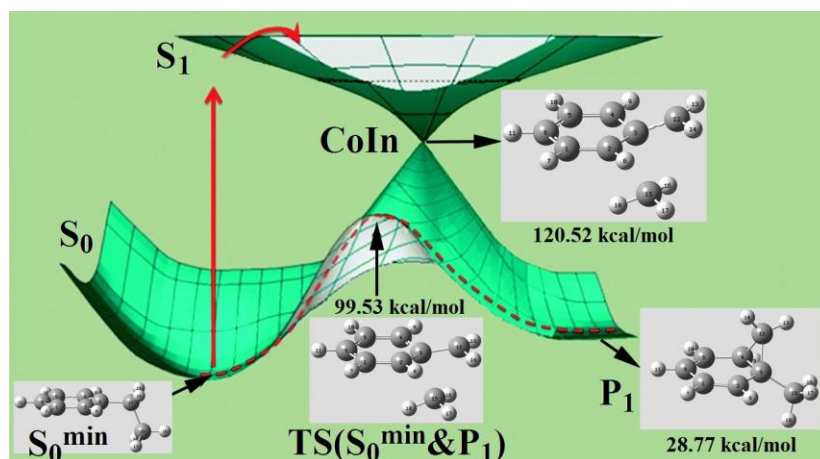
Εικόνα 2.39: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου της μεταβατικής κατάστασης μεταξύ $S_0^{\min}$ και κυκλοπροϊόντος P_1 μαζί με τις καταληψιμότητες.

Διακρίνεται η μεταφορά περίπου 0.5e από το σ_{C-C} (26), στο σ^*_{C-C} (33). Η μορφή του τροχιακού 33 δείχνει τη σύνδεση της μεθυλομάδας με τον ύπο-άνθρακα που έχει ως συνέπεια τη δημιουργία του P_1 .

Τα χαρακτηριστικά της μεταβατικής κατάστασης $TS(S_0^{\min} \& P_1)$ παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

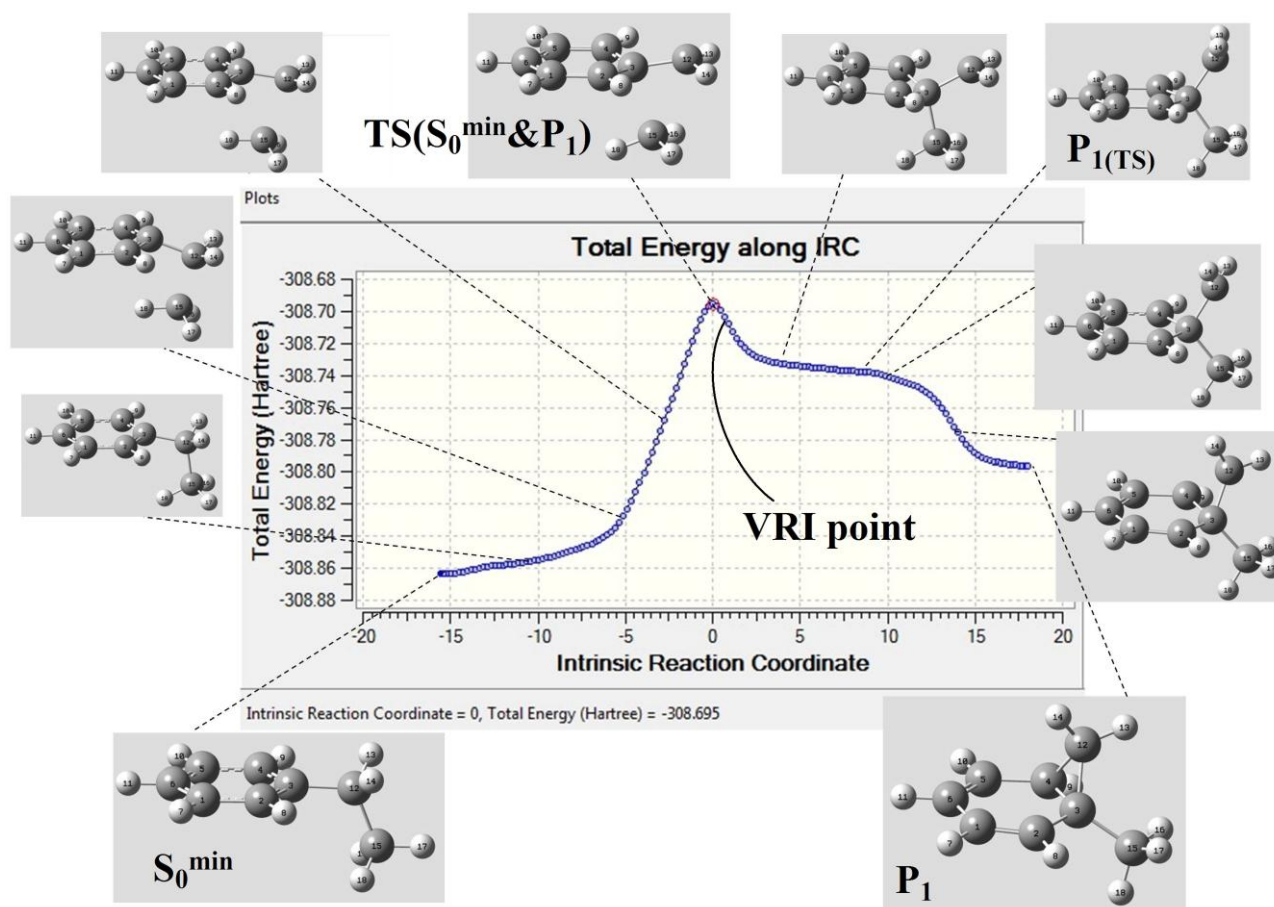
	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(TS(S_0^{\min} \& P_1) - S_0^{\min})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.69520	0.15727	-308.53793	100.61 kcal/mol	-1113.081	1.5996
MP2	-309.42369	»	-309.58097	99.54 kcal/mol		1.5996

Στη παρακάτω εικόνα αναπαριστάται η επιφάνεια S_0 μαζί με τις θέσεις της μεταβατικής που παρουσιάσαμε καθώς και των σημείων $S_0^{\min}$, $CoIn$ και P_1 .



Εικόνα 2.40: Αναπαράσταση της επιφάνειας S_0 με τα σημεία $S_0^{\min}$, $CoIn$, P_1 και $TS(S_0^{\min} \& P_1)$

Τέλος προχωρήσαμε σε υπολογισμό IRC^[c63] για να διερευνηθούν οι πορείες που ακολουθεί το μόριο στην υπερεπιφάνεια S_0 . Το αποτέλεσμα του υπολογισμού μαζί με κάποια στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.41: Ο υπολογισμός IRC από το σημείο της μεταβατικής κατάστασης μεταξύ του $S_0^{\min}$ και του κυκλοπροϊόντος P_1 μαζί με διάφορα στιγμιότυπα κατά τη διάρκεια της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

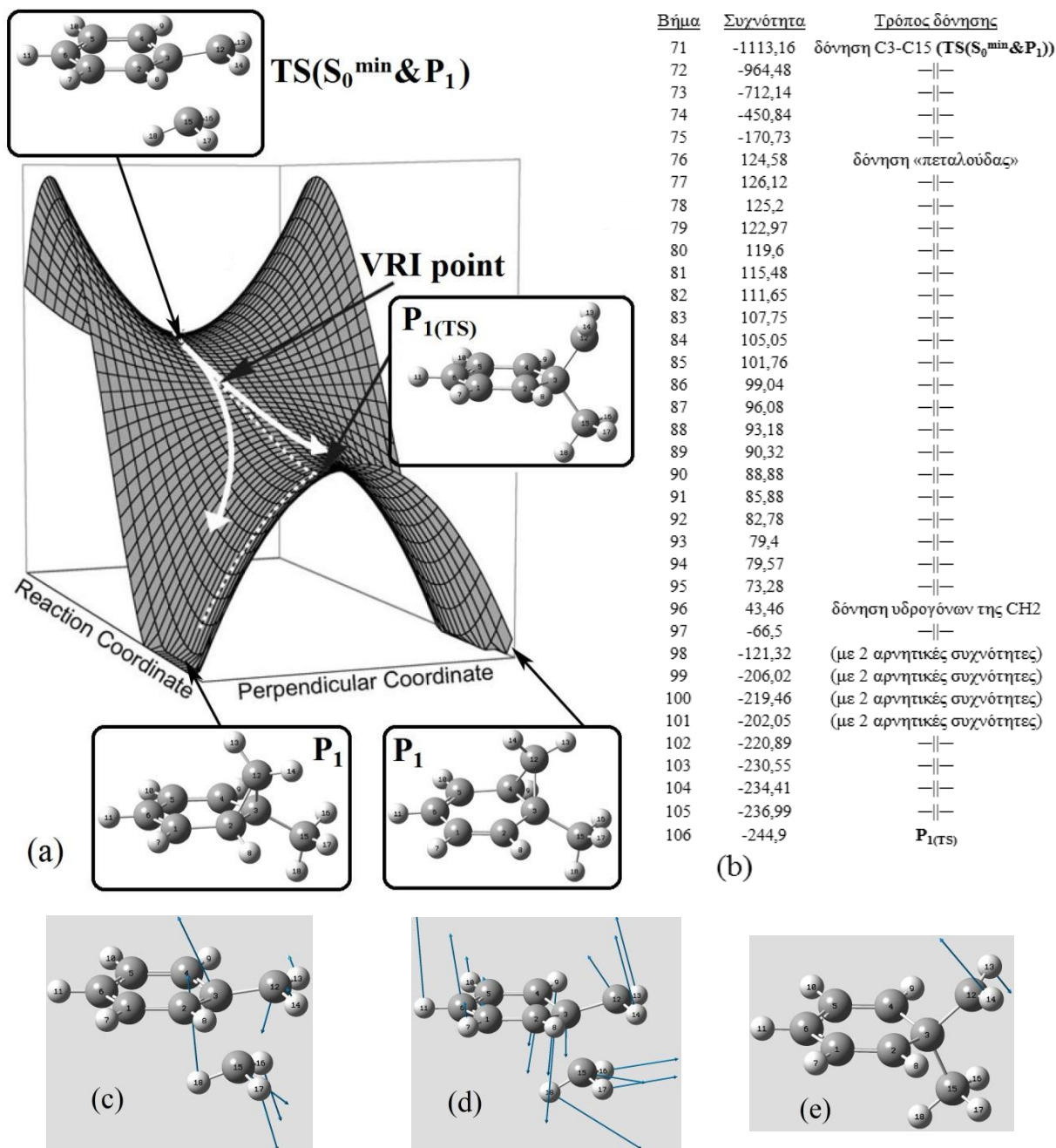
Παρατηρήθηκε ότι κατά τη μετάβαση προς το κυκλοπροϊόν $\mathbf{P}_1$ το μόριο περνάει από την ίδια μεταβατική διαμόρφωση με το χαρακτήρα δίρριζας που βρέθηκε και αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Αυτό δείχνει ότι η δίρριζα είναι κομβικό σημείο των δύο διαδρομών, στη μία, με αφετηρία την κωνική τομή και στην άλλη με αφετηρία την παραπάνω μεταβατική.

Η σύνδεση αυτών των δύο μεταβατικών μας θύμισε το φαινόμενο του bifurcation, όπου, ανάμεσα σε δύο μεταβατικές δεν υπάρχει ενεργειακό ελάχιστο κι έτσι μπορεί ένα αντιδρών να συνδέεται αδιαβατικά με δύο ή και περισσότερα προϊόντα.

2.1.13 Εύρεση διφουρκοειδούς σημείου VRI (Valley-Ridge Inflection point)

Έχοντας προσδιορίσει δύο μεταβατικές καταστάσεις ($\mathbf{P}_{1(TS)}$ και $\mathbf{TS}(\mathbf{S}_0^{\text{min}} \& \mathbf{P}_1)$) που δεν έχουν κάποιο ενεργειακό ελάχιστο ανάμεσά τους, δηλαδή μια αναγκαία αλλά όχι ικανή (δες §1.9) προϋπόθεση ύπαρξης διφουρκοειδούς αναστροφής στην υπερεπιφάνεια (bifurcation), θελήσαμε στη συνέχεια να προσδιορίσουμε το ενδεχόμενο σημείο VRI. Έτσι κάναμε υπολογισμούς συχνотήτων για την ομάδα των βημάτων (step) 71 έως 116 του IRC υπολογισμού που κάναμε στη προηγούμενη παράγραφο (Εικόνα 2.41). Στην Εικόνα 2.42a γίνεται μια προσπάθεια αναπαράστασης της πορείας ελαχιστοποίησης της ενέργειας που ακολουθεί το μόριο

στην υπερεπιφάνεια S_0 . Με λευκές τελείες προσομοιάζονται τα βήματα του IRC υπολογισμού. Παρατίθενται ο πίνακας που περιέχει τις τιμές των



Εικόνα 2.42: (a) Οι πορείες του μορίου πάνω στην υπερεπιφάνεια S_0 . (b) Οι τιμές των συχνотήτων και οι τρόποι δόνησης του μορίου ανά βήμα του υπολογισμού IRC. (c) Δόνηση μεταξύ C3 και C15. (d) Δόνηση «πεταλούδας» με άξονα τον C2-C4. (e) Δόνηση-περιστροφή (torsion) υδρογόνων μεθυλενομάδας.

συχνотήτων για κάθε βήμα του στην Εικόνα 2.42b και τέλος παρουσιάζονται οι τρεις κύριοι τρόποι ταλάντωσης που λαμβάνουν μέρος στην γεωμετρική αλλαγή του μορίου.

Ξεκινώντας από την δομή της μεταβατικής κατάστασης μεταξύ $S_0^{\min}$ και

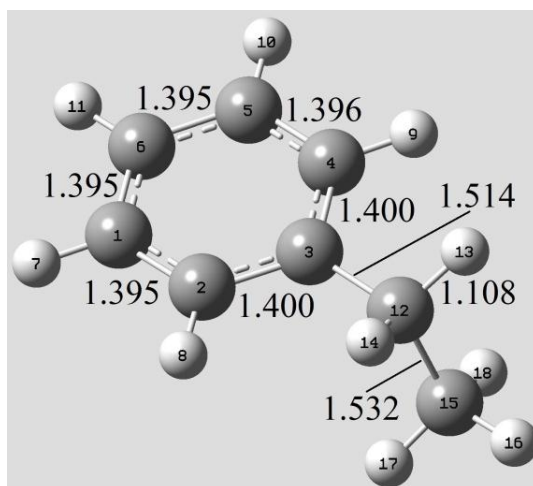
κυκλοπροϊόντος $\mathbf{P}_1$ (βήμα 71), όπου στην Εικόνα 2.42a αντιστοιχεί στο σημείο $\text{TS}(\mathbf{S}_0^{\text{min}} \& \mathbf{P}_1)$ και ο τρόπος δόνησης είναι η ταλάντωση μεταξύ του C15 και του C3 (εικόνα 2.42c), το μόριο κυλάει στην δυναμική υπερεπιφάνεια, με το πρόσημο της αρνητικής συχνότητας δόνησης να διατηρείται. Η απόλυτη τιμή της συχνότητας μειώνεται έως ότου περάσει το σημείο VRI όπου και μηδενίζεται, εξελισσόμενη στη συνέχεια με μικρούς θετικούς αριθμούς. Η αλλαγή του προσήμου είναι ένα χαρακτηριστικό του σημείου VRI. Το σημείο αυτό εντοπίζεται μεταξύ των βημάτων 75 και 76 και ο τρόπος δόνησης αλλάζει σε δόνηση «πεταλούδας» με άξονα συμμετρίας τον C2-C4, όπως μπορεί να φανεί στην Εικόνα 2.42d. Στη συνέχεια διατηρείται το θετικό πρόσημο της συχνότητας με μία συνεχή μείωση στην ένταση-τιμή της δόνησης έως το βήμα 96, όπου ο τρόπος δόνησης αλλάζει και γίνεται σύνθεση δόνησης- περιστροφής των υδρογόνων της μεθυλενομάδας με αρνητικό πλέον πρόσημο (Εικόνα 2.42e). Ο υπολογισμός IRC καταλήγει στη δεύτερη μεταβατική, τη γνωστή $\mathbf{P}_{1(\text{TS})}$ και απο'κεί διαχωρίζεται για να καταλήξει στα δύο 'ισομερή τελικά κυκλοπροϊόντα' $\mathbf{P}_1$.

2.2 Υπολογιστική μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-H της μεθυλενομάδας του αιθυλοβενζολίου

Οι περιγραφή των υπολογισμών για τη διάσπαση C-H δεν θα είναι τόσο αναλυτικοί όσο αυτή της φωτοδιάσπασης του C-C του προηγούμενου κεφαλαίου, δεδομένης της στενής αναλογικότητάς τους.

2.2.1 Βασική κατάσταση (S_0) για τη μεθυλένο C-H διάσπαση

Αρχικά προσδιορίσαμε τον ενεργό χώρο που θα περιέγραφε τη μεθυλένο C-H διάσπαση. Έτσι στον ενεργό χώρο συμπεριλάβαμε όπως και πριν, τα 6 π μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου και τα 2 σ (δεσμικό-αντιδεσμικό) του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου (C12-H13). Η γεωμετρία στο ελάχιστο της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης παρουσιάζεται παρακάτω:

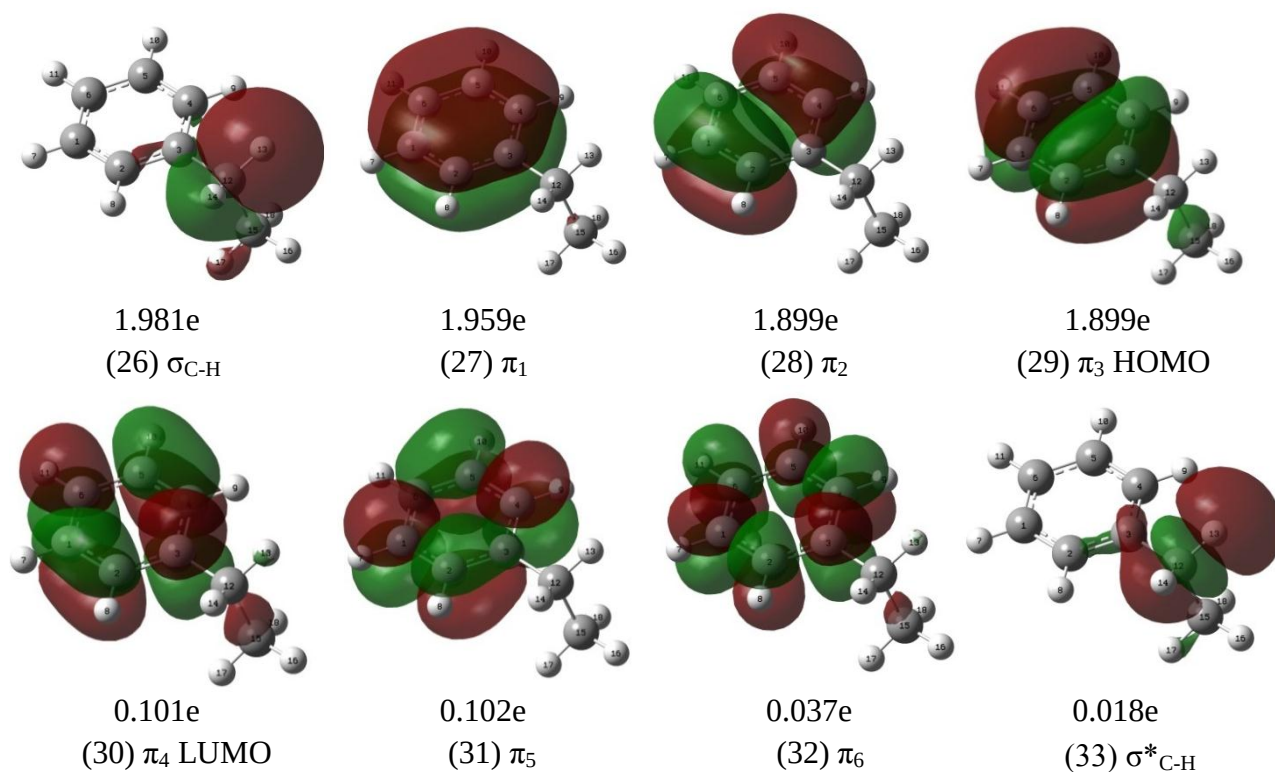


Εικόνα 2.43: Η μοριακή γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου στο ελάχιστο της βασικής κατάστασης, $S_0^{\text{minC-H}}$.

Τα χαρακτηριστικά της $S_0^{\text{minC-H}}$ δίνονται στο παρακάτω πίνακα:

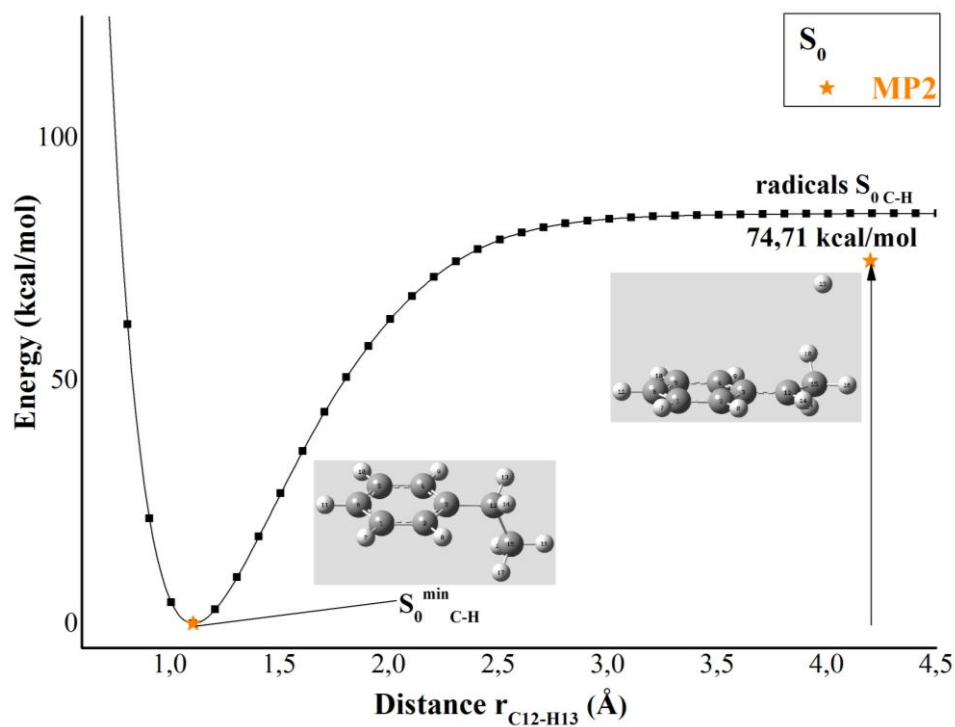
	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.86417	0.16497	-308.69920	44.866	0.1756
MP2	-309.75563	»	-309.59066		0.1757

Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες τους παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 2.44: Τα μοριακά τροχιακά του αιθυλοβενζολίου CH-H μαζί με τις καταληψιμότητες τους, στην $S_0^{\text{min}}_{\text{C-H}}$.

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του δεσμού C12-H13 προς τις ρίζες στην βασική κατάσταση S_0 παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 2.45: Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-H13 στην βασική κατάσταση S_0 του αιθυλοβενζολίου.

2.2.2 Κατακόρυφη ηλεκτρονική διέγερση **Franck-Condon** στην κατάσταση S_1 του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυμένο C-H διάσπαση

Οι τιμές για την διέγερση Franck-Condon (FC) δίνονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	Freq (cm^{-1})
CAS	-308.68146	0.16103	-308.52043	-87.052, -70.172
MP2	-309.57161	»	-309.41058	

Η ενέργεια διέγερσης FC βρέθηκε ίση με:

	$\Delta E_e(\text{FC}_{S_1 \text{ C-H}} - S_0^{\min} \text{ C-H})$	$\Delta E_0(\text{FC}_{S_1 \text{ C-H}} - S_0^{\min} \text{ C-H})$
CAS	114.65 kcal/mol	112.18 kcal/mol
MP2	115.47 kcal/mol	113.00 kcal/mol

2.2.3 Το ελάχιστο της πρώτης απλής κατάστασης S_1 του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυμένο C-H διάσπαση

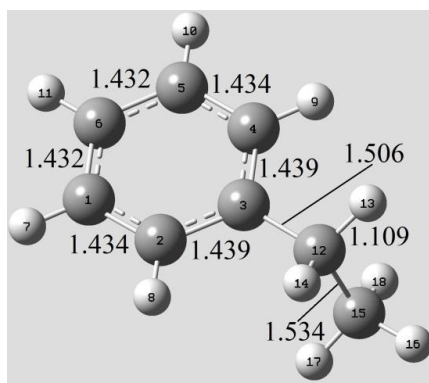
Τα χαρακτηριστικά της $S_1^{\min} \text{ C-H}$ παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(S_1^{\min} \text{ C-H} - S_0^{\min} \text{ C-H})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.68919	0.15978	-308.52941	106.55 kcal/mol	46.511	0.1098
MP2	-309.57739	»	-309.41760	108.59 kcal/mol		0.1096

Η ενέργεια διέγερσης της $S_1^{\min} \text{ C-H}$ αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των **263.3 nm**. Οι διαφορές ενέργειας του σημείου $\text{FC}_{S_1 \text{ C-H}}$ με την $S_1^{\min} \text{ C-H}$ παρατίθενται παρακάτω:

	$\Delta E_e(\text{FC}_{S_1 \text{ C-H}} - S_1^{\min} \text{ C-H})$	$\Delta E_0(\text{FC}_{S_1 \text{ C-H}} - S_1^{\min} \text{ C-H})$
CAS	4.85 kcal/mol	5.63 kcal/mol
MP2	3.63 kcal/mol	4.41 kcal/mol

Παρακάτω παρουσιάζονται, η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του αιθυλοβενζολίου στην $S_1^{\min} \text{ C-H}$ και οι καταληψιμότητες στα αντίστοιχα μοριακά τροχιακά.

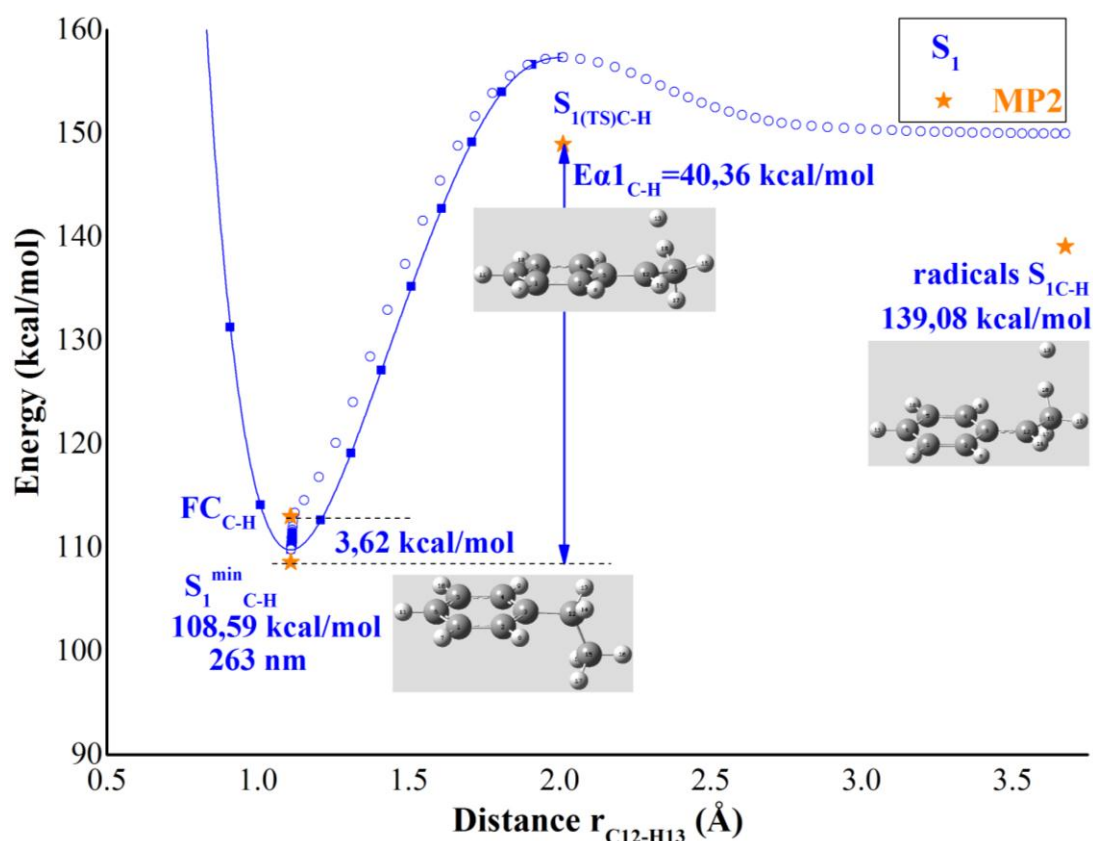


Εικόνα 2.46: Η μοριακή γεωμετρία της $S_1^{\min} \text{ C-H}$ του αιθυλοβενζολίου.

26	27	28	29	30	31	32	33
1.981e	1.844e	1.450e	1.422e	0.563e	0.592e	0.126e	0.018e

2.2.4. Η μεταβατική κατάσταση για τη μεθυλένο C-H αδιαβατική διάσπαση στην διεγερμένη απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση S_1

Υπολογίσαμε και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας S_1 σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού κάνοντας υπολογισμό RPES scan όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



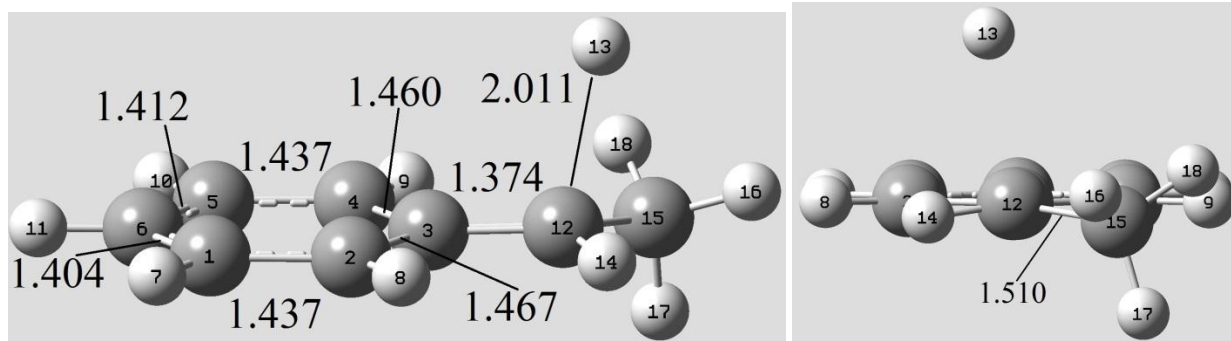
Εικόνα 2.47: Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-H13, στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση S_1 του αιθυλοβενζολίου, καθώς και τα σημεία $S_1^{\min}_{C-H}$, η FC_{C-H} , η μεταβατική κατάσταση $S_{1(TS)C-H}$, η ενέργεια ενεργοποίησης $Ea1_{C-H}$, η διεγερμένη βένζυλο ρίζα και με κύκλους συμβολίζεται η IRC.

Για την εύρεση της $S_{1(TS)C-H}$ χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία στο μέγιστο της καμπύλης. Παρακάτω δίνονται τα χαρακτηριστικά της δομής ισορροπίας της:

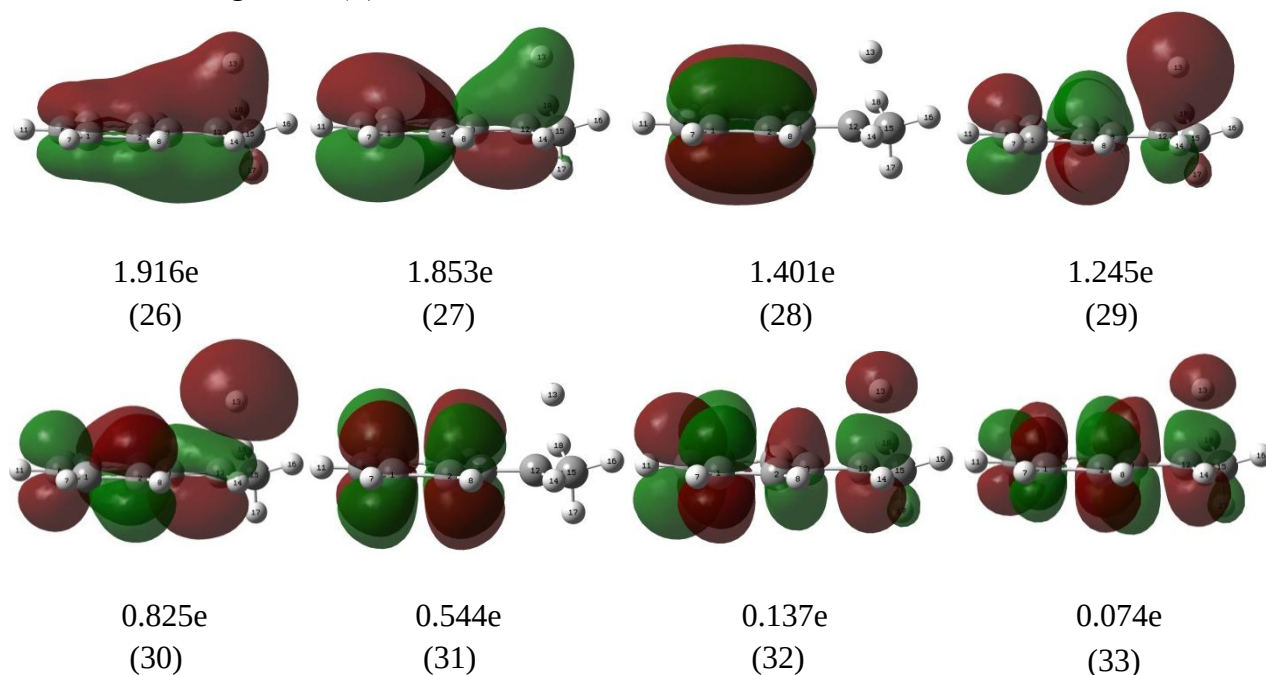
	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(S_{1(TS)C-H}-S_0^{\min}_{C-H})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.61344	0.14842	-308.46502	146.95 kcal/mol	-992.427	0.7212
MP2	-309.62411	»	-309.35328	148.95 kcal/mol		0.7211

Η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μετάβαση από το ελάχιστο της S_1 στην $S_{1(TS)C-H}$ βρέθηκε ίση με **$E_{a1} = 40.36$ kcal/mol**.

Η δομή της $S_{1(TS)C-H}$ τα τροχιακά του ενεργού χώρου με τις καταληψιμότητές τους απεικονίζονται παρακάτω:

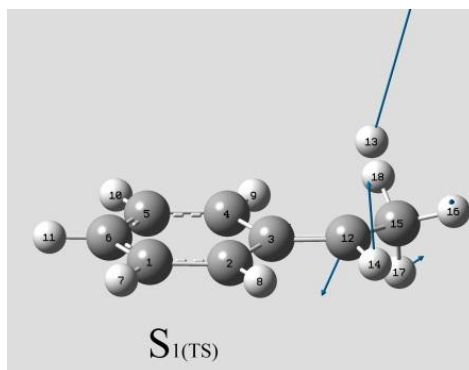


Εικόνα 2.48: Η μοριακή γεωμετρία της $S_{1(TS)C-H}$ του αιθυλοβενζολίου στην S_1 κατά την αδιαβατική διάσπαση του δεσμού C12-H13. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες δίνονται σε Angstroms (Å).



Εικόνα 2.49: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις καταληψιμότητές τους στη $S_{1(TS)C-H}$ του αιθυλοβενζολίου.

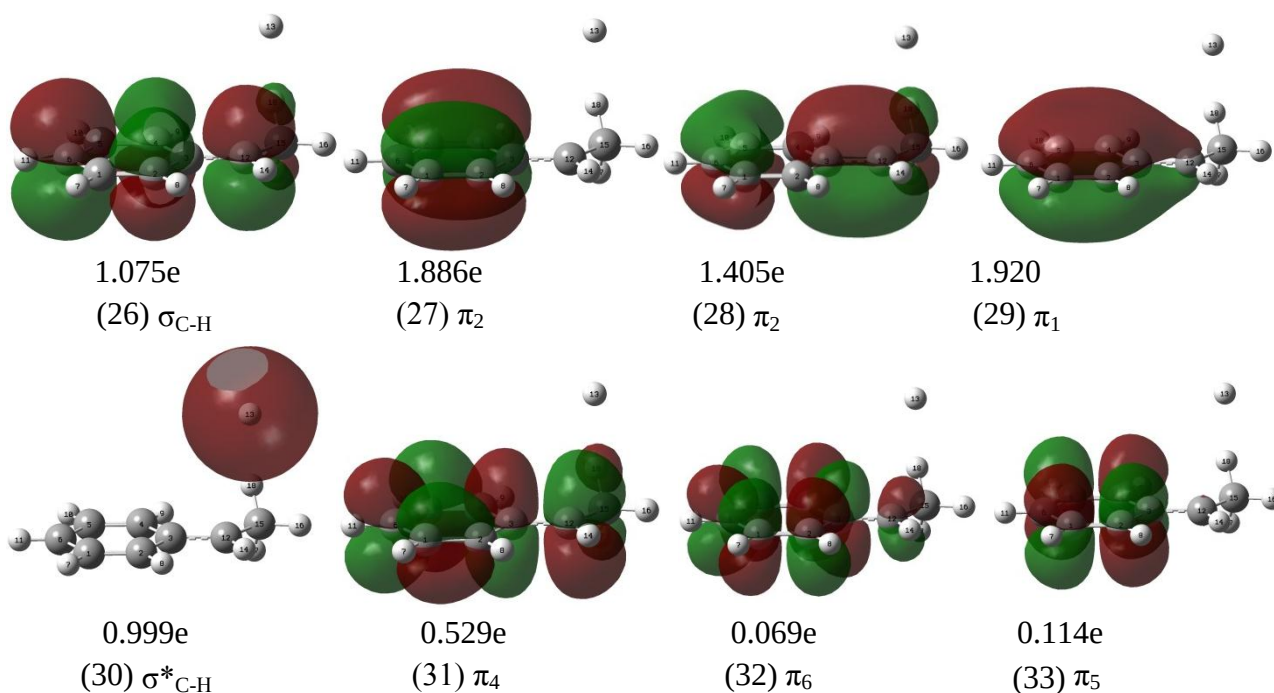
Τέλος απεικονίζεται η μιγαδική συχνότητα δόνησης.



Εικόνα 2.50: Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της $S_{1(TS)C-H}$.

2.2.5 Οι διεγερμένες ρίζες στην S_1 για τη μεθυλένο C-H

Βρέθηκε ότι η θερμότητας αντίδρασης για τη παραγωγή των διεγερμένων ριζών της S_1 , είναι ίση με $\Delta H_r = 30.49 \text{ kcal/mol}$ (ενδόθερμη). Τα μοριακά τροχιακά, με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 2.51: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος των ριζών στην S_1 κατά την διάσπαση του $C12-H13$. $r_{C12C15} = 3.67 \text{ \AA}$.

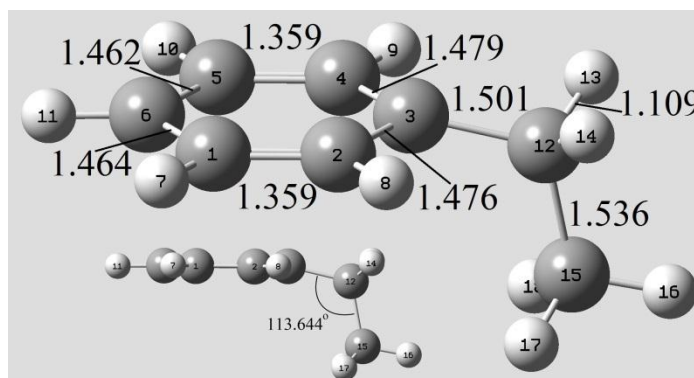
Από την παραπάνω εικόνα επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για ρίζες, αφού τα μοριακά τροχιακά δεν επικαλύπτονται και τα (29), (30) καταλαμβάνονται από περίπου 1e.

2.2.6. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυλένο C-H διάσπαση

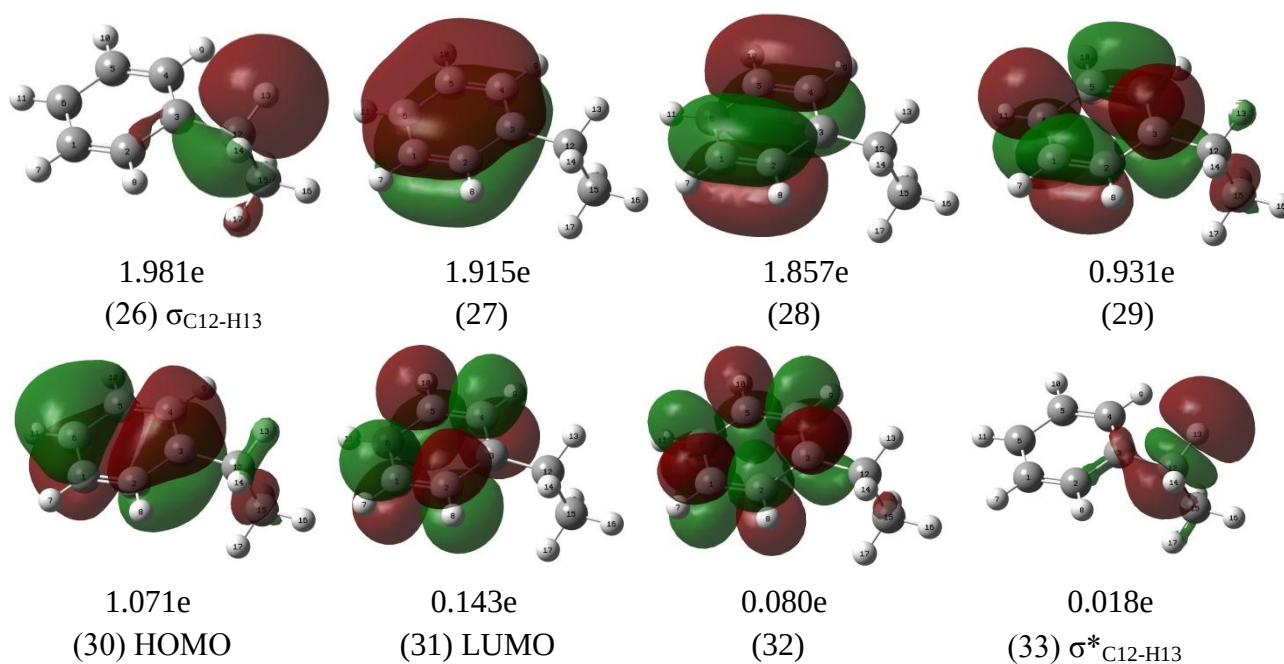
Η εύρεση του ελαχίστου της T_1 για το αιθυλοβενζόλιο CH-H ολοκληρώθηκε ακολουθώντας τα γνωστά βήματα και ο υπολογισμός συχνοτήτων δεν βρήκε καμία μιγαδική συχνότητα. Τα χαρακτηριστικά της $T_1^{\min}_{C-H}$ παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(T_1^{\min}_{C-H}-S_0^{\min}_{C-H})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.73378	0.15783	-308.57595	77.34 kcal/mol	41.625	0.1998
MP2	-309.62411	»	-309.46628	78.05 kcal/mol		0.1910

Παρακάτω παρουσιάζονται η δομή της $T_1^{\min}_{C-H}$ και τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις αντίστοιχες καταληψιμότητές τους.



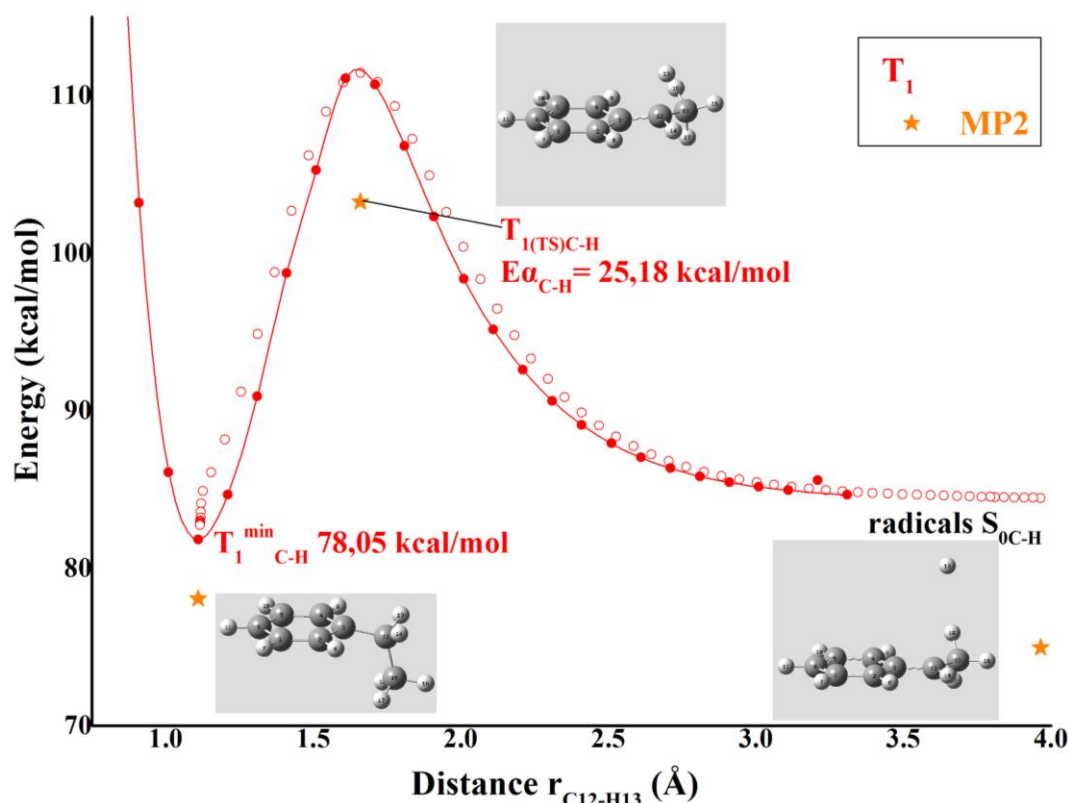
Εικόνα 2.52: Η μοριακή γεωμετρία του ενεργειακού ελαχίστου του αιθυλοβενζολίου στην $T_1^{\min}_{C-H}$.



Εικόνα 2.53: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου στην $T_1^{\min}_{C-H}$.

2.2.7. Η μεταβατική κατάσταση για τη μεθυλένο C-H αδιαβατική διάσπαση στην πρώτη τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση T_1

Υπολογίσαμε και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας T_1 σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού C12-H13 κάνοντας υπολογισμό RPES scan και IRC όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



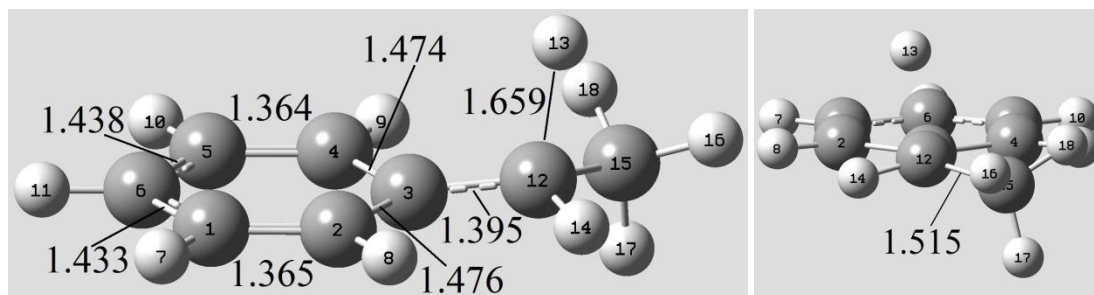
Εικόνα 2.54: Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-H13, στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του αιθυλοβενζολίου, η ενέργεια της $T_1^{\min}_{C-H}$, η μεταβατική κατάσταση ($T_{1(TS)C-H}$), η ενέργεια ενεργοποίησης Ea_{C-H} και οι ρίζες ($PhCH(\bullet)CH_3 + H\bullet$) στην S_0 .

Για την εύρεση $T_{1(TS)C-H}$ χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία που είχε το μώριο μας στο μέγιστο της καμπύλης. Τα χαρακτηριστικά της παρουσιάζονται παρακάτω:

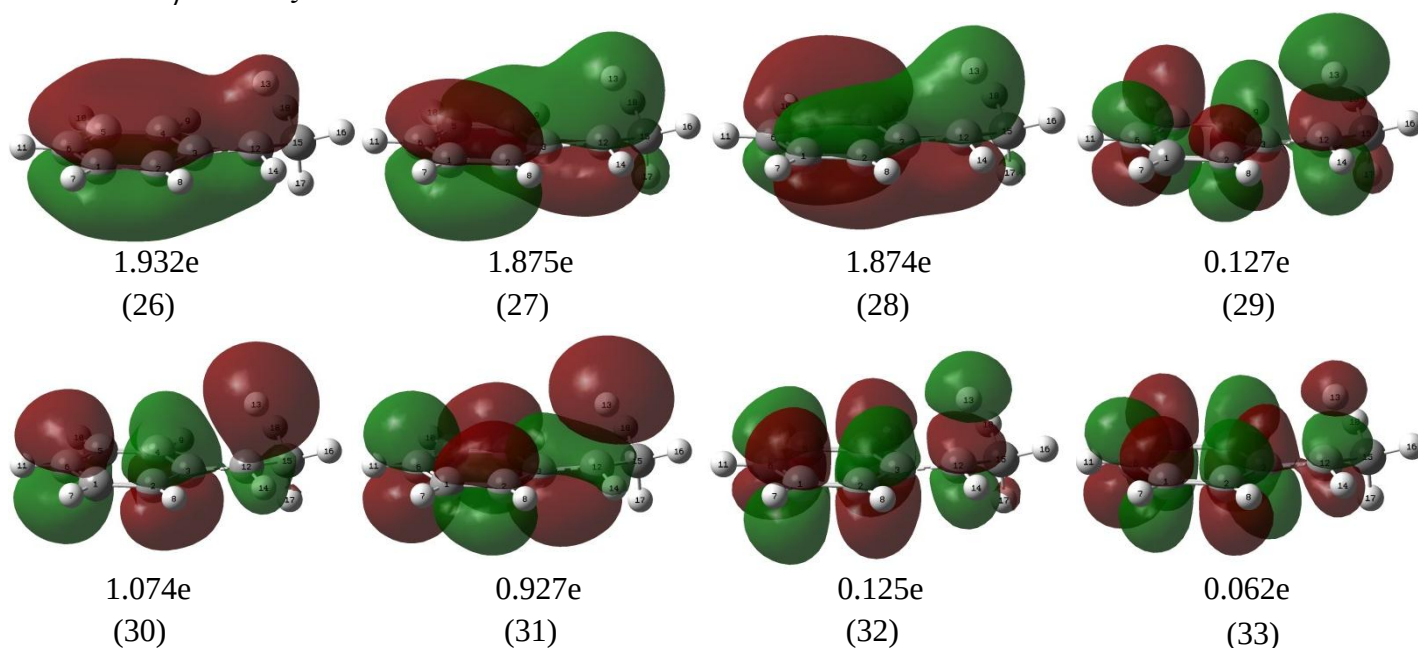
	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(T_{1(TS)C-H}-S_0^{\min}_{C-H})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.68659	0.15209	-308.53449	103.35 kcal/mol	-2022.948	0.7445
MP2	-309.57824	»	-309.42614	103.23 kcal/mol		0.7444

Η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μετάβαση από το ελάχιστο της T_1 στην $T_{1(TS)C-H}$ βρέθηκε ίση με $Ea_{C-H} = 25.18$ kcal/mol και η αντίστοιχη θερμότητα αντίδρασης $\Delta H_r = -3.35$ kcal/mol (εξώθερμη).

Η γεωμετρία του μορίου και τα τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με την καταληψιμότητά τους στην $T_{1(TS)C-H}$ απεικονίζονται παρακάτω:

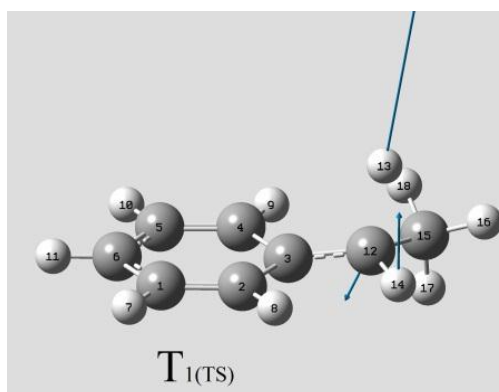


Εικόνα 2.55: Η μοριακή γεωμετρία του μορίου στη $T_{1(TS)C-H}$ από δύο διαφορετικές προοπτικές.



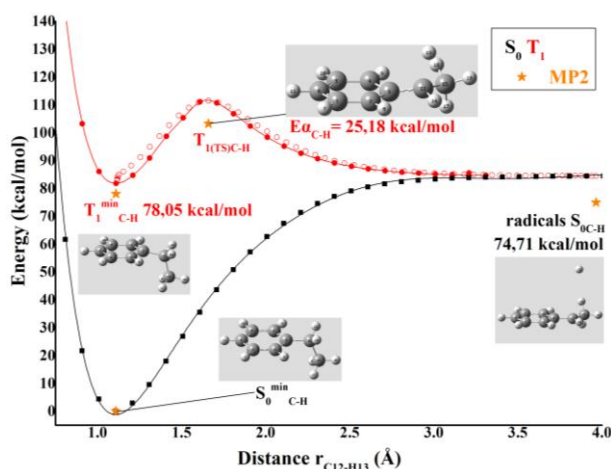
Εικόνα 2.56: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στην $T_{1(TS)C-H}$.

Στη παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η μιγαδική συχνότητα δόνησης.



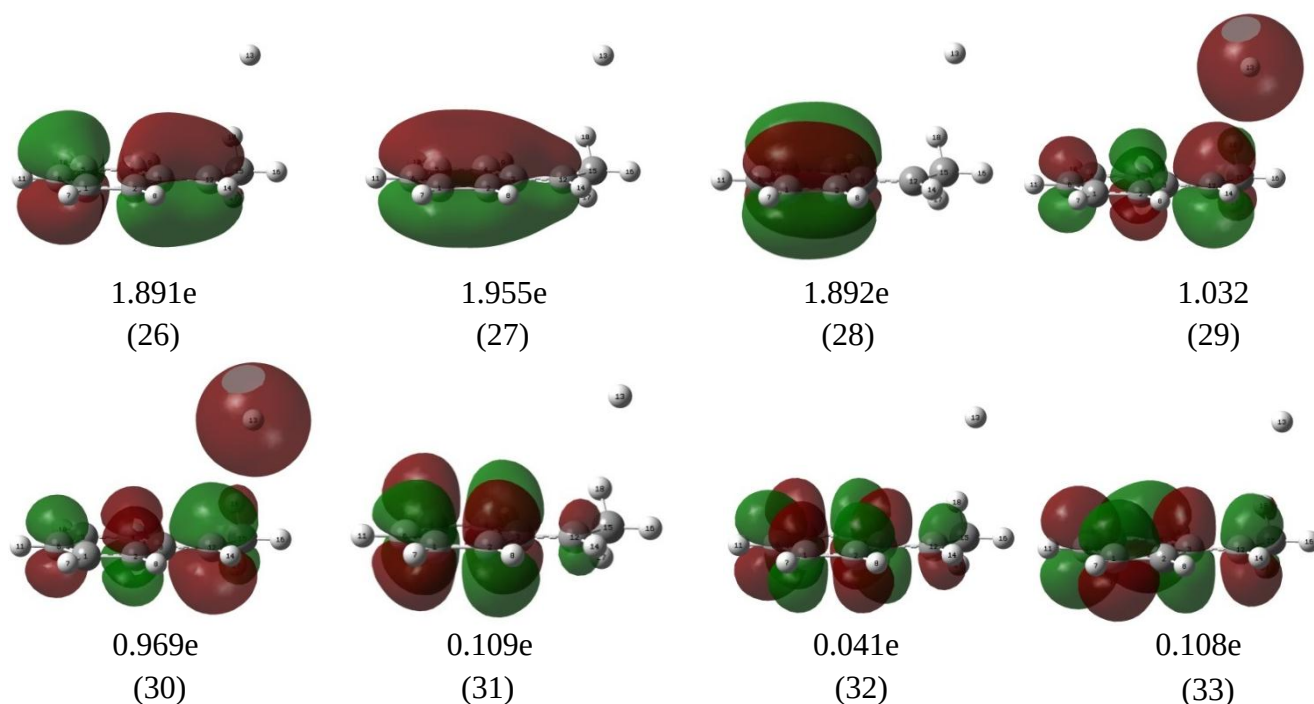
Εικόνα 2.57: Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της $T_{1(TS)C-H}$.

Η απεικόνιση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας S_0 και T_1 για τη διάσπαση του δεσμού C12-H13 παρουσιάζεται παρακάτω:

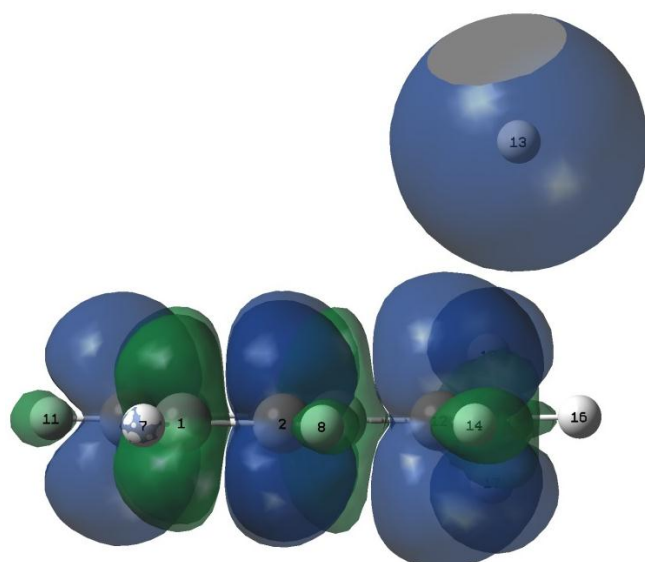


Εικόνα 2.58: Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού C12-H13, στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του αιθυλοβενζολίου, η ενέργεια της $T_1^{\min}_{C-H}$, η μεταβατική κατάσταση $T_1(TS)_{C-H}$ και η ενέργεια ενεργοποίησης Ea_{C-H} .

Τέλος, έγινε επιβεβαίωση της διάσπασης του δεσμού C12-H13, όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα, όπου τα μοριακά τροχιακά των ριζών δεν επικαλύπτονται και έγινε υπολογισμός της πυκνότητας spin με τη TD-DFT μέθοδο UB3LYP.



Εικόνα 2.59: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος των ριζών κατά τη μέθυλενο C-H διάσπαση από την S_0 , στην απόσταση $r_{C12H13} = 4.20 \text{ \AA}$.

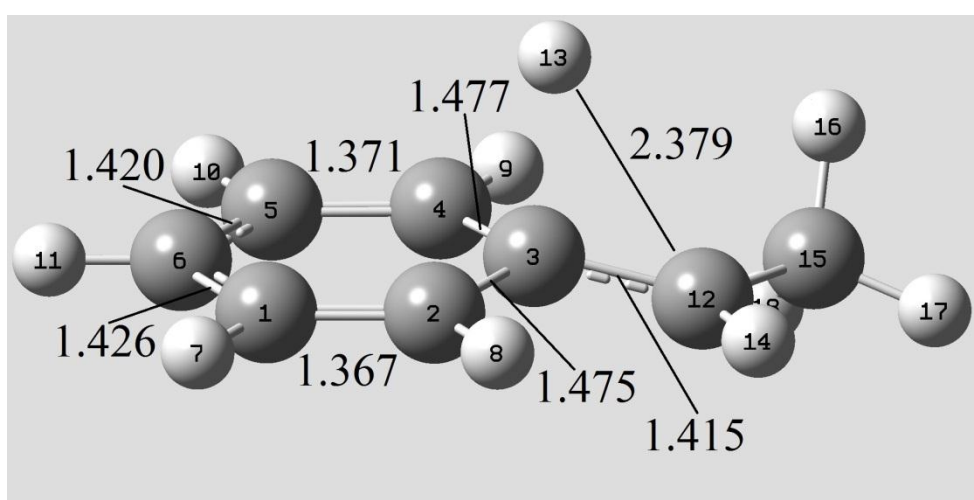


		T₁min	T_{1(TS)}	S₀ Radicals
1	C	0.072074	-0.148508	-0.127408
2	C	0.095787	0.30357	0.231145
3	C	0.849701	0.353615	-0.196037
4	C	0.162408	0.265648	0.244177
5	C	0.006836	-0.11597	-0.129136
6	C	0.862282	0.618407	0.26068
7	H	-0.007256	0.004051	0.004848
8	H	-0.008055	-0.015797	-0.010588
9	H	-0.011128	-0.014254	-0.011306
10	H	-0.004231	0.002674	0.004912
11	H	-0.043327	-0.030351	-0.012617
12	C	-0.05896	0.06397	0.774225
13	H	0.016569	0.695314	0.999755
14	H	0.010091	0.00436	-0.038529
15	C	0.048684	-0.004428	-0.061578
16	H	0.011533	0.003299	0.001331
17	H	-0.001236	0.009917	0.035176
18	H	-0.001774	0.00448	0.03095

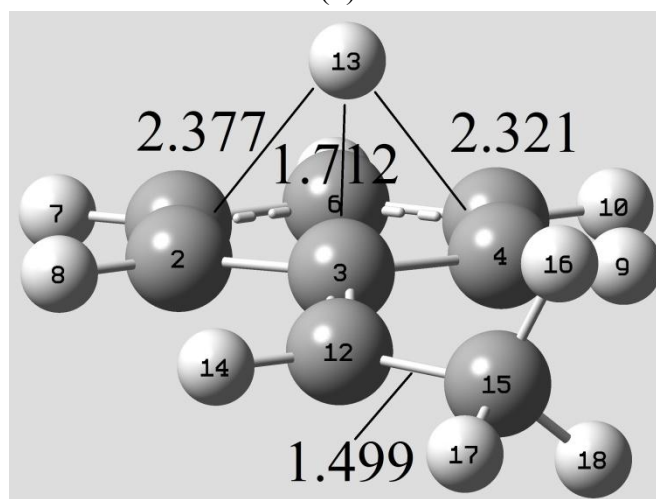
Εικόνα 2.60: Γράφημα της πυκνότητας του spin μπλε= $\uparrow$ και πράσινη= $\downarrow$ για το σύστημα των ριζών PhCH($\bullet$)CH₃ και H $\bullet$ (αριστερά). Οι ατομικές πυκνότητες spin για την **T₁^{min}**_{C-H}, **T_{1(TS)}**_{C-H} και για το σύστημα ριζών(δεξιά). Το άθροισμα όλων των spin πυκνοτήτων ισούται με 2.

2.2.8 Κωνική τομή υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας **CoIn(S₀/S₁)** του αιθυλοβενζολίου για τη μεθυλένο C-H διάσπαση

Έχοντας την εμπειρία του προηγούμενου κεφαλαίου και της διατριβής Βάρρα^{1d}, για την εύρεση της κωνικής τομής S₀/S₁ που μας ενδιαφέρει, χρησιμοποιήθηκε ως αρχική γεωμετρία η δομή της μεταβατικής κατάστασης της S₁ με τη διαφορά ότι το υδρογόνο 13 (H13) τοποθετήθηκε κοντά στον ύπο-άνθρακα 3 του βενζολικού δακτυλίου. Επετεύχθη σύγκλιση και κατά τα γνωστά έγινε πλήρης βελτιστοποίηση και υπολογισμός MP2. Η μοριακή γεωμετρία παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα από δύο διαφορετικές προοπτικές:



(α)



(β)

Εικόνα 2.61: (α), (β) Διαφορετικές προοπτικές της **CoIn(S₀/S₁)_{C-H}**.

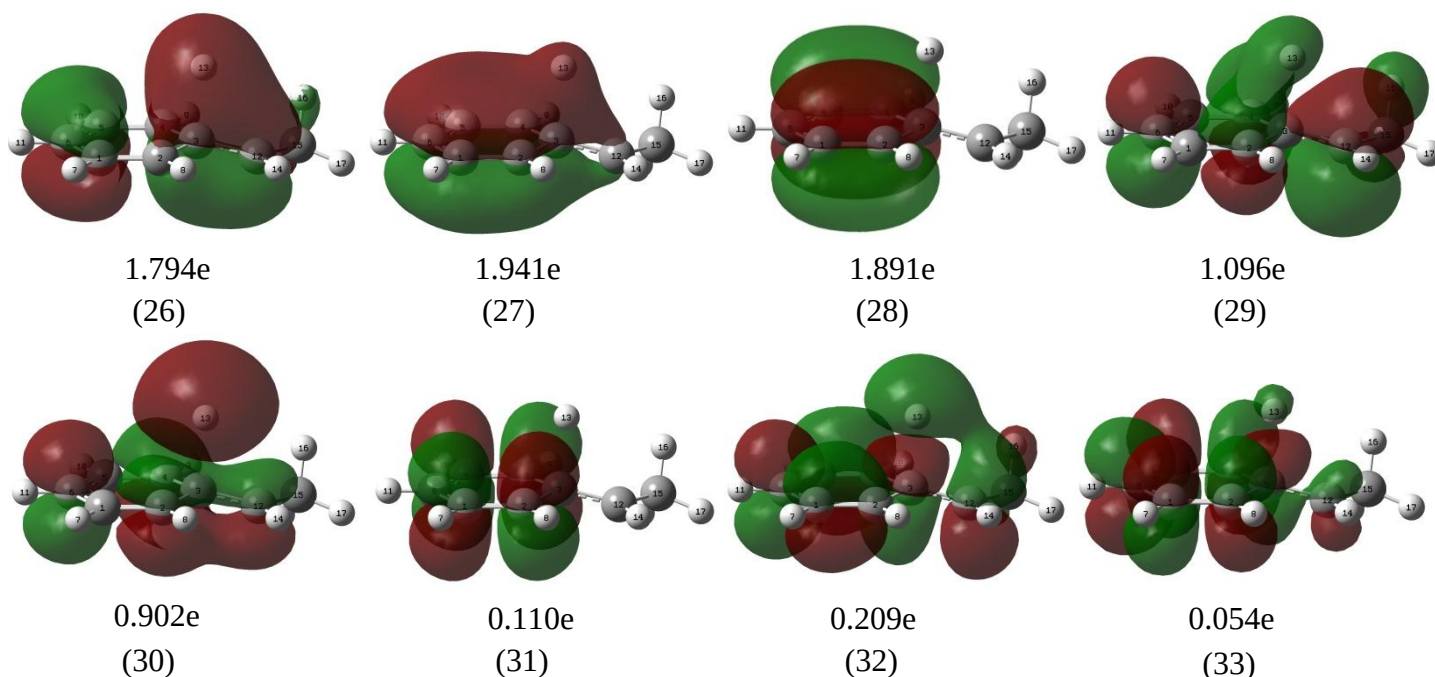
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι γεωμετρικές παράμετροι του σημείου.

Πίνακας 2.5: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και φ (°) στο σημείο $\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H}}$.

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C2H13}	r_{C3H13}	r_{C3C12}	r_{C12H13}
1.367	1.475	1.477	1.371	1.420	1.426	2.377	1.712	1.415	2.379
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{2,3,13}$	$\theta_{4,3,13}$	$\theta_{3,12,13}$
121.57	115.52	121.20	121.22	119.41	119.20	122.01	96.20	93.11	45.36
$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,12,15}$	$\varphi_{4,3,12,15}$	$\varphi_{4,3,12,13}$	$\varphi_{2,3,12,13}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{5,4,3,2}$			$\theta_{3,12,15}$
-163.22	175.67	16.99	99.186	-102.12	-3.19	3.21			124.14

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων στο σημείο βρέθηκε ίση με $\Delta E \approx 0$ kcal/mol ($E_1 = E_2 = -308.6667375$ h). Η γωνία μεταξύ των $\mathbf{x}_1$ και $\mathbf{x}_2$ βρέθηκε 80.98° και η τοπολογία του σημείου είναι peaked, αφού $\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{G}_2 < 0$ με γωνία μεταξύ των κλίσεων ίση με 149.66° (βλ. Παράρτημα Β). Ο ομοιότητα της δομής αυτής (η θέση του H13 κοντά στον ύψο-άνθρακα 3) με τη δομή της κωνικής τομής που βρέθηκε για τη διάσπαση της μεθυλομάδας είναι εμφανής.

Τα μοριακά τροχιακά του σημείου παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 2.62: Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στο σημείο $\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H}}$.

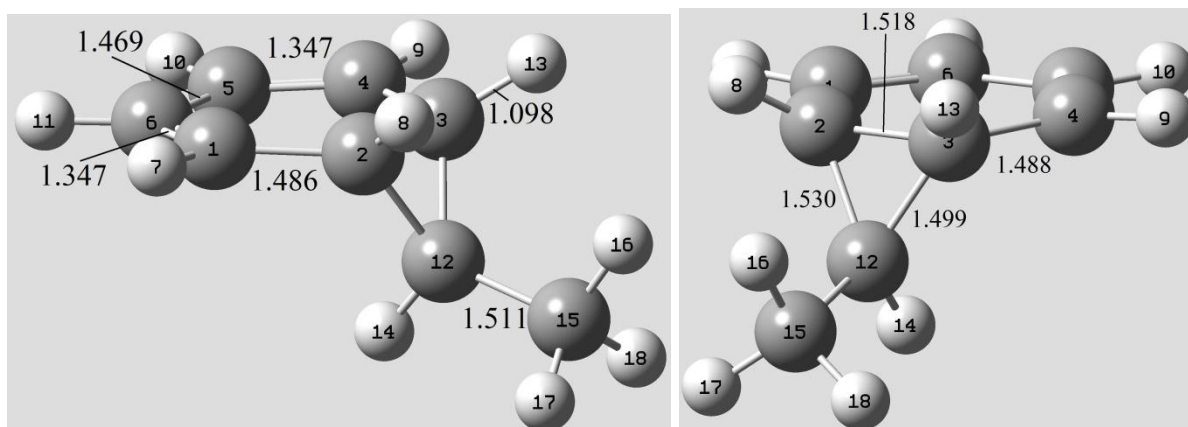
Τα χαρακτηριστικά του σημείου $\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H}}$ παρουσιάζονται παρακάτω:

	E_e (h)	$\Delta E_e(\text{CoIn}_{\text{C-H}} - \text{S}_0^{\text{min}}_{\text{C-H}})$	$\Delta E_e(\text{CoIn}_{\text{C-H}} - \text{S}_1^{\text{min}}_{\text{C-H}})$	$\Delta E_e(\text{CoIn}_{\text{C-H}} - \text{FC}_{\text{C-H}})$	μ (D)
CAS	-308.66673	123.89 kcal/mol	14.09 kcal/mol	9.24 kcal/mol	0.4043
MP2	-309.55870	123.57 kcal/mol	11.72 kcal/mol	8.10 kcal/mol	0.6552

2.2.9 Πιθανά φωτοπροϊόντα για τη μεθυλένο C-H διάσπαση

Για την εύρεση των πιθανών φωτοπροϊόντων από το σημείο της κωνικής τομής ακολουθήσαμε κατά αναλογία, με τη φωτοδιάσπαση C-C, τις ίδιες μεθόδους.

1. Η απλή βελτιστοποίηση χρησιμοποιώντας την γεωμετρία του σημείου κωνικής τομής χωρίς την παραμικρή αλλαγή της, έδωσε ένα προϊόν όπου το υδρογόνο H13 δημιούργησε δεσμό με τον άνθρακα C3 και ο C12 δημιούργησε δεσμούς με τον ύψο- (C3) και τον όρθο- (C2) άνθρακα του βενζολικού δακτυλίου. Η βέλτιστη δομή της δίκυκλο ένωσης ή κυκλοπροϊόντος P_{1C-H} παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.63: Η μοριακή γεωμετρία του κυκλοπροϊόντος P_{1C-H} .

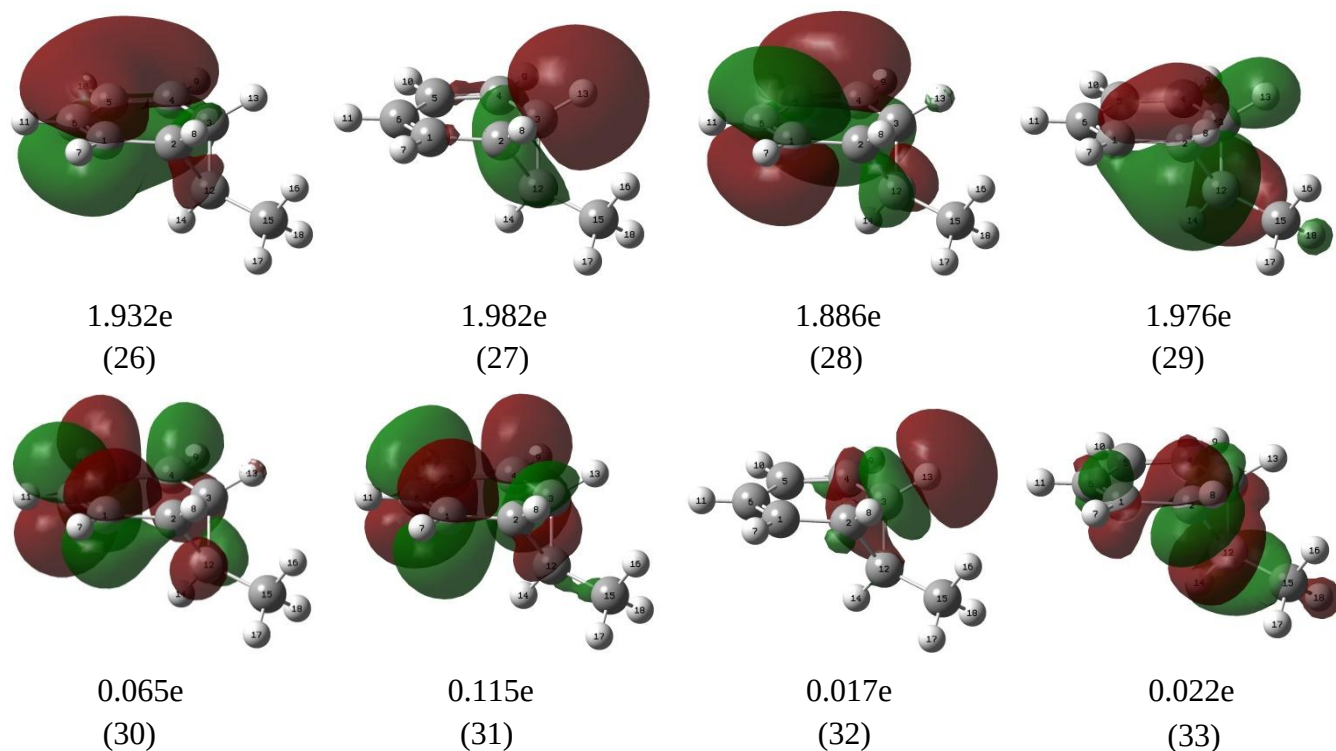
Οι γεωμετρικές παράμετροι και τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 2.6: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και ϕ (°) για το P_{1C-H} .

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C12}	r_{C2C12}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3H13}	r_{C12H13}
1.486	1.518	1.499	1.530	1.488	1.347	1.469	1.347	1.098	2.209
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,1,2}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{3,12,2}$	$\theta_{12,2,3}$	$\theta_{3,12,15}$
116.97	116.94	121.60	121.26	121.24	121.65	60.91	60.15	58.93	120.09
$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{1,2,3,13}$	$\phi_{1,2,3,12}$	$\phi_{4,3,2,12}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,6}$	$\phi_{4,5,6,1}$	$\phi_{5,4,3,13}$	$\phi_{4,3,12,15}$	$\phi_{1,2,12,15}$
0.64	142.91	-111.27	111.91	-4.78	4.48	0.33	-147.77	144.69	-145.39

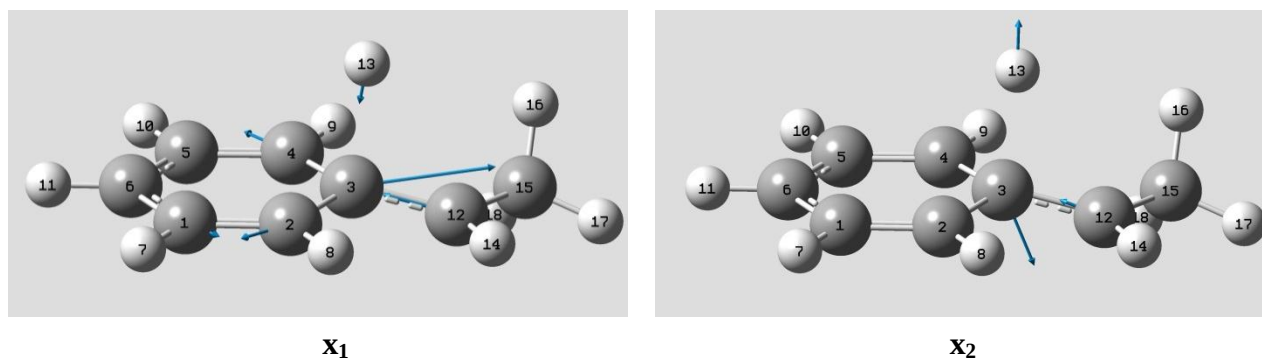
Τα χαρακτηριστικά του P_{1C-H} παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(P_{1C-H}-S_0^{min}_{C-H})$	Freq (cm ⁻¹)	μ (D)
CAS	-308.79730	0.16489	-308.63240	41.93 kcal/mol	174.633	0.3072
MP2	-309.70724	»	-309.54234	30.31 kcal/mol		0.3075



Εικόνα 2.64: Τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητες τους για το P_{1C-H} .

2. Τα δύο διανύσματα x_1 (gradient difference) και x_2 (derivative coupling) για το αιθυλοβενζόλιο CH-H παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:



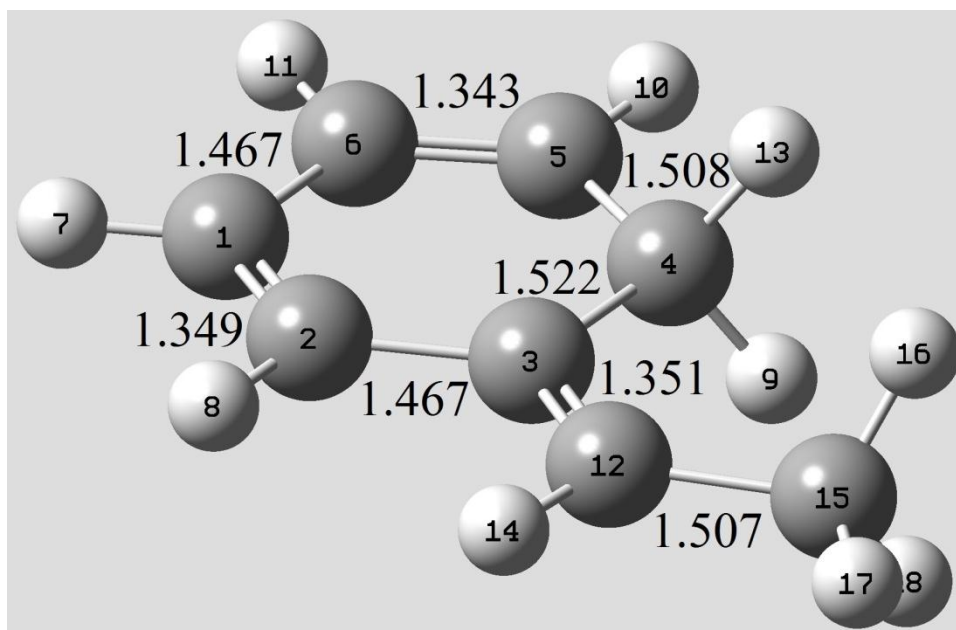
Εικόνα 2.65: Η απεικόνιση των διανυσμάτων x_1 και x_2 για κάθε άτομο στο σημείο $CoIn(S_0/S_1)_{C-H}$.

Τροποποιώντας τη φορά των δύο διανυσμάτων (manual displacement) λάβαμε τις 4 γεωμετρίες $(-x_1, +x_1, -x_2, +x_2)$ και κάναμε τους 3 υπολογισμούς διαφορετικής βελτιστοποίησης (Opt, Opt=CalcFC και Opt=CalcAll).

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα προϊόντα που λάβαμε από τις αντίστοιχες 4 μετατοπίσεις των διανυσμάτων, ανάλογα με την αντίστοιχα χρησιμοποιούμενη βελτιστοποίηση.

	$-\mathbf{x}_1$	$+\mathbf{x}_1$	$-\mathbf{x}_2$	$+\mathbf{x}_2$
Opt	$\rho\dot{\imath}\zeta\epsilon\varsigma$	P_{1C-H}	P_{1C-H}	$\rho\dot{\imath}\zeta\epsilon\varsigma$
Opt=CalcFC	$S_0^{\min}_{C-H}$	P_{1C-H}	P_{1C-H}	$\rho\dot{\imath}\zeta\epsilon\varsigma$
Opt=CalcAll	P_{2C-H}	P_{1C-H}	P_{1C-H}	P_{2C-H}

Το $\mathbf{P}_{1C-H}$ αντιστοιχεί στο κυκλοπροϊόν και το $\mathbf{P}_{2C-H}$ στο προϊόν φωτομετάθεσης (Photo-Fries product). Η γεωμετρία του Photo-Fries προϊόντος παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.66: Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία του $\text{P}_{2\text{C-H}}$.

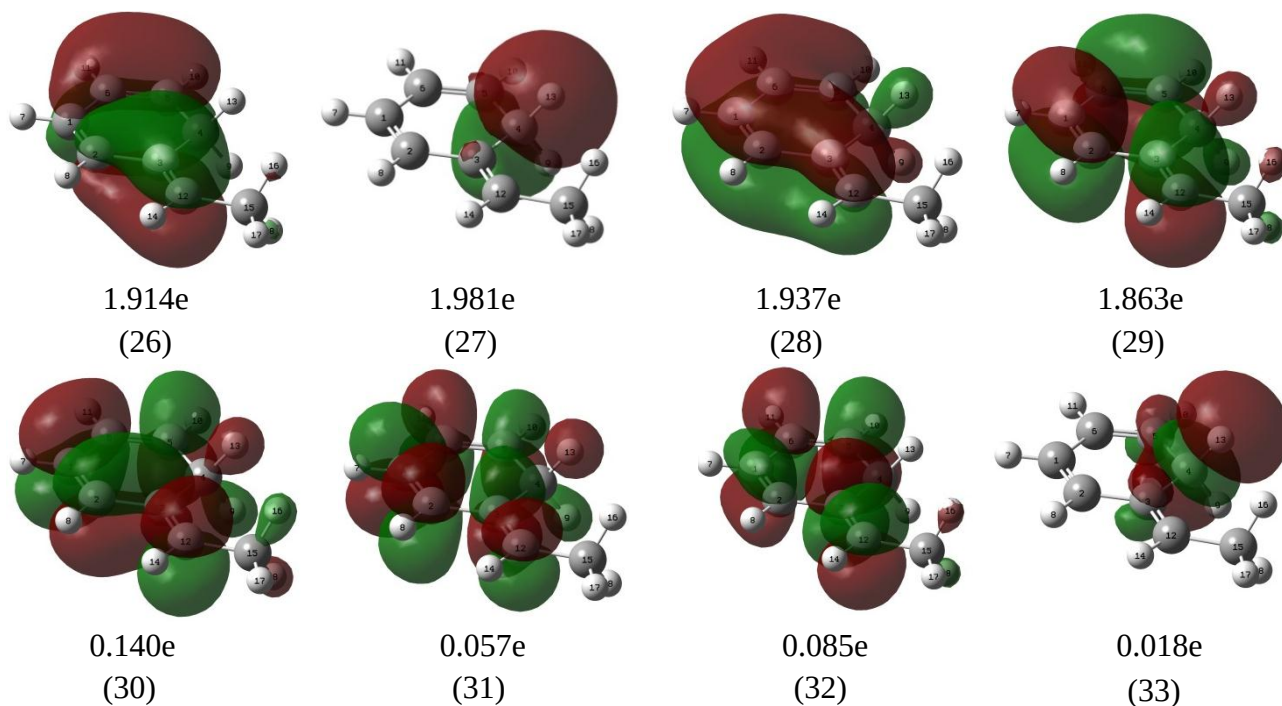
Οι γεωμετρικές παράμετροι και τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητες τους παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 2.7: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r ($\text{\AA}$), θ ($^\circ$) και φ ($^\circ$) για το Photo-Fries προϊόν $\mathbf{P}_{2C-H}$.

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C12}	r_{C3C4}	r_{C4H13}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C12H13}	
1.349	1.467	1.351	1.522	1.112	1.508	1.343	1.467	2.812	
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,1,2}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{3,12,15}$	$\theta_{3,4,13}$	$\theta_{3,12,15}$
122.37	118.19	114.81	122.86	120.93	120.81	120.42	124.91	109.34	108.62
$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,4,13}$	$\varphi_{2,3,2,15}$	$\varphi_{2,3,4,5}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{6,1,2,3}$	$\varphi_{12,3,4,13}$	$\varphi_{4,3,12,15}$
0.91	-179.45	120.92	-179.93	-1.43	1.18	-0.31	0.029	-58.71	-0.31

Τα χαρακτηριστικά του Photo-Fries P_{2C-H} παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(P_{2C-H}-S_0^{min}_{C-H})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.82077	0.16272	-308.65805	25.82 kcal/mol	28.695	0.3180
MP2	-309.71390	»	-309.55118	24.77 kcal/mol		0.3179

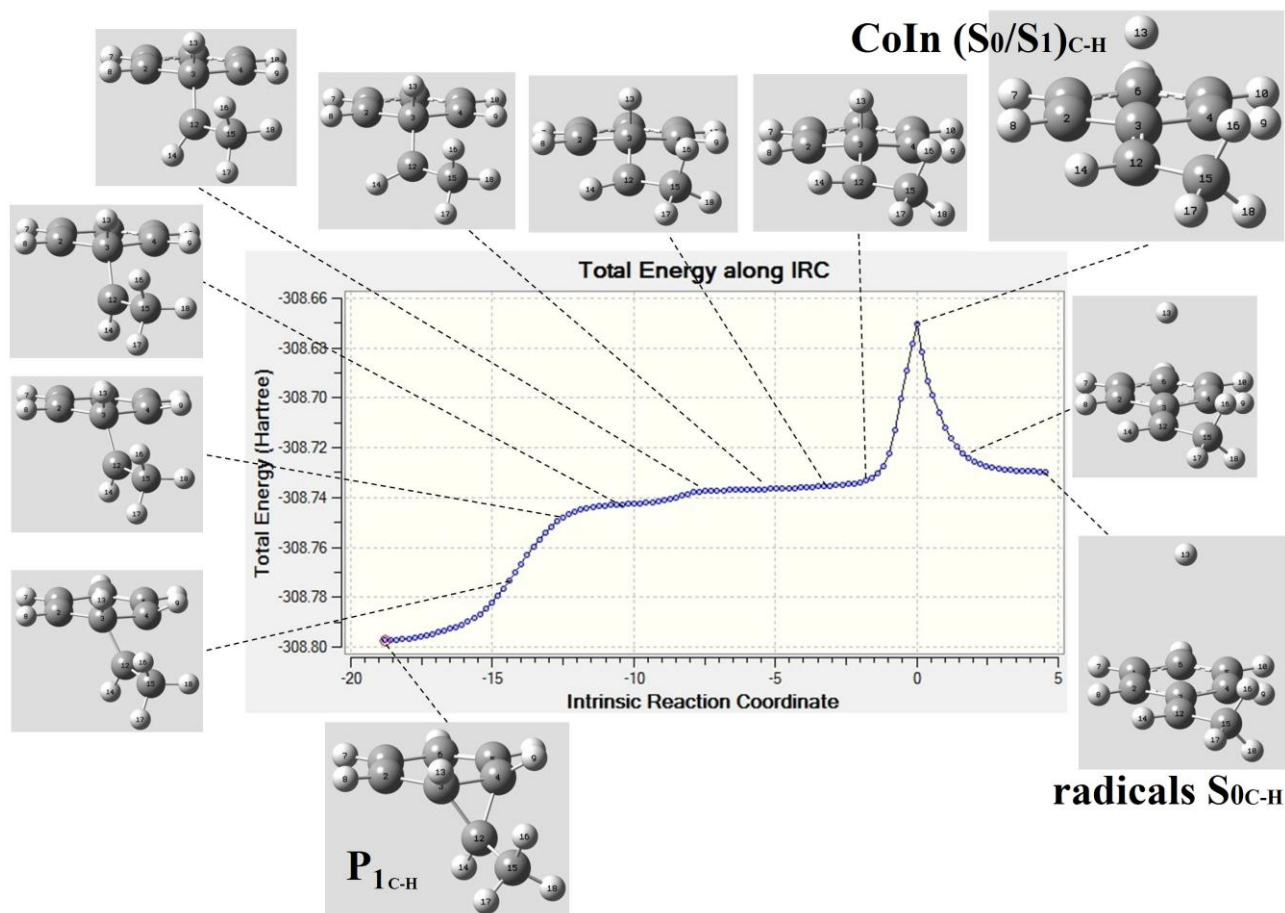


Εικόνα 2.67: Τα μοριακά τροχιακά με τις ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες τους για το P_{2C-H} .

Σε αναλογία με την προηγούμενη μελέτη παρατηρήθηκε ενδιάμεση μεταβατική κατάσταση με χαρακτήρα δίρριζας όπου το H13 δημιούργησε δεσμό με τον ύψο-άνθρακα 3 του δακτυλίου και τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής θα αναφερθούν στην επόμενη παραγράφo.

3. Ο υπολογισμός IRC από την βέλτιστη γεωμετρία κωνικής τομής, κατέληξε στις ρίζες και στο κυκλοπροϊόν P_{1C-H} . Το αποτέλεσμα του υπολογισμού

παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα όπου φαίνεται η πορεία ελάττωσης της ενέργειας του μορίου συναρτήσει της συντεταγμένης της αντίδρασης IRC. Παρατηρείται αναλογικότητα με την περιγραφή της φωτοδιάσπασης C-C (δες §2.1.10 σελ.78).

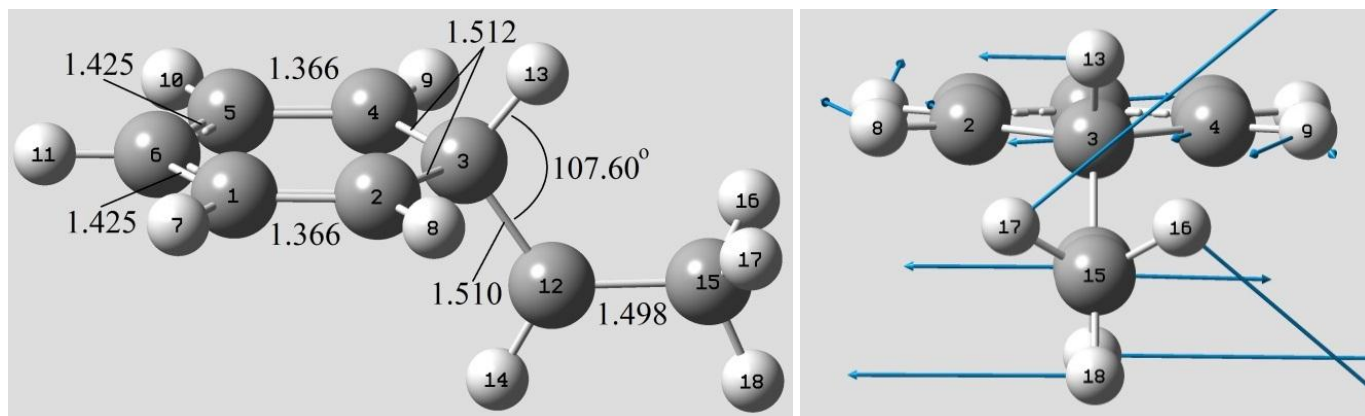


Εικόνα 2.68: Οι δύο πορείες ελάττωσης της ενέργειας του μορίου από το σημείο του $\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H}}$ συναρτήσει της IRC, καθώς και μερικά στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

Στο διάγραμμα του υπολογισμού IRC παρουσιάζονται οι δύο διαδρομές που αντιστοιχούν στις δύο φορές του διανύσματος της μιγαδικής-αρνητικής συχνότητας δόνησης. Για κάθε μία διαδρομή επιλέχθηκαν κάποια στιγμιότυπα της γεωμετρίας του μορίου κατά της διάρκεια ελαχιστοποίησης της ενέργειάς του. Φαίνεται πως ακολουθώντας τη θετική φορά του διανύσματος οδηγούμαστε στη δημιουργία ριζών ενώ ακολουθώντας την αρνητική φορά στη δημιουργία του κυκλοπροϊόντος $\text{P}_{1\text{C-H}}$.

2.2.10 Η Διρριζοειδής Μεταβατική Κατάσταση $P_{1(TS)C-H}$

Η γεωμετρία με χαρακτήρα δίρριζας που εμφανίστηκε στους διάφορους υπολογισμούς, παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.69: Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία και τα διανύσματα δόνησης της αρνητικής-μιγαδικής συχνότητας της μεταβατικής κατάστασης-δίριζας $P_{1(TS)C-H}$.

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι διάφορες γεωμετρικές παράμετροι της δίριζας.

Πίνακας 2.8: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και ϕ (°) για τη $P_{1(TS)C-H}$

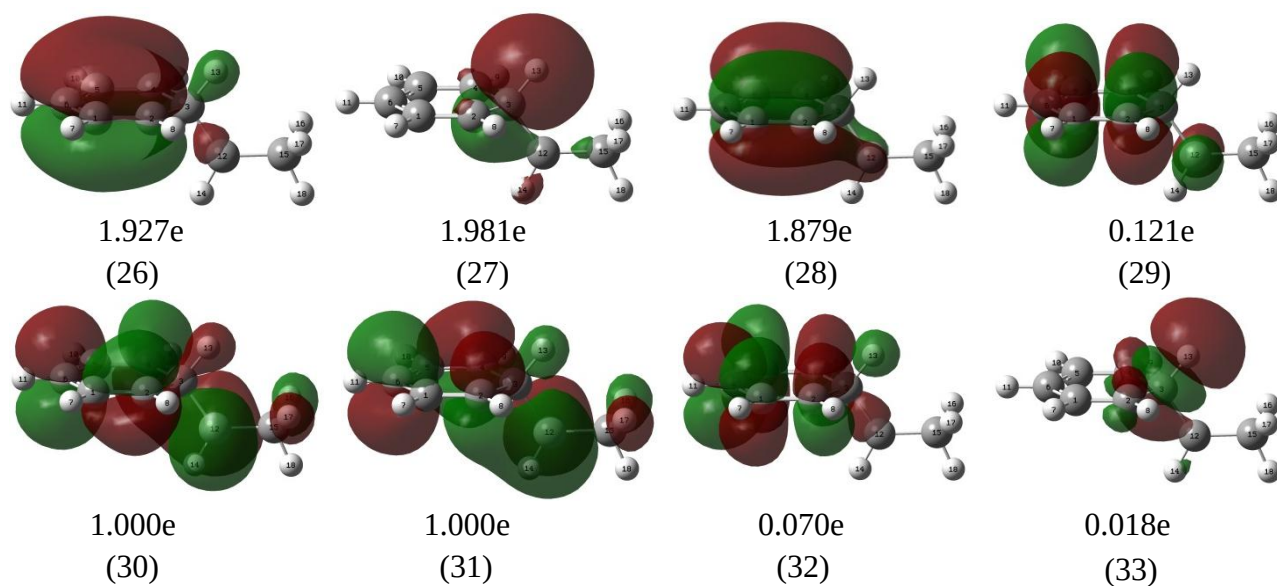
r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C12}	r_{C12C15}	r_{C3C13}	r_{C12C13}	
1.366	1.512	1.512	1.366	1.425	1.425	1.510	2.556	1.115	2.132	
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,1,2}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,13}$	$\theta_{2,3,13}$	$\theta_{3,12,15}$
122.83	112.07	122.83	121.34	119.34	121.34	110.29	110.29	108.21	108.21	122.42
$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,6}$	$\phi_{4,5,6,1}$	$\phi_{5,4,3,13}$	$\phi_{1,2,3,13}$	$\phi_{1,2,3,12}$	$\phi_{5,4,3,12}$	$\phi_{11,6,3,13}$	$\phi_{11,6,3,12}$	$\phi_{6,3,12,15}$
5.16	-5.16	2.41	0.92	-124.39	124.39	-118.13	118.14	-179.997	0.003	179.999

Τα χαρακτηριστικά της $P_{1(TS)}$ παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

	E_e (h)	ZPE (h)	E_0 (h)	$\Delta E_0(P_{1(TS)C-H}-S_0^{min}_{C-H})$	Freq (cm^{-1})	μ (D)
CAS	-308.73929	0.15774	-308.58154	73.83 kcal/mol	-186.103	0.2867
MP2	-309.63642	»	-309.47867	70.27 kcal/mol		0.2866

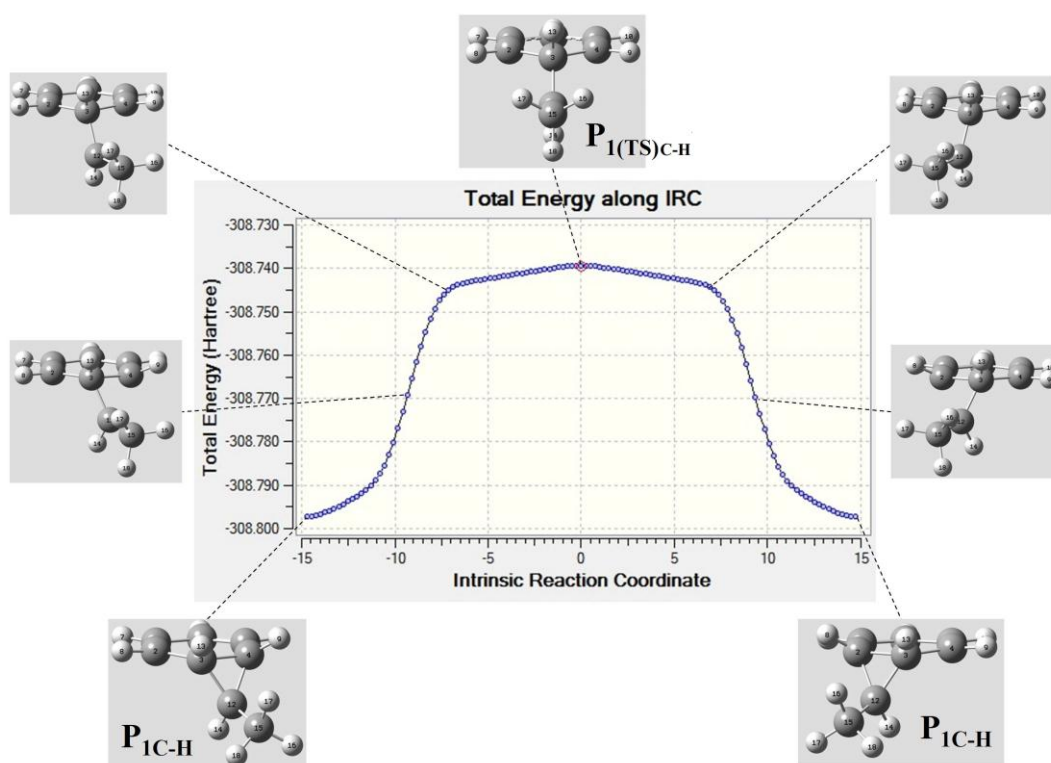
Η ενέργεια που χρειάζεται για να μεταβούμε από το ένα ‘ισομερές’ κυκλοπροϊόν στο άλλο, δηλαδή η ενέργεια ενεργοποίησης της $P_{1(TS)C-H}$ βρέθηκε να είναι ίση με **39.95 kcal/mol**.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά της $P_{1(TS)C-H}$.



Εικόνα 2.70: Τα μοριακά τροχιακά με τις ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες τους για τη $P_{1(TS)C-H}$.

Στη συνέχεια κάναμε έναν IRC υπολογισμό από την $P_{1(TS)C-H}$ για να φανεί ότι συνδέει τα δύο ισομερή κυκλοπροϊόντα P_{1C-H} . Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ο υπολογισμός IRC μαζί με κάποια στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.



Εικόνα 2.71: Ο υπολογισμός IRC από το σημείο της $P_{1(TS)C-H}$, τα δύο “ισομερή” κυκλοπροϊόντα καθώς και κάποια ενδιάμεσα στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

3.1 Ανακεφαλαίωση Αποτελεσμάτων και Συζήτηση

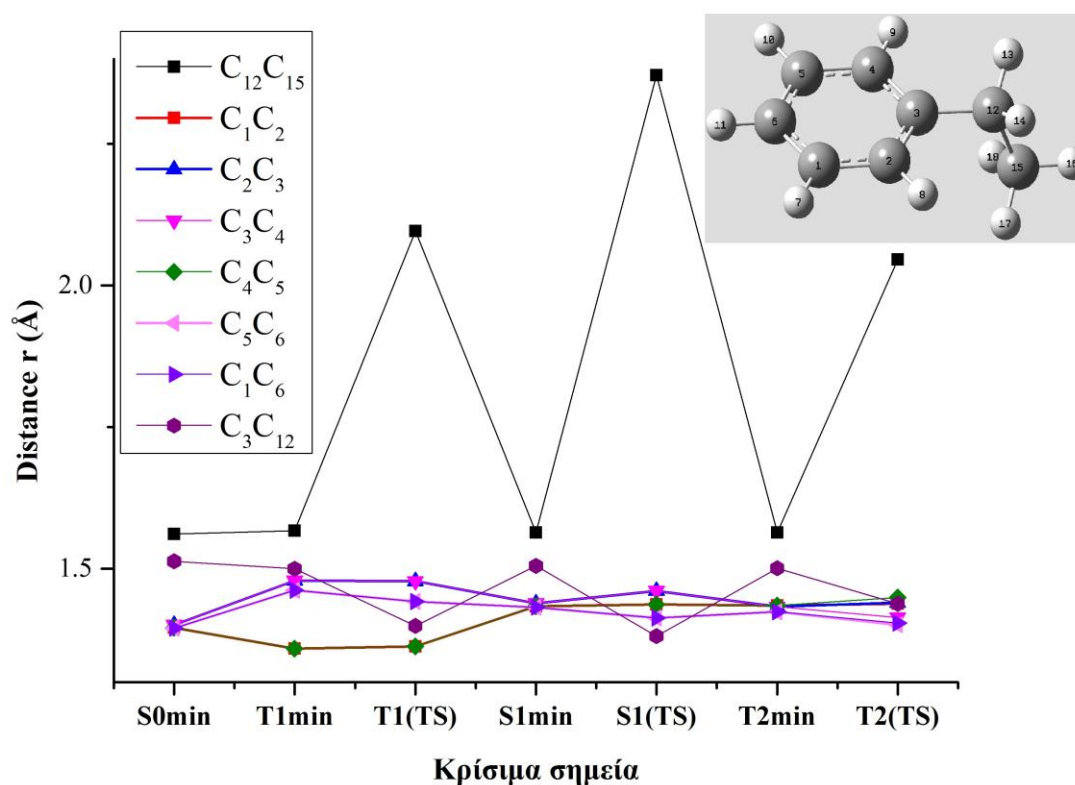
3.1.1 Αποτελέσματα για C-C

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται συνολικά οι τιμές των διαφόρων πυρηνικών συντεταγμένων r, θ, φ του αιθυλοβενζολίου για τη διάσπαση C12-C13 και οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου σε όλες τις εξεταζόμενες ηλεκτρονιακές καταστάσεις που μελετήθηκαν.

Πίνακας 3.1: Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι για το αιθυλοβενζόλιο στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Τα μήκη δεσμών r σε angstroms ($\text{\AA}$) και οι γωνίες θ και φ (δίεδρη) σε μοίρες ($^\circ$).

Καταστάσεις		r_{C12C15}	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C1C6}	r_{C3C12}
	$S_0^{\min}$	1.561	1.396	1.401	1.401	1.396	1.395	1.395	1.513
	$T_1^{\min}$	1.567	1.359	1.479	1.479	1.359	1.462	1.462	1.500
	$T_{1(TS)}$	2.096	1.363	1.478	1.478	1.363	1.442	1.442	1.399
	$S_1^{\min}$	1.564	1.434	1.439	1.439	1.434	1.432	1.432	1.505
	$S_{1(TS)}$	2.371	1.437	1.461	1.461	1.437	1.413	1.413	1.381
	$T_2^{\min}$	1.564	1.435	1.433	1.433	1.435	1.424	1.424	1.501
	$T_{2(TS)}$	2.046	1.438	1.440	1.414	1.449	1.401	1.404	1.438
Καταστάσεις		$\theta_{C1C3C12}$	$\theta_{C3C12C15}$	θ_{C1C2C3}	θ_{C2C3C4}	$\varphi_{C2C3C12C15}$	$\varphi_{C1C2C3C12}$	$\varphi_{C5C4C3C12}$	$\varphi_{C4C3C12C15}$
	$S_0^{\min}$	150.270	112.691	121.021	118.244	89.008	-178.112	178.112	-89.001
	$T_1^{\min}$	145.991	113.328	121.495	116.871	80.520	-161.721	161.721	-80.519
	$T_{1(TS)}$	148.877	110.303	121.344	116.324	84.437	-171.025	171.025	-84.437
	$S_1^{\min}$	150.122	113.108	120.843	118.494	87.942	-176.554	176.554	-87.941
	$S_{1(TS)}$	150.769	108.838	120.848	116.822	87.851	-176.964	176.965	-87.861
	$T_2^{\min}$	150.055	112.921	120.389	119.346	88.429	-177.038	177.037	-88.343
	$T_{2(TS)}$	150.127	109.846	120.689	117.666	86.733	-176.574	176.554	-88.149

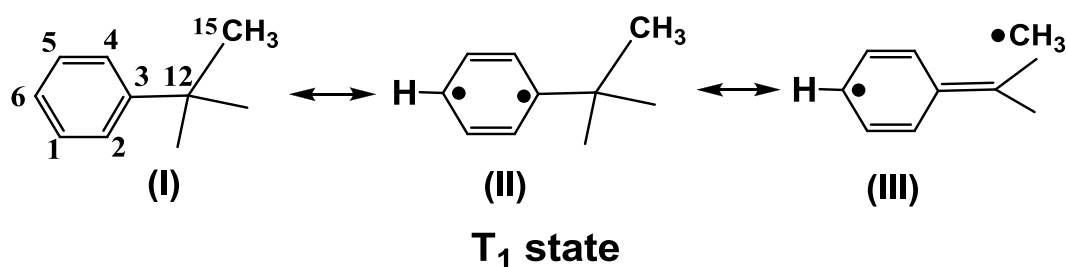
Για την καλύτερη αποτύπωση των γεωμετρικών μεταβολών των διαφόρων καταστάσεων του Πίνακα 3.1 και ειδικότερα των αποστάσεων, παραθέτουμε το παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 3.1: Η μεταβολή των αποστάσεων για τις διάφορες καταστάσεις.

Εδώ παρατηρούμε ότι κατά τη μετάβαση $S_0^{\min} \rightarrow S_1^{\min}$ η μοριακή γεωμετρία δεν αλλάζει αισθητά. Για παράδειγμα, στην διεδρη γωνία που αφορά τα άτομα C4, C3, C12, και C15 βλέπουμε ότι $\Delta\varphi \approx 1^\circ$, δηλαδή η γωνία διατηρείται και στις δύο καταστάσεις περίπου στις 90° . Επίσης όλα τα μήκη των δεσμών C-C του αρωματικού δακτυλίου αυξάνονται κατά ένα ποσοστό 2.7%, πράγμα αναμενόμενο από την φασματοσκοπία του βενζολίου και αντιστοιχεί στη δόνηση ‘αναπνοής’ (ring breathing mode). Σε αντίθεση το μήκος του δεσμού C3-C12 μειώνεται ελαφρώς κατά $0.01\text{\AA}$ δείχνοντας τη συνεισφορά του υπερσυζυγιακού φαινομένου στην $S_1^{\min}$.

Στην $T_1^{\min}$ διεγερμένη κατάσταση οι διαφορές στις τιμές του μήκους των δεσμών είναι μεγαλύτερες και έχουμε αντί για έναν, τρεις δεσμούς που το μήκος τους μειώνεται. Οι αποστάσεις των C1-C2 και C4-C5 μειώνονται κατά περίπου $0.03\text{\AA}$ και για τον δεσμό C3-C12 ισχύει $r_{C3C12}(S_0^{\min}) > r_{C3C12}(S_1^{\min}) > r_{C3C12}(T_1^{\min})$. Επίσης, ισχύει ότι $|\varphi_{C1C2C3C12}(T_1^{\min})| = \varphi_{C5C4C3C12}(T_1^{\min}) = 161.721^\circ$ και $|\varphi_{C1C2C3C12}(S_0^{\min})| = \varphi_{C5C4C3C12}(S_0^{\min}) = 178.112^\circ$. Η διαφορετικές τιμές δείχνουν, ότι ο C12 δεν βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο που ορίζει ο βενζολικός δακτύλιος κι έτσι ενώ το μέτρο της απόκλισης ($180^\circ - \varphi$) του δεσμού C3-C12 από τη συνεπιπεδότητα με του βενζολικού δακτυλίου στην $S_0^{\min}$ είναι 1.8° , στην $T_1^{\min}$ είναι 18.3° . Οι μεταβολές δείχνουν τη



συμβολή της κινοειδούς δομής συντονισμού (II) κυρίως, αλλά και της υπερσυζυγούς δομής (III) δευτερευόντως, στη συνολική εικόνα της τριπλής $T_1^{\min}$ σε σχέση με τη βασική $S_0^{\min}$.

Σε συμφωνία με την παραπάνω εικόνα, οι συχνότητες δόνησης (Πίνακας 3.2), άρα και οι σταθερές δύναμης του δεσμού C12-C15 μειώνονται στις διεγερμένες καταστάσεις σε σχέση με τη βασική, με τη μικρότερη τιμή να αντιστοιχεί στην $T_1^{\min}$.

Πίνακας 3.2: Οι συχνότητες δόνησης του δεσμού C12-C15 για τα κρίσιμα σημεία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων.

Καταστάσεις	$S_0^{\min}$	$T_1^{\min}$	$T_1(\text{TS})$	$S_1^{\min}$	$S_1(\text{TS})$	$T_2^{\min}$	$T_2(\text{TS})$
Συχνότητα δόνησης του δεσμού C12-C15 Freq (cm ⁻¹)	977.84	944.57	-1051.59	955.14	-553.35	954.43	-1391.36

Επίσης παρουσιάζονται και οι αρνητικές - μιγαδικές τιμές στις μεταβατικές καταστάσεις όπου ισχύει $|T_2(\text{TS})| > |T_1(\text{TS})| > |S_1(\text{TS})|$, σε αρμονία με τη θερμοχημεία της διάσπασης του δεσμού C12-C15 (Αξίωμα Hammond)^{22,1d}

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα μοριακά τροχιακά για τα ενδιαφέροντα σημεία στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

Πίνακας 3.3: Οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες ανά μοριακό τροχιακό του ενεργού χώρου στα ελάχιστα και στις μεταβατικές καταστάσεις για κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση.

	Καταστάσεις	$S_0^{\min}$	$T_1^{\min}$	$T_1(\text{TS})$	$S_1^{\min}$	$S_1(\text{TS})$	$T_2^{\min}$	$T_2(\text{TS})$
Ενεργός Χώρος (MOs)	33 $\sigma_{\text{C-C}}^*$	0.018	0.018	0.124	0.018	0.147	0.018	0.079
	32 π_6	0.037	0.080	0.065	0.126	0.080	0.101	1.444
	31 π_5	0.102	0.141	0.127	0.592	0.573	0.633	0.554
	30 π_4	0.102	0.934	0.927	0.563	0.748	0.495	0.134
	29 π_3	1.898	1.069	1.075	1.422	1.272	1.375	0.549
	28 π_2	1.899	1.859	1.873	1.450	1.426	1.514	1.906
	27 π_1	1.959	1.915	1.929	1.844	1.909	1.880	1.464
	26 $\sigma_{\text{C-C}}$	1.981	1.981	1.876	1.981	1.841	1.981	1.865

Από το παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι κατά τη μετάβαση $S_0^{\min} \rightarrow S_1^{\min}$ υπάρχει μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο 28 και στο 29 M.O. κατά 0.5e και αντίστοιχη αύξηση στα 30 και 31. Αυτό είναι άλλη μια επιβεβαίωση, πέρα από το vibronic φάσμα, ότι η μετάβαση είναι τύπου $\pi-\pi^*$.

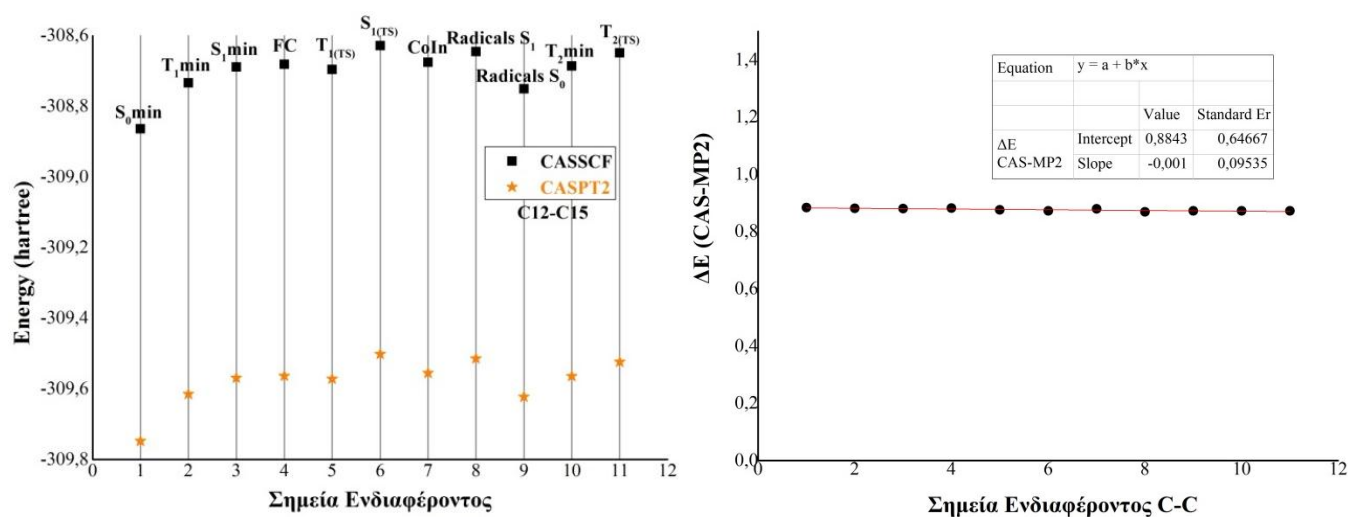
Παρακάτω παρατίθεται συγκριτικός πίνακας για τις ενέργειες και τις ενεργειακές διαφορές του αιθυλοβενζολίου για όλα τα κρίσιμα σημεία.

Πίνακας 3.4: Οι ενέργειες για τα κρίσιμα σημεία σε CASSCF/CASPT2, οι ZPE και οι συνδυασμοί τους σε kcal/mol. Με έντονο χρώμα οι αποδεκτές τιμές.

Ενέργεια / hartree	E_{CASSCF}	E_{CASPT2}	ZPE	
$S_0^{\min}$	-308.86354	-309.74759	0.16527	
radicals S_0	-308.75034	-309.62266	0.15222	
$T_1^{\min}$	-308.73344	-309.61496	0.15833	
$T_{1(\text{TS})}$	-308.69568	-309.57152	0.15487	
$S_1^{\min}$	-308.68875	-309.56892	0.16009	
FC	-308.68102	-309.56324	0.16133	
$S_{1(\text{TS})}$	-308.62835	-309.50127	0.15211	
radicals S_1	-308.64491	-309.51393	0.14708	
$T_2^{\min}$	-308.68608	-309.56403	0.16081	
$T_{2(\text{TS})}$	-308.64896	-309.52342	0.15702	
CoIn (S_0/S_1)	-308.67546	-309.55552	0.15478	
P_1	-308.79621	-309.70129	0.16482	
$P_{1(\text{TS})}$	-308.73764	-309.62765	0.15854	
TS($S_0^{\min}$ & P_1)	-308.69520	-309.58097	0.15727	
P_2	-308.81849	-309.70532	0.16343	
Μέθοδος kcal/mol	CASSCF	CASSCF+ZPE	CASPT2	CASPT2+ZPE
$\Delta E(\text{radicals } S_0 - S_0^{\min})$	71.03	62.84	78.39	70.21
$\Delta E(T_1^{\min} - S_0^{\min})$	81.63	77.28	83.23	78.87
$\Delta E(S_1^{\min} - S_0^{\min})$	109.68	106.43	112.11	108.86
$\Delta E(\text{radicals } S_1 - S_0^{\min})$	137.25	125.91	146.47	135.13
$\Delta E(\text{radicals } S_1 - S_1^{\min})$	27.50	19.35	34.51	26.35
$\Delta E(\text{radicals } (S_1 - S_0))$	66.15	62.93	68.23	65.00
$\Delta E(T_2^{\min} - S_0^{\min})$	111.35	108.56	115.18	112.39
$E_a(T_{1(\text{TS})})$	23.69	21.53	27.25	25.09
$E_{a1}(S_{1(\text{TS})})$	37.90	32.89	42.45	37.45
$E_{a2}(T_{2(\text{TS})})$	23.29	20.91	25.48	23.10
$\Delta E(\text{FC} - S_1^{\min})$	4.85	5.63	3.56	4.35
$\Delta E(\text{FC} - S_0^{\min})$	114.41	111.94	115.68	113.21
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1) - S_0^{\min})$	118.02	111.43	120.52	113.94

$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)-S_1^{\min})$	8.33	5.01	8.41	5.08
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)-\text{FC})$	3.60	-0.50	4.84	0.73
$\Delta E(P_1-S_0^{\min})$	42.25	41.96	29.05	28.77
$\Delta E(P_{1(\text{TS})}-S_0^{\min})$	79.00	74.77	75.26	71.04
$E_{a3}(P_{1(\text{TS})})$	36.75	32.81	46.20	42.26
$\text{TS}(S_0^{\min}\&P_1)$	105.63	100.61	104.55	99.53
$\Delta E(P_2-S_0^{\min})$	28.26	27.11	26.52	25.37

Εδώ θα πρέπει να αναφέρουμε ότι για να λάβουμε ασφαλή συμπεράσματα από τις μεθόδους που εφαρμόσαμε, θα πρέπει η ηλεκτρονιακή ενεργειακή διαφορά των CASSCF και CASPT2 να είναι σταθερή.¹⁷ Έτσι κατασκευάσαμε το παρακάτω διάγραμμα όπου φαίνεται αυτή η σταθερή διαφορά.



Εικόνα 3.2: Συγκριτικό διάγραμμα των CAS, MP2 ενεργειών καθώς και η διαφορά τους για τη διάσπαση C-C.

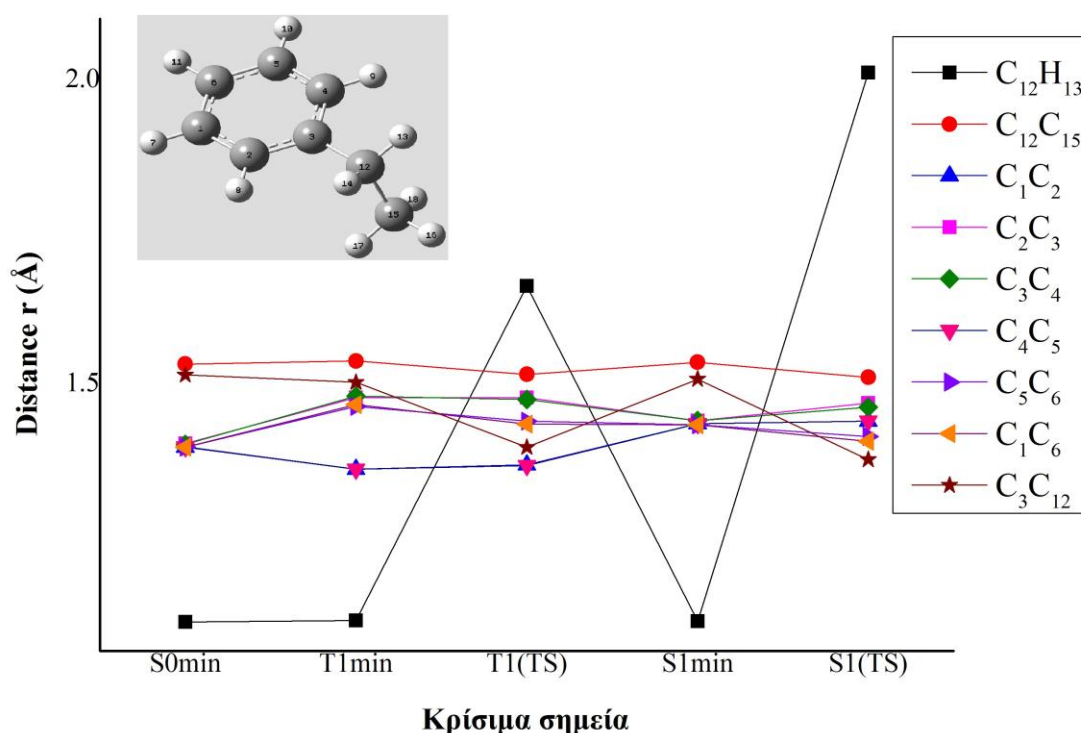
3.1.2 Αποτελέσματα για C-H

Στη παράγραφο αυτή πράττοντας αντίστοιχα, θα παραθέσουμε όλες τις τιμές που λάβαμε από τους υπολογισμούς για τη διάσπαση C-H της μεθυλενομάδας.

Πίνακας 3.5: Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι για το αιθυλοβενζόλιο στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Τα μήκη δεσμών r σε angstroms ($\text{\AA}$) και οι γωνίες θ και φ (δίδρη) σε μοίρες ($^\circ$).

Καταστάσεις για τη διάσπαση C-H		r_{C12H13}	r_{C12C15}	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C1C6}	r_{C3C12}
	$S_0^{\min}$	1.108	1.532	1.395	1.401	1.400	1.396	1.395	1.395	1.514
	$T_1^{\min}$	1.110	1.537	1.359	1.477	1.479	1.359	1.462	1.465	1.502
	$T_1(TS)$	1.660	1.515	1.366	1.477	1.474	1.365	1.438	1.433	1.395
	$S_1^{\min}$	1.109	1.535	1.434	1.439	1.439	1.434	1.432	1.432	1.507
	$S_1(TS)$	2.011	1.510	1.438	1.468	1.461	1.438	1.413	1.405	1.375
		$\theta_{C1C3C12}$	$\theta_{C3C12C15}$	θ_{C1C2C3}	θ_{C2C3C4}					
	$S_0^{\min}$	150.242	112.997	121.006	118.271					
	$T_1^{\min}$	147.040	113.644	121.458	117.049					
	$T_1(TS)$	147.187	123.809	121.567	116.064					
	$S_1^{\min}$	150.140	113.373	120.832	118.529					
	$S_1(TS)$	149.306	125.226	121.231	116.076					
		$\varphi_{C2C3C12C15}$	$\varphi_{C1C2C3C12}$	$\varphi_{C5C4C3C12}$	$\varphi_{C4C3C12C15}$	$\varphi_{C2C3C12H13}$				
	$S_0^{\min}$	89.072	-178.251	178.259	-89.172	-149.281				
	$T_1^{\min}$	83.815	-165.063	165.030	-79.625	-154.488				
	$T_1(TS)$	169.830	172.215	-171.836	-20.647	-78.496				
	$S_1^{\min}$	89.057	-176.699	176.754	-87.329	-149.289				
	$S_1(TS)$	171.952	177.734	-177.729	-10.900	-81.001				

Αντίστοιχα στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι αποστάσεις για κάθε κατάσταση για C-H.



Εικόνα 3.3: Η μεταβολή των αποστάσεων στις διάφορες καταστάσεις για C-H.

Παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά του μορίου στα ελάχιστα των καταστάσεων είναι ίδια με τη περίπτωση του C-C, κάτι που ήταν αναμενόμενο διότι η αλλαγή του ενεργού χώρου δεν θα'πρεπε να έχει ιδιαίτερη επίπτωση στην περιγραφή των καταστάσεων. Αλλαγή όμως βλέπουμε ως προς τη συντεταγμένη της διάσπασης, όπου εδώ η αιθυλομάδα περιστρέφεται καθώς απομακρύνεται το H13 μέχρι που η γωνία C3C12C15 να βρίσκεται περίπου στο ίδιο επίπεδο με το δακτύλιο. Ενδιαφέρον έχουν επίσης οι συχνότητες δόνησης του C12-H13 που σχεδόν τριπλασιάζονται. Η απόλυτη τιμή των μιγαδικών συχνοτήτων δόνησης της μεταβατικής στη τριπλή διπλασιάζεται και η αντίστοιχη τιμή στην απλή επιδέχεται μια μικρή αύξηση.

Πίνακας 3.6: Οι συχνότητες δόνησης του δεσμού C12-H13 για τα κρίσιμα σημεία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων.

Καταστάσεις	$S_0^{\min}_{C-H}$	$T_1^{\min}_{C-H}$	$T_{1(TS)C-H}$	$S_1^{\min}_{C-H}$	$S_{1(TS)C-H}$
Συχνότητα δόνησης του δεσμού C12-H13 Freq (cm ⁻¹)	2986.96	2969.83	-2022.95	2976.05	-992.43

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα μοριακά τροχιακά για τα ενδιαφέροντα σημεία στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις, χωρίς να

παρατηρείται κάποια αξιόλογη διαφορετική συμπεριφορά από τη διάσπαση C-C.

Πίνακας 3.7: Οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες ανά μοριακό τροχιακό του ενεργού χώρου στα ελάχιστα και στις μεταβατικές καταστάσεις για κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση.

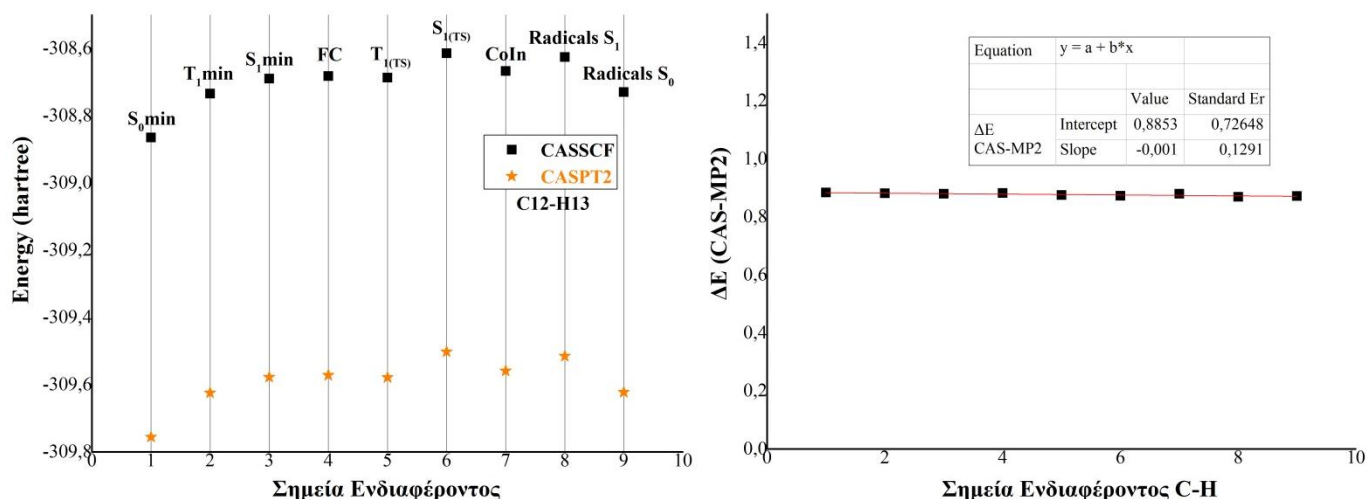
	Καταστάσεις	$S_0^{\min}_{C-H}$	$T_1^{\min}_{C-H}$	$T_{1(TS)C-H}$	$S_1^{\min}_{C-H}$	$S_{1(TS)C-H}$
Ενεργός Χώρος (MOs)	33 σ^*_{C-H}	0.018	0.018	0.062	0.018	0.074
	32 π_6	0.037	0.080	0.125	0.126	0.137
	31 π_5	0.102	0.143	0.927	0.592	0.544
	30 π_4	0.101	1.071	1.074	0.563	0.825
	29 π_3	1.899	0.931	0.127	1.422	1.245
	28 π_2	1.899	1.857	1.874	1.450	1.401
	27 π_1	1.959	1.915	1.875	1.844	1.853
	26 σ_{C-H}	1.981	1.981	1.932	1.981	1.916

Παρακάτω παρατίθεται συγκριτικός πίνακας για τις ενέργειες και τις ενεργειακές διαφορές στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

Πίνακας 3.8:. Οι ενέργειες για τα ενδιαφέροντα σημεία σε CASSCF/CASPT2, καθώς και οι ZPE.

Ενέργεια / hartree	E_{CASSCF}	E_{CASPT2}	ZPE
$S_0^{\min}_{C-H}$	-308.86417	-309.75563	0.16497
radicals S_{0C-H}	-308.72965	-309.62208	0.15047
$T_1^{\min}_{C-H}$	-308.73378	-309.62411	0.15783
$T_{1(TS)C-H}$	-308.68659	-309.57824	0.15209
FC_{C-H}	-308.68146	-309.57161	0.16103
$S_1^{\min}_{C-H}$	-308.6891	-309.57739	0.15978
$S_{1(TS)C-H}$	-308.61344	-309.50171	0.1484
radicals S_{1C-H}	-308.62519	-309.51514	0.14605
$CoIn(S_0/S_1)_{C-H}$	-308.66673	-309.55870	0.15148
P_{1C-H}	-308.79730	-309.70724	0.16489
$P_{1(TS)C-H}$	-308.73929	-309.63642	0.15774
P_{2C-H}	-308.82077	-309.71390	0.16272

Αντίστοιχα κατασκευάσαμε το παρακάτω διάγραμμα για να φανεί η σταθερή διαφορά μεταξύ των CAS και MP2 ενεργειών.



Εικόνα 3.4: Συγκριτικό διάγραμμα των CAS, MP2 ενεργειών καθώς και η διαφορά τους για τη διάσπαση C-H.

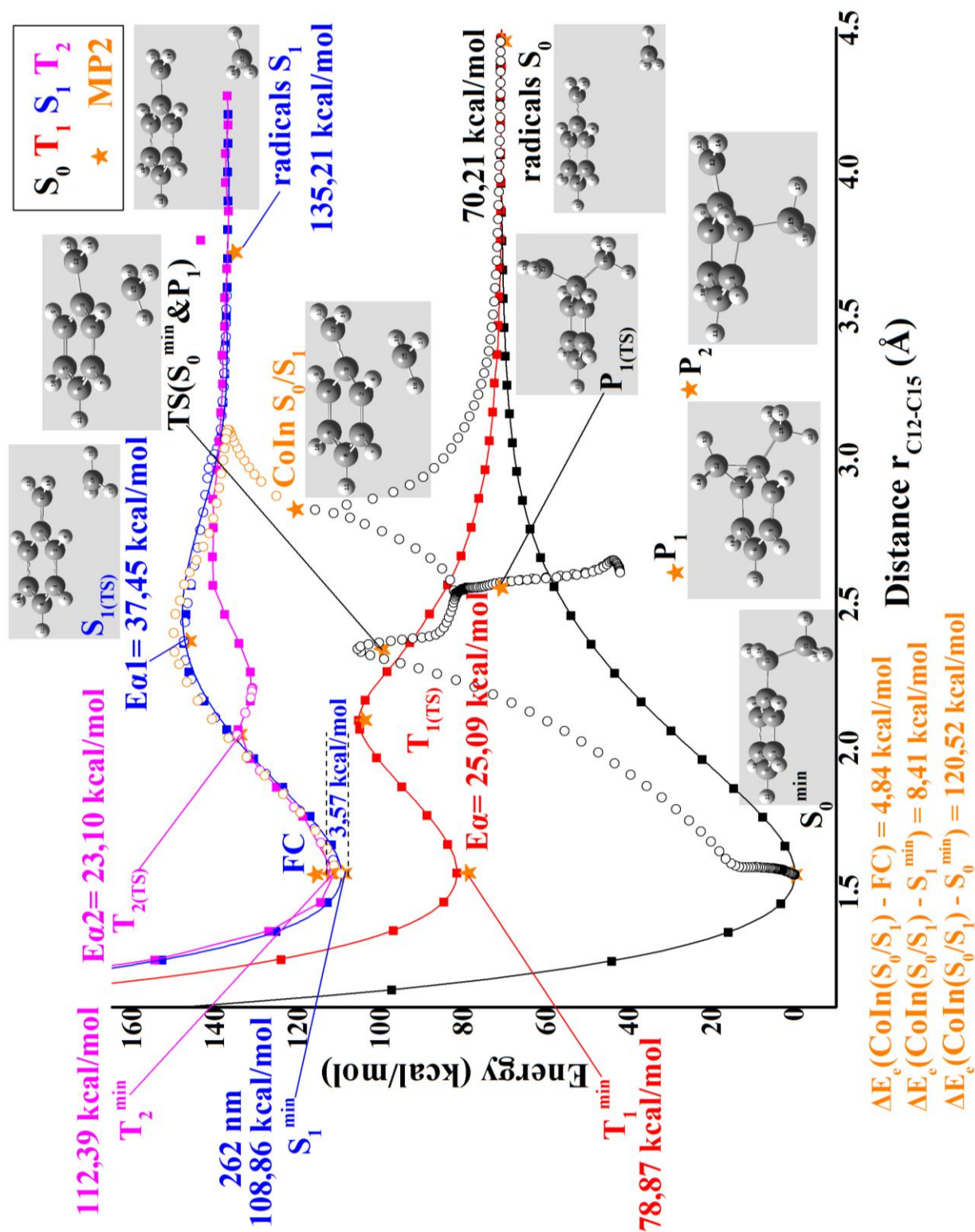
Τέλος στο παρακάτω πίνακα συγκεντρώσαμε τις ενεργειακές διαφορές των κρίσιμων σημείων από τη βασική κατάσταση και τις ενέργειες ενεργοποίησης των μεταβατικών καταστάσεων σε kcal/mol που αφορούν τη διάσπαση C-H.

Πίνακας 3.9:. Οι ενέργειες για τα κρίσιμα σημεία, οι ενεργειακές διαφορές καθώς και οι ενέργειες ενεργοποίησης. Με έντονο χρώμα οι αποδεκτές τιμές.

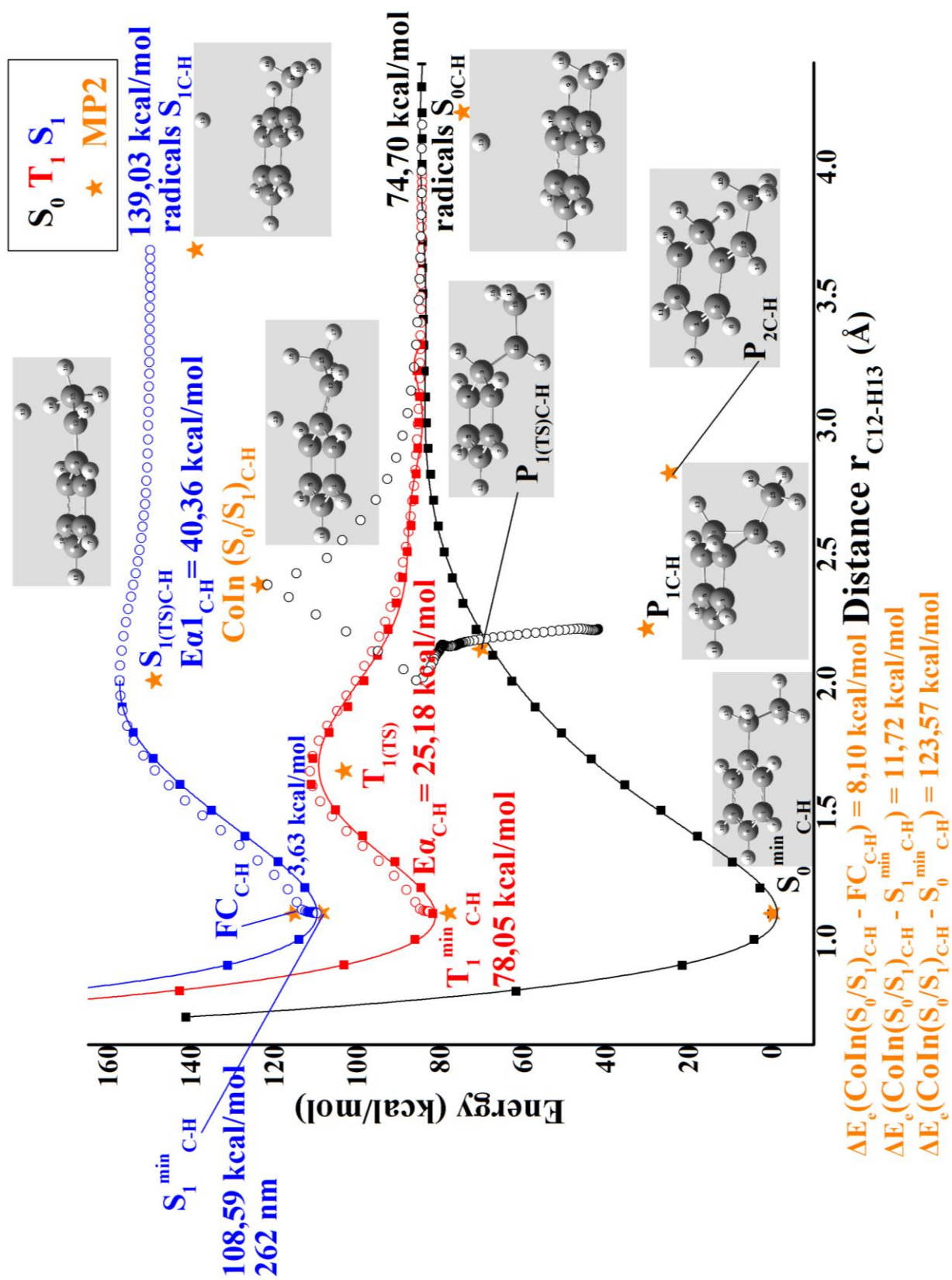
Μέθοδος kcal/mol	CASSCF	CASSCF+ZPE	CASPT2	CASPT2+ZPE
$\Delta E(\text{radicals } S_{0C-H}-S_{0C-H}^{\min})$	84.41	75.31	83.80	74.70
$\Delta E(T_1^{\min} C-H-S_{0C-H}^{\min})$	81.81	77.34	82.52	78.05
$\Delta E(S_1^{\min} C-H-S_{0C-H}^{\min})$	109.80	106.54	111.84	108.59
$\Delta E(\text{radicals } S_{1C-H}-S_{0C-H}^{\min})$	149.96	138.09	150.90	139.03
$\Delta E(\text{radicals } S_{1C-H}-S_1^{\min} C-H)$	40.16	31.54	39.05	30.44
$E_a(T_1(TS)C-H)$	29.61	26.01	28.78	25.18
$E_{a1}(S_1(TS)C-H)$	47.53	34.76	47.48	40.36
$\Delta E(FC_{C-H}-S_1^{\min} C-H)$	4.85	5.63	3.62	4.40
$\Delta E(FC_{C-H}-S_{0C-H}^{\min})$	114.65	112.18	115.47	113.00
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)_{C-H}-S_{0C-H}^{\min})$	123.89	115.42	123.57	115.11
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)_{C-H}-S_{1C-H})$	14.09	8.88	11.72	11.72
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)_{C-H}-FC_{C-H})$	9.24	3.24	8.10	113.00
$\Delta E(P_{1C-H}-S_{0C-H}^{\min})$	41.96	41.91	30.36	30.31
$\Delta E(P_1(TS)C-H-S_{0C-H}^{\min})$	78.36	73.82	74.80	70.27
$E_{a3}(P_1(TS)C-H)$	36.39	31.91	44.44	39.95
$\Delta E(P_{2C-H}-S_{0C-H}^{\min})$	27.23	25.82	26.18	24.77

3.1.3 Συζήτηση

Στις παρακάτω εικόνες συνοψίζονται όλα τα υπολογιστικά μας αποτελέσματα για τις δύο διασπάσεις που μελετήθηκαν, δηλαδή η αποτύπωση των υπερεπιφανειών των S_0 , S_1 , T_1 και T_2 καταστάσεων κατά μήκος της συντεταγμένης της διάσπασης των δεσμών C-C και C-H.

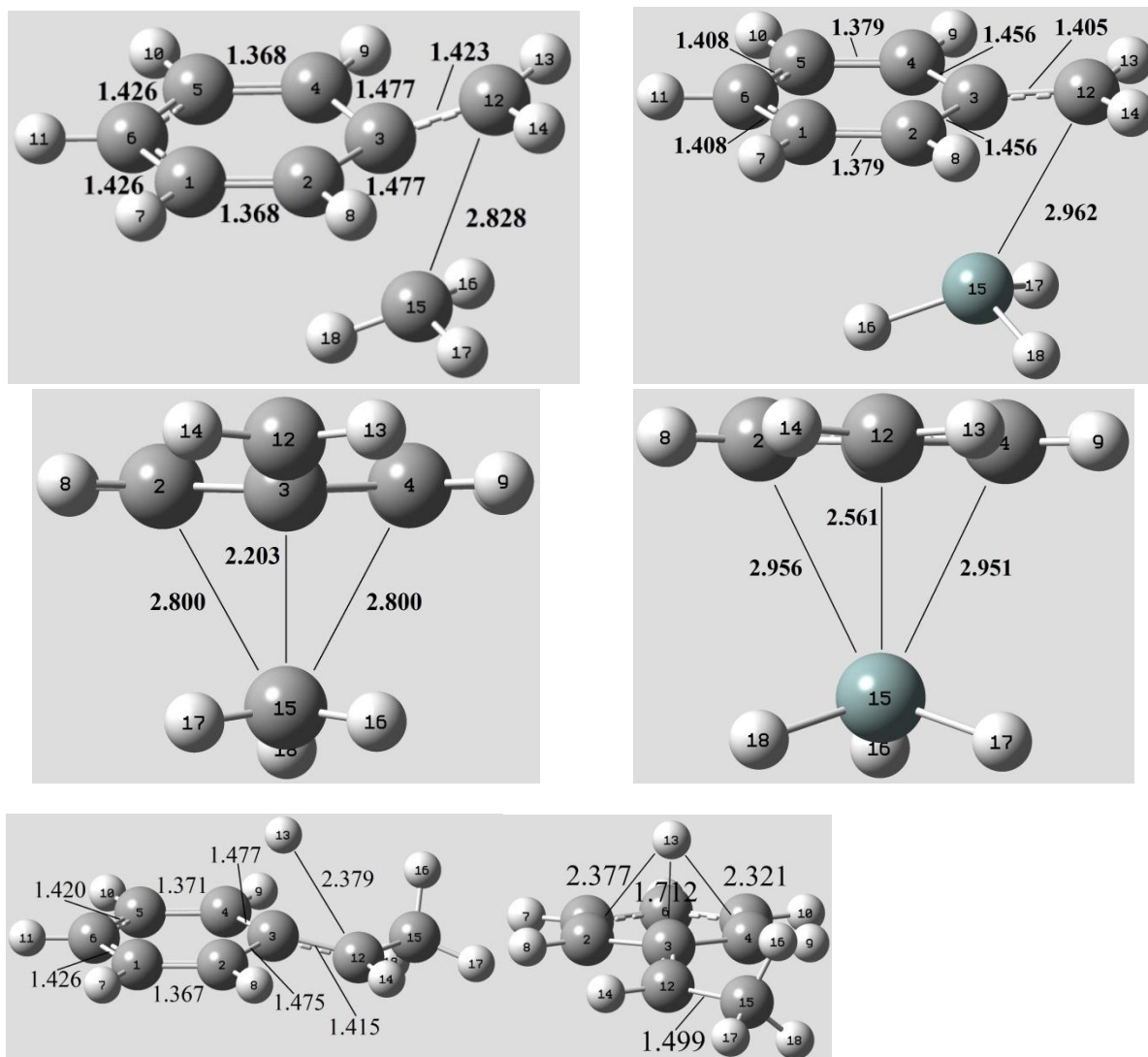


Εικόνα 3.5: Απεικόνιση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας για την φωτοδιάσπαση του δεσμού C12-Cl15 στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 , T_1 , S_1 , T_2 καθώς και τα σημεία S_0^{min} , T_1^{min} , T_2^{min} , T_1^{TS} , T_2^{TS} , FC , S_1^{TS} , $radicals S_1$, T_2^{min} , $TS(S_0^{\text{min}} \& P_1)$, P_1 , P_2 .



Εικόνα 3.6: Απεικόνιση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας για την μεθυμένο C-H διάσπαση στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 , T_1 , S_1 καθώς και τα σημεία S_0^{min} , T_1^{min} , $T_1(TS)_{C-H}$, radicals S_0C-H , $S_1^{min}_{C-H}$, FC_{C-H} , $P_1(TS)_{C-H}$, radicals S_1C-H , $\text{Coln}(S_0/S_1)_{C-H}$, P_1C-H , P_2C-H .

Όπως έχουμε αναφέρει ο ένας από τους δύο στόχους μας ήταν η εύρεση και η σύγκριση της **CoInS₁/S₀** μεταξύ αιθυλοβενζολίου-βενζυλοσιλανίου. Από την εικόνα αλλά και από τις αντίστοιχες γεωμετρικές παραμέτρους που παρουσιάζονται παρακάτω, είναι φανερή η δομική ομοιότητα των δύο κωνικών τομών, του αιθυλοβενζολίου και του βενζυλοσιλανίου. Επιβεβαιώνεται δε η γενική παρατήρηση



Εικόνα 3.7: Οι δύο **CoIns(S₀/S₁)** του αιθυλοβενζολίου για τη διάσπαση C-C (αριστερά), C-H (κάτω) και του βενζυλοσιλανίου (δεξιά).

που έγινε στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων, ότι οι κωνικές τομές αυτού του είδους ανήκουν στη γεωμετρία της τριγωνικής ισοσκελούς πυραμίδας. Παρατηρούμε ότι η γεωμετρία του βενζολικού δακτυλίου δε διαφέρει. Στο βενζυλοσιλάνιο η βενζυλική ρίζα είναι σχεδόν επίπεδη ενώ, στο αιθυλοβενζόλιο η μεθυλενομάδα βρίσκεται πάνω από το επίπεδο που ορίζει ο βενζολικός δακτύλιος. Ειδικότερα, ενώ η διαφορά των αποστάσεων 12-15 μεταξύ των δύο μορίων δεν είναι μεγάλη (0.134Å),

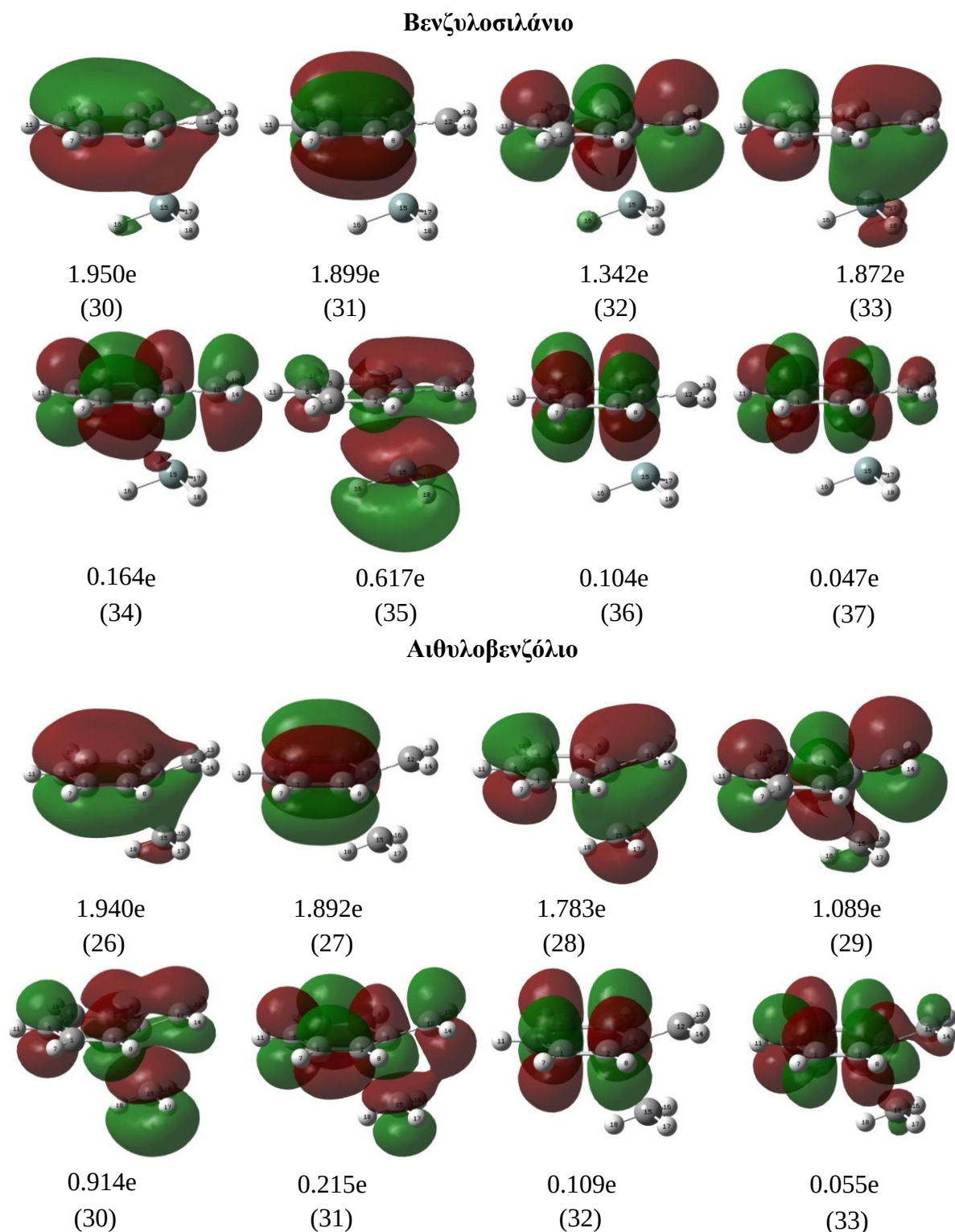
στο αιθυλοβενζόλιο η απόσταση της μεθυλομάδας από τον ύψο-άνθρακα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο βενζυλοσιλάνιο. Αυτή η διαφορά μπορεί να είναι και ο λόγος που στο βενζυλοσιλάνιο, το αντίστοιχο δικυκλικό προϊόν P_1 δεν προκύπτει μέσω της αντίστοιχης κωνικής τομής (CI_5 διατριβής Βάρρα),^{1d} αλλά από την CI_4 .^{1d}

Πίνακας 3.10: Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι $r(\text{\AA})$, $\theta(^{\circ})$ και $\varphi(^{\circ})$ στο σημείο κωνική τομής S_0/S_1 του αιθυλοβενζολίου και του βενζυλοσιλανίου (υπογραμμισμένο).

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	$r_{C2,15}$	$r_{C3,15}$	r_{C3C12}	$r_{C12,15}$
1.368	1.477	1.477	1.368	1.426	1.426	2.799	2.203	1.423	2.828
<u>1.380</u>	<u>1.457</u>	<u>1.457</u>	<u>1.380</u>	<u>1.408</u>	<u>1.409</u>	<u>2.957</u>	<u>2.561</u>	<u>1.405</u>	<u>2.963</u>
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{3,12,15}$	$\theta_{2,3,15}$	$\theta_{4,3,15}$
121.53	115.34	121.52	121.03	119.39	119.34	119.36	50.08	97.073	97.093
<u>121.52</u>	<u>115.48</u>	<u>121.52</u>	<u>121.19</u>	<u>119.08</u>	<u>122.22</u>	<u>122.23</u>	<u>59.80</u>	<u>90.44</u>	<u>90.12</u>
$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,12,15}$	$\varphi_{4,3,12,15}$	$\varphi_{5,4,3,12}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{5,6,1,2}$		
157.144	104.194	-104.226	-157.154	4.463	1.523	1.743	-1.761		
<u>176.05</u>	<u>91.71</u>	<u>91.42</u>	<u>176.03</u>	<u>1.01</u>	<u>0.60</u>	<u>0.08</u>	<u>0.05</u>		

Τα άτομα του βενζυλοσιλανίου απέχουν πιο πολύ από το πυρίτιο απ'ότι τα άτομα του αιθυλοβενζολίου από τον άνθρακα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα ατομικά τροχιακά του πυριτίου (Si) είναι ενεργειακά υψηλότερα και η ατομική ακτίνα του είναι μεγαλύτερη (κύριος κβαντικός αριθμός $n=3$) απ'ότι του άνθρακα ($n=2$), έτσι για τα μήκη των σ -δεσμών στα σημεία ισορροπίας θα ισχύει ότι $\sigma_{C-Si} > \sigma_{C-C}$. Συγκεκριμένα οι υπολογισμοί για την $S_0^{\min}$ έδωσαν τιμή για την κινητική ενέργεια CAS του δεσμικού σ $E\sigma_{C-C}=1.33241h$ με την αντίστοιχη του βενζυλοσιλανίου να είναι ίση με $E\sigma_{C-Si}=1.37277h$. Σύμφωνα με το θεώρημα Virial, τα παραπάνω δεδομένα έχουν ως συνέπεια το πυρίτιο να τοποθετείται μακρύτερα από τα άλλα άτομα του μορίου σε σχέση με τον άνθρακα της μεθυλομάδας. Αντίστοιχα στο σημείο της κωνικής τομής θα μπορούσαμε να πούμε ότι υπάρχει κάποια αναλογία. Αυτός ίσως είναι και ένας λόγος που η κωνική τομή του βενζυλοσιλανίου βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από το $S_1^{\min}$ ενώ στο αιθυλοβενζόλιο συμβαίνει το αντίθετο. Οι τιμές για το αιθυλοβενζόλιο και το βενζυλοσιλάνιο (υπογραμμισμένες)

των γεωμετρικών τους παραμέτρων στο σημείο **CoIn**, παρουσιάζονται παραπάνω στον Πίνακα 3.10. Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά, με τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες τους στα σημεία των κωνικών τομών του βενζυλοσιλανίου και του αιθυλοβενζολίου.



Εικόνα 3.8: Συγκριτική εικόνα των δύο **CoIn** (S_0/S_1) του βενζυλοσιλανίου (πάνω) και του αιθυλοβενζολίου (κάτω).

Από την παραπάνω εικόνα για το αιθυλοβενζόλιο παρατηρούμε ότι το δεσμικό σ_{C-C} που είχε τη θέση 26 στο σημείο της S_0^{min} έχει μεταφερθεί ενεργειακά τρεις θέσεις υψηλότερα (θέση 29) και θα μπορούσαμε να πούμε ότι σ' αυτό οφείλεται η δημιουργία του *ortho-photo*-Fries P_2 . Σχηματικά επικαλύπτεται και με τα π 26,28 που αντίστοιχα δείχνουν τη τάση για τη δημιουργία της μητρικής ένωσης. Την τάση για τη δημιουργία των ριζών, την αντιπροσωπεύει το 30 που είναι το σ^*_{C-C} , αντίστοιχο 33 στην S_0^{min} . Οι υπολογισμοί εύρεσης φωτοπροϊόντων έδωσαν το P_1 αρκετά συχνά, που πιθανόν να δικαιολογείται από την μεγάλη καταληψιμότητα του τροχιακού 28 (περίπου 2e). Αντίστοιχα στο βενζυλοσιλάνιο φαίνεται ότι το δεσμικό σ_{C-Si} που μεταφέρθηκε ενεργειακά δύο θέσεις υψηλότερα (32), δεν έχει τη μορφή του αντίστοιχου του αιθυλοβενζολίου 29 και ίσως αυτή η διαφορά να είναι ο λόγος που δεν προκύπτει το αντίστοιχο P_1 μέσω της ανάλογης κωνικής τομής (CI_5). Η δημιουργία του αντίστοιχου P_2 αλλά και της μητρικής ένωσης θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την μεγάλη καταληψιμότητα του 33 (περίπου 2e).

Πρόδρομες μελέτες των *Budyka*, *Zyubina*, *Zarkadis*²³ και κυρίως η διατριβή *Βάρρα*^{1d,25} έδειξαν την επέκταση της ισχύος των σχέσεων Evans-Polanyi και στις διεγερμένες καταστάσεις, δηλαδή ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a με την θερμότητα της αντίδρασης ΔH_r καθώς και της τελευταίας με την ενέργεια διασπάσεως του δεσμού D_0 στη βασική κατάσταση. Αυτό μας βοήθησε στην εκτίμηση ότι, λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας διασπάσεως του δεσμού C-C σε σχέση με το C-Si, οι αντίστοιχες E_a θα είναι μεγαλύτερες. Η ίδια αναλογία ισχύει και στη περίπτωση που θεωρηθεί η κωνική τομή ως προϊόν, αφού για την E_a που αφορά την μετάβαση από την S_1^{min} στην $CoIn(S_0/S_1)$, στη περίπτωση του βενζυλοσιλανίου βρέθηκε να είναι ίση με 9.80 kcal/mol ενώ για το αιθυλοβενζόλιο δεν κατορθώθηκε να προσδιοριστεί, αλλά υποθέτουμε ότι κυμαίνεται από το ελάχιστο 10 kcal/mol έως ένα άνω όριο περίπου τα 37 kcal/mol (βλ. υπολογισμένο IRC στη §2.1.8). Ο κανόνας επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας τις τιμές και για τη διάσπαση του C-H. Οι τιμές παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.11: Οι ενέργειες των σημαντικών σημείων αντίστοιχα για κάθε διάσπαση καθώς και οι ενεργειακές διαφορές τους.

Διασπάσεις kcal/mol	C-Si	C-C	C-H	(C-H) – (C-C)
$\Delta E(\text{radicals } S_0-S_0^{\min})$	66.58	70.21 (74.1) ^a	74.70 (84.6) ^a	4.49
$\Delta E(T_1^{\min}-S_0^{\min})$	77.65	78.87 (82.69) ^b	78.05	-
$\Delta E(S_1^{\min}-S_0^{\min})$	109.22	108.86 (107.46) ^γ	108.59	-
$\Delta E(\text{radicals } S_1-S_0^{\min})$	130.92	135.13	139.03	-
$\Delta E(\text{radicals } S_1-S_1^{\min})$	21.7	26.27	30.44	4.17
$\Delta E(\text{radicals}(S_1-S_0))$	64.34	65.00 (62.9) ^δ	64.33 (61.2) ^δ	-
$E_a(T_1(\text{TS}))$ dissociation	14.32	25.09	25.18	-
$E_{a1}(S_1(\text{TS}))$ dissociation	28.18	37.45	40.36	2.91
$\Delta H_f(S_1)$	-42.64 [†]	-38.65 [†]	-33.89 [†]	
$\Delta H_f(T_1)$	-11.07	-8.66	-3.35	
$\Delta E(\text{FC}-S_1^{\min})$	3.55	3.56	3.62	-
$\Delta E(\text{FC}-S_0^{\min})$	116.03	115.68 (111.65) ^γ	115.47	-
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)-S_0^{\min})$	100.03	120.52	123.57	3.05
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)-S_1^{\min})$	-12.44	8.41	11.72	3.31
$\Delta E(\text{CoIn}(S_0/S_1)-\text{FC})$	-15.99	4.84	8.10	3.26
$\Delta E(P_1-S_0^{\min})$	30.62	28.77	30.31	-
$\Delta E(P_2-S_0^{\min})$	25.49	25.37	24.77	-

Σε παρένθεση οι πειραματικές τιμές. ^a) Οι τιμές³⁹ είναι σε θερμοκρασία δωματίου 298.18 °K. Για το C-C και το C-H η προσαρμογή λόγω μεταβολής από το 0 °K σε 298.18 °K είναι +7.16 και +7.88 kcal/mol αντίστοιχα. ^β) Δες ^{15 γ}) Δες ¹⁶, ^δ) Δες ²¹. Για την $T_1^{\min}$ η πειραματική τιμή αφορά το τολουόλιο, συγκρίσιμη με την αντίστοιχη του αιθυλοβενζολίου.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τα πειραματικά δεδομένα της ομάδας *Fujiwara et al.*¹⁴ με 266-nm laser σε *n*-επτάνιο, δείχνουν διάσπαση C-H χωρίς καμία ένδειξη διάσπασης C-C. Στην εργασία του *Fujiwara* δεν εξετάζεται η εναλλακτική δυνατότητα φωτοδιάσπασης C-C και ούτε αναφέρεται η απαιτούμενη ενέργεια διάσπασης του C-C, αν και αναφέρεται αυτή του C-H. Δεδομένου ότι η παρακολούθηση της διάσπασης γίνεται μέσω του φθορισμού της αντίστοιχης α-μέθυλο-βενζυλικής ρίζας (PhCH(•)CH₃) που δεν διαφέρει απ' αυτό της βενζυλικής ρίζας (PhCH₂•),²¹ διατυπώνονται επιφυλάξεις για μιά ακριβή διάγνωση. Τα δεδομένα *Fujiwara* δεν είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματά μας και αυτό δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από μιά διαφορετική συμπεριφορά στον μη-πολικό αλειφατικό διαλύτη *n*-επτάνιο απ' ό,τι στην αέρια φάση που είναι οι υπολογισμοί μας. Συγκεκριμένα, στον

[†]Εδώ αναφέρουμε τις θερμοότητες αντίδρασης από την $S_1^{\min}$ προς τις ρίζες της S_0 .

παραπάνω πίνακα διακρίνεται ότι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-C είναι μικρότερη από του C-H και για τις δύο καταστάσεις S_0 , S_1 και ότι το σημείο **CoIn**(S_0/S_1) εντοπίζεται ενεργειακά υψηλότερα από τα σημεία **FC** και $S_1^{\min}$, αν και είναι χαμηλότερα για τη διάσπαση C-C σε σχέση με τη C-H. Επίσης, φαίνονται οι σχεδόν ίσες ενεργειακές τιμές για τα σημεία $S_1^{\min}$, $T_1^{\min}$, $T_{1(TS)}$ και **FC**. Τα παραπάνω μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση του C-C (ή του C-H) δεν μπορεί να γίνει μέσω **CoIn**(S_0/S_1) δεδομένου ότι αυτό βρίσκεται ενεργειακά πολύ υψηλότερα από τα σημεία **FC** και $S_1^{\min}$ (Πίνακας 3.10). Με ακτινοβολήση όμως σε μήκη κύματος $\lambda > 237.23$ nm (5.226 eV) για C-C και 231.38 nm (5.358 eV) για C-H το **CoIn**(S_0/S_1) καθίσταται προσβάσιμο και επιτρέπει έτσι τη φωτοδιάσπαση αλλά και τη δημιουργία καινούργιων φωτοπροϊόντων (Εικόνα 3.3). Το τελευταίο αποτελεί μία πρόκληση για το σχεδιασμό αντίστοιχων πειραμάτων. Η φωτοδιάσπαση C-C αναμένεται να πραγματοποιηθεί με ίση και ίσως ελαφρώς μεγαλύτερη πιθανότητα σε σχέση με αυτή του δεσμού C-H.

Πως όμως γίνεται η έστω μικρής έκτασης διάσπαση; Η εργασία των *Fujiwara et al.*¹⁴ εξετάζει μόνο την αδιαβατική εκδοχή της φωτοδιάσπασης και αποκλείει τη συμμετοχή της S_1 προβάλλοντας εύλογα επιχειρήματα συμμετρίας, που δείχνουν την αδυναμία συσχέτισής της με τις ρίζες. Έτσι δέχεται τη διάσπαση από την T_1 κατάσταση όπου τα εμπόδια συμμετρίας δεν υπάρχουν και μάλιστα από υψηλές δονητικές στάθμες.

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να υπολογιστούν οι ενέργειες ενεργοποίησης $E_a(T_{1(TS)})$ (Πίνακας 3.12) και οι ταχύτητες διάσπασης από την $T_1^{\min}$ μέσω της αδιαβατικής μεταβατικής $T_{1(TS)}$ και να γίνει η σύγκρισή τους.

Πίνακας 3.12: Οι υπολογισμένες ταχύτητες διάσπασης από την $T_1^{\min}$, με χρήση του κλασικού και του τροποποιημένου τύπου του Eyring. Παρουσιάζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης της $T_{1(TS)}$ σε CAS και σε MP2, καθώς και απόλυτες τιμές της μιγαδικής συχνότητας δόνησής της.

Ταχύτητες διάσπασης k					
		$E_a(\text{kcal/mol})$	$\nu^\ddagger$	Eyring's (s^{-1})	d-TST (s^{-1})
CASSCF	C-C	21.53	1051.5937	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
	C-H	26.01	2022.9477	$8.11 \cdot 10^{-8}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$
CASPT2	C-C	25.09	1051.5937	$1.33 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$
	C-H	25.19	2022.9477	$3.27 \cdot 10^{-7}$	$9.1 \cdot 10^{-7}$

Οι ταχύτητες υπολογίστηκαν με δύο τρόπους (Πίνακας 3.12). Ο $1^{ος}$ ήταν με τη χρήση της κλασικής μορφής του τύπου του Eyring και ο $2^{ος}$ με τον τροποποιημένο τύπο του, σύμφωνα με την τροποποιημένη Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης (deformed-Transition State Theory, d-TST).¹⁸ Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές για τη μιγαδική συχνότητα δόνησης της $T_{1(TS)}$ καθώς και η ενέργειά της σε CAS και σε MP2.

Η σχεδόν μηδενική ταχύτητα διάσπασης από την T_1^{min} οφείλεται στην μεγάλη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης $T_{1(TS)}$. Έτσι συνολικά φαίνεται ότι η διάσπαση από το σημείο ισορροπίας της T_1 είναι αδύνατη και είμαστε υποχρεωμένοι να δεχθούμε την ερμηνεία των *Fujiwara et al.*¹⁴ που θέλουν τη διάσπαση να γίνεται από υψηλές δονητικές στάθμες της T_1 .

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στο Σκοπό (σελ. 11 και 43), μελέτες των *Huang, Jiang, Lin* και *Lee*¹³ έδειξαν ότι φωτοβόληση με 248-nm εξακολουθεί να διεγείρει το μόριο στην S_1 ηλεκτρονιακή κατάσταση (υψηλότερες δονητικές στάθμες), απ'όπου όμως, σε αντίθεση με τους *Fujiwara et al.*,¹⁴ παρατηρείται διάσπαση του δεσμού C-C και όχι του C-H. Μάλιστα η διάσπαση C-C γίνεται σε ποσοστό 25% (slow component) μέσω του “hot”-μηχανισμού, που σημαίνει διαμεσολάβηση IC ($S_1 \rightarrow S_0$) ή διπλού ISC ($S_1 \rightarrow T_1$ $T_1 \rightarrow S_0$), ενώ ένα μεγαλύτερο ποσοστό 75% (fast component) γίνεται μέσω ISC ($S_1 \rightarrow T_1$) και στη συνέχεια οδηγείται αδιαβατικά στη διάσπαση. Αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με την θεωρητική περιγραφή της διάσπασης της παρούσας διατριβής. Η διέγερση στην περιοχή των 248-nm οδηγεί το σύστημα στην περιοχή της κωνικής τομής **CoIn(S_0/S_1)** που περιγράψαμε εκτενώς παραπάνω, αλλά και στην περιοχή των γνωστών προφουλβενικών κωνικών τομών βενζολικών συστημάτων³¹. Έτσι ένα μέρος μπορεί να οδηγηθεί μέσω της κωνικής τομής **CoIn(S_0/S_1)** σε υψηλές δονητικές στάθμες της S_0 (slow component), αλλά και ένα άλλο μεγαλύτερο μέρος (fast component) μπορεί να οδηγηθεί στην τριπλή κατάσταση T_1 μέσω **isc**. Να σημειωθεί ότι εδώ ίσως πρόκειται για ένα ιδιαίτερα ταχύ **isc** της τάξης των picosecond (10^{-12} sec) και όχι για το γνωστό της τάξης των 10^{-7} sec. Αυτό το υπερταχύ **isc** που προβλέφθηκε θεωρητικά από τους *Cogan, Haas* και *Zilberg*³² το 2007 και επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τους *Minns, Parker, Penfold, Worth* και *Fielding*³³ το 2010, εμφανίζεται στις γεωμετρίες των προφουλβενικών κωνικών τομών σαν **isc** μεταξύ S_1 και T_2 και ανταγωνίζεται σε ταχύτητα τη διάβαση

μέσω της κωνικής τομής. Η ύπαρξη τέτοιων υπερταχέων **isc** αποδίδεται στο γεγονός ότι, **(1)** οι δυναμικές επιφάνειες της **S₁** και της **T₂** είναι σχεδόν ‘ταυτοτικές’ και **(2)** οι τιμές του SOC (Spin Orbit Coupling) που στην περιοχή του **FC** ή **S₁^{min}** είναι σχεδόν μηδενικές, εμφανίζουν μετρήσιμες τιμές στην περιοχή των πολύ παραμορφωμένων γεωμετριών των προφουλβενικών **CoIn**. Πράγματι και εμείς υπολογίσαμε μία τέτοια ‘ταυτοτική’ εξέλιξη στη δυναμική επιφάνεια της **S₁** και της **T₂** του αιθυλοβενζολίου (Σχήμα 3.5). Αυτό το γεγονός με τη σειρά του φαίνεται να επιβεβαιώνει την εκδοχή του υπερταχέος **isc** και κατά συνέπεια να ερμηνεύει τα αποτελέσματα της φωτοδιάσπασης με 248-nm του *Lee et al.*,¹³ που θέλουν ένα μεγάλο μέρος της διάσπασης C-C (75%, fast component) να χωρεί μέσω της ‘hot’ **T₁** κατάστασης, δηλαδή δονητικά διεγερμένης. Είναι γνωστό ότι η τελευταία δημιουργείται μέσω **CoIn(T₂/T₁)**. Οι εν λόγω συγγραφείς υπολογίζουν ένα αυξημένο $\Phi_{isc} \approx 0.75$ με το 248-nm συγκρινόμενο με το $\Phi_{isc}=0.44$ από την **S₁^{min}**.³⁶ Συγκεκριμένες μελέτες και υπολογισμοί που αφορούν την εμπλοκή των τριπλών καταστάσεων **T₂/T₁** δεν έχουμε κάνει. Είναι όμως στους σχεδιασμούς της ερευνητικής ομάδας, ο εντοπισμός των κρίσιμων **isc(S₁/T₂)**, **isc(S₁/T₁)**, **isc(T₁/S₀)**, των κωνικών τομών **CoIn(T₂/T₁)** καθώς και των προφουλβενικών **CoIn(S₀/S₁)**, όπως ίσως και η ανίχνευση τριπλών κωνικών τομών που οι *Cogan*, *Haas* και *Zilberg*³² αναφέρουν για τη περίπτωση του τολουολίου.

Όπως αναφέραμε παραπάνω (σελ. 44), στην περίπτωση της φωτοβόλησης με 193-nm (148.14 kcal/mol), η διέγερση οδηγεί στην **S₂** κατάσταση, απ’όπου μέσω IC μεταβαίνει σε υψηλή δονητική της **S₀** (μηχανισμός “hot”) και στη συνέχεια αποδιεγείρεται με δονητική κατάρευση (Internal Vibration Relaxation-IVR) ή/και διάσπαση σε ρίζες **C₆H₅CH₂[•] + [•]CH₃**. Αυτό προϋποθέτει απαιτητικούς υπολογισμούς στην **S₂** που σχεδιάζονται σε μια επόμενη φάση του ερευνητικού προγράμματος. Διεγέρσεις με ακόμη μεγαλύτερες ενέργειες και υψηλότερες διεγερμένες (**S_n**) για το αιθυλοβενζόλιο δεν έχουν αναφερθεί, αποτελούν όμως γενικώς αχαρτογράφητη περιοχή. Υπάρχουν όμως εξαιρέσεις, όπως οι εργασίες των *Papadopoulou*, *Kaziannis*, *Kosmidis*³⁴ για το τολουόλιο (160-nm: Rydberg 4p και **S₃** καταστάσεις).^{34,35}

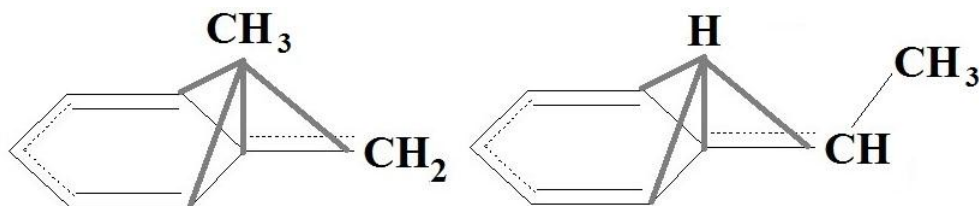
Στο δεύτερο επίμαχο σημείο της διατριβής, που είναι η σύγκριση της φωτοχημείας του αιθυλοβενζολίου (PhCH₂CH₃) με το ανάλογό του βενζυλοσιλάνιο (PhCH₂SiH₃), τα δεδομένα του πίνακα δίνουν μία πειστική απάντηση: σε αντίθεση με το αιθυλοβενζόλιο, στο βενζυλοσιλάνιο η κωνική τομή **CoIn(S₀/S₁)** είναι ενεργειακά

πολύ χαμηλότερη απ'ότι οι στάθμες των **FC** και **S₁^{min}** (Πίνακας 3.11) επιτρέποντας έτσι την εύκολη πρόσβαση και κατά συνέπεια τη δημιουργία φωτοπροϊόντων που απορρέουν από αυτό, όπως είναι τα προϊόντα φωτομετάθεσης τύπου photo-Fries και οι ρίζες. Πρόκειται συνεπώς για ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των οργανοπυριτικών ενώσεων που είχε διαπιστωθεί ήδη αρκετά χρόνια πριν από τους Budyka, Zyubina, Zarkadis²⁴ και ονομάστηκε 'specific excited state silicon effect'.

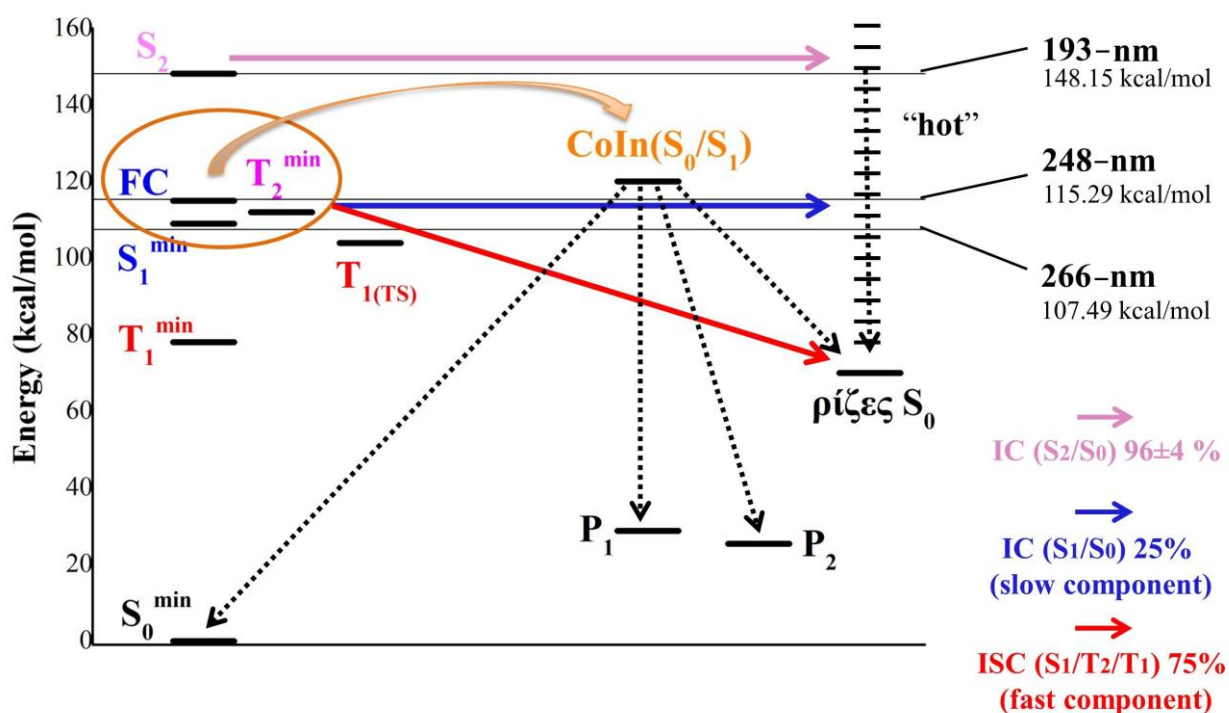
3.2 Γενικά Συμπεράσματα

1. Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί CASSCF/CASPT2 είναι αξιόπιστες μέθοδοι για το πλαίσιο των ερωτημάτων που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή (βλ. αντιπαράθεση με πειραματικές τιμές στον Πίνακα 3.11, Εικόνες 3.2, 3.4)
2. Έγινε η πλήρης αποτύπωση των δυναμικών υπερεπιφανειών των **S₀**, **S₁**, **T₁** και **T₂** καταστάσεων κατά μήκος της συντεταγμένης της διάσπασης των δεσμών C-C και C-H και προσδιορίστηκαν τα κρίσιμα σημεία των ελαχίστων, των μεταβατικών καταστάσεων (αδιαβατικά περάσματα) των **S₀**, **S₁** και **T₁**, των κωνικών τομών **S₁/S₀** (μη-αδιαβατικά περάσματα), των ενδιαμέσων και τελικών προϊόντων, καθώς και των VRI-σημείων. Πολλά από αυτά συσχετίστηκαν μεταξύ τους μέσω κλασικών υπολογισμών IRC.
3. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κωνικές τομές που φαίνεται να έχουν μια γενικευμένη μορφή στα βένζυλο συστήματα που όπως φάνηκε και από τη διατριβή Βάρρα: η ομάδα του μορίου που υπόκεινται σε διάσπαση/μετάθεση τοποθετείται σχεδόν κάθετα στον ύψο-άνθρακα, στη κορυφή μιας ισοσκελούς τριγωνικής πυραμίδας που ορίζεται από τους δύο όρθο-άνθρακες του

βενζολικού δακτυλίου και του γειτονικού άνθρακα της μεθυλενομάδας όπως μπορεί να φανεί στη παρακάτω Εικόνα:



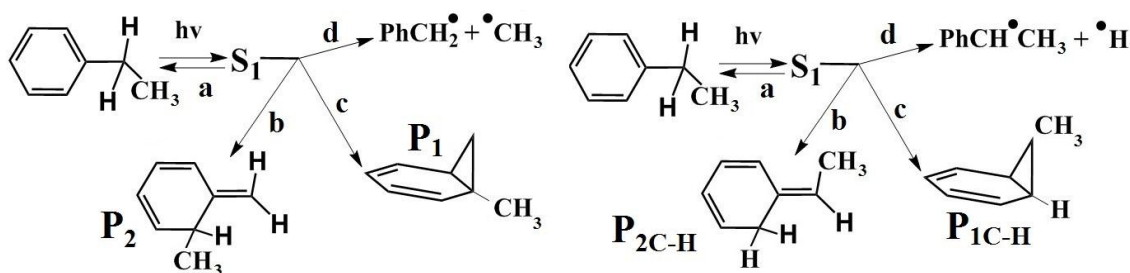
4. Μια πιθανή ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στο παρακάτω συγκεντρωτικό-συγκριτικό διάγραμμα. Με ροζ βέλος αναπαριστάται η πορεία της αποδιέγερσης από την



S_2 (193-nm) μέσω IC προς τη παραγωγή ριζών στην S_0 (‘hot’ S_0 μηχανισμός). Η διέγερση με 248-nm στέλνει ενεργειακά το μόριο στην S_1 κοντά στη περιοχή της ευρεθείσας κωνικής τομής $CoIn(S_0/S_1)$. Το ότι αυτή βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα κατά 4.8 και 8.41 kcal/mol αντιστοίχως από τα σημεία FC , S_1^{min} , μπορεί να δικαιολογήσει το χαμηλό 25% που αναφέρεται ως IC μεταξύ των S_1 και S_0 (μπλε βέλος). Το υπόλοιπο 75% (κόκκινο βέλος) φαίνεται ότι διασπάται μέσω μιας υψηλής δονητικής της T_1 κατάστασης (‘hot’ T_1) και όχι μέσω της T_1^{min} , λόγω μεγάλης $E_a(T_1(TS))$ αλλά και μηδενικών ταχυτήτων διάσπασης που βρήκαμε (βλ. Πίνακα 3.12).

Η διάσπαση αυτή υποθέτουμε ότι συμβαίνει μέσω τομών προφουλβενικού χαρακτήρα, είτε απευθείας με **isc(S₁/T₁)**, είτε μέσω διπλής διαδικασίας **isc(S₁/T₂)** και ύστερα **CoIn(T₂/T₁)**, όπου και καταλήγει στις ρίζες της βασικής. Με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται οι 4 πορείες που θα ακολουθήσουν τα μόρια αφού περάσουν μέσω της ευρεθείσας **CoIn(S₀/S₁)**. Ένα γενικευμένο σχήμα που περιλαμβάνει τις δύο διασπάσεις που μελετήθηκαν, παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα.

5. Η πρόβλεψη προϊόντων μέσω της κωνικής τομής που πραγματεύεται η εργασία μπορούν να συνοψιστούν στη παρακάτω εικόνα:



όπου η **πορεία a** οδηγεί στη μητρική ένωση $S_0^{\min}$, η **πορεία c** οδηγεί στο δικυκλοπροϊόν P_1 , η **πορεία b** στο *ortho*-photo-Fries προϊόν P_2 και η **πορεία d** στις ρίζες της βασικής S_0 .

6. Βρέθηκε το σημείο VRI στο ιδιαίτερο φαινόμενο της διφουρκοειδούς αναστροφής υπερεπιφανειών (bifurcation) που συμβαίνει στη γειτονιά του δικυκλοπροϊόντος P_1 , στη βασική S_0 κατάσταση (βλ. Εικόνα: 2.44).
7. Επιβεβαιώθηκε ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a με την θερμότητα της αντίδρασης ΔH_r καθώς και της τελευταίας με την ενέργεια διασπάσεως του δεσμού D_0 στη βασική αλλά και στις διεγερμένες καταστάσεις (βλ. Πίνακα 11).
8. Φάνηκε ότι η διάσπαση της μεθυλομάδας σε σχέση με τη διάσπαση του υδρογόνου της μεθυλενομάδας είναι πιο πιθανή, ως συνέπεια των χαμηλότερων ενεργειακών τιμών των κωνικών τομών και ριζών που υπολογίστηκαν γι' αυτήν (βλ. Πίνακα 3.10).
9. Δόθηκε ερμηνεία για το πειραματικό δεδομένο μη σχηματισμού προϊόντων φωτομετάθεσης τύπου *photo*-Fries για το αιθυλοβενζόλιο, σε αντίθεση με το ομόλογό του βενζυλοσιλάνιο: η υπεύθυνη κωνική τομή **CoIn(S₀/S₁)** είναι ενεργειακά υψηλότερη απ' ότι οι στάθμες των **FC** και $S_1^{\min}$.

3.3 Επίλογος

Κβαντοχημικοί υπολογισμοί CASSCF/CASPT2 δείχνουν ότι η φωτόλυση του αιθυλοβενζολίου με 266- ή 248-nm laser οδηγεί σε φωτοδιάσπαση του δεσμού C-C της αιθυλομάδας σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Σε αντίθεση με το ομόλογό του βενζυλοσιλάνιο, η υπεύθυνη κωνική τομή **CoIn(S₀/S₁)** για σχηματισμό προϊόντων φωτομετάθεσης τύπου *photo*-Fries είναι ενεργειακά υψηλότερα απ'ότι οι στάθμες των **FC** και **S₁^{min}** δυσχεραίνοντας έτσι τη δημιουργία τέτοιων φωτοπροϊόντων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Παρακάτω παρατίθενται όλα τα ονόματα των αρχείων gif/out/chk καθώς και οι εντολές που χρησιμοποιήθηκαν στα input (gif) αρχεία για τους υπολογισμούς της εργασίας.

C-C

- c1: *Αρχεία:* PHCH2CH3-ETHYLBENZENE-Semiempirical-AM1-Opt-Freq
Εντολές: # opt freq am1 geom=connectivity.
- c2: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_RHF_STO3G
Εντολές: #P RHF/STO-3G nosymm geom=check
- c3: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_STO3G
Εντολές: #P CAS(8,8)/STO-3G nosymm guess=read geom=check
- c4: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_STO3G_26to22_and_33to39
Εντολές: #P CAS(8,8)/STO-3G nosymm guess=(read,alter) geom=check
0,1
26,22
33,39
- c5: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_STO3G_26to22_and_33to39_Opt
Εντολές: #P cas(8,8)/sto-3g opt nosymm guess=read geom=check scfcon=6
- c6: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_STO3G_26to22_and_33to39_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8)/3-21G freq nosymm guess=read geom=check scfcon=7
- c7: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_SPE_3-21G
Εντολές: #P CAS(8,8)/3-21G nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- c8: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_3-21G_Opt
Εντολές: #P CAS(8,8)/3-21G opt nosymm guess=read geom=check scfcon=6
- c9: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_3-21G_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8)/3-21G freq nosymm guess=read geom=check scfcon=7
- c10: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)
Εντολές: #P CAS(8,8)/6-31G(d) nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- c11: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_Opt
Εντολές: #P CAS(8,8)/6-31G(d) opt nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- c12: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8)/6-31G(d) freq nosymm guess=read geom=check scfcon=7
- c13: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_Opt_MP2
Εντολές: #P CAS(8,8)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read pop=full geom=check
- c14: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_Opt_ScanCC
Εντολές: #p opt=modredundant casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity
B 12 15 S 5 -0.100000
- c15: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_Opt_ScanCC2
Εντολές: #p opt=modredundant casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity
B 12 15 S 5 0.100000
- c16: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=7
- c17: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_MP2
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check
- c18: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_FC_S1_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) freq=(savenm) nosymm guess=read geom=check
scfcon=7
- c19: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) opt nosymm guess=read geom=check scfcon=7
- c20: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) freq=(savenm) pop=full nosymm guess=read

geom=check scfcon=7

c21: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_MP2
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check

c22: *Αρχεία:* Ethylbenzene_S0S1_Vibronic_Spec
Εντολές: #P Geom=Check Freq=(ReadFC,FC,SaveNM,ReadFCHT) nosymm
Ethylbenzene_S1min_freq_SNM_VibSpec.chk

c22a: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Scan
Εντολές: #p opt=modredundant casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read
geom=connectivity

c22b: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Scan_Ascending
Εντολές: # opt=modredundant casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read

c23: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_TS
Εντολές: #p casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) opt=(ts,calcfc,maxcycles=100,noeigentest) nosymm
pop=full guess=read geom=connectivity

c24: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_TS_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) freq pop=full nosymm guess=read geom=check

c25: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_TS_MP2
Εντολές: #p casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) MP2 nosymm pop=full guess=read
geom=check

c26: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_TS_IRC
Εντολές: # casscf(8,8,nroot=2)/6-31G(d) irc=(maxpoints=100,maxcycles=120,rcfc) nosymm
geom=check guess=read

c27: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c28: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_MP2
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check {0 3}

c29: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_FC_T1_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) freq=(savenm) nosymm guess=read geom=check
scfcon=7 {0 3}

c30: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_Opt
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) opt nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c31: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_Opt_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) freq=(savenm) pop=full nosymm guess=read
geom=check scfcon=7 {0 3}

c32: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_Opt_MP2
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c33: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_Opt_ScanC-C_Ascending
Εντολές: #p opt=modredundant casscf(8,8,nroot=1)/6-31g(d) nosymm guess=read
geom=connectivity {0 3}

c34: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_Opt_ScanC-C_descending
Εντολές: # opt=modredundant casscf(8,8,nroot=1)/6-31g(d) nosymm guess=read
geom=connectivity {0 3}

c35: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_TS
Εντολές: #p casscf(8,8,nroot=1)/6-31g(d) opt=(ts,calcfc,maxcycles=100,noeigentest) nosymm
pop=full guess=read geom=connectivity {0 3}

c36: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_TS_Freq
Εντολές: #P CAS(8,8,nroot=1)/6-31G(d) freq pop=full nosymm guess=read geom=check {0 3}

c37: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T1_TS_MP2
Εντολές: #p casscf(8,8,nroot=1)/6-31g(d) MP2 nosymm pop=full guess=read geom=check {0 3}

c37s: *Αρχεία:* EthylBenzene_TD-DFT_6-31G(d)_S0_Radicals_SpinDensity
Εντολές: # ub3lyp/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c38: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2
Εντολές: # CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6 {0 3}

c39: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2_Opt
Εντολές: # Opt CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6 {0

3}

c40: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2_Opt_Freq
Εντολές: # Freq CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6 {0 3}

c41: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2_Opt_MP2
Εντολές: # MP2 CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c42: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2_SPE_1stTS
Εντολές: # opt=(restart,ts,calcAll,maxcycles=100,noeigentest) casscf(8,8,nroot=2,stateaverage,fulldiag)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6 Iop(5/7=100) {0 3}

c43: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2_SPE_1stTS_MP2
Εντολές: # MP2 casscf(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c44: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_T2_SPE_1stTS_IRC
Εντολές: # casscf(8,8,nroot=2,fulldiag)/6-31G(d) irc=(calcAll,maxpoints=130,maxcycles=200,StepSize=10) nosymm guess=read geom=check scfcon=6 {0 3}

c45: *Αρχεία:* CAS88_STO-3G_S1_Opt_Step12_Conical
Εντολές: #p opt=conical casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/sto-3g nosymm guess=read geom=connectivity pop=full scfcon=6

c46: *Αρχεία:* CAS88_3-21G_S1_Step12_Conical_SPE
Εντολές: #p casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/3-21G nosymm guess=read geom=check pop=full scfcon=7
0.5 0.5

c47: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical
Εντολές: #p casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/6-31G(d) Opt=conical nosymm guess=read geom=check pop=full scfcon=7

c48: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8
Εντολές: # Opt=conical casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check pop=full scfcon=8

c49: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8_MP2
Εντολές: # casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check pop=full scfcon=8
0.5 0.5

c50: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_IRC_02
Εντολές: # casscf(8,8,nroot=2)/6-31G(d) irc=(CalcAll,maxpoints=100,LQA) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6

c50a: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8_to_Product_Opt
Εντολές: # opt=restart casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read iop(5/17=41000200,5/97=100,10/10=700007,10/97=100,5/7=120) scfcon=6

c50b: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8_to_Product_Opt_diriza
Εντολές: # opt casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read iop(5/7=120) scfcon=6

c51: *Αρχεία:* PHCH2CH3_EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Conical-X1 and X2 VECTORS

Τα παρακάτω είναι ενδεικτικά για όλες τις φορές και όχι μόνο για το -x1

c52: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_STO3G_S1_Conical-Product(-X1)
Εντολές: # opt casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/sto-3g nosymm geom=connectivity guess=read iop(5/17=41000200,5/97=100,10/10=700007,10/97=100) scfcon=6

c53: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_S1_Conical-Product(-X1)_Opt_Freq
Εντολές: # casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read scfcon=6,
Opt casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read scfcon=6 Iop(1/8=5),
Freq casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read scfcon=6.

c54: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_S1_Conical-Product(-X1)_Opt_Freq_MP2
Εντολές: # MP2 casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read scfcon=6.

c55: *Αρχεία:* EthylBenzene_CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8_IRC
Εντολές: # irc=(Restart,maxpoints=80,recorrect=never,call) casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6

c55a: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8_ManDispl_to_ortho
Εντολές: # Opt=CalcAll casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=connectivity guess=read scfcon=6

c55b: *Αρχεία:* CAS88_6-31G(d)_S1_Opt_Step12_Conical_scfcon=8_ManDispl_to_ortho_MP2
Εντολές: # casscf(8,8)/6-31G(d) MP2 nosymm geom=check guess=read scfcon=7

c56: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_S0_Cycloproducts_Isomers_Opt=TS
Εντολές: # opt=(TS,CalcAll,maxcycles=100,noeigentest,saddle=1) casscf(8,8,fulldiag,qc)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6

c57: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_S0_Cycloproducts_Isomers_Opt=TS_MP2
Εντολές: # casscf(8,8)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check scfcon=7

c58: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_S0_Cycloproducts_Isomers_Opt=TS_IRC
Εντολές: # irc=(CalcAll,maxpoints=600,maxcycles=200,StepSize=10) casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6

c59: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_(S0min)_(Product_of_+X2_Opt=CalcAll)_QST2
Εντολές: # opt=(calcall,qst2) casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6

c60: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_STO-3G_(S0min)_(Product_of_+X2_Opt=CalcAll)_QST2_2YES_Opt=TS
Εντολές: # opt=(TS,calcall,maxcycles=100,noeigentest,saddle=1) casscf(8,8,fulldiag,qc)/STO-3G nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6

c61: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_(S0min)_(Product_of_+X2_Opt=CalcAll)_QST2_2YES_Opt=TS
Εντολές: # opt=(TS,calcall,maxcycles=100,noeigentest,saddle=1) casscf(8,8,fulldiag,qc)/6-31G(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6

c62: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_(S0min)_(Product_of_+X2_Opt=CalcAll)_QST2_2YES_Opt=TS_MP2
Εντολές: # casscf(8,8)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read geom=check scfcon=7

c63: *Αρχεία:* PhCH2CH3_CAS88_6-31G(d)_(S0min)_(Product_of_+X2_Opt=CalcAll)_QST2_2YES_Opt=TS_IRC
Εντολές: # casscf(8,8)/6-31G(d) irc=(maxpoints=130,maxcycles=100,rcfc) nosymm guess=read geom=check scfcon=6

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Το πρόγραμμα Gaussian τυπώνει σε μορφή πίνακα τη κλίση της κάθε επιφάνειας. Τα στοιχεία του πίνακα αντιπροσωπεύουν τη συντεταγμένη της κλίσης x,y,z (στήλες) για το κάθε άτομο του μορίου (σειρές). Έτσι έχουμε τους εξής πίνακες:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{pmatrix}, \quad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} x'_1 & y'_1 & z'_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x'_N & y'_N & z'_N \end{pmatrix} \quad \text{και η εύρεση της γωνίας μεταξύ των}$$

κλίσεων υπολογίζεται μέσω του τύπου του εσωτερικού γινομένου $\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} = |\vec{\alpha}| \cdot |\vec{\beta}| \cos \theta$

Έτσι,

$$\cos \theta = \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta}}{|\vec{\alpha}| \cdot |\vec{\beta}|} = \frac{\sum_1^N x_i x'_i + \sum_1^N y_i y'_i + \sum_1^N z_i z'_i}{\sqrt{\sum_1^N (x_i)^2 + \sum_1^N (y_i)^2 + \sum_1^N (z_i)^2} \cdot \sqrt{\sum_1^N (x'_i)^2 + \sum_1^N (y'_i)^2 + \sum_1^N (z'_i)^2}}$$

$$\text{και } \theta = \arccos \theta \cdot \frac{180}{\pi} .$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **a)** Γκριτζάπης, Π., *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2014**, **b)** Αράβια, Μ., *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2015**, **c)** Ασβός, Ξ., *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2015**, **d)** Βάρρας, Π., *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2010**, **e)** Γεωργακίλας, Β., *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **1998**, **f)** Τάσης, Δ., *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2001**, **g)** Τριανταφύλλου, Α., *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2003**, **h)** Γκάρας, Σ., *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2004**, **i)** Περδικομάτης, Γ., *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2004**, **j)** Μπίκας, Β., *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2018** σε εξέλιξη, **k)** Λάμπογλου, Ν., *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2018** σε εξέλιξη, **l)** Α.Ι. Μαρούλης, “*Οργανική φωτοχημεία*”, Θεσσαλονίκη **1990-91**.
2. P. W. Atkins, “*Φυσικοχημεία Τόμος ΙΓ*”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, **2009**.
3. Prof. W. F. Schneider, “*Exploring Potential Energy Surfaces*”, Lecture 5, Computational Chemistry University of Notre Dame Fall, **2007**.
4. Martin Klessinger, “*Conical Intersections and the Mechanism of Singlet Photoreactions*”, Angew. Chem Int. Ed. Engl. **1995**. 34, No. 5.
5. Martial Boggio-Pasqua, “*Computational mechanistic photochemistry: The central role of conical intersections*”, Université Toulouse III, **2015**.
6. **a)** Κ.Α.Τσίπης, “*Εισαγωγή στην κβαντική χημεία*, Τόμος Ι, Αρχές Κβαντικής Χημείας”, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη **1996**, **b)** Κ.Α.Τσίπης, “*Εισαγωγή στην κβαντική χημεία*, Τόμος ΙΙ, Μοριακή δομή”, Εκδόσεις Γ. Δεδούση, Θεσσαλονίκη **1996**.
7. Σ. Τραχανάς, “*Κβαντομηχανική Γ*”, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο **2009**.
8. Joseph J W McDouall, “*Computational Quantum Chemistry, Molecular Structure and Properties in Silico*”, The Royal Society of Chemistry, **2013**.
9. Daniel H. Ess, Daniel H. Ess, Steven E. Wheeler, Robert G. Iafe, Lai Xu, Nihan Çelebi- Ölçüm and Kendall N. Houk, “*Bifurcations on Potential Energy*

- Surfaces of Organic Reactions*”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7592 – 7601.
10. Michael J. Bearpark, Francois Ogliaro, Thom Vreven, Martial Boggio-Pasqua, Michael J. Frisch, Susan M. Larkin, Marc Morrison, Michael A. Robb, “*CASSCF calculations for photoinduced processes in large molecules: choosing when to use the RASSCF, ONIOM and MMVB approximations*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190 (**2007**) 207–227.
 11. Gregory J. Atchity, Sotiris S. Xantheas, and Klaus Ruedenberg, “*Potential energy surfaces near intersections*”, *J. Chem. Phys.* 95 (3), 1 August **1991**.
 12. Antonios K. Zarkadis, Vassilios Georgakilas, Gerasimos P. Perdikomatis, Anton Trifonov, Gagik G. Gurzadyan, Stavroula Skoulika and Michael G. Siskos, “*Triplet- vs. singlet-state imposed photochemistry. The role of substituent effects on the photo-Fries and photodissociation reaction of triphenylmethyl silanes*”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 469-480.
 13. **a)** Cheng-Liang Huang, Jyh-Chiang Jiang, Sheng Hsien Lin, Yuan T. Lee, and Chi-Kung Nic, “*Photodissociation of ethylbenzene at 248 nm*” *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, No. 18, 8 May **2002**, **b)** Cheng-Liang Huang, Jyh-Chiang Jiang, Yuan T. Lee, Chi-Kung Nia, “*Photodissociation of ethylbenzene and n-propylbenzene in a molecular beam*” *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, No. 15, 15 October **2002**, **c)** CHI-KUNG NI, YUAN T. LEE, “*Photodissociation of simple aromatic molecules in a molecular beam*”, *Int. Reviews in Physical Chemistry*, **2004** Vol. 23, No. 2, 187–218, **d)** Cheng-Liang Huang, Yuri A. Dyakov, S. H. Lin, Yuan T. Lee, and Chi-Kung Ni, “*Photodissociation Dynamics of Ethyltoluene and p-Fluoroethylbenzene at 193 and 248 nm*”, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4995-4999, **e)** Chi-Kung Ni et al, “*Photodissociation Dynamics of Small Aromatic Molecules Studied by Multimass Ion Imaging*”, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 12631-12642, **f)** Tomoyuki Yatsushashi and Nobuaki Nakashima *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74, 579-592, **g)** Ikeda, N.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5285-, **h)** Kajii, Y.; Obi, K.; Tanaka, **1.**; Ikeda, N.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 6115, **i)** U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, and J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 6305-6315.

14. M. Fujiwara and K. Mishima, “*Photodissociation of p-ethyl- and p-(α -hydroxyethyl)toluene in solution*”, Phys. Chem. Chem. Phys., **2000**, 2, 3791-3796. Το γεγονός ότι η εργασία Fujiwara et al. αφορά para-μέθυλο παράγωγα δεν αλλάζει την ουσία της όλης συζήτησης.
15. Marco Montalti, Alberto Credi, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi, “*HANDBOOK OF PHOTOCHEMISTRY THIRD EDITION*”, **2006** by Taylor & Francis Group, LLC.
16. Jian Wang, Rongshu Zhu, Chen Qin, Yanmei Wang, Song Zhang, Bing Zhang, “*Vibrational spectra and trace determination of p-difluorobenzene and ethylbenzene*”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **107 (2013)** 1–7.
17. Leticia González, Daniel Escudero, and Luis Serrano-Andrés, “*Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States*”, ChemPhysChem **2012**, 13, 28 – 51.
18. a) Valter H. Carvalho-Silva, Vincenzo Aquilanti, Heibbe C. B. de Oliveira, and Kleber C. Mundim, “*Deformed Transition-State Theory: Deviation from Arrhenius Behavior and Application to Bimolecular Hydrogen Transfer Reaction Rates in the Tunneling Regime*”, Journal of Computational Chemistry **2016**, DOI: 10.1002/jcc.24529, b) Rex T. Skodje and Donald G. Truhlar, “*Parabolic Tunneling Calculations*”, J. Phys. Chem. **1981**, 85, 624-628.
19. Aleksandr O. Lykhin, Danil S. Kaliakin, Gwen E. dePolo, Alexander A. Kuzubov and Sergey A. Varganov, “*Nonadiabatic Transition State Theory: Application to Intersystem Crossings in the Active Sites of Metal-Sulfur Proteins*”, International Journal of Quantum Chemistry **2016**, 116, 750–761.
20. a) M. Olivucci, “*Theoretical and Computational Chemistry*”, Elsevier **2005**, p. 67. b) S. J. Strickler and Robert A. Berg, “*Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*”, The Journal of Chemical Physics **1962**, 37, 814.
21. Τα μέγιστα των φασμάτων φθορισμού των δύο ριζών *para*-Me-PhCH₂• και *para*-Me-PhCH(•)CH₃ είναι σχεδόν ταυτόσημα στα 468 nm: Melnikov, M. Ya, Smirnov, V. A., *Handbook of Photochemistry of Organic Radicals*, Begell House, NY, **1996**, p.53-54.
22. Hammond, G. S. J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, 334.

23. Budyka M. F, Zyubina T. S, Zarkadis A. K, “Correlating ground and excited state properties: a quantum chemical study of the photodissociation of the C-N bond in N-substituted anilines”, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 594, 113.
24. Budyka M. F, Zyubina T. S, Zarkadis A. K, “Quantum chemical study of the Si-C bond photodissociation in benzylsilane derivatives: a specific "excited-state" silicon effect”, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 668, 1.
25. P. C. Varras and A. K. Zarkadis, “Ground- and Triplet Excited-State Properties Correlation: A Computational CASSCF/CASPT2 Approach Based on the Photodissociation of Allylsilanes”, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 1425.
26. J. Michl, V. B Koutecký, “*Electronic aspects of organic photochemistry*”, Wiley (1990).
27. M. Klessinger, J. Michl, “*Excited states and photochemistry of organic molecules*”, VCH (1995).
28. N. Turro, “*Modern Molecular Photochemistry*”, Benjamin-Cummings (1978).
29. Pearson R.G, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2092, **1988**.
30. C. Wan, M. Gupta, J. S. Baskin, Z. H. Kim, and A. H. Zewail, “Caging phenomena in reactions: Femtosecond observation of coherent, collisional confinement”, *J. Chem. Phys.* **106** (10), 8 March **1997**.
31. Ian J. Palmer, Ioannis N. Ragazos, Fernando Bernardi, Massimo Olivucci, and Michael A. Robb, “An MC-SCF Study of the S1 and S2 Photochemical Reactions of Benzene”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **115**, No. 2, **1993**.
32. Semyon Cogan, Yehuda Haas, Shmuel Zilberg, “Intersystem crossing at singlet conical intersections”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **190** (2007) 200–206.
33. R. S. Minns, D. S. N. Parker, T. J. Penfold, G. A. Worth and H. H. Fielding, “Competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the ‘channel 3’ region of benzene”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, **12**, 15607–15615
34. C. C. Papadopoulou, S. Kaziannis and C. Kosmidis, “Probing the dynamics of highly excited toluene on the fs timescale”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015) 31727–34.
35. Παπαδοπούλου, Χ., *ΥΠΕΡΤΑΧΕΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΚΕΝΟΥ*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2017**.

36. W. W. Schloman, Jr., and Harry Morrison, “*Structural Effects on the Nonradiative Decay of Alkylbenzenes. The Nature of the "a-Substitution Effect"*”, *Journal of the American Chemical Society* / 99:10 / May 11, **1977**.
37. J. Van Houten, , “*A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes*” , “1967: Eigen, Norrish, and Porter”, *Journal of Chemical Education*, Vol. **79** No. 5 May **2002**.
38. Fernando Bernardi, Massimo Olivucci and Michael A.Robb, “*Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry*”, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS*, **1996**.
39. Luo Yu-Ran, “*Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*” (CRC, **2002**)
40. Βάση δεδομένων: SciFinder, American Chemical Society, 10-3-**2016**.
41. Andrei G. Kutateladze, “*Computational Methods in Photochemistry*”, Taylor&Francis Group, (CRC, **2005**).

ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Επώνυμο: Αναστασόπουλος

Όνομα: Σωκράτης

Όνομα Πατρός: Παντελής

Όνομα Μητρός: Αγγελική

Ημερομηνία γέννησης: 01/07/1983

Τόπος γέννησης: Αθήνα

Διεύθυνση ηλεκτρονικού ταχυδρομείου (e-mail): sanas@cc.uoi.gr

Στρατιωτική θητεία: 12/11/2012 – 12/08/2013

Βαθμός Απολυτηρίου (Λεόντειο Λύκειο Πατησίων): 14.7

Πτυχιούχος Φυσικός (Τμήμα Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων) με βαθμό: 6.15

Προπτυχιακή Διπλωματική εργασία: «Κατασκευή και μελέτη φασματομέτρου μαγνητικής φιάλης». Επιβλέπων Επίκουρος Καθηγητής κ. Εμμανουήλ Μπενής

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης με τίτλο:

«Μηχανιστική μελέτη Φωτοδιάσπασης και Φωτομετάθεσης του Αιθυλοβενζολίου με υπολογισμούς CASSCF/CASPT2».

Βαθμός Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης: 9.85

Ξένες Γλώσσες: Αγγλικά, Γαλλικά

Άλλες γνώσεις: Windows, Linux, Office, Origin, Gaussian, Simion, C, Mathematica

Προσωπικά Ενδιαφέροντα: Θεωρία μουσικής-αρμονία, πιάνο, ηλεκτρική-λαϊκή κιθάρα κ.ά.

Συμμετοχή στο Θερινό Σχολείο: «Θεωρίας και Προσομείωσης Φορτισμένων Σωματιδίων και Οπτικής», CPOTS, IKY, Τμήμα Φυσικής Πανεπιστημίου Ηρακλείου Κρήτης, Erasmus Εντατικό Πρόγραμμα, 18/08/2012 – 02/09/2012.

Τμήματα της παρούσας εργασίας έχουν παρουσιαστεί σε μορφή poster με τίτλο: *“Υπολογιστική Κβαντική Μελέτη της Φωτοχημείας του Τολουολίου και του Αιθυλοβενζολίου”* στα παρακάτω συνέδρια:

1. 22ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας:

ΤΙΤΛΟΣ: “ΧΗΜΕΙΑ: ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ”, 2-4 Δεκεμβρίου 2016, Θεσσαλονίκη.

2. 5ο Συνέδριο του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 29-30 Σεπτεμβρίου 2017.