

ORUJIANI

MINIYUOAOIEMOITTA TO SYSTEMA (SN32

AYUAMIKI MPATHE THE ANNAPAZRE

AMIZPAXOYERGNO



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000199880

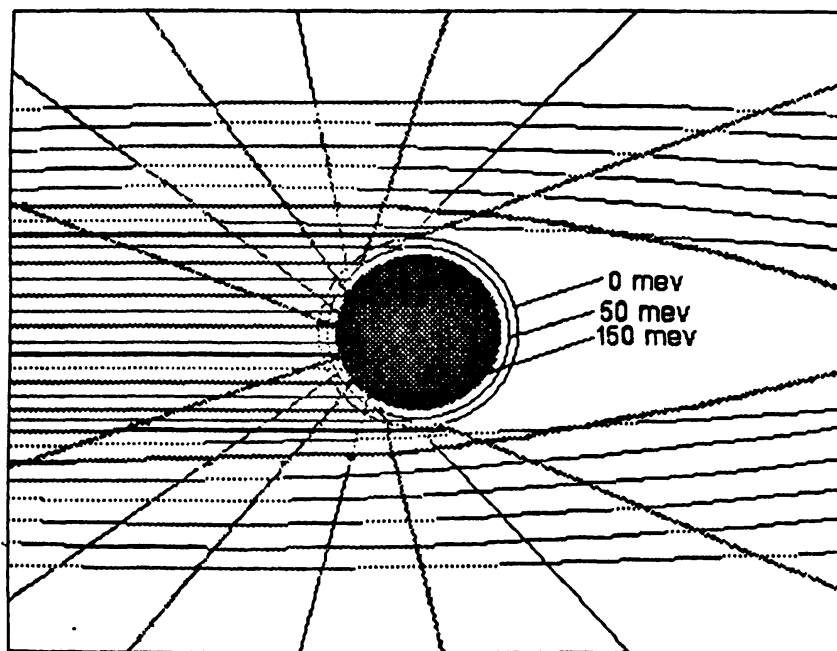


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

509

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Κ. ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ
ΦΥΣΙΚΟΥ

**Ab Initio ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ $(\text{BrO})_2$
ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΥ
 $\text{BrO} + \text{BrO}$**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1999



AD HOC, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 263

στον Κωνσταντίνο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Κ. ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ
ΦΥΣΙΚΟΥ

«Ab Initio ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ $(\text{BrO})_2$ ΚΑΙ
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΥ $\text{BrO} + \text{BrO}$ »
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
που εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- Αγνή Μυλωνά – Κοσμά - Επιβλέπουσα - Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Μάριος Κοσμάς - Μέλος της Συμβουλευτικής Τριμελούς Επιτροπής - Καθηγητής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Ιωάννης Φύλης – Μέλος της Συμβουλευτικής Τριμελούς Επιτροπής – Αναπληρωτής Καθηγητής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Σταύρος Φαράντος – Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής – Καθηγητής του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- Γεώργιος Καραϊσκάκης – Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής – Καθηγητής του Πανεπιστημίου Πατρών.
- Γεώργιος Κατσούλος – Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής – Καθηγητής του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
- Μιχάλης Σιγάλας – Μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής – Αναπληρωτής Καθηγητής του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1999



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο χρονικό διάστημα 1994-1999. Το αντικείμενο της έρευνας υποδείχτηκε από την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αγνή Μυλωνά - Κοσμά, στην οποία εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψη και συμπαράσταση, καθώς και για την αυτοπεποίθηση που με ενέπνευσε για την ασφαλή πορεία της διατριβής μου.

Ευχαριστώ και τα δύο άλλα μέλη της τριμελούς Συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή της Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μάριο Κοσμά και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Ιωάννη Φύλη για τις πολύτιμες συμβουλές τους κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω τόσο τον κ. Βασίλη Μελισσά, Ερευνητή στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την εποικοδομητική συνεργασία και συμβολή του στην πραγματοποίηση των *ab initio* υπολογισμών, όσο και τον Δρ. Ευάγγελο Δρούγκα για την πολύτιμη βοήθεια στα πρώτα στάδια της εργασίας.

Επίσης ευχαριστώ το Κέντρο Υπολογιστών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ιδιαίτερα τον κ. Κώστα Πλατή, αναλυτή του Κέντρου, για την υπολογιστική στήριξη και την προθυμία συνεχούς ενημέρωσης.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο της Φυσικοχημείας, υποψήφιους διδάκτορες, κ.κ. Ιωάννη Κόκκινο, κ. Βούλα Νταλαούτη και κ. Χρήστο Γρεβενάρη για την αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη στο χώρο του εργαστηρίου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΕΛΙΔΑ

Περιεχόμενα	4
Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης διμερισμού $\text{BrO} + \text{BrO}$	6
Πρόλογος	7

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή	8
1.1. Η απρόβλεπτη εισβολή των CFC στην Στρατόσφαιρα	8
1.2. Αντιδράσεις που σχετίζονται με τον μηχανισμό καταστροφής του ατμοσφαιρικού Όζοντος	9
1.3. Η χημική επίδραση των ατόμων αλογόνων	12
1.4. Οι αντιδράσεις των οξυγονοαλογονούχων ριζών OX , (X = αλογόνο)	16
1.5. Ανασκόπηση των πειραματικών δεδομένων	19
Αναφορές	28

Κεφάλαιο 2

Κβαντική μελέτη του συστήματος $(\text{BrO})_2$ με MP2 υπολογισμούς	30
2.1. Εισαγωγή	30
2.2. Ab initio μέθοδος μελέτης των πολυατομικών μορίων	31
2.2.1. Η θεωρία των διαταραχών και η μέθοδος (Moller – Plesset ή MPPT)	32
2.2.2. Συναρτήσεις βάσης	38
2.2.3. Σύνολα ελάχιστης βάσης (απλού ζήτα)	41
2.2.4. Σύνολα βάσης διπλού – ζήτα (Double-zeta basis sets)	42
2.2.5. Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended basis sets)	43
2.2.6. Σύνολα βάσης (ανάπτυξης STO με GTO)	44
2.3. MP2 υπολογισμοί για το παρόν σύστημα του $(\text{BrO})_2$	46
2.3.1. Υπολογισμός των διαμορφωμένων του BrOOBr - “rotation barrier”	55
2.4. Μελέτη του ισομερούς ClOOBr και των διαμορφωμένων του.	59
2.5. Υπολογισμός της θερμότητας σχηματισμού του BrOOBr	66



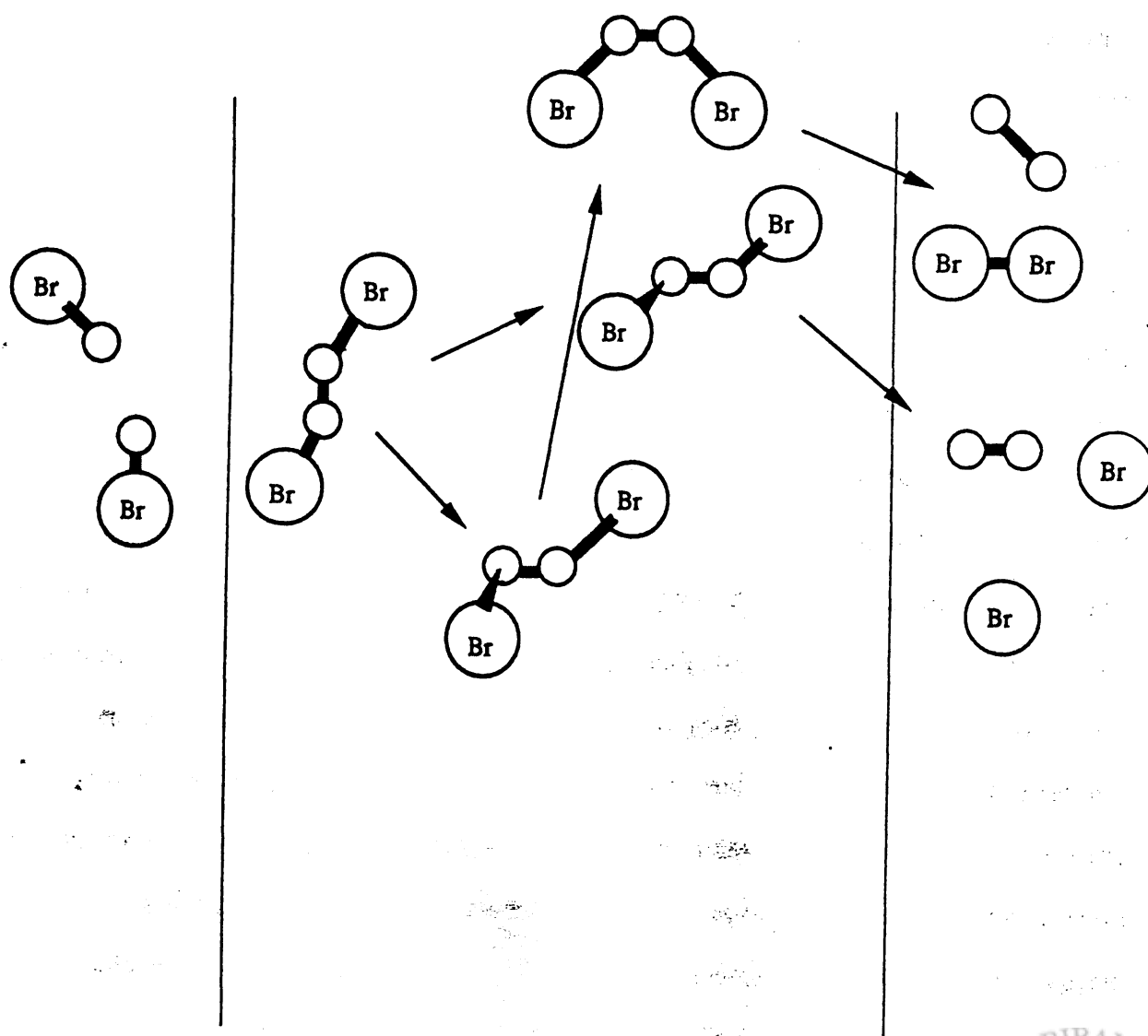
2.6. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων – συζήτηση και σύγκριση με την Βιβλιογραφία.	68
Αναφορές	77
 Κεφάλαιο 3	
Δυναμικές επιφάνειες	79
3.1. Εισαγωγή	79
3.2. Η τοπογραφία των επιφανειών δυναμικής ενέργειας	80
3.3. Η αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας	85
3.4. Οι μαθηματικές συναρτήσεις	87
3.5. Η κβαντική προέλευση της συνάρτησης LEPS	91
3.5.1. Εξίσωση London	91
3.5.2. Η μέθοδος (LEPS) London-Eyring-Polanyi-Sato	95
3.6. Συνάρτηση δυναμικής επιφάνειας για το σύστημα που μελετούμε και αναπαράσταση αυτής	98
Αναφορές	115
 Κεφάλαιο 4	
Η μέθοδος των ημικλασσικών τροχιών (QCT)	117
4.1. Εισαγωγή	117
4.2. Γενικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	118
4.2.1. Επιλογή των αρχικών συνθηκών	120
4.2.2. Μέθοδοι υπολογισμού	125
4.3. Σύνθετες και κατ' ευθείαν αντιδράσεις, (compound and direct reactions)	113
4.4. Ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας $k(T)$	135
4.5. Υπολογισμοί τροχιάς και αποτελέσματα	138
Αναφορές	156
Συμπεράσματα	158
Περίληψη	160

ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΥ $\text{BrO} + \text{BrO}$

αντιδρώντα

ενδιάμεσα προϊόντα

προϊόντα



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην ανά χείρας διατριβή αναπτύσσουμε την θεωρητική μελέτη της κινητικής της αντίδρασης $\text{BrO} + \text{BrO}$, αρχίζοντας από την λεπτομερή *ab-initio* κβαντομηχανική μελέτη που αφορά τα ενδιάμεσα τυχόν σχηματιζόμενα σύμπλοκα, δηλαδή την γεωμετρία και ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης, καθώς και την γεωμετρία και ενέργεια των συμπλόκων BrOOBr , BrOBrO και BrBrO_2 στην βασική τους ενεργειακή κατάσταση. Είναι γεγονός ότι μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει από άλλους συνολική αναλυτική κβαντομηχανική και δυναμική μελέτη της αντίδρασης, εκτός από επί μέρους υπολογισμούς. Στηριζόμενοι πάνω σ' αυτά τα αποτελέσματα και σε άλλες αναφερόμενες *ab-initio* τιμές των αντίστοιχων τριατομικών συστημάτων, θα πραγματοποιήσουμε έναν τρισδιάστατο δυναμικό υπολογισμό της αντίδρασης διμερισμού του BrO πάνω σε μία αναλυτικά κατασκευασμένη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Οι *ab initio* υπολογισμοί του συμπλόκου BrOOBr καθώς και του ClOOBr θα μας επιτρέψουν να εξετάσουμε το φράγμα περιστροφής των, και να καταλήξουμε σε χρήσιμα συμπεράσματα που απορρέουν από την μεταξύ τους σύγκριση. Στην συνέχεια θα μελετήσουμε την κινητική της αντίδρασης σε μια σειρά τιμών της αρχικής κινητικής ενέργειας E_T , για να υπολογίσουμε την ενεργό διατομή της αντίδρασης, τον συντελεστή ταχύτητας και τον λόγο της ταχύτητας των δύο καναλιών συναρτήσει της E_T . Τα αποτελέσματα των τροχιών συγκρίνονται με την θεωρία αδιαβατικής σύγκρουσης διπόλου-διπόλου και σχολιάζονται οι σημαντικές παρεκκλίσεις. Επίσης υπολογίζονται οι παραστατικές τροχιές και ο χρόνος ζωής της σύγκρουσης για κάθε κανάλι για να δείξουν πως αυτά αντανakλούν την γεωμετρία της μεταβατικής κατάστασης και να εξηγήσουν την σχετική σημασία του κάθε καναλιού με την μείωση της E_T . Τέλος εξετάζουμε τη μεταβολή της ενεργού διατομής για το κάθε κανάλι σε συνάρτηση με τον κβαντικό αριθμό περιστροφής J των αντιδρώντων, όταν η αρχική ενέργεια σύγκρουσης παραμένει σταθερή, καθώς επίσης και τη διάθεση της μεγάλης ποσότητας εξωθερμότητας που ελευθερώνεται στο δεύτερο κανάλι.



Κεφάλαιο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Η απρόβλεπτη εισβολή των CFC στην Στρατόσφαιρα

Πριν από μερικές δεκαετίες (ιδιαίτερα μετά τη δεκαετία του εξήντα) χαιρετίστηκε απ' όλους η παραγωγή των χημικών ενώσεων CFC (χλώριο φθοριούχων ανθράκων). Οι ενώσεις αυτές, με τη μεγάλη πτητικότητά τους, θεωρήθηκαν σαν ένα μεγάλο τεχνολογικό απόκτημα που θα προίκιζε τη ζωή μας με περισσότερες ανέσεις (ψυγεία, κλιματιστικά, σπρέι κ.λ.π). Η αρχική μελέτη των CFC δεν έδειξε ότι η χρήση τους θα μπορούσε να έχει βλαβερές συνέπειες. Που να φαντάζονταν οι ειδικοί ότι οι ενώσεις αυτές θα ήταν ικανές από μόνες τους να φθάνουν σε τεράστια ύψη στην ατμόσφαιρα και να καταστρέφουν το Στρατοσφαιρικό στρώμα του όζοντος, με ενδεχομένως τραγικές επιπτώσεις για κάθε μορφή ζωής που υπάρχει στον πλανήτη μας.

Όταν μιλούμε για το στρώμα όζοντος στην Στρατόσφαιρα, δεν εννοούμε ότι υπάρχει εκεί κάποιος φλοιός όζοντος, αλλά ότι υπάρχουν μόρια όζοντος αναμεμειγμένα με τα άλλα μόρια της ατμόσφαιρας σε μια αναλογία περίπου 1: 1.000 000. Αν και η περιεκτικότητά του αυτή είναι πολύ μικρή, εν τούτοις είναι ικανή να απορροφήσει το μεγαλύτερο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας που προέρχεται από τον Ήλιο. Η διαμόρφωση του σημερινού Οικολογικού συστήματος της Γης, είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας του στρώματος του όζοντος. Είναι πολύ πιθανό η ζωή όπως την ξέρουμε σήμερα να εξαφανιστεί από τον Πλανήτη Γη, αν το στρώμα του όζοντος καταστραφεί.

Ένας μηχανισμός ο οποίος δυστυχώς συρρικνώνει τη μικρή, αλλά πολύ μεγάλης σημασίας, ποσότητα του όζοντος στην ατμόσφαιρα, είναι η ύπαρξη σ' αυτήν των CFC ^[1]. Οι χημικές αυτές ενώσεις όταν βρεθούν ελεύθερες στην ατμόσφαιρα δεν αλληλεπιδρούν με άλλες ουσίες (είναι χημικά εξαιρετικά σταθερές) και μεταφερόμενες προς τα άνω κάποτε φθάνουν στην Στρατόσφαιρα. Εκεί διασπώνται από τα υψηλής ενέργειας φωτόνια της υπεριώδους ακτινοβολίας σε χλώριο και άλλα αλογόνα, και στη φάση αυτή καταστρέφουν το ατμοσφαιρικό όζον. Σε επόμενη αντίδραση με ατομικό οξυγόνο επανασχηματίζονται και είναι έτοιμα για να δράσουν εκ νέου. Αυτή η χημική διαδικασία επιτρέπει σε ένα άτομο αλογόνου να ανακυκλωθεί 100.000 φορές πριν μεταπέσει σε μόριο υδροχλωρικού οξέος. Η πολλαπλή ανακύκλωση των προϊόντων διάσπασης των CFC, είναι

εκείνη που επιφέρει μεγάλη καταστροφή στο όζον, παρ' όλο ότι η συγκέντρωσή τους σήμερα είναι της τάξης το 1:1.000 000 000.

Ορισμένες βιομηχανίες επιμένουν ότι η δραστηριότητα των CFC περιορίζεται κατά πολύ από την παρουσία του CH₄, άρα οι επιπτώσεις τους στο όζον υπερεκτιμώνται. Πάντως η ανωτέρω διαδικασία καταστροφής του όζοντος είναι σημαντική γιατί το 30% που υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι συγκεντρωμένο σε ύψος πάνω από 25 km και είναι βεβαιωμένο ότι η συγκέντρωση του όζοντος σε ύψος γύρω στα 40 km ελαττώνεται σταθερά ετησίως ^[2]. Σημειώνουμε ότι τα αέρια CFC λόγω της χημικής τους σταθερότητας έχουν ένα μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα που σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπερνά τα 100 χρόνια. Αυτό τους επιτρέπει να διασκορπίζονται ομοιόμορφα γύρω απ' όλο τον Πλανήτη, συμπεριλαμβανομένης και της Ανταρκτικής. Ο ρόλος τους στην καταστροφή του όζοντος του νοτίου ημισφαιρίου έχει γίνει γενικά αποδεκτός. Πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι η ανά τον κόσμο ετήσια παραγωγή CFC είναι περίπου ένα εκατομμύριο τόνοι. Μέχρι σήμερα η ολική παραγωγή υπολογίζεται ότι είναι περίπου είκοσι (20) εκατομμύρια τόνοι. Από το ποσοστό που έχει εκπεμφθεί στην ατμόσφαιρα μόνο το 10% έχει φθάσει στην Στρατόσφαιρα ^[3], ενώ το υπόλοιπο 90% θα φθάσει αργότερα. Εκτιμάται ότι το έτος 2030 οι ποσότητες των CFC που θα έχουν φθάσει στην Στρατόσφαιρα θα είναι διπλάσιες από τις σημερινές. Δεδομένου του μεγάλου μέσου χρόνου ζωής των CFC, έστω και αν σήμερα σταματήσει εντελώς η παραγωγή τους, η αύξηση της παρουσίας τους στην Στρατόσφαιρα θα συνεχιστεί με αποτέλεσμα να συνεχιστεί και η καταστροφή του στρώματος του όζοντος.

1.2. Αντιδράσεις που σχετίζονται με τον μηχανισμό καταστροφής του ατμοσφαιρικού Όζοντος.

Η μελέτη των στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων που μετέχουν στον κύκλο καταστροφής του ατμοσφαιρικού όζοντος έχει γνωρίσει μεγάλη πρόοδο κατά την τελευταία εικοσαετία, λόγω του σπουδαίου ρόλου που παίζει το στρώμα του ατμοσφαιρικού όζοντος στην οικολογική ισορροπία της Γης. Το όζον παρουσιάζεται στη γήινη ατμόσφαιρα σε όλα τα ύψη ^[4]. Ο κύριος όγκος του ευρίσκεται στην Στρατόσφαιρα με πυκνότητα ίση με 5×10^{12} molecules/cm³ σε ύψος 25 km. Στην Μεσόσφαιρα, (σε ύψη μεγαλύτερα των 60 km), οι πυκνότητες του είναι αρκετά χαμηλότερες. Στην Τροπόσφαιρα

οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι επίσης χαμηλές, αλλά λόγω της άμεσης μεταφοράς του O_3 από την Στρατόσφαιρα στην Τροπόσφαιρα και αντίστροφα, το όζον παίζει ζωτικό ρόλο στην Ατμοσφαιρική Χημεία της περιοχής αυτής και ακόμη επηρεάζει το ισοζύγιο της θερμικής ακτινοβολίας στη χαμηλότερη ατμόσφαιρα.

Οι πρώτες μελέτες σχετικά με την ισορροπία του ατμοσφαιρικού όζοντος με το ατομικό και το μοριακό οξυγόνο ^[4-7] συνοψίζονται στις ακόλουθες αντιδράσεις:



όπου M είναι ένα τρίτο σώμα που απορροφά την ενέργεια που ελευθερώνεται από την αντίδραση. Το ατομικό οξυγόνο, που μετέχει στην ανωτέρω αντίδραση, παράγεται αποκλειστικά από την φωτοδιάσπαση του O_2 με υπεριώδη ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος σε ύψη άνω των 20 km σύμφωνα με την κατωτέρω αντίδραση:



Σε χαμηλότερα ύψη και συγκεκριμένα στην Τροπόσφαιρα, ο σχηματισμός του ατομικού οξυγόνου πραγματοποιείται κυρίως με φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου με υπεριώδη ακτινοβολία.



Η υπεριώδης και η ορατή ακτινοβολία διασπούν το όζον σύμφωνα με την αντίδραση:

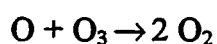


Οι ανωτέρω αντιδράσεις καθορίζουν τη συγκέντρωση του "περιττού οξυγόνου", δηλαδή του αθροίσματος των συγκεντρώσεων του O και του O_3 ^[7]. Μέχρι το 1960 η χημική απώλεια του "περιττού οξυγόνου" αποδίδονταν αποκλειστικά στην χημική αντίδραση που ακολουθεί ^[5].



Σήμερα γνωρίζουμε ότι, στην καταστροφή του όζοντος της Στρατόσφαιρας, σημαντικό ρόλο παίζει η ύπαρξη μικρών ποσοτήτων ριζών του τύπου XO, που επηρεάζουν καταλυτικά αυτή τη διαδικασία κατά το σχήμα :





όπου X= (H, OH, NO, Cl και Br) με σημαντικότερα από αυτά τα άτομα Cl και Br. Έτσι οι ρίζες αυτές ανάλογα με το συντελεστή ταχύτητας κάθε αντίδρασης από τις (6) και (7) και ανάλογα με την ποσότητα κάθε ρίζας, μπορούν να ελέγχουν σε διαφορετικούς βαθμούς την ποσότητα του όζοντος στην Στρατόσφαιρα ^[8].

Αρκετές τεχνικές χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν και να ερευνήσουν τη σύσταση του περίπλοκου χημικού συστήματος της ατμόσφαιρας. Η χημεία αυτών των μοντέλων περιλαμβάνει 150 στοιχειώδεις χημικές αντιδράσεις και φωτοχημικές διαδικασίες. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές εργαστηριακές μετρήσεις των συντελεστών ταχύτητας των ανωτέρων αντιδράσεων που έχουν βοηθήσει σημαντικά στην κατανόηση της κινητικής των, και στον τρόπο με τον οποίο αυτές οι αντιδράσεις επηρεάζουν την πυκνότητα του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Επίσης η θεωρητική μελέτη των ανωτέρω αντιδράσεων έχει παρουσιάσει εξαιρετικά αποτελέσματα . Πράγματι η ανάγκη μιας φωτοχημικής και κινητικής "βάσης δεδομένων" για τη δημιουργία μοντέλων πάνω στη χημεία της ατμόσφαιρας και ειδικότερα στις διακυμάνσεις του όζοντος, έχει αναγνωριστεί σαν πολύ σημαντικό τμήμα των προγραμμάτων μελέτης της ατμόσφαιρας εδώ και αρκετά χρόνια. Με τη γρήγορη εξέλιξη της επιστήμης της πληροφορικής αυτό έχει γίνει ακόμη πιο ενδιαφέρον. Τέτοιοι υπολογισμοί έχουν γίνει από τη NASA εξασφαλίζοντας πολύ χρήσιμες πηγές δεδομένων για την Ατμοσφαιρική Χημεία και γενικά την Χημική Κινητική στις χαμηλές θερμοκρασίες ^[9,10].

1.3. Η χημική επίδραση των ατόμων αλογόνων

Τα άτομα των αλογόνων, όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο μέσω των αντιδράσεων (6) και (7) παίζουν σημαντικότατο ρόλο στην συρρίκνωση της συγκέντρωσης του Στρατοσφαιρικού όζοντος, και η μελέτη των αντιδράσεων τους, λόγω της αυξημένης παρουσίας τους στην ατμόσφαιρα κατά τα τελευταία χρόνια, έχει τεράστια σημασία. Στη συνέχεια θα δούμε πιο αναλυτικά την συμμετοχή τους στην χημεία του όζοντος.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του χλωρίου της Στρατόσφαιρας προέρχεται από φωτοδιάσπαση των οργανικών ενώσεων, όπως είναι το μεθυλοχλωρίδιο, οι χλωριούχοι υδρογονάνθρακες και οι φθοροχλωράνθρακες.



Στον κύκλο καταστροφής του όζοντος το χλώριο συμμετέχει με τη μορφή του ατομικού χλωρίου και οξυγονούχου χλωρίου σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις.



Το αποτέλεσμα τροποποιείται με την παρουσία των οξειδίων του αζώτου, NO_x , μέσω των αντιδράσεων:



που αντισταθμίζουν την απώλεια του "περιττού οξυγόνου" της αντίδρασης. Έτσι η επέκταση της καταστροφής του όζοντος σε ένα συγκεκριμένο ύψος λόγω του ClO εξαρτάται από την ποσότητα του NO_x .

Η απομάκρυνση των δραστικών ατόμων χλωρίου γίνεται κυρίως μέσω της αντίδρασης:



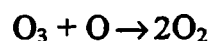
(13)



Το HCl είναι η μεγαλύτερη αποθήκη χλωρίου στην Στρατόσφαιρα από όπου ελευθερώνεται το δραστικό Cl μέσω της αντίδρασης με τη ρίζα του OH. (το υδροξύλιο παράγεται κυρίως από την αντίδραση διεγερμένων ατόμων οξυγόνου με μόρια υδρατμών)



Μερικές ποσότητες HCl μεταφέρονται πιο χαμηλά στην Τροπόσφαιρα από όπου απομακρύνονται με την βροχή. Επίσης το βρώμιο με τη μορφή Br και BrO παίζει ένα καταλυτικό ρόλο ανάλογο με αυτόν του Cl και του ClO.



Το ατομικό βρώμιο αν και ευρίσκεται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις στην άνω ατμόσφαιρα, συμβάλλει επίσης στην καταστροφή του όζοντος, αφού η μετατροπή του σε αδρανές HBr είναι πολύ πιο αργή από την αντίστοιχη του χλωρίου, κι αυτό διότι η αφαίρεση ατόμων H μέσω του Br από τα σώματα που έχουν μεγάλο αριθμό ατόμων H, όπως CH₄, C₂H₆ ή ακόμα και H₂ είναι ενδόθερμη και πολύ αργή στις θερμοκρασίες της Στρατόσφαιρας. Επίσης οι αντιδράσεις σχηματισμού Br από τα αποθέματα των ενώσεων HBr και BrONO₂ όπως:



είναι πολύ πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες του HCl και ClONO₂, με αποτέλεσμα το Br να παρουσιάζεται στην ατμόσφαιρα πολύ δραστικό παρ'όλο την μικρή του συγκέντρωση συγκριτικά με αυτή του Cl. Έχει ευρεθεί ότι ισχύει: $[\text{Br}] \cong \frac{1}{100} [\text{Cl}]$ ^[16]. Η επικρατέστερη και η πιο δραστική μορφή του Br που συμμετέχει στον κύκλο καταστροφής του O₃ είναι η ρίζα BrO. Πράγματι, ενώ σε χαμηλότερα ύψη της Στρατόσφαιρας θα περίμενε κανείς

σύμφωνα με τις αντιδράσεις (15) και (16) ο κύκλος καταστροφής του όζοντος να γίνεται λιγότερο σημαντικός, εφ' όσον η συγκέντρωση του ατομικού οξυγόνου στα ύψη αυτά ως γνωστόν παρουσιάζει μείωση, η παραγωγή Br άρα και η ενίσχυση της αρνητικής του παρουσίας μέσου της αντίδρασης (15), συνεχίζει με την αντίδραση διμερισμού των οξυγονούχων ριζών BrO κατά το σχήμα:



Η αντίδραση αυτή, με σταθερά ταχύτητας k που εκφράζεται από τη σχέση

$$-d[\text{Br}]/dt = 2k [\text{BrO}]^2, \quad (20)$$

γίνεται αρκετά σημαντική όταν:

$$[\text{Br}] + [\text{BrO}] + [\text{HBr}] + [\text{BrONO}_2] > 100 \text{ ppt}^{[13]}$$

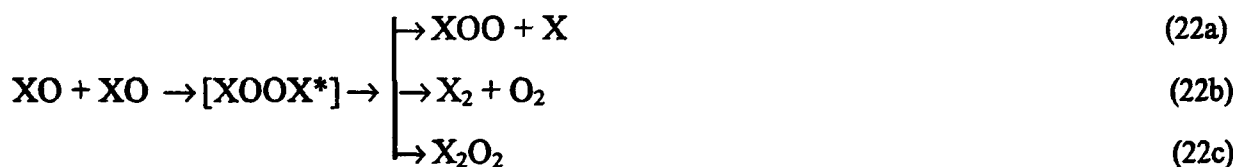
Η αύξηση χλωροφθορανθράκων και βρωμοφθορανθράκων υπολογίζεται στην Στρατόσφαιρα $\approx 5\% / \text{yr}$. Καθώς η [BrO] αυξάνει γραμμικά στην Στρατόσφαιρα, το αποτέλεσμα της αντίδρασης (19) αυξάνει ανάλογα με το τετράγωνο της [BrO], οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το BrO θα παίζει έναν προοδευτικά σημαντικότερο ρόλο στη χημεία του Στρατοσφαιρικού O₃ στο μέλλον. Το ενδιαφέρον στην ατμοσφαιρική χημεία του Br έχει κορυφωθεί με την παρατήρηση της γρήγορης μείωσης του O₃ στην Στρατόσφαιρα της Ανταρκτικής, κατά τη διάρκεια της Άνοιξης. Η σύνδεση της παρατήρησης αυτής με την αυξανόμενη συγκέντρωση του ClO και BrO πάνω από την περιοχή, δείχνει την εξαιρετική σημασία που παρουσιάζει η παρουσία των αλογόνων, και ειδικά του οξυγονούχου βρωμίου, στην χημεία του ατμοσφαιρικού όζοντος. Το Τροποσφαιρικό όζον επίσης επηρεάζεται από τη χημεία του BrO. Για παράδειγμα η σχεδόν ολική απώλεια του επιφανειακού όζοντος στις θαλάσσιες πολικές περιοχές που έχει παρατηρηθεί, σχετίζεται με τις εκπομπές βρωμίου από φυτοπλακτό. Για αυτόν τον λόγο διεξάγονται πολυάριθμες εργασίες, τόσο πειραματικές όσο και θεωρητικές στο πεδίο αυτό, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Το Br συνδυάζεται επίσης με τη χημεία του χλωρίου στην Στρατόσφαιρα μέσω της αντίδρασης:



η οποία μαζί με τις (9) και (15) δημιουργούν ένα ακόμα καταλυτικό κύκλο στην καταστροφή του όζοντος, ενώ η αντίστοιχη αντίδραση διμερισμού του ClO είναι ενδόθερμη και πολύ αργή σε θερμοκρασία δωματίου και επομένως επηρεάζει λιγότερο την ισορροπία της αντίδρασης (1').

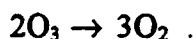
Οι αντιδράσεις γενικά του τύπου: $\text{XO} + \text{XO} \rightarrow \text{προϊόντα}$, (X =άτομο αλογόνου) είναι σημαντικές για την Στρατόσφαιρα, όμως ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων είναι πολύ δύσκολο να διευκρινισθεί, αφού τα ενδιάμεσα είναι συχνά ασταθή και οι πειραματικές συνθήκες πολύπλοκες. Πρόσφατα επικράτησε η άποψη ότι η αντίδραση προχωράει με τον σχηματισμό ενός μετασταθούς ενδιάμεσου σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα.



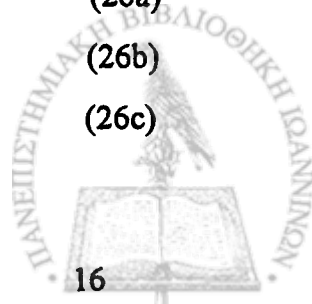
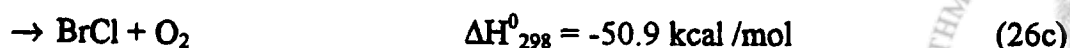
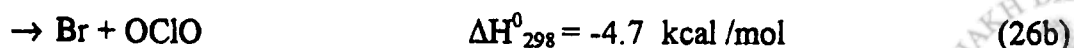
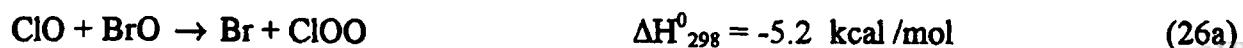
Οι ταχύτητες αυτών των αντιδράσεων, άρα και η σημασία τους, διέπονται τόσο από τις ταχύτητες σχηματισμού και την σταθερότητα των ενδιάμεσων προϊόντων, όσον και από τις ταχύτητες διάσπασης αυτών των συμπλόκων. Οι Sander S.P. και Friedl R.R.^[18] βασιζόμενοι στην παρατήρησή τους ότι οι σταθερές ταχύτητας, σχεδόν όλων των αντιδράσεων διμερισμού των οξυγονοαλογονούχων ριζών, είναι ανεξάρτητες της πίεσης, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση των ενδιάμεσων, ουσιαστικά είναι ταχύτερη από την σταθεροποίησή τους εξ' αιτίας της σύγκρουσης των αντιδρώντων. Συνεπώς ο σχηματισμός ενός ενδιάμεσου προϊόντος X_2O_2 μεγάλης διάρκειας ζωής στην ατμόσφαιρα είναι απίθανος. Τέλος η θερμοκρασιακή εξάρτηση των ανωτέρω αντιδράσεων (22) και (23), μπορεί να αιτιολογηθεί λαμβανομένου υπ' όψιν του ανταγωνισμού που υπάρχει μεταξύ σχηματισμού προϊόντων και επανασχηματισμού αντιδρώντων κατά την διάρκεια της διάσπασης των ενδιάμεσων, εξ' αιτίας του μικρού χρόνου ζωής των.

1.4. Οι αντιδράσεις των οξυγονοαλογονούχων ριζών OX, (X=αλογόνο)

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις των οξυγονοαλογονούχων ριζών FO, ClO, BrO, και IO με άτομα H, O, αλογόνων, N, S και απλών ενώσεων αυτών, του τύπου XO_x, αποτελούν μερικά από τα πλέον ενδιαφέροντα και εντατικά μελετούμενα συστήματα στην χημική κινητική της αέριας φάσης, λόγω της εξαιρετικής σημασίας που παρουσιάζει η συμμετοχή τους, στους καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του Στρατοσφαιρικού όζοντος. Μεταξύ των συστημάτων αυτών πολύ σημαντικές θεωρούνται και οι αντιδράσεις διμερισμού των οξυγαλογονούχων ριζών, κυρίως του βρωμίου και του χλωρίου που παρουσιάζουν μικρό ενεργειακό φράγμα, και από τις οποίες εύκολα προκύπτουν δραστικά άτομα αλογόνων, Cl και Br, που προσβάλλουν άμεσα το όζον ^[12,15]. Η αντίδραση διμερισμού του BrO επι παραδείγματι που εμπλέκεται άμεσα στον μηχανισμό απώλειας του όζοντος εξελίσσεται με την ακόλουθη μορφή.



Επιστημονικές μελέτες έδειξαν ότι η αντίδραση FO + FO δεν παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας καθώς η συγκέντρωση του FO είναι πολύ χαμηλή ^[14], ενώ η θεωρητική μελέτη από τον Yung και άλλους ^[20] έδειξε ότι από όλους τους καταλυτικούς κύκλους που εμπλέκονται είδη βρωμίου, ο πιο δραστικός στην καταστροφή του O₃ είναι ο κύκλος που περιλαμβάνει την μικτή αντίδραση (21) μεταξύ BrO και ClO. Η κινητική αυτής της αντίδρασης έχει μελετηθεί πειραματικά από τους Friedl και Sander ^[18,21,22], Turnipseed και Birks ^[23] και από τον Poulet με τους συνεργάτες του ^[24]. Εδώ παρατηρήθηκαν τρία εσωμοριακά κανάλια όπως παρουσιάζονται στο κάτωθι σχήμα:



Οι ίδιοι υπέθεσαν ότι η αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία των παρατηρούμενων συντελεστών ταχύτητας για κάθε κανάλι της αντίδρασης, φανερώνει ότι η αντίδραση προχωράει μέσω του σχηματισμού μετασταθών ενδιάμεσων προϊόντων :



Ανάλογα έχουν παρατηρηθεί για την ρίζα ClO ^[11] της οποίας η αντίδραση διμερισμού αναλύεται σε τρία εσωμοριακά κανάλια, με θετική όμως εξάρτηση από την θερμοκρασία.

Η γενική εικόνα που εμφανίζουν οι πειραματικές μελέτες της ταχύτητας για αυτές τις αντιδράσεις μεταξύ των μονοξειδίων των αλογόνων, αποτυπώνεται στον κάτωθι πίνακα.

Πίνακας 1. Πειραματικές τιμές της συνολικής σταθεράς ταχύτητας αντιδράσεων της μορφής XO + YO, (X,Y=αλογόνα), στη θερμοκρασία των 298 K.

Αντίδραση	μέθοδος	k (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	βιβλιογραφία
BrO + BrO	DF-MS	3.2 ± 0.5 X 10 ⁻¹²	[24]
	FP-UV	2.78 ± 0.25 X 10 ⁻¹²	[17]
	FP-UV	2.88 ± 0.2 X 10 ⁻¹²	[28]
	DF-MS	2.49 ± 0.26 X 10 ⁻¹²	[29]
BrO + ClO	DF-MS	1.08 X 10 ⁻¹¹	[23]
	DF-LMR	1.4 X 10 ⁻¹¹	[18, 30]
	DF-MS	1.29 ± 0.19 X 10 ⁻¹¹	[31]
		1.34 X 10 ⁻¹¹	[32]
ClO + ClO		1.2 X 10 ⁻¹⁴	[9]
		1.0 X 10 ⁻¹⁴	[26, 27]
		1.52 X 10 ⁻¹⁴	[33]
FO + FO		1.5 X 10 ⁻¹¹	[26, 27]
IO + IO		5.2 X 10 ⁻¹¹	[26, 27]
		3.0 X 10 ⁻¹²	[34]
IO + ClO		1.1 ± 0.2 X 10 ⁻¹¹	[36, 37]
IO + BrO		6.0 X 10 ⁻¹¹	[38]

Στον πίνακα (2.) που ακολουθεί, αναγράφονται αναλυτικά και στη συνέχεια σχολιάζονται, οι μεταβολές της ενθαλπίας των επιμέρους καναλιών όλων αυτών των αντιδράσεων.

Πίνακας 2. Μεταβολές Ενθαλπίας (kcal mol⁻¹) για επιλεγμένες αντιδράσεις των ριζών XO, (X=αλογόνο).

Αντίδραση	$\Delta H^0_{(298)}$
$\text{ClO} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{Cl} + \text{O}_2$	-0.30
$\rightarrow \text{ICl} + \text{O}_2$	-50.7
$\text{BrO} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{Br} + \text{O}_2$	-8.40
$\rightarrow \text{IBr} + \text{O}_2$	-50.9
$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow 2\text{I} + \text{O}_2$	-10.0
$\rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2$	-46.2
$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$	+9.4
$\rightarrow \text{Cl} + \text{OClO}$	+3.3
$\rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	-48.6
$\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{ClOO}$	-5.20
$\rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$	-4.70
$\rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	-50.9
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$	-6.60
$\rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	-52.3

Οι τάσεις διαμορφώνονται ως εξής: Για τις αντιδράσεις $\text{IO} + \text{XO}$ οι εξωθερμότητες αυξάνουν με τη σειρά, $\text{ClO} < \text{BrO} \sim \text{IO}$ για τα κανάλια που οδηγούν σε προϊόντα $\text{I} + \text{X} + \text{O}_2$ και με τη σειρά, $\text{IO} < \text{ClO} \sim \text{BrO}$ για τα κανάλια που οδηγούν σε $\text{IX} + \text{O}_2$. Για την αντίδραση $\text{IO} + \text{IO}$, το κανάλι $\text{I}_2 + \text{O}_2$ θεωρείται ότι δεν είναι κινητικά ευνοούμενο παρ'όλο που θερμοδυναμικά ευνοείται λόγω της μεγάλης εξωθερμότητας. Το ίδιο ίσως συμβαίνει και στον σχηματισμό IBr και ICl από τις ανάλογες αντιδράσεις $\text{IO} + \text{BrO}$ και $\text{IO} + \text{ClO}$ ^[19]. Για τις αντιδράσεις διμερισμού των ριζών BrO και ClO οι εξωθερμότητες των καναλιών που οδηγούν σε προϊόντα X_2 και O_2 διαφέρουν ελάχιστα, ενώ για τα άλλα κανάλια προϊόντων έχουμε πλήρη διαφοροποίηση των δύο αντιδράσεων, με $\Delta H < 0$ για την πρώτη (εξώθερμη) και $\Delta H > 0$ για την δεύτερη του ClO (ενδόθερμη).

Το εξαιρετικό ενδιαφέρον στις ατμοσφαιρικές δράσεις όπως συνοψίσθηκαν ανωτέρω οδήγησαν στην βράβευση των F.S. Rowland, Mario Molina και P. Crutzen με την απονομή του Nobel Χημείας για το 1995 (για τις έρευνες τους που αναφέρονται στη Χημεία, η οποία ελέγχει τις συγκεντρώσεις του όζοντος στη Στρατόσφαιρα)^[25]. Ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων εξακολουθεί να παρουσιάζει πολύ μεγάλη σημασία, και ως εκ τούτου η θεωρητική μελέτη της χημικής δυναμικής του παρόντος συστήματος είναι πολύ σημαντική, εφ' όσον θα συνεισφέρει σημαντικές διευκρινήσεις στην διαμόρφωση της μεταβατικής κατάστασης και των ενδιάμεσων σταδίων μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

1.5. Ανασκόπηση των πειραματικών δεδομένων.

Εξετάζοντας τα μέχρι τώρα υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα και συμπεράσματα της αντίδρασης διμερισμού των οξυγονοαλογονούχων ριζών του βρωμίου στην αέρια φάση, βλέπομε τα εξής:

α) Στις πειραματικές μελέτες που διεξήχθησαν από τους Clyne – Watson^[32], Clyne – Coxon^[15], Basco – Dogra^[40] και άλλες επιστημονικές ομάδες για την αντίδραση (1), χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνικές τόσο για τον προσδιορισμό της ολικής σταθεράς ταχύτητας k_1 , όσον και για τον προσδιορισμό των σταθερών ταχύτητας των επί μέρους καναλιών (1a) και (1b). Η συμφωνία των αποτελεσμάτων ανάμεσα σ' αυτές τις μελέτες δεν είναι ικανοποιητική, δεδομένου ότι στη θερμοκρασία των 298 K ^[13,14,17,19,21]

οι πειραματικές τιμές της ολικής σταθεράς ταχύτητας k_1 , ($k_1 = k_{1a} + k_{1b}$), κυμαίνονται από 0.66×10^{-12} έως $5.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Το κανάλι (1a) ευρέθηκε να είναι το επικρατέστερο για την αυτοαντίδραση του BrO, με θεωρούμενο αρχικά σχηματιζόμενο προϊόν το BrOO. Αυτό στην συνέχεια διασπάται ακαριαία σε ατομικό βρώμιο και O_2 , αποτέλεσμα της πολύ χαμηλής ενέργειας δεσμού Br-O, που είναι της τάξεως του 1 kcal/mol ^[17]. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι σε αυτήν την αντίδραση τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν αύξηση της σημασίας του δευτέρου καναλιού με την μείωση της θερμοκρασίας. Πράγματι ενώ στις συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, άμεσες και έμμεσες μελέτες ^[17] δίνουν μέση τιμή $\frac{k_{1a}}{k_1} = 0.85 \pm 0.03$ για την

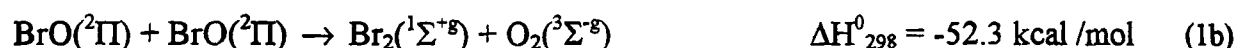
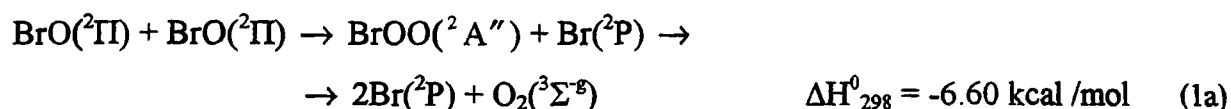
αντίδραση (1), στην θερμοκρασία των 220 K η μέση τιμή του λόγου της σταθεράς ταχύτητας του πρώτου καναλιού k_{1a} προς την ολική σταθερά ταχύτητας k_1 μειώνεται στην τιμή $\frac{k_{1a}}{k_1} = 0.68 \pm 0.05$. Έτσι αν και η αναλογία των δυο καναλιών είναι καλά

προσδιορισμένη, η συνολική ταχύτητα της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι λιγότερο γνωστή. Αυτή η συμπεριφορά έχει ερμηνευτεί υποθέτοντας ότι η αντίδραση (1) λαμβάνει χώρα μέσω κάποιου είδους ενδιάμεσου προϊόντος της σύγκρουσης, το οποίο σταθεροποιείται σε κάποιο βαθμό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αυξάνει την πιθανότητα η αντίδραση να ακολουθήσει το δεύτερο κανάλι. Η υπόθεση αυτή ενισχύθηκε με την παρατήρηση μιας νέας συχνότητας απορρόφησης στην θερμοκρασία των 220 K, η οποία αποδόθηκε ^[17] σε ενδεχόμενη πιθανή σταθεροποίηση, σε χαμηλές θερμοκρασίες, του ενδιάμεσου συμπλόκου BrOOBr. Η σταθεροποίηση αυτή του ενδιάμεσου συμπλόκου ευνοεί τελικά τον σχηματισμό της γεωμετρίας των τεσσάρων κέντρων που απαιτείται για την διάσπασή του σε Br_2 και O_2 .

β) Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν λεπτομερείς μελέτες της δομής, (ενέργειας και γεωμετρίας) των ενδιάμεσων συμπλόκων. Ο μηχανισμός της αντίδρασης διμερισμού του BrO βασίζεται στο σχήμα που αρχικά προτάθηκε από τον Porter ^[39] για την αντίστοιχη αντίδραση του ClO, δηλαδή περιλαμβάνει σε αυτήν την περίπτωση το μετασταθές ενδιάμεσο BrOOBr*,

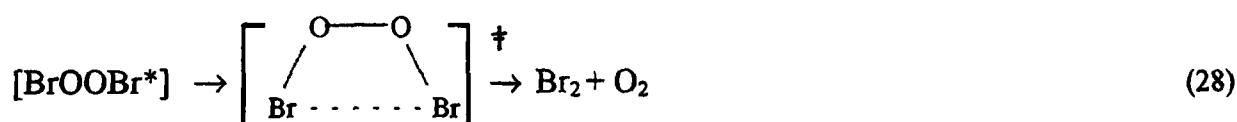


Η άμεση ανίχνευση του Br₂ στα προϊόντα της αντίδρασης, με αναλογία 12% σε θερμοκρασία δωματίου, υποστηρίζει την ύπαρξη δευτέρου καναλιού με προϊόντα μοριακό βρώμιο και μοριακό οξυγόνο. Στην χημεία όμως της Στρατόσφαιρας και τα δύο κανάλια της αντίδρασης BrO + BrO, καταλήγουν σε ατομικό βρώμιο, αφού το Br₂ εύκολα φωτολύεται σε δύο άτομα Br. Έτσι από τα μέχρι στιγμής ευρήματα, έχει επικρατήσει η άποψη ότι η ρίζα BrO διμερίζεται κατά το ακόλουθο σχήμα:



όπου ΔH_{298}^0 παριστά την διαφορά ενέργειας δεσμού μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων, με επικρατέστερο κανάλι το (1a) και με μερικές ταχύτητες των δυο καναλιών (1a) και (1b) εξαρτώμενες από τις εξωτερικές συνθήκες, και κυρίως από την θερμοκρασία.

γ) Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα των Turnipseed, Birks και Calvert^[23] έδειξαν αρνητική εξάρτηση της ολικής σταθεράς ταχύτητας k_1 της αντίδρασης (1) από την θερμοκρασία. Οι Sander - Watson για να μετρήσουν τη σταθερά ταχύτητας της αντίδραση BrO + BrO στο πεδίο θερμοκρασιών 223-336 K και στο πεδίο πιέσεων 50-475 Torr, χρησιμοποίησαν την τεχνική, "παλμική φωτόλυση-UV απορρόφηση". Αυτοί υπέθεσαν ότι το ασταθές BrOOBr θα μπορούσε να σχηματίσει ένα κυκλικό σύμπλοκο πριν την ανάλυσή του σε προϊόντα, σύμφωνα με το σχήμα:



Η ίδια επιστημονική ομάδα βρίσκει τη σταθερά ταχύτητας k_1 ανεξάρτητη της πίεσης για θερμοκρασίες πάνω από 253 K στο πεδίο πιέσεων 50 – 475 Torr.

δ) Οι M.A. Clyne - H.W. Cruse^[34] (1970), βρήκαν πειραματικά στους 298 K την τιμή της σταθεράς ταχύτητας ίση με, $k_1 = (5.2 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, ενώ λίγο αργότερα ο ίδια μέτρηση που πραγματοποιήθηκε από τους Basco – Dogra με την τεχνική της υπεριώδους απορρόφησης, έδωσε στην ίδια θερμοκρασία την τιμή,

$k_1 = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Η πειραματική αυτή προσπάθεια συνεχίστηκε με τους Clyne – Watson, και την επιστημονική ομάδα των Jaffe – Mainquist (1980). Οι μεν πρώτοι κατάφεραν με την φασματοσκοπική τεχνική να επαναπροσδιορίσουν την σταθερά ταχύτητας k_1 και να πάρουν τελικά την τιμή, $k_1 = (3.2 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, οι δε δεύτεροι να υπολογίσουν τον λόγο των σταθερών ταχύτητας των δυο καναλιών ίσον με, $\frac{k_{1a}}{k_{1b}} = 5.35 \pm 0.45$. Τον επόμενο χρόνο οι Sander – Watson,

μελέτησαν για πρώτη φορά την θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς k_1 με την τεχνική της υπεριώδους απορρόφησης στην περιοχή (223 - 238 K), και υπολόγισαν την τιμή του k_1 μόνο στη θερμοκρασία των 298 K, $k_1 = (2.2 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Λίγο αργότερα η ίδια ερευνητική ομάδα με την τεχνική της μοριακής διαμόρφωσης, βρήκε την τιμή του συντελεστή ταχύτητας k_{1b} αρκετά μεγάλη, $k_{1b} = (6.6 \pm 1.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, σχεδόν διπλάσια από αυτή που προκύπτει από τον λόγο $\frac{k_{1a}}{k_1} = 0.85 \pm 0.03$.

ε) Οι R.L. Mauldin - A.R. Ravishankara και οι συνεργάτες τους ^[17] εξετάζοντας την αντίδραση $\text{BrO} + \text{BrO}$ σε θερμοκρασία 220 K, διαπίστωσαν εξάρτηση του k_1 από την πίεση ενώ συγχρόνως παρατήρησαν φασματοσκοπικά ένα ενδιάμεσο προϊόν με ενέργεια διάσπασης τουλάχιστον 5 kcal/mol, το οποίο απέδωσαν στο διμερές BrOOBr . Οι ίδιοι εξηγούν την θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντίδρασης ως εξής: Στην θερμοκρασία των 298 K δεν παρατηρείται καμία απορρόφηση από το σύμπλοκο Br_2O_2 , γιατί το διεγερμένο Br_2O_2^* διασπάται ταχύτατα σε $\text{BrOO} + \text{Br}$, με αποτέλεσμα να ευνοείται το πρώτο κανάλι της αντίδρασης. Απεναντίας στους 220 K το διεγερμένο σύμπλοκο Br_2O_2^* αποδιεγείρεται, δίνοντας σταθερότερο μόριο Br_2O_2 , και έτσι η πιθανότητα σχηματισμού του κυκλικού συμπλόκου αυξάνει, πράγμα που δικαιολογεί την αύξηση της ταχύτητας του δευτέρου καναλιού σε σχέση με το πρώτο κανάλι της αντίδρασης. Η μετάπτωση αυτή του διεγερμένου συμπλόκου σε σταθερότερο μόριο, (κυκλικό σύμπλοκο), συνοδεύεται από μεγάλη αρνητική αύξηση του ΔS (μεταβολή εντροπίας), η οποία εξηγεί την μεγάλη τιμή της ενέργειας που απελευθερώνεται στο δεύτερο κανάλι της εξωθερμικής αντίδρασης. Για τη σταθερά ταχύτητας, βρήκαν πειραματικά (1992), τις ακόλουθες τιμές:

$$k_1 = (2.78 \pm 0.25) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

$$k_{1b} = (4.45 \pm 0.82) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

$$\text{και } \frac{k_{1a}}{k_1} = 0.84 \pm 0.01.$$

ζ) Η ομάδα των D.M. Rowley, M.H. Harwood, R.A. Cox και R.L. Jones^[28], (1998), βρίσκουν τις τιμές των k_{1a} και k_{1b} να είναι σύμφωνες με τις προηγούμενες μελέτες στη θερμοκρασία των 298 K, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, (στους 220 K), το k_{1a} βρίσκεται πολύ μικρότερο από την πειραματική τιμή του Mauldin et al. Σε θερμοκρασίες πάνω από 250 K και στο πεδίο πιέσεων 100 – 760 Torr το k_{1b} εμφανίζεται ανεξάρτητο της πίεσης, και γενικά οι σταθερές k_{1a} και k_{1b} δείχνουν μια συμπεριφορά Arrhenius με μηδέν και αρνητική αντίστοιχα θερμοκρασιακή εξάρτηση. Όμως σε θερμοκρασίες κάτω των 250 K παρατηρείται μια εξάρτηση της ολικής σταθεράς ταχύτητας k_1 από την πίεση, την οποία αποδίδουν στη σταθεροποίηση του διμερούς ενδιάμεσου προϊόντος BrOOBr . Η μέση τιμή της σταθεράς ταχύτητας k_{1b} , σε 298 K βρέθηκε $(3.12 \pm 0.12) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, ενώ το τελικό συμπέρασμα αυτής της πειραματικής εργασίας ήταν η ομοιότητα που παρουσιάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης, $\text{BrO} + \text{BrO}$ με την αντίστοιχη αντίδραση διμερισμού του ClO . Η σταθερότητα όμως του διμερούς BrOOBr ως προς το 2BrO , βρέθηκε πολύ χαμηλότερη από αυτή του ClOOCl ως προς το 2ClO . Αυτή η διαπίστωση προέκυψε από την σύγκριση της πειραματικά ευρισκόμενης τιμής, $\Delta H_f(\text{BrOOBr}) = -58.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, με την τιμή $\Delta H_f(\text{ClOOCl}) = -73.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Επομένως ο σχηματισμός μεγάλης ποσότητας του σταθεροποιημένου συμπλόκου BrOOBr , συμβαίνει μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες εν αντιθέσει με τον σχηματισμό του σταθεροποιημένου ClOOCl στην αυτοαντίδραση του ClO . Επιπλέον, αφού τα διαμοριακά κανάλια στην αντίδραση διμερισμού του ClO έχουν όλα μία σημαντική θετική ενέργεια ενεργοποίησης, οι αντιδράσεις εξελίσσονται σχετικά αργά, και γίνονται σημαντικές σε σύγκριση με το σχηματισμό του διμερούς, μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από 273 K, ενώ τα διαμοριακά κανάλια του BrO κυριαρχούν ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στον πίνακα (3) που ακολουθεί συνοψίζονται όλα τα μέχρι τώρα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρονται στις τιμές των σταθερών, k_1 και k_{1b} , καθώς και της σχετικής τιμής της σταθεράς k_{1a} του πρώτου καναλιού, για τις δύο θερμοκρασίες, 298 και 220 K.

Πίνακας 3. Αναλυτική παρουσίαση των πειραματικών τιμών της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης συνολικά, ως και των επιμέρους καναλιών της, στις θερμοκρασίες 298 και 220 K.

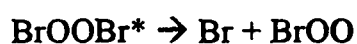
Τεχνική	k_1 ($\text{cm}^3 \text{molecul}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	k_{1a} / k_1	k_{1b} ($\text{cm}^3 \text{molecul}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	εργασία
	<u>298 K</u>	<u>298 K</u>	<u>298 K</u>	
FP-UV	$1.10 \pm 0.2 \times 10^{-12}$			Basco - Dogra
DF-UV	$5.20 \pm 0.6 \times 10^{-12}$			Clyne - Cruse
MM	$4.10 \pm 1.5 \times 10^{-12}$	0.84	$6.60 \pm 2.00 \times 10^{-13}$	Cox et al
BPDO		0.85		Jaffe - Mainquist
DF-MS	$3.20 \pm 0.7 \times 10^{-12}$			Clyne-Watson
FP-UV	$2.20 \pm 0.7 \times 10^{-12}$	0.84 ± 0.03	$3.47 \pm 0.68 \times 10^{-13}$	Sander - Watson
DF-MS	$2.49 \pm 0.26 \times 10^{-12}$	0.88 ± 0.04	$2.99 \pm 1.00 \times 10^{-13}$	Turnipseed et al
DF-MS	$3.20 \pm 0.85 \times 10^{-12}$	0.85	$4.70 \pm 1.50 \times 10^{-13}$	Lancar et al
FP-UV	$2.78 \pm 0.25 \times 10^{-12}$	0.84 ± 0.01	$4.45 \pm 0.82 \times 10^{-13}$	Mauldin et al
FP-UV	$2.98 \pm 0.42 \times 10^{-12}$	0.85 ± 0.03	$4.69 \pm 0.68 \times 10^{-13}$	Rowley et al
Μέση τιμή	$3.02 \pm 0.58 \times 10^{-12}$	0.85 ± 0.02	$4.44 \pm 1.20 \times 10^{-13}$	-----
	<u>220 K</u>	<u>220 K</u>	<u>220 K</u>	
FP-UV	$2.62 \pm \times 10^{-12}$			Sander - Watson
BPDO		0.80		Jaff - Mainquist
MM	$0.66 \pm \times 10^{-12}$	0.68		Cox et al
FP-UV	$2.0 - 3.1 \times 10^{-12}$	0.68 ± 0.05	$5.8 - 11.0 \times 10^{-13}$	Ravishankara et al
FP-UV	$1.80 \pm 0.26 \times 10^{-12}$	0.33	$12.1 \pm 0.23 \times 10^{-13}$	Rowley et al

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης διμερισμού του BrO όπως συνοπτικά καταγράφεται στον πίνακα (3), μας δίνει την δυνατότητα μιας σύντομης ανασκόπησης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του k_1 έχει μελετηθεί από τρεις ομάδες: Sander - Watson, Turnipseed - Birks - Calvert, και Mauldin - Wahner - Ravishankara. Οι δύο πρώτες μελέτες παρουσίασαν εξαιρετική συμφωνία για το k_1 , δείχνοντας μια μικρή αρνητική θερμοκρασιακή εξάρτηση. Επιπλέον η πρώτη ομάδα των Sander - Watson, βρήκε το k_1 να είναι ανεξάρτητο της πίεσης στο πεδίο 50 - 475 Torr. Η συμφωνία με την εργασία των

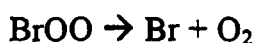
Turnipseed, Birks και Calvert σε ολική πίεση 2 Torr υποστηρίζει αυτή τη διαπίστωση πάνω από 253 K (η χαμηλότερη T της εργασίας του Turnipseed et al). Σε χαμηλότερη όμως θερμοκρασία (220 K), οι Mauldin, Wahner και Ravishankara αναφέρουν για το k_1 μια εξάρτηση από την πίεση σε αντίθεση με την μελέτη του Sander και Watson. Η παρατήρηση μιας αρνητικής θερμοκρασιακής εξάρτησης για το κανάλι (1b), και μιας εξάρτησης από την πίεση για το k_1 και k_{1b} , ενισχύει την άποψη ότι η αντίδραση (1) προχωράει μέσω ενός σχηματιζόμενου συμπλόκου του διαμοριακού μηχανισμού. Γενικά οι αντιδράσεις αυτού του τύπου εξελίσσονται συχνά πάνω σε ελκτικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, αλλά για την συγκεκριμένη αντίδραση δεν έχει ακόμα καταστεί σαφές αν τα κανάλια (1a) και (1b) προχωρούν άμεσα ή μέσω του δονητικά διεγερμένου συμπλόκου Br_2O_2^* το οποίο έχει αρκετό χρόνο ζωής να σταθεροποιηθεί με σύγκρουση, ή και με τους δυο αυτούς μηχανισμούς. Είναι επίσης δυνατόν το διμερές του BrO να μπορεί να υπάρξει σαν ένα σταθερό προϊόν της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως στην περίπτωση της αντίδρασης διμερισμού του $\text{ClO}^{[35]}$.

Στην τελευταία τους πειραματική εργασία οι Harwood, Rowley, Cox και Jones ερμηνεύουν τον μηχανισμό της αντίδρασης ως εξής:

Το χημικά ενεργοποιημένο ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται από δυο ρίζες BrO μπορεί να διασπαστεί εσωμοριακά ή να υποστεί συγκρουσιακή σταθεροποίηση. Το κανάλι (1a), που οδηγεί στον σχηματισμό ατομικών προϊόντων, θα μπορούσε να προκύψει από την ανάλυση του BrOOBr^* με απλό σπάσιμο του δεσμού Br-O .

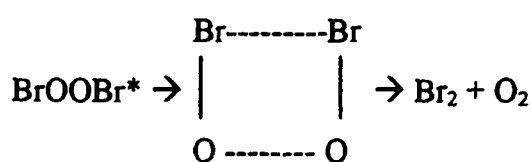


Η επόμενη γρήγορη διάσπαση του ασταθούς BrOO οδηγεί στον σχηματισμό ενός δευτέρου ατόμου Br .

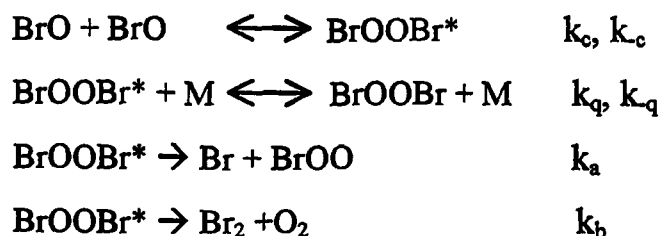


Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της παραγράφου, το BrOO δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ στο παρελθόν και όλες οι μαρτυρίες δείχνουν ότι πρόκειται για ένα ασταθές προϊόν με $D(\text{Br} - \text{OO}) \approx 1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Το k_{1a} δεν παρουσιάζει εξάρτηση από την πίεση γεγονός που φανερώνει ότι ο χρόνος ζωής του BrOOBr^* είναι πάρα πολύ μικρός για συγκρουσιακή

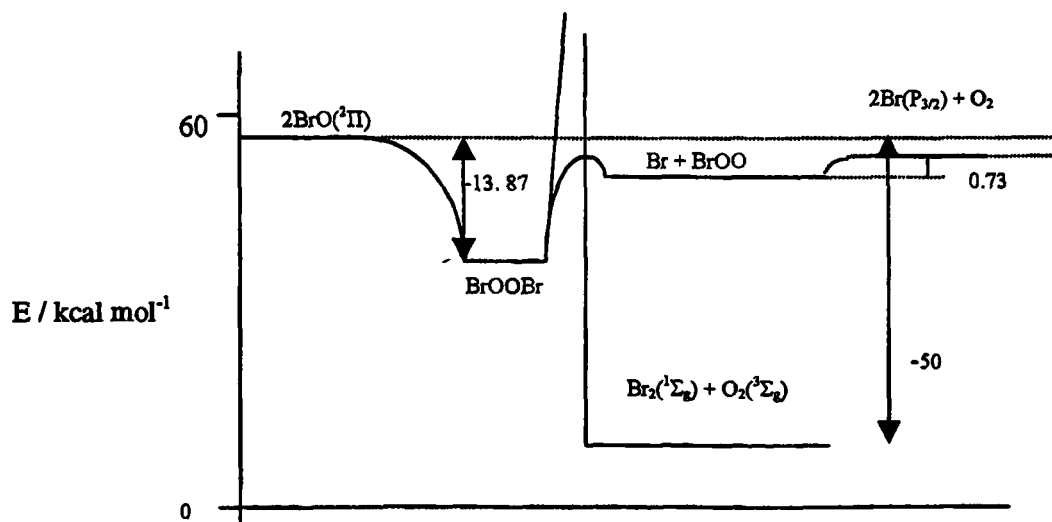
απενεργοποίηση ή ότι το απενεργοποιημένο προϊόν διασπάται επίσης γρήγορα για να δώσει $\text{Br} + \text{BrOO}$. Το κανάλι αυτό επίσης δεν δείχνει σημαντική θερμοκρασιακή εξάρτηση πάνω από 250 K, έτσι το ενεργειακό φράγμα για το σπάσιμο του δεσμού $\text{Br} - \text{O}$ πρέπει να βρίσκεται κοντά ή κάτω από την ενέργεια των αντιδρώντων BrO . Η αντίστροφη αντίδραση του Br με ρίζες BrOO , είναι πιθανόν να έχει ενέργεια ενεργοποίησης κοντά στο μηδέν. Το k_{1b} πάνω από 250 K είναι ανεξάρτητο της πίεσης και δείχνει μια μικρή αρνητική θερμοκρασιακή εξάρτηση, υποστηρίζοντας έτσι μια διαμοριακή αντίδραση που προχωράει δια μέσου ενός ενδιάμεσου συμπλόκου. Συνήθως επικαλούνται μια μεταβατική κατάσταση τεσσάρων κέντρων για την συντονισμένη έξοδο των προϊόντων μορίων:



Πάνω από 250 K, η συγκρουσιακή σταθεροποίηση του BrOOBr^* δεν εμποδίζει τον σχηματισμό των μοριακών προϊόντων, δια μέσου της μεταβατικής κατάστασης τεσσάρων κέντρων, και τα αποτελέσματα είναι ανεξάρτητα της πίεσης. Κάτω από 250 K, η παρατηρούμενη εξάρτηση από την πίεση του συντελεστή ταχύτητας δεύτερης τάξης για την φθορά του BrO στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, υπό συνθήκες όπου το μόριο BrOOBr δεν προσβάλλεται από άτομα Br , είναι σύμφωνη με την συγκρουσιακή υποβάθμιση του χημικά ενεργοποιημένου συμπλόκου BrOOBr^* , για να σχηματιστεί το χημικά ισορροπημένο διμερές BrOOBr . Η συνολική σταθερά ταχύτητας σε υψηλή πίεση δείχνει να είναι ελαφρώς αυξημένη μόνο σε 222 K, γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η συγκρουσιακή υποβάθμιση ανταγωνίζεται την εσωμοριακή διάσπαση του αρχικά σχηματιζόμενου συμπλόκου. Η διάσπαση του BrOOBr τότε μπορεί να συμβεί με συγκρουσιακή ενεργοποίηση σε ένα θερμικά ενεργοποιημένο μόριο BrOOBr^* το οποίο μπορεί να διασπαστεί εσωμοριακά σε ατομικά και μοριακά προϊόντα μέσου των καναλιών (1a) ή (1b), ή να παράγει δυο ρίζες BrO στην αντίστροφη αντίδραση. Έτσι οι συνολικές ταχύτητες σχηματισμού των προϊόντων Br και Br_2 εξαρτώνται από τις σχετικές ταχύτητες των εσωμοριακών εξελίξεων, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από τον βαθμό διέγερσης του BrOOBr . Τελικά ο μηχανισμός που προτείνεται για την αντίδραση $\text{BrO} + \text{BrO}$ σε χαμηλές θερμοκρασίες συνοψίζεται ως ακολούθως:



Τέλος η πειραματική πρόβλεψη για την ενέργεια του φρέατος δυναμικού στο υπό μελέτη σύστημα, ως προς τα αντιδρώντα είναι, $E_w < 18 \text{ kcal mol}^{-1}$, δηλαδή μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του ClOOCl . Στην τελευταία εργασία του D.M. Rowley et al ^[28], η ενέργεια του φρέατος δυναμικού βρέθηκε να είναι, $E_w = 13.87 \text{ kcal mol}^{-1}$. Όσο για την ενέργεια ενεργοποίησης E_a , η πειραματική τιμή που προσδιορίστηκε από τους M.A. Clyne – H.W. Cruse είναι, $E_a = 0.9 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ενώ οι Brown – Burus βρίσκουν πειραματικά την τιμή, $E_a = 0.65 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας του BrO , των ενδιάμεσων και των προϊόντων στην αντίδραση $\text{BrO} + \text{BrO}$, σύμφωνα με την πειραματική μελέτη του Rowley et al.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E. Keppler, "Environmental Problems, a Determining Factor for Future Politics".
Proceedings of the 38th Pugwash Conference on Science and world Affairs, Dagomys,
USSR, 29 August -3 September 1988.
2. Mintzer, I. M., A Matter of Degrees: The Potential for Controlling the Green house Effect,
World Resources Institute, Washington, D.C.1987 p..60
3. Broadus, J., Milliman, J., Edwards, S., Aubrey, D. And Gable, F.,
Effects of Changes in Stratospheric Ozone and Global Climate: vol. 4, United Nations
Environment Programme 1986.
4. M.J. Pilling and I. W.M. Smith " Modern Gas Kinetics ". Black Well Scientific
Publications, 1987, London.
5. Murray J. Mc Ewan and Leon F. Phillips. " Chemistry of the Atmosphere ". Edward
Arnold, 1977, London.
6. John M.Wallace, Peter V. Hobbs. "Atmospheric Science" Academic Press In. 1977, New York.
7. G. Brasseur, S. Solomon. " Aeronomy of the Middle Atmosphere ". D. Reidel,Dordrecht, 1986.
8. S. Chapman. " A Theory of Upper Atmospheric Ozone ", Memoirs Roy. Meteorological
Society, 3, 103, 1930.
9. NASA panel for evaluation De More W. B., Margitan J. J., Molina M. J., Watson R.T.,
Golden D. M., Hampson R. F., Kwylo M. J., Howard C. J., and Ravishankara A.R.,
" Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modelling Evaluation "
No. 7, JPL Publication 85, 37, California 1985.
10. Baulch D.L. Cox R.A., Hampson Jr. R. F., Kerr J. A., Troe J. and Watson R.T.J., Phys.
Chem. Ref Data 9, 295, 1980, 13, 1259, 1984.
11. L.T. Molina and M.J. Molina, J. Phys. Chem. 1987, 91, 433.
12. O.V. Rattigan, R. A. Cox and R.L. Jones, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, 91, 4189.
13. S. Jaffe and W.K. Mainquist, J. Phys. Chem. 1980, 84, 3277.
14. S.P. Sander and R.T. Watson, J. Phys. Chem. 1981, 85, 4000.
15. Clyne, M. A.; Coxon, J. A. Proc. R. Soc. London, Ser. A 1968,303,207.
16. K. Yagi, J. Williams, N. Y. Wang and R.J. Cicerone, Science, 1995, 267,1979.
17. R. L. Mauldin, A. Wahner and A. R. Ravishankara, J. Phys. Chem. 1993, 97, 7585.
18. Friedl, R. R.; Sander, S. P. Geophys. Res. Lett. 1988, 15, 887.
19. M. P. McGrath* and F. S. Rowland J. Phys. Chem. 1996, 100, 4815 - 4822.



20. Yung, Y. L.; Pinto, J. P.; Watson, R. T.; Sander, S. P. J. *Atmos. Sci.* **1980**, 37, 339.
21. Friedl, R. R.; Sander, S. P. J. *Phys. Chem.* **1989**, 93, 4756.
22. Sander, S. P.; Friedl, R. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4764.
23. Turnipseed, A. A.; Birks, J. W.; Calvert, J. G. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4356.
24. Poulet, G.; Lancar, I. T.; Laverdet, G.; LeBras, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 278.
25. M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810.
26. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr *J. Phys. Chem. Reference Data*, **1992**, 21, 1125-1568.
27. R. Atkinson, D.L. Baulch, *J. Phys. Chem. Reference Data*, **1989**, 18, 881.
28. M.H. Harwood, D.M. Rowley, R. A. Cox, and R.L. Jones *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1790.
29. Turnipseed, A. A.; Birks, J. W.; Calvert, J. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7477.
30. Toohey, D. W.; Anderson, J. G. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1705.
31. Friedl, R. R.; Sander, S. P. J. *Phys. Chem.* **1989**, 93, 4756.
32. Clyne, M.A.; Watson, R.T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, 73, 1169.
33. Demore, W. B.; Molina, M. J.; Ravishankara, A. R. *Chem. Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*; JPL Publication 87-41; Pasadena, CA, **1987**.
34. M. A. A. Clyne and H. W. Cruse, *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, 66, 2227.
35. Nickolaissen, S.L.; Friedl, R.R.; Sander, S.P., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 155.
36. Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5517.
37. Lebras, G.; Poulet, G. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 4088.
38. Gilles, M. K.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5526.
39. Porter, G. *Proc. R. Soc. London, A* **1950**, 200, 284.
40. Basco, N.; Dogra, S. K. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1971**, 323, 417.

Κεφάλαιο 2

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (BrO)₂ ΜΕ MP2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

2.1. Εισαγωγή

Οι χημικοί υπολογισμοί που μπορούν να προβλέψουν τις δομές, ενέργειες και άλλες ιδιότητες των μορίων, θεωρούνται πολύ σημαντικά νέα εργαλεία στη χημική έρευνα. Υπάρχει όμως μία βασική και αρκετά συναρπαστική διαφορά μεταξύ υπολογισμών, κατά πόσον οι κβαντομηχανικοί ή οι πεδίου δυνάμεων υπολογισμοί και όλες οι πειραματικές τεχνικές, μπορούν τόσο εύκολα να εκτελεστούν για ενώσεις που ποτέ δεν έχουν υπάρξει ή δεν μπορούν να υπάρξουν κάτω από πραγματικές συνθήκες, όσο και για εκείνες που μπορούν εύκολα να συντεθούν και να αποθηκευτούν σε μπουκάλια του εργαστηρίου. Οι υπολογισμοί ενδιάμεσων προϊόντων μιας αντίδρασης με χρόνους ζωής, $\sim 10^{-9}$ sec ή και μικρότερους δεν παρουσιάζουν περισσότερα προβλήματα από τους υπολογισμούς των σταθερών προϊόντων της ίδιας αντίδρασης. Η πλειονότητα των υπολογισμών που αναφέρονται μέχρι τώρα, περιορίζεται σε επιπλέον πληροφορίες σχετικά με κάποιο γνωστό σταθερό μοριακό σύστημα. Το ότι όμως η πληροφορία εξασφαλίζεται με έναν απλό υπολογισμό είναι αξιοσημείωτο, σε σύγκριση με αυτό που η Χημεία προσδοκά από τις πειραματικές τεχνικές. Μπορεί δηλαδή ένας απλός κβαντικός υπολογισμός να δώσει την μοριακή δομή, θερμότητα σχηματισμού, διπολική ροπή, πυκνότητα φορτίου, τάξη δεσμού κ.λ.π. Η προφανής αντίρρηση είναι ότι τα αποτελέσματα ίσως δεν είναι και τόσο αξιόπιστα, αλλά οι δυνατότητες και οι αδυναμίες των κοινών μεθόδων είναι τόσο γνωστές ώστε να μπορούν να γίνουν πραγματικές εκτιμήσεις της πιθανής ακρίβειας. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα αποτελέσματα των υπολογισμών ίσως είναι πιο αξιόπιστα από εκείνα των πειραμάτων. Ακόμη και στην πιο προσεκτική πειραματική εργασία δεν υπάρχει εγγύηση ότι η λαμβανόμενη τιμή είναι και η σωστή. Είναι πολλοί οι παράγοντες που μπορούν να εισάγουν μεγάλα λάθη αρκετά για να αλλάξουν την σημαντικότητα του αποτελέσματος, και μόνο ανεξάρτητες μετρήσεις πάνω σε διαφορετικά δείγματα μπορούν να δείξουν την πειραματική ακρίβεια. Το πιο σημαντικό όμως πλεονέκτημα των χημικών υπολογισμών, είναι η διεύρυνση του ερευνητικού πεδίου και σε ενώσεις που δεν μπορούν ακόμα να παρασκευαστούν. Το χαρακτηριστικό αυτό δίνει μια νέα ώθηση για πειραματική έρευνα ανοίγοντας νέα παράθυρα σε περιοχές που πιθανόν να παρέμειναν ανεξερεύνητες χωρίς αυτούς τους υπολογισμούς.

2.2. Ab initio μέθοδος μελέτης των πολυατομικών μορίων

Η ab initio θεωρία των μοριακών τροχιακών ασχολείται με την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των μοριακών συστημάτων. Βασίζεται στους θεμελιώδεις νόμους της κβαντικής μηχανικής και χρησιμοποιεί μια ποικιλία από μαθηματικούς μετασχηματισμούς και τεχνικές προσέγγισης στη λύση των θεμελιωδών εξισώσεων.

Η έρευνα για ακριβείς ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των πολυατομικών μορίων, χρησιμοποιεί κυρίως την μέθοδο MO (Molecular Orbital Theory) παρά την VB (Valence Bond Theory). Η πρώτη, είναι αυτή στο σκελετό της οποίας στηρίζονται σήμερα οι περισσότεροι μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, ενώ η δεύτερη είναι αυτή που κυριάρχησε τα πρώτα χρόνια, στο πεδίο των μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών. Οι βελτιώσεις των δύο θεωριών με βάση τη μέθοδο των μεταβολών, έδειξαν ότι τα συμπεράσματα και των δύο θεωριών συγκλίνουν, ωστόσο όμως οι βασικές τους αρχές είναι τελείως διαφορετικές. Έτσι, η μέθοδος VB εστιάζει την προσοχή της στο ρόλο που παίζουν τα μεμονωμένα άτομα και τα εντοπισμένα σ' αυτά ατομικά τροχιακά, πάνω στην κυματοσυνάρτηση του μορίου. Αντίθετα, η μέθοδος MO εστιάζει την προσοχή της στα μοριακά τροχιακά, δηλαδή τροχιακά που εκτείνονται σ' ολόκληρο το μόριο και είναι κατά συνέπεια πολυκεντρικά. Η παρουσία πολλών πυρήνων προκαλεί μεγαλύτερες υπολογιστικές δυσκολίες σε σχέση με τα διατομικά συστήματα. Επιπλέον η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση του διατομικού μορίου είναι μια συνάρτηση μόνο μιας παραμέτρου, της διαπυρηνικής απόστασης. Ενώ αντίθετα η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση ενός πολυατομικού μορίου εξαρτάται ταυτόχρονα από αρκετές παραμέτρους- μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών και διέδρες γωνίες περιστροφής ως προς τους απλούς δεσμούς (αυτές οι γωνίες ορίζουν την μοριακή διαμόρφωση). Μια πλήρη θεωρητική μελέτη για ένα πολυατομικό μόριο περιλαμβάνει υπολογισμό της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης για ένα πεδίο τιμών κάθε παραμέτρου. Τα μήκη δεσμών ισορροπίας και οι γωνίες, βρίσκονται τότε σε εκείνες τις τιμές που ελαχιστοποιούν την ηλεκτρονιακή ενέργεια (συμπεριλαμβανομένης και της απώσεως των πυρήνων).

Οι μοριακές κβαντομηχανικές μέθοδοι ταξινομούνται σε ab initio και ημιεμπειρικές. Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι χρησιμοποιούν έναν απλούστερο Χαμιλτώνειο τελεστή παρά

τον πλήρη μοριακό Χαμιλτώνειο, και χρησιμοποιούν παραμέτρους των οποίων οι τιμές ρυθμίζονται ώστε να προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα ή σε αποτελέσματα από *ab initio* υπολογισμούς. Η παραμετροποίηση ορισμένων ολοκληρωμάτων απλοποιεί τους υπολογισμούς, με αποτέλεσμα οι ημιεμπειρικές μέθοδοι να γίνονται ιδιαίτερα προσφιλείς στον πειραματικό χημικό. Ένα παράδειγμα ημιεμπειρικής μεθόδου που βοήθησε στην κατανόηση πολλών προβλημάτων ιδιαίτερα στο χώρο της οργανικής Χημείας, είναι η μέθοδος Hückel για την μελέτη των συζυγών υδρογονανθράκων. Η μέθοδος Hückel χρησιμοποιεί έναν μονοηλεκτρονιακό Χαμιλτώνειο και παίρνει τα ολοκληρώματα δεσμού $\langle H_{ij} \rangle$ σαν ρυθμιζόμενες παραμέτρους παρά σαν ποσότητες που υπολογίζονται θεωρητικά. Ένας *ab initio* όμως υπολογισμός χρησιμοποιεί τον πλήρη Χαμιλτώνειο του συστήματος και δεν χρησιμοποιεί πειραματικά δεδομένα, εκτός από τις τιμές των θεμελιωδών φυσικών σταθερών. Ο υπολογισμός Hartree - Fock SCF, αναζητά το αντισυμμετροποιημένο γινόμενο $\phi (1,2,\dots,N)$ μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων που ελαχιστοποιεί το ολοκλήρωμα $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$, όπου $\hat{H}$ ο πραγματικός Χαμιλτώνειος, και έτσι είναι ένας *ab initio* υπολογισμός. Ο όρος *ab initio* δεν πρέπει να ερμηνεύεται με την έννοια "100% σωστό". Ένας *ab initio* SCF υπολογισμός χρησιμοποιεί μία προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση ψ της μορφής των οριζουσών Slater που είναι ένα αντισυμμετροποιημένο γινόμενο μονοηλεκτρονιακών τροχιακών spin, και χρησιμοποιεί μια πεπερασμένη βάση συναρτήσεων. Άρα πρόκειται για μια προσεγγιστική μέθοδο της κβαντομηχανικής όπως και αυτή που θα περιγράψουμε στη συνέχεια, στην οποία στηρίξαμε τους κβαντικούς μας υπολογισμούς για το υπό μελέτη σύστημα.

2.2.1. Η θεωρία των διαταραχών και η μέθοδος (Moller - Plesset ή MPPT)

Στα πολύπλοκα κβαντικά συστήματα, όπως είναι τα πολυηλεκτρονικά άτομα και μόρια, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων, η ακριβής λύση της εξίσωσης Schrödinger είναι αδύνατη, κι αυτό όχι γιατί η μορφή του τελεστή Hamilton είναι πολύπλοκη και παρουσιάζει δυσκολίες στη γραφή της, αλλά γιατί οι όροι που περιέχει και εκφράζουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων, καθιστούν αδύνατο το διαχωρισμό των μεταβλητών. Στην περίπτωση λοιπόν αυτή, δεν έχουμε άλλη επιλογή από το να χρησιμοποιήσουμε τεχνικές που θα μας επιτρέψουν να πάρουμε έστω

και προσεγγιστικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger. Οι προσεγγιστικές μέθοδοι της κβαντομηχανικής είναι δύο, η μέθοδος των διαταραχών και η μέθοδος των μεταβολών. Πάνω στη δεύτερη μέθοδο στηρίζεται η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (μέθοδος SCF) που είναι ισοδύναμη με την προσέγγιση της θεωρίας των μοριακών τροχιακών, η οποία συνεχίζει να παίζει σημαντικότατο ρόλο στην πρόοδο της επιστήμης της Χημείας. Η πρώτη μέθοδος μπορεί να συμπληρώσει και να αυξήσει την ακρίβεια της μεθόδου SCF και είναι αυτή που επιλέξαμε για την κβαντομηχανική μελέτη του συστήματος $(\text{BrO})_2$ με σκοπό τον υπολογισμό των κρίσιμων σημείων της δυναμικής μας επιφάνειας.

Η μέθοδος των διαταραχών (perturbation method) αναπτύχθηκε από τους Rayleigh και Schrödinger και γι' αυτό αναφέρεται πολλές φορές ως θεωρία διαταραχών RS ή απλά ως RSPT (Rayleigh - Schrödinger Perturbation Theory). Πέραν όμως από την RSPT υπάρχουν και άλλες μορφές θεωρίας διαταραχών (όπως π.χ. η θεωρία διαταραχών Wigner - Brillouin, και η θεωρία διαταραχών Möller - Plesset ή MPPT), οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους μόνον ως προς τον τρόπο θεώρησης των αρχικών προϋποθέσεων της θεωρίας.

Γενικά, η θεωρία των διαταραχών αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα και απλή προσεγγιστική μέθοδο, που μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε πρόβλημα ιδιοτιμών. Σαν βάση η μέθοδος των διαταραχών χρησιμοποιεί απλά συστήματα, στα οποία η υλοκυματική εξίσωση μπορεί να λυθεί επακριβώς. Με άλλα λόγια μπορούμε να φανταστούμε τα πολύπλοκα συστήματα, ότι προκύπτουν από απλά συστήματα με κάποια παραμόρφωση ή ακριβέστερα διαταραχή τους, που εισάγεται από κάποιον παράγοντα. Τα απλά ή πρότυπα αυτά συστήματα ονομάζονται αδιατάρακτα συστήματα, ενώ αυτά που πρόκειται να μελετήσουμε διαταραγμένα συστήματα. Τα διαταραγμένα συστήματα ως γνωστόν προκύπτουν από τα αδιατάρακτα ύστερα από κάποια διαταραχή, επομένως μπορούμε με την εισαγωγή ανάλογης διαταραχής (μαθηματικής τροποποίησης) στις ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του αδιατάρακτου συστήματος, να πάρουμε ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές που να προσεγγίζουν αυτές των διαταραγμένων συστημάτων.

Η μαθηματική τροποποίηση των ιδιοσυναρτήσεων του αδιατάρακτου συστήματος μπορεί να γίνει με την «ανάμιξη» ιδιοσυναρτήσεών του σε κατάλληλες αναλογίες, ώστε τα «μίγματα» αυτά να προσεγγίζουν τη μορφή των ιδιοσυναρτήσεων του διαταραγμένου συστήματος. Τον τρόπο αυτόν «ανάμιξης» ιδιοσυναρτήσεων, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο μπορούμε να προσθέσουμε στην ενέργεια του αδιατάρακτου συστήματος επιπλέον

όρους, ώστε να πάρουμε την ενέργεια του διαταραγμένου συστήματος, μας τον περιγράφει η θεωρία των διαταραχών.

Το 1934 οι Möller και Plesset πρότειναν μια μέθοδο διαταραχών για ατομικά και μοριακά συστήματα όπου η αδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση είναι η συνάρτηση Hartree-Fock, και η οποία ονομάστηκε θεωρία διαταραχών Möller-Plesset (MP). Οι μοριακές εφαρμογές της MP άρχισαν ουσιαστικά το 1975 με την εργασία του Pople και των συνεργατών του καθώς επίσης και του Bartlett, Hehre και άλλων [1-3].

Για τροχιακά spin u_i , οι εξισώσεις Hartree-Fock για το ηλεκτρόνιο m μέσα σε μόριο n - ηλεκτρονίων έχουν τη μορφή,

$$\hat{f}(m) u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m) \quad (2.1)$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2_m - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ma}} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (2.2)$$

όπου $\hat{j}_j(m)$ και $\hat{k}_j(m)$ οι τελεστές Coulomb και ανταλλαγής αντίστοιχα που ορίζονται από τις εξισώσεις:

$$\hat{j}_j(m) f(m) = f(m) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d v_2 \quad (2.3)$$

$$\hat{k}_j(m) f(m) = \phi_j(m) \int \frac{\phi_j^*(2) f(2)}{r_{12}} d v_2, \quad (2.4)$$

όπου f είναι μία τυχαία συνάρτηση και τα ολοκληρώματα είναι ορισμένα ολοκληρώματα σε όλο το χώρο. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.2) είναι ο τελεστής για την κινητική ενέργεια του m ηλεκτρονίου, ενώ ο δεύτερος όρος είναι ο τελεστής δυναμικής ενέργειας για τις έλξεις του ηλεκτρονίου m από τους πυρήνες. Ο τελεστής Coulomb $\hat{j}_j(m)$ εκφράζει την δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του ηλεκτρονίου m και του ηλεκτρονιακού νέφους με ηλεκτρονιακή πυκνότητα $|\phi_j(2)|^2$. Είναι φανερό ότι ο τελεστής Coulomb, που είναι ένας τελεστής ολοκλήρωμα, παίρνει το γινόμενο των

τροχιακών $[\phi_j^*(2)\phi_j(2)]$, το πολλαπλασιάζει με $1/\Gamma_{12}$ και το ολοκληρώνει ως προς τις συντεταγμένες των δύο ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, η εφαρμογή του τελεστή Coulomb $\hat{j}_j(m)$, αντιστοιχεί στην ολοκλήρωση της κατανομής φορτίου ως προς όλες τις πιθανές συντεταγμένες χώρου και spin του e_2 ζυγισμένη στατιστικά ως προς τον παράγοντα $1/\Gamma_{12}$. Έτσι, το αποτέλεσμα είναι ένα στατιστικό μέσο δυναμικό στο σημείο Γ_1 . Αυτό σημαίνει ότι τα τροχιακά HF προσδιορίζονται στο στατιστικό μέσο πεδίο Coulomb των άλλων ηλεκτρονίων.

Ο τελεστής ανταλλαγής $\hat{k}_j(m)$ που ορίζεται από τη σχέση (2.4) είναι επίσης ένας τελεστής ολοκλήρωμα, του οποίου το αποτέλεσμα αποτελεί συνάρτηση μόνο του m ηλεκτρονίου. Όμως το δυναμικό που προκύπτει εξαρτάται τώρα από την τιμή του $f(m)$ σε όλα τα σημεία του χώρου και όχι απλά από την τιμή σε ένα μόνο σημείο (όπως συμβαίνει με τον τελεστή Coulomb). Επίσης είναι χαρακτηριστικό ότι ο τελεστής ανταλλαγής ορίζεται με βάση την εφαρμογή του πάνω και στα δύο τροχιακά $f(m)$ και ϕ_j , με αποτέλεσμα να μην έχει το κατάλληλο κλασσικό του ανάλογο.

Ο Χαμιλτώνειος $\hat{H}^0$ του αδιατάρακτου συστήματος, εκφράζεται σαν άθροισμα των μονοηλεκτρονιακών τελεστών Fock $\hat{f}(m)$ της εξίσωσης (2.1),

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (2.5)$$

Η κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης Hartree-Fock ϕ_0 είναι η οριζουσιακής μορφής τύπου Slater κυματοσυνάρτηση, $|u_1 u_2 \dots u_n|$ των τροχιακών spin. Η ορισμένη με τη μορφή Slater κυματοσυνάρτηση είναι ένα αντισυμμετροποιημένο γινόμενο τροχιακών spin και όταν αναπτύσσεται δίνει ένα άθροισμα $n!$ όρων, όπου κάθε όρος περιλαμβάνει και μια διαφορετική ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στα τροχιακά spin. Κάθε όρος του αναπτύγματος της ϕ_0 είναι μία ιδιοσυνάρτηση του Χαμιλτώνειου $\hat{H}^0$. Για σύστημα τεσσάρων e^- η εφαρμογή του $\hat{H}^0$ σε έναν όρο της ϕ_0 δίνει,

$$[\hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \hat{f}(3) + \hat{f}(4)]u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) = (\varepsilon_4 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_3)u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) \quad (2.6)$$

όπου $\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m)$.

Παρόμοια κάθε όρος της $|u_1 u_2 u_3 u_4|$ είναι μία ιδιοσυνάρτηση του $\hat{H}^0$ με την ίδια ιδιοτιμή $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$. Αφού η ϕ_0 εκφράζεται σαν γραμμικός συνδυασμός αυτών των $n!$ όρων, η ϕ_0 είναι μία ιδιοσυνάρτηση του $\hat{H}^0$ με αυτήν την ιδιοτιμή.

$$\hat{H}^0 \phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \phi_0 \quad (2.7)$$

Η συνάρτηση βασικής κατάστασης Hartree-Fock ϕ_0 είναι μια από τις μηδενικής τάξης (αδιατάρακτες) κυματοσυναρτήσεις. Ο Ερμητιανός τελεστής $\hat{f}(m)$ έχει ένα πλήρες σύνολο ιδιοσυναρτήσεων που είναι όλα τα δυνατά τροχιακά spin του μορίου. Δηλαδή αν n είναι τα κατειλημμένα τροχιακά spin χαμηλότερης ενέργειας, υπάρχει κι ένας απεριόριστος αριθμός μη κατειλημμένων εν δυνάμει τροχιακών. Ο τελεστής $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ είναι το άθροισμα των τελεστών $\hat{f}(m)$, και έτσι οι ιδιοσυναρτήσεις του $\hat{H}^0$ είναι όλα τα δυνατά γινόμενα των τροχιακών spin. Οι κυματοσυναρτήσεις όμως πρέπει να είναι αντισυμμετρικές άρα εμείς πρέπει να αντισυμμετροποιήσουμε αυτές τις κυματοσυναρτήσεις μηδενικής τάξης με τον σχηματισμό των οριζουσών τύπου Slater. Έτσι οι κυματοσυναρτήσεις μηδενικής τάξης είναι όλες οι δυνατές οριζουσες Slater σχηματισμένες με την χρήση των n επιλεγμένων από τα απείρου αριθμού δυνατά τροχιακά spin, (διαφορετικά μεταξύ τους για να μην μηδενιστεί η οριζουσα Slater).

Η διαταραχή $\hat{H}'$ είναι η διαφορά μεταξύ του αληθινού μοριακού ηλεκτρονιακού Χαμιλτώνειο $\hat{H}$ και $\hat{H}^0$,

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (2.8)$$

όπου

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2_i - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

Η διαταραχή $\hat{H}'$ είναι η διαφορά μεταξύ των πραγματικών ηλεκτρονιακών απώσεων και του ηλεκτρονιακού δυναμικού Hartree-Fock, το οποίο είναι ένα μέσο δυναμικό.

Η MP πρώτης τάξης διόρθωση $E_0^{(1)}$ στην ενέργεια βασικής κατάστασης είναι,

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_0 \rangle \quad (2.10)$$

αφού $\psi_0^{(0)} = \phi_0$ (Ο κάτω δείκτης μηδέν, δηλώνει τη βασική κατάσταση).

Η πρόσθεση της $E_0^{(0)}$ με την $E_0^{(1)}$ δίνει την ενέργεια Hartree-Fock εφόσον $\hat{H}^0 + \hat{H}'$ είναι ο πλήρης Χαμιλτώνειος.

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle \\ &= E_{\text{HF}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Για την επίτευξη βελτίωσης πάνω στην ενέργεια Hartree-Fock, πρέπει να βρούμε την ενέργεια δεύτερης τάξης διόρθωση $E_0^{(2)}$.

$$E_0^{(2)} = \sum \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.12)$$

Οι συναρτήσεις $\psi_s^{(0)}$ είναι οριζουσιακής μορφής τύπου Slater σχηματισμένες από n διαφορετικά spin τροχιακά. Έστω $i, j, k, l, \dots$ τα κατειλημμένα τροχιακά spin της συνάρτησης Hartree-Fock ϕ_0 στη βασική κατάσταση, και $a, b, c, d, \dots$ τα μη κατειλημμένα τροχιακά spin. Κάθε αδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση μπορεί να ταξινομηθεί με βάση τον αριθμό των μη κατειλημμένων τροχιακών spin που περιέχει. Ο αριθμός αυτός ονομάζεται επίπεδο διέγερσης.

Με αντικατάσταση του u_i με μη κατειλημμένο τροχιακό spin u_a , προκύπτει η απλά διεγερμένη συνάρτηση Φ_i^a . Έστω Φ_{ij}^{ab} η διπλά διεγερμένη συνάρτηση σχηματισμένη από την Φ_0 με αντικατάσταση του u_i με u_a και του u_j με u_b . Εξετάζοντας τον πίνακα των

στοιχείων $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \phi_0 \rangle$ διαπιστώνουμε ότι τα ολοκληρώματα μηδενίζονται για όλες τις απλά διεγερμένες $\psi_s^{(0)}$ οπότε $\langle \phi_i^a | \hat{H}' | \phi_0 \rangle = 0$ για όλα τα i και a . Επίσης τα ολοκληρώματα μηδενίζονται για όλες τις $\psi_s^{(0)}$ των οποίων το επίπεδο διέγερσης είναι τρία ή υψηλότερο. Έτσι χρειαζόμαστε να εξετάσουμε μόνο διπλά διεγερμένες $\psi_s^{(0)}$ για να βρούμε την $E_0^{(2)}$.

Η διπλά διεγερμένη συνάρτηση Φ_{ij}^{ab} , είναι μια ιδιοσυνάρτηση του $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ με ιδιοτιμή που διαφέρει από την ιδιοτιμή της Φ_0 μόνο με αντικατάσταση της ϵ_i με ϵ_a και της ϵ_j με ϵ_b . Επομένως είναι,

$$E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b \quad (2.13)$$

και

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^n \sum_{a=n+1}^n \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (2.14)$$

όπου

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \iint u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (2.15)$$

Έτσι η ενέργεια του μορίου διαμορφώνεται ως εξής:

$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + E^{(2)}$. Πρόκειται δηλαδή για μια διόρθωση δεύτερης τάξης στην ενέργεια του αδιατάρακτου συστήματος $E^{(0)}$, ή πρώτης τάξης στην ενέργεια Hartree-Fock E_{HF} . Ένας τέτοιος ενεργειακός υπολογισμός κβαντικού συστήματος ορίζεται σαν υπολογισμός MP2. Την ίδια διαδικασία μπορεί να ακολουθήσει κανείς διαδοχικά για την εύρεση των σχέσεων που δίνουν τις διορθώσεις τρίτης και ανώτερης τάξης στην ενέργεια, αφού προηγουμένως καθορίσει τις σχέσεις που δίνουν τις διορθώσεις (κατά μια τάξη μικρότερες) των κυματοσυναρτήσεων.

2.2.2. Συναρτήσεις βάσης

Οι συναρτήσεις βάσης είναι μια μαθηματική αναπαράσταση των ατομικών τροχιακών μέσα στο μόριο που μπορεί να ερμηνευτεί σαν ο περιορισμός κάθε ηλεκτρονίου σε μια συγκεκριμένη περιοχή του χώρου. Μεγαλύτερη βάση συναρτήσεων σημαίνει λιγότερους περιορισμούς στη χωρική κατανομή των e^- και περισσότερη ακρίβεια προσέγγισης των μοριακών τροχιακών.

Το πρόβλημα της επιλογής του συνόλου βάσης στους υπολογισμούς SCF θα μπορούσε να λυθεί με τη χρησιμοποίηση ενός πλήρους συνόλου συναρτήσεων βάσης, όμως ένα τέτοιο σύνολο βάσης καθιστά τον υπολογισμό αδύνατο. Έτσι, θα πρέπει να καταφύγουμε σε δοκιμασμένα σύνολα βάσης που διαθέτει το οπλοστάσιο της Κβαντικής Χημείας των οποίων ο αριθμός μέχρι σήμερα είναι γύρω στα 100. Οι συναρτήσεις βάσης αυτές καθαυτές αναφέρονται ως πρωταρχικές (primitives) συναρτήσεις, ενώ οι διάφοροι συνδυασμοί τους ως συμπυκνωμένες (contracted) συναρτήσεις. Έτσι ένα MO μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών συναρτήσεων, μπορεί όμως να εκφραστεί και ως γραμμικός συνδυασμός συμπυκνωμένων συναρτήσεων βάσης που η κάθε μία αποτελεί γραμμικό συνδυασμό πρωταρχικών συναρτήσεων με συγκεκριμένους συντελεστές.

Δύο είναι οι τύποι των πρωταρχικών συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται στους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς SCF, τα τροχιακά τύπου Slater (STO) και τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO).

1. Τροχιακά τύπου Slater (STO) ^[2,3]

Τα τροχιακά τύπου Slater (STO) αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις της μορφής,

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.16)$$

όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης και $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές. Τα STO προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής,

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \quad (2.17)$$



και εξαρτώνται εκτός από τη μεταβλητή r και από μια παράμετρο ζ . Η παράμετρος ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για $l=n-1$, το δυναμικό $V(r)$ είναι ανάλογο του r^{-1} , οπότε τα STO είναι ίδια με τα υδρογονοειδή ΑΟ, που σημαίνει ότι παρέχουν μια σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα που αποτελεί το κέντρο τους, όσο και στις απομακρυσμένες από τον πυρήνα περιοχές. Τα STO αποτελούν τις καλύτερες πρωταρχικές συναρτήσεις βάσης σε ατομικούς κβαντικούς υπολογισμούς SCF. Όμως η χρησιμοποίησή τους στους μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς παρουσιάζει μεγάλες δυσκολίες, αφού ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων ως προς τις πολυκεντρικές συναρτήσεις των μορίων είναι πολύ δύσκολος, αν όχι αδύνατος.

2. Τροχιακά τύπου Gauss (GTO) ^[2,3]

Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO) αποτελούν συναρτήσεις της μορφής,

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi, \zeta) = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.18)$$

Τα GTO διαφέρουν από τα STO στο εκθετικό μέρος, ($\exp(-\zeta r)$ στα STO έναντι του $\exp(-\zeta r^2)$ στα GTO) και προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής,

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \quad (2.19)$$

Τέτοιες συναρτήσεις έχουν το πλεονέκτημα να μας δίνουν πολυκεντρικές συναρτήσεις εύκολα ολοκληρώσιμες, γι' αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες πρωταρχικές συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Όμως τα GTO δεν μας παρέχουν σωστή συμπεριφορά των συναρτήσεων, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα, όσο και στις απομακρυσμένες περιοχές. Το πρόβλημα όμως αυτό μπορεί να λυθεί με τη χρησιμοποίηση περισσότερων GTO απ' ό,τι STO για την περιγραφή μιας συνάρτησης.

Τα GTO χρησιμοποιούνται συνήθως στους υπολογισμούς, όχι με τη σφαιρική τους μορφή αλλά με την καρτεσιανή τους μορφή,

$$g(a, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-ar^2} \quad (2.20)$$

και αναφέρονται ως καρτεσιανά GTO. Τα n, m, l είναι θετικοί ακέραιοι αριθμοί, με βάση τις τιμές των οποίων χαρακτηρίζονται τα GTO. Έτσι, όταν $n + m + l = 0$ (αυτό σημαίνει ότι $n = m = l = 0$), το GTO είναι s τύπου και έχει τη μορφή $\exp(-\zeta r^2)$ όταν $n + m + l = 1$, τα GTO είναι p τύπου και έχουν τη μορφή $x \exp(-\zeta r^2)$ ($n=1, m=0, l=0$), $y \exp(-\zeta r^2)$ ($n=0, m=1, l=0$) και $z \exp(-\zeta r^2)$ ($n=0, m=0, l=1$), όταν $n + m + l = 2$, τα GTO είναι d τύπου έξι συνολικά.

Ένα μοριακό τροχιακό ορίζεται ως:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} x_{\mu} \quad (2.21)$$

όπου $c_{\mu i}$ είναι οι συντελεστές διεύρυνσης του μοριακού τροχιακού και $x_1, \dots, x_N$ οι κανονικοποιημένες συναρτήσεις βάσης.

Ο γραμμικός συνδυασμός των πρωταρχικών Gaussian τύπου συναρτήσεων (εξ. 2.20) χρησιμοποιείται για την κατασκευή της κύριας βάσης.

Οι συμπίεσμένες Gaussian έχουν την μορφή:

$$x_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.22)$$

Τελικά καταλήγουμε σε μια γενική μορφή των μοριακών τροχιακών όπως,

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} x_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.23)$$

2.2.3. Σύνολα ελάχιστης βάσης (απλού ζήτα)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Σ' αυτά κάθε κατειλημμένο από ηλεκτρόνια ΑΟ, των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο, εκφράζεται με

μια μόνο συνάρτηση βάσης. Οι συναρτήσεις των συνόλων ελάχιστης βάσης μπορεί να είναι STO ή GTO. Όταν είναι STO, κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται και από ένα STO. Όταν όμως είναι GTO, για να πετύχουμε την ίδια ακρίβεια μ' αυτή των STO, απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης. Στην περίπτωση αυτή η κάθε συνάρτηση βάσης εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού πρωταρχικών GTO, που συνήθως είναι διπλάσιος έως πενταπλάσιος του αριθμού των STO του συνόλου ελάχιστης βάσης. Έτσι δημιουργούνται σύνολα ελάχιστης βάσης του γενικού τύπου STO-NG που αναφέρονται ως σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO.

Ο λόγος για τον οποίο απαιτούνται περισσότερα GTO είναι η μη σωστή συμπεριφορά των GTO στο χώρο του πυρήνα και στις περιοχές που βρίσκονται κοντά σ' αυτόν. Ένα STO της μορφής $\exp(-\zeta r)$ έχει παράγωγο για $r = 0$, διάφορη του μηδενός. Η ιδιότητα αυτή είναι ουσιώδης για την ακριβή περιγραφή των ατομικών και μοριακών κυματοσυναρτήσεων στο χώρο του πυρήνα, όπως αυτό συμβαίνει με τα υδρογονοειδή ΑΟ. Όμως το αντίστοιχο GTO έχει παράγωγο μηδέν για $r = 0$. Έτσι για τη σωστή περιγραφή των τροχιακών στις περιοχές αυτές απαιτείται γραμμικό άθροισμα περισσότερων του ενός GTO.

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης αναφέρονται μερικές φορές και ως σύνολα απλού ζήτα, επειδή για κάθε μια από τις συναρτήσεις βάσης (1s, 2s, 2p, κ.ά.) μια μόνο μη γραμμική παράμετρος, ζ , πρόκειται να βελτιστοποιηθεί με τη μέθοδο των μεταβολών. Τέτοια σύνολα βάσης δεν μας δίνουν μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς, μας παρέχουν όμως μια πολύ καλή ποιοτική περιγραφή των μεταβολών και των σχετικών τιμών των ιδιοτήτων για σειρές ανάλογων χημικών συστημάτων.

2.2.4. Σύνολα βάσης διπλού-ζήτα (Double-zeta basis sets)

Στα σύνολα βάσης διπλού-ζήτα, που συμβολίζονται ως σύνολα βάσης DZ, κάθε κατεχόμενο ΑΟ των ατόμων που απαρτίζουν ένα μόριο, εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO. Είναι φανερό, ότι τα σύνολα βάσης DZ θα περιέχουν το διπλάσιο αριθμό συναρτήσεων βάσης απ' ότι περιέχουν τα σύνολα ελάχιστης βάσης. Ακριβώς, η ονομασία DZ οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύνολα για κάθε συνάρτηση βάσης χρησιμοποιούνται δύο STO, οπότε έχουμε δύο μη γραμμικές παραμέτρους ζ (ζ_1 και ζ_2) που πρόκειται να βελτιστοποιηθούν. Σαν παράδειγμα ας θεωρήσουμε το μόριο του HF.

Για το μόριο αυτό το σύνολο βάσης DZ θα είναι { H: 1s, 1s', F: 1s, 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p_x', 2p_y, 2p_y', 2p_z, 2p_z' }. Φυσικά στα σύνολα DZ, αντί των STO, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε γραμμικά αθροίσματα GTO, όπως κάνουμε και στα σύνολα ελάχιστης βάσης.

Η χρησιμοποίηση συνόλων βάσης DZ στους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, μας παρέχει ακρίβεια που θεωρείται ικανοποιητική για πολλά προβλήματα της Χημείας. Η ακρίβεια αυτή των αποτελεσμάτων αυξάνεται ακόμη περισσότερο αν στα σύνολα βάσης DZ προσθέσουμε και μερικές ακόμη συναρτήσεις βάσης που ονομάζονται συναρτήσεις πόλωσης (polarization functions). Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι ατομικά τροχιακά με κβαντικό αριθμό l μεγαλύτερο απ' αυτόν των τροχιακών που απαιτούνται για να περιγράψουν τη βασική κατάσταση του ουδέτερου ατόμου. Τέτοια τροχιακά βέβαια στο ουδέτερο άτομο είναι κενά ηλεκτρονίων. Έτσι για το άτομο του άνθρακα η συνάρτηση πόλωσης θα είναι d τύπου, ενώ για τα άτομα του υδρογόνου οι συναρτήσεις πόλωσης θα είναι p τύπου. Από φυσική άποψη, οι συναρτήσεις πόλωσης εκφράζουν την πόλωση ενός τροχιακού, πράγμα που συμβαίνει όταν τα άτομα σχηματίζουν μόρια, ή όταν αυτά βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Κάτω από το πρίσμα αυτό, η πόλωση του κάθε τροχιακού εκφράζεται με τη συμμετοχή και μιας συνάρτησης πόλωσης με μεγαλύτερο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό. Π.χ., για s AO χρησιμοποιούνται p, d, ... συναρτήσεις πόλωσης, για p AO, d, f, ... συναρτήσεις πόλωσης. Οι εκθέτες των συναρτήσεων πόλωσης προσδιορίζονται με υπολογισμούς σε πρότυπα μόρια και η χρησιμοποίησή τους στα προγράμματα των ab initio μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών αποτελεί μια ρουτίνα.

2.2.5. Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended basis sets)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης που βρίσκονται πέραν από τα σύνολα ελάχιστης βάσης. Σ' αυτά το κάθε κατεχόμενο AO εκφράζεται από περισσότερους των δύο συναρτήσεις βάσης. Είναι προφανές ότι στα εκτεταμένα σύνολα βάσης, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης, η περιγραφή των AO και MO θα γίνεται όλο και καλύτερη, ενώ η ολική ενέργεια SCF θα ελαττώνεται συνεχώς. Στην οριακή περίπτωση ενός εκτεταμένου συνόλου βάσης απείρων διαστάσεων τα AO και MO θα περιγράφονται "επακριβώς" και η ενέργεια SCF θα έχει την ελάχιστη οριακή της

τιμή, που είναι γνωστή και ως όριο Hartree-Fock. Γενικά όμως για μεγαλύτερα σύνολα βάσης απ' ότι είναι τα σύνολα βάσης DZ + συναρτήσεις πόλωσης, η ενέργεια SCF σχεδόν συγκλίνει στο όριο HF.

2.2.6. Σύνολα βάσης (ανάπτυξης STO με GTO)

Είναι δυνατό να πετύχουμε πολύ υψηλή ακρίβεια στους μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς αυξάνοντας τον αριθμό των STO, αλλά μια τέτοια αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης οδηγεί σε χρονοβόρους υπολογισμούς και απαιτεί πολύ ισχυρούς Η/Υ. Πέραν όμως από αυτό η χρησιμοποίηση των STO ως συναρτήσεις βάσης καθιστά πολύ δύσκολους, αν όχι αδύνατους, τους υπολογισμούς των απαραίτητων ολοκληρωμάτων. Αυτός είναι και ο λόγος που προτιμάμε να χρησιμοποιούμε ως συναρτήσεις βάσης GTO, αντικαθιστώντας το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO δημιουργώντας έτσι τα σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO, με τον συμβολισμό STO-NG.

Στα σύνολα βάσης STO-NG, εφόσον γνωρίζουμε ότι τα STO παρέχουν την καλύτερη περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής ενός συστήματος στο επίπεδο SCF, ξεκινάμε με τη βελτιστοποίηση των εκθετών των συναρτήσεων βάσης με τη βοήθεια ατομικών υπολογισμών SCF, χρησιμοποιώντας σύνολο ελάχιστης βάσης. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της θεωρίας των ελαχίστων τετραγώνων προσομοιάζουμε το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO. Τυπικά το κάθε STO εκπροσωπείται από συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό GTO.

Αν τώρα θέλουμε να δώσουμε ακόμη μεγαλύτερη ευκαμψία σ' ένα σύνολο βάσης STO-NG, μπορούμε να διακρίνουμε τα τροχιακά της στιβάδας σθένους σε "εσωτερικά" και "εξωτερικά" και να επιτρέψουμε σ' αυτά να μεταβάλλονται ανεξάρτητα στους υπολογισμούς. Στην περίπτωση αυτή, έχουμε τα σύνολα βάσης "διαχωρισμένης" στιβάδας σθένους (split-valence basis set) ή σύνολα βάσης SV. Τα σύνολα αυτά έχουν το γενικό τύπο STO l - m nG, όπου l, m, n μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά των εσωτερικών στιβάδων, τα "εσωτερικά" τροχιακά της στιβάδας σθένους και τα "εξωτερικά" τροχιακά της ίδιας στιβάδας αντίστοιχα. Για παράδειγμα το σύνολο βάσης STO 4-31G στο άτομο του άνθρακα, περιέχει 4 GTO που περιγράφουν το 1s AO (εσωτερική στιβάδα), 3 GTO που περιγράφουν ένα σύνολο "εσωτερικών" 2s και 2p AO

(στιβάδα σθένους) και 1 GTO που περιγράφει ένα σύνολο “έξωτερικών” 2s και 2p AO (στιβάδα σθένους).

Στα σύνολα βάσης STO1-mnG μπορούμε να προσθέσουμε και συναρτήσεις πόλωσης. Η προσθήκη αυτή των συναρτήσεων πόλωσης δηλώνεται στο συμβολισμό του συνόλου βάσης μ’έναν αστερίσκο, *, αν πρόκειται για προσθήκη d συναρτήσεων πόλωσης σε “βαρύ” άτομο, ή με δύο αστερίσκους, **, αν πρόκειται και για προσθήκη p συναρτήσεων πόλωσης σε “ελαφρύ” άτομο, όπως είναι το H. Έτσι έχουμε σύνολα βάσης των τύπων STO1-mnG* και STO1-mnG**. Τα δύο αυτά σύνολα βάσης συμβολίζονται και ως STO1-mnG(d) και STO1-mnG(d,p), αντίστοιχα.

Τέλος, για να περιγράψουμε σωστά ενώσεις με ηλεκτρονική πυκνότητα που εκτείνεται σε μεγάλες αποστάσεις, είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση συνόλων βάσης των τύπων STO1-mn+G και STO1-mn+G(d). Τα σύνολα αυτά βάσης προκύπτουν από τα σύνολα STO1-mnG και STO1-mnG(d) με την προσθήκη τεσσάρων πολύ διάχυτων (diffuse) συναρτήσεων (s, px, py, pz) για κάθε άτομο εκτός υδρογόνου. Μια διάχυτη συνάρτηση είναι συνάρτηση με πολύ μικρό εκθέτη ζ (0.01 με 0.1). Επίσης στα σύνολα βάσης STO1-mn++G και STO1-mnG(d) συμπεριλαμβάνονται και διάχυτες συναρτήσεις s για κάθε άτομο υδρογόνου.

Στην παρούσα εργασία εμείς ξεκινήσαμε τους MP2 υπολογισμούς μας με τη βάση συναρτήσεων, 6-311+G. Στην εν λόγω βάση κάθε τύπος τροχιακού εκφράζεται με τρεις συμπιεσμένες συναρτήσεις βάσης, όλα τα μοριακά τροχιακά σχηματίζονται με γραμμικούς συνδυασμούς αυτών των συναρτήσεων, και επιπλέον προστίθενται οι απαραίτητες συναρτήσεις διάχυσης στο βαρύ άτομο του Br, όπου η ηλεκτρονική πυκνότητα εκτείνεται σε μεγάλες αποστάσεις. Τα σύνολα βάσης SV (split valence basis sets) επιτρέπουν τα τροχιακά να αλλάξουν μέγεθος, αλλά όχι σχήμα. Οι συναρτήσεις πόλωσης αίρουν αυτόν τον περιορισμό με την προσθήκη τροχιακών με γωνιακή ορμή πέραν αυτής που απαιτείται για την περιγραφή της βασικής κατάστασης του κάθε ατόμου. Έχοντας αυτό υπ’ όψιν, επαναλάβαμε τους υπολογισμούς μας με τη νέα βάση 6-311+G(d), όπου αυξήσαμε το σύνολο των συναρτήσεων βάσης προσθέτοντας 1-σετ d συναρτήσεων πόλωσης στα άτομα του Br και O. Η βελτίωση των αποτελεσμάτων μας έγινε ακόμα πιο εμφανής με την πρόσθεση 2-σετ d συναρτήσεων πόλωσης στα δύο άτομα του συστήματος, που σημαίνει μια βάση της μορφής 6-311+G(2d). Τέλος στην προσπάθειά μας να αυξήσουμε ακόμη περισσότερο την ακρίβεια των MP2 υπολογισμών, χρησιμοποιήσαμε την μεγαλύτερη βάση που θα μπορούσαμε για το παρόν σύστημα, την 6-311 ++ G(3df)..

Πρόκειται για μια βάση συναρτήσεων 6-311G στην οποία προστίθενται 3-σετ d και 1-σετ f συναρτήσεων πόλωσης στα άτομα του Br και O και επιπλέον προστίθενται συναρτήσεις διάχυσης και στα δύο αυτά άτομα. Εδώ οφείλουμε να ομολογήσουμε την μεγάλη δυσκολία αυτών των υπολογισμών, κυρίως με την τελευταία βάση συναρτήσεων, όπου απαιτείται όχι μόνο πολύ μεγάλη υπολογιστική μνήμη και τεράστιος χώρος αποθήκευσης των ολοκληρωμάτων, αλλά κυρίως πολύ καλή διαίσθηση της αρχικής γεωμετρίας του μορίου στο αρχείο δεδομένων, καθώς και μεγάλη εμπειρία όσον αφορά τη λειτουργία του προγράμματος.

2.3. MP2 υπολογισμοί για το παρόν σύστημα του (BrO)₂

Τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να δημοσιεύονται εκτεταμένοι και υψηλού επιπέδου υπολογισμοί, για τη δομή και τη σχετική σταθερότητα των μορίων με τύπους, XO₂Y, XOYO και XYO₂ (όπου X και Y παριστάνουν άτομα H, F, Cl και Br) ^[4-13]. Η μεθοδολογία MP2 που εμείς ακολουθήσαμε στους υπολογισμούς των ισομερών και διαμορφωμάτων του (BrO)₂ είναι η πλέον αξιόπιστη και η πλέον αποδεκτή σύμφωνα και με τα συμπεράσματα των L.Pacios - P.Gomez^[19] από την μελέτη παρόμοιων συστημάτων. Καταφέραμε ύστερα από μεγάλη προσπάθεια να δώσουμε μια πλήρη εικόνα του συστήματος (BrO)₂ υπολογίζοντας με πλήρη βελτιστοποίηση όλα τα κρίσιμα ενεργειακά σημεία καθώς και τη γεωμετρία – συχνότητες, της κάθε διαμόρφωσης. Μέχρι σήμερα δεν είχε γίνει μια τόσο εξονυχιστική έρευνα σε θεωρητικό επίπεδο για το παρόν σύστημα, με εξαίρεση ορισμένων δημοσιεύσεων, όπου αποσπασματικά αναφέρονται ενεργειακές τιμές και γεωμετρίες κάποιων διαμορφώσεων, χωρίς να έχουν την ακρίβεια και πληρότητα των δικών μας υπολογισμών. Αναφερόμαστε στις πρόσφατες κβαντομηχανικές μελέτες βασισμένες στην μέθοδο DFT, που πραγματοποιήθηκαν από τους Gleghorn, Cuha και Francisco^[14] για τα συστήματα ClBrO₂ και (BrO)₂ με απλό υπολογισμό, χρησιμοποιώντας μια πολύ μεγάλη βάση συναρτήσεων, πάνω όμως σε βελτιστοποιημένη γεωμετρία μικρότερης βάσης. Υπάρχουν επίσης πολλά ab initio αποτελέσματα για τη διατομική ρίζα BrO ^[15,16,21] καθώς και για τα τριατομικά σωματίδια της δυναμικής επιφάνειας (BrO)₂, όπως του Br₂O^[17,18,20] και BrO₂ ^[9,19,21], τα οποία μαζί με τα πειραματικά ενεργειακά

δεδομένα και τους δυναμικούς υπολογισμούς βοηθούν στην κατασκευή μιας αναλυτικής επιφάνειας δυναμικού. Τα τριατομικά μόρια OBrO και BrOBr έχουν μελετηθεί φασματοσκοπικά ^[22-24], ενώ η μαρτυρία για τον σχηματισμό του διοξειδίου OBrO και υπεροξειδίου BrOO απορρέει από την κινητική μελέτη της αντίδρασης, $O(^3P) + Br_2$, ρυθμίζοντας την μοριακή δέσμη με το φασματογράφο μάζας και εστιάζοντάς την με μαγνητικό και ηλεκτρικό πεδίο ^[25]. Η δυναμική του τριατομικού συστήματος, $O(^3P) + Br_2$ έχει μελετηθεί ικανοποιητικά με μια δυναμική επιφάνεια που παρουσιάζει ένα αμελητέο ενεργειακό φράγμα στην είσοδο της "κοιλιάδας", περίπου 1.2 kcal/mol ^[26].

Η αντίδραση διμερισμού του BrO χαρακτηρίζεται επίσης από μια ελάχιστη ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 0.9 ± 0.6 kcal/mol στην είσοδο της κοιλιάδας σύμφωνα με τα κινητικά δεδομένα των Clyne και Cruse, και 0.65 kcal/mol σύμφωνα με τις αναφορές των Brown και Burns. Τελικά όλες οι πειραματικές μελέτες της κινητικής της αντίδρασης $BrO + BrO$, μαρτυρούν ότι η αντίδραση προχωράει μέσω ενός φρέατος δυναμικού, το βάθος του οποίου έχει προσεγγιστεί με τιμή μικρότερη από το αντίστοιχο πειραματικά υπολογισμένο της αυτοαντίδρασης του ClO, δηλαδή μικρότερο των 18 kcal/mol ^[27]. Η πειραματική τιμή των 18 kcal/mol για το φρέαρ δυναμικού της αντίδρασης διμερισμού του ClO, είναι σύμφωνη με πρόσφατους ab initio υπολογισμούς του συστήματος (ClO)₂.

Σε αντίθεση με τον διμερισμό του ClO, το τριατομικό OBrO δεν έχει ποτέ παρατηρηθεί στα προϊόντα της αντίστοιχης αντίδρασης του BrO, γεγονός που φανερώνει την ύπαρξη ενός υψηλότερου ενεργειακού φράγματος για τον σχηματισμό του ενδιάμεσου BrOBrO παρά για τον σχηματισμό του υπεροξειδίου, BrOOBr.

Η μελέτη των ισομερών του (BrO)₂ με την μέθοδο DFT είναι η μόνη μέχρι τώρα θεωρητική πληροφορία, μαζί με τον εμπειρικό υπολογισμό από τους Grela και Colussi ^[28], βασισμένο σε έναν ποιοτικό συσχετισμό των BAV τιμών με τις ηλεκτραρνητικότητες Pauling. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο να εκτελέσουμε και MP2 υπολογισμούς, για να έχουμε και την δυνατότητα σύγκρισης με τους ήδη υπάρχοντες, αλλά κυρίως για να εξασφαλίσουμε την πλήρη κβαντική μελέτη του συστήματος, ώστε να οδηγηθούμε σε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τον μηχανισμό της υπό μελέτη αντίδρασης μέσα από μια αξιόπιστη αναλυτική δυναμική επιφάνεια. Οι DFT (density functional theory) υπολογισμοί εκτελέστηκαν με τη μεγάλη βάση συναρτήσεων 6-311++G(3df,3dp) και έδωσαν κάποιες πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρία, το φάσμα, και τη σχετική σταθερότητα των ισομερών του (BrO)₂. Το υπεροξείδιο BrOOBr βρέθηκε να είναι το πιο

σταθερό ισομερές και ακολουθούν οι δομές με το BrBrO_2 και BrOBrO . Ο εμπειρικός κβαντικός συσχετισμός των Grela και Colussi εφαρμοσμένος στην θερμοχημεία αρκετών υπεροξειδίων, προβλέπει μια ενδοθερμότητα των 11 kcal /mol για την διάσπαση του BrOOBr σε δύο ρίζες BrO , που είναι μάλλον ένας χαμηλός υπολογισμός συγκρινόμενος με τις πειραματικές παρατηρήσεις.

Ο κυρίαρχος ρόλος του ισομερούς BrOOBr στον μηχανισμό διμερισμού του BrO , αποτέλεσε την αιτία για πρόσθετες κβαντομηχανικές μελέτες τόσο του υπεροξειδίου του βρωμίου, BrOOBr , όσο και των υπερσθενών ισομερών του. Οι μελέτες αυτές αποδείχτηκαν για μας πολύ χρήσιμες για την κατασκευή μιας αναλυτικής δυναμικής επιφάνειας, συνάγοντας έτσι μια ικανοποιητική δυναμική περιγραφή της αυτοαντίδρασης του BrO . Εξ άλλου η μεθοδολογία MP2 που εμείς ακολουθήσαμε είναι πιο αξιόπιστη από τους DFT υπολογισμούς, έστω και αν αυτοί πραγματοποιήθηκαν με μεγαλύτερη βάση.

Αρχίσαμε με *ab initio* υπολογισμούς της ηλεκτρονικής μοριακής δομής σε επίπεδο UHF και προχωρήσαμε σε UMP2 επίπεδο υπολογισμών με πλήρη βελτιστοποίηση (full optimization). Οι υπολογισμοί αυτοί εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας το πλέον ευρέως διαδεδομένο πρόγραμμα κβαντικών υπολογισμών, το πακέτο Gaussian, και συγκεκριμένα τις εκδόσεις Gaussian 94 και Gaussian 98 του προγράμματος ^[29,43]. Ακόμα χρησιμοποιήθηκε τόσο το μοντέλο RHF (restricted Hatree-Fock) για συστήματα κλειστών στιβάδων, όσο και το μοντέλο UHF (unrestricted Hatree-Fock) ^[30] για συστήματα ανοιχτών στιβάδων. Στην MP2 θεωρία διαταραχών τα μοντέλα UMP2 (unrestricted) και η UMP2 με προβολή σπίν ^[31-33] (PMT2//UMP2) που χρησιμοποιήθηκαν, βασίζονται στις RHF και UHF κυματοσυναρτήσεις. Το σημείο εκκίνησης των υπολογισμών μας ήταν η βάση συναρτήσεων 6-311 + G, επεκτεινόμενη στις βάσεις 6-311+ G(d), 6-311+ G(2d) και 6-311++ G(3df) ^[34-37]. Η προσθήκη των συναρτήσεων πόλωσης, στα άτομα του συστήματος, καθώς και η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων σε άτομα όπως το Br, όπου η ηλεκτρονική πυκνότητα εκτείνεται σε μεγάλες αποστάσεις, αυξάνουν την ακρίβεια των υπολογισμών, εφόσον μειώνονται οι περιορισμοί των ηλεκτρονίων του συστήματος και η ολική κυματοσυνάρτηση γίνεται πιο ευέλικτη. Συγκεκριμένα στην τελευταία βάση συναρτήσεων που χρησιμοποιήσαμε στους υπολογισμούς μας, 6-311++ G(3df), όπως προαναφέραμε, έχουμε την προσθήκη 3-τριών σετ d και 1-ενός σετ f συναρτήσεων πόλωσης στα άτομα Br και O, καθώς και προσθήκη συναρτήσεων διάχυσης στα δύο αυτά άτομα. Ο συνολικός αριθμός των συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιείται για έναν τέτοιο υπολογισμό φτάνει τις 208 συναρτήσεις, με 314 πρωταρχικές GTO.

Οι γεωμετρίες των δομών του $(\text{BrO})_2$ στα κρίσιμα σημεία, βρέθηκαν με πλήρη βελτιστοποίηση σε επίπεδο:

MP2 / 6-311+ G,

MP2 / 6-311+ G(d),

MP2 / 6-311+ (2d) και

MP2 / 6-311++ G(3df).

Εμείς χρησιμοποιήσαμε την συμμετρία της ομάδας σημείου C_1 σαν την αρχική γεωμετρία της μεθόδου βελτιστοποίησης ^[38] και βελτιστοποιήσαμε πλήρως όλες τις παραμέτρους του Z – πίνακα ^[39,40]. Οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν στον σταθμό εργασίας Silicon Graphics Origin 2000 του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, καθώς και στον σταθμό εργασίας Silicon Graphics Origin 200 στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε 'ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ'.

Στους πίνακες που ακολουθούν, καταγράφονται λεπτομερώς όλα τα MP2 αποτελέσματα με τα αντίστοιχα διαγράμματα, που προέκυψαν τόσο από την κβαντική μελέτη του ισομερούς BrOOBr , όσο και από την μελέτη των άλλων ισομερών μορφών του συστήματος $(\text{BrO})_2$.

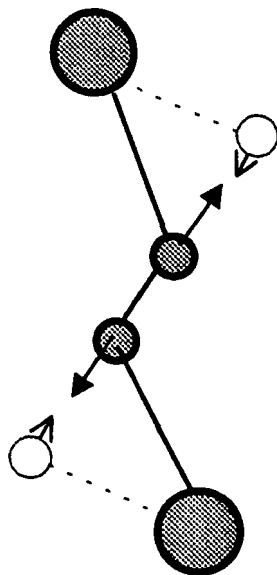
Πίνακας 1. Ενέργειες (σε hartrees) και γεωμετρίες (τα μήκη σε Å) του υπεροξειδίου, BrOOBr για τις διαμορφώσεις cis, trans και για την διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας (min).

Species	Coordinate/ energy	MP2 /6-311+G(2d)	MP2 /6-311++G(3df)
BrOOBr (cis)	BrO	1.823	1.802
	OO	1.554	1.526
	BrOO^	116.6	116.9
	BrOOBr	0.0	0.0
	<u>Energy</u>	-5295.8247	-5296.0325
BrOOBr (trans)	BrO	1.840	1.818
	OO	1.515	1.491
	BrOO^	102.2	102.9
	BrOOBr	180.0	168.1
	<u>Energy</u>	-5295.8351	-5296.0419
BrOOBr (min)	BrO	1.886	1.859
	OO	1.407	1.395
	BrOO^	109.7	109.9
	BrOOBr	84.6	83.8
	<u>Energy</u>	-5295.8413	-5296.0485

Γραφική αναπαράσταση των δυνατών τρόπων δόνησης του BrOOBr .

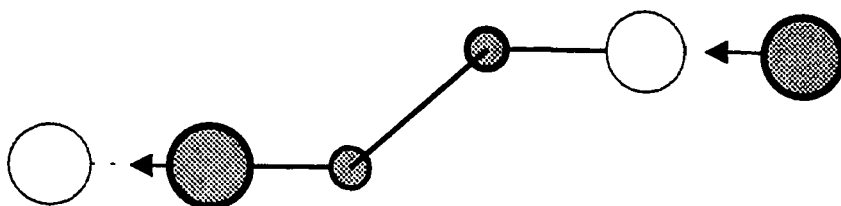
Συχνότητα τάσης

ω_1 O-O



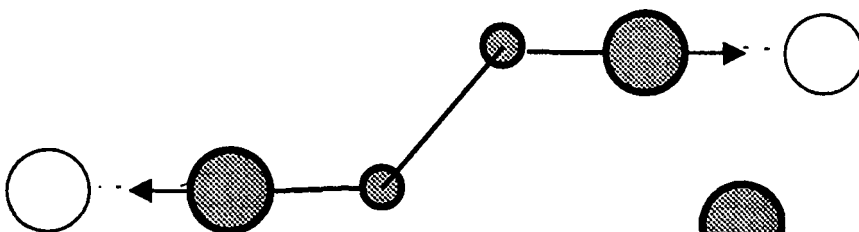
Ασύμμετρη συχνότητα

τάσης ω_2 Br-O



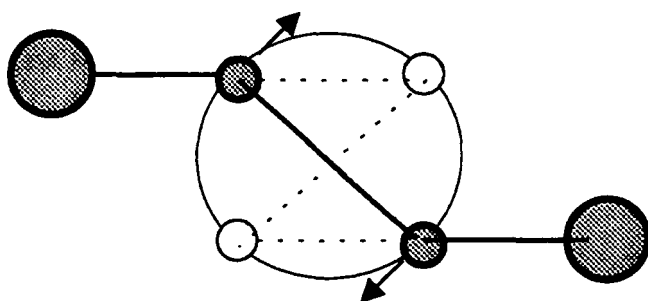
Συμμετρική συχνότητα τάσης ω_3

Br-O



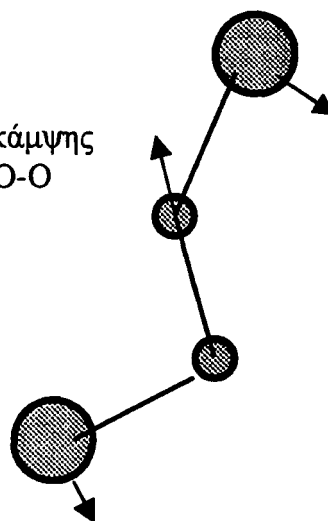
Συχνότητα κάμψης

ω_4 Br-O-O



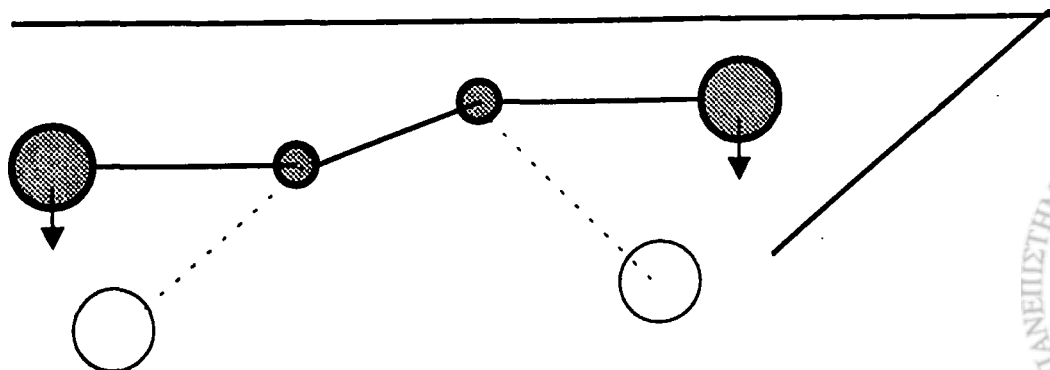
Συχνότητα κάμψης

ω_5 Br-O-O



Συχνότητα στρέψης

ω_6 Br-O-O-Br



Πίνακας 3. Ενέργειες (σε hartrees) και γεωμετρίες (τα μήκη σε Å) των ισομερών, BrOOBr, BrO'Br'O και BrBrO₂, για την διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας (min) καθώς και των διατομικών σωματιδίων, BrO, O₂ και Br₂.

species	Coordinate /energy	MP2 /6-311+G	MP2 /6-311+G(d)	MP2 /6-311+G(2d)
BrOOBr	BrO	1.979	1.924	1.886
	OO	1.511	1.364	1.407
	BrOO	109.9	111.5	109.7
	BrOOBr	89.26	84.75	84.59
	<u>Energy</u>	-5295.3625	-5295.7639	-5295.8413
BrO	BrO	1.794	1.742	1.726
	<u>Energy</u>	-2647.6454	-2647.8485	-2647.8871
O ₂	O-O	1.322	1.223	1.229
	<u>Energy</u>	-149.9011	-150.0672	-150.1039
Br ₂	Br-Br	2.201		
	<u>Energy</u>	-5145.4823		
BrO'Br'O	BrO'			1.861
	O'Br'			1.953
	Br'O			1.638
	BrO'Br'			111.3
	O'Br'O			112.8
	BrO'Br'O			71.4
	<u>Energy</u>			-5295.8273
BrBrO ₂	BrBr			2.589
	BrO			1.601
	BrBrO			104.1
	OBBrO			112.7
	BrBrO ₂			112.2
	<u>Energy</u>			-5295.8282

Η επανάληψη των MP2 αποτελεσμάτων του ισομερούς BrOOBr στον ανωτέρω πίνακα γίνεται μόνο για λόγους σύγκρισης. Βελτιώνοντας τη βάση των συναρτήσεων έχουμε τη δυνατότητα να παρακολουθούμε την διαφοροποίηση και των γεωμετρικών στοιχείων του μορίου και της ελάχιστης ενέργειας. Αυτό που προκύπτει από τη σύγκριση είναι η ανάγκη για παραπέρα βελτίωση της βάσης και αυτό έγινε.

Πίνακας 4. Δονητικές συχνότητες των ισομερών του (BrO)₂ (σε cm⁻¹).

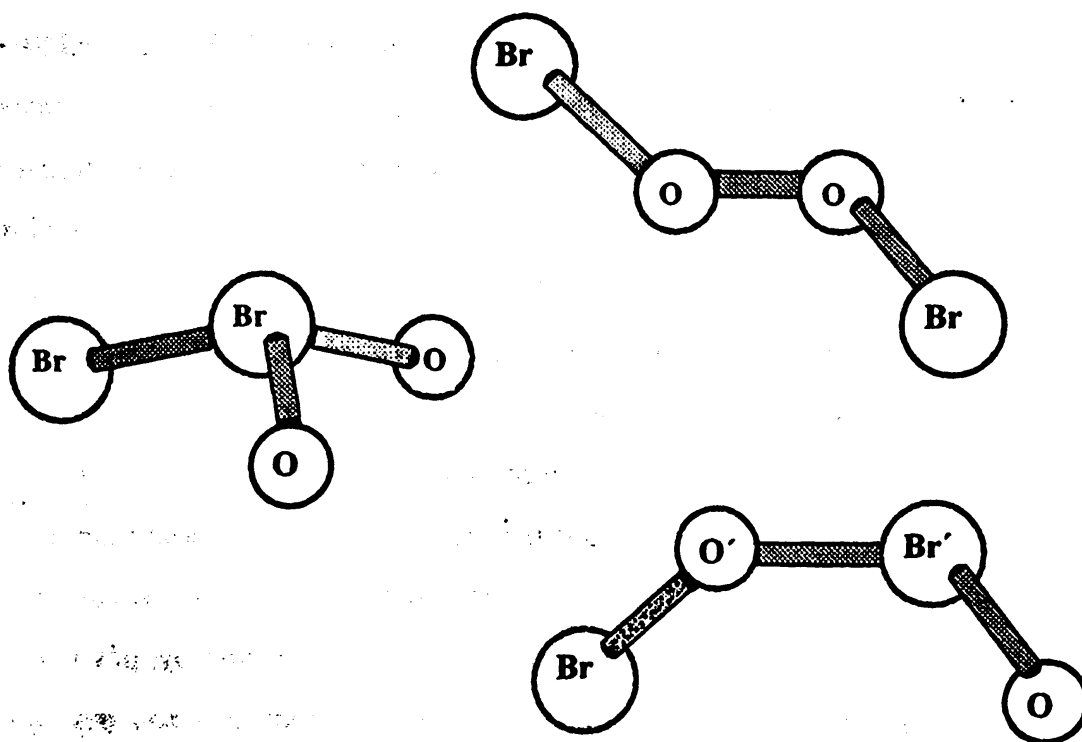
Είδη	Τρόποι δόνησης	B3LYP / 6-311 ++G(3df,3dp)	MP2/6-311 + G(2d)	MP2/6-311 ++G(3df)
BrOOBr	ΟΟ τάσης	878	737	770
	BrO ασύμ. τάσης	546	583	613
	BrO σύμ. τάσης	504	547	576
	BrOO ασύμ. κάμψης	336	364	379
	BrOO σύμ. κάμψης	230	257	269
	Στρέψης	56	80	83
BrO'Br'O	Br'O τάσης	853	1045	
	O'Br τάσης	569	572	
	O'Br' τάσης	462	363	
	O'Br'O κάμψης	256	249	
	BrO'Br' κάμψης	164	153	
	Στρέψης	68	63	
BrBrO ₂	BrO ασύμ. τάσης	-950	1079	
	BrO σύμ. τάσης	893	1056	
	OBrO κάμψης	364	376	
	BrBrO ₂	286	268	
	BrBr τάσης	186	160	
	BrBrO κάμψης	174	158	

Η πρώτη στήλη περιλαμβάνει τιμές συχνοτήτων υπολογισμένες με την μέθοδο DFT, και ενσωματωμένες στα δικά μας αποτελέσματα για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 5.

Σχετικές ενέργειες των ισομερών $(\text{BrO})_2$ με MP2 (FULL) /6-311+G(2d) υπολογισμό στην πρώτη στήλη, και με CCSD(T) /6-311++G(3df,3pd) απλό υπολογισμό πάνω στη βελτιστοποιημένη B3LYP γεωμετρία της DFT μεθόδου, στη δεύτερη στήλη.

	BrOBrO	BrOBrO	
8.71	=====	8.7	=====
8.11	=====	6.8	=====
	BrBrO ₂		BrBrO ₂
0.00	=====	0.0	=====
(kcal/mol)	BrOOBr		BrOOBr



Δομές των ισομερών $(\text{BrO})_2$ στην βασική τους ενεργειακή κατάσταση.

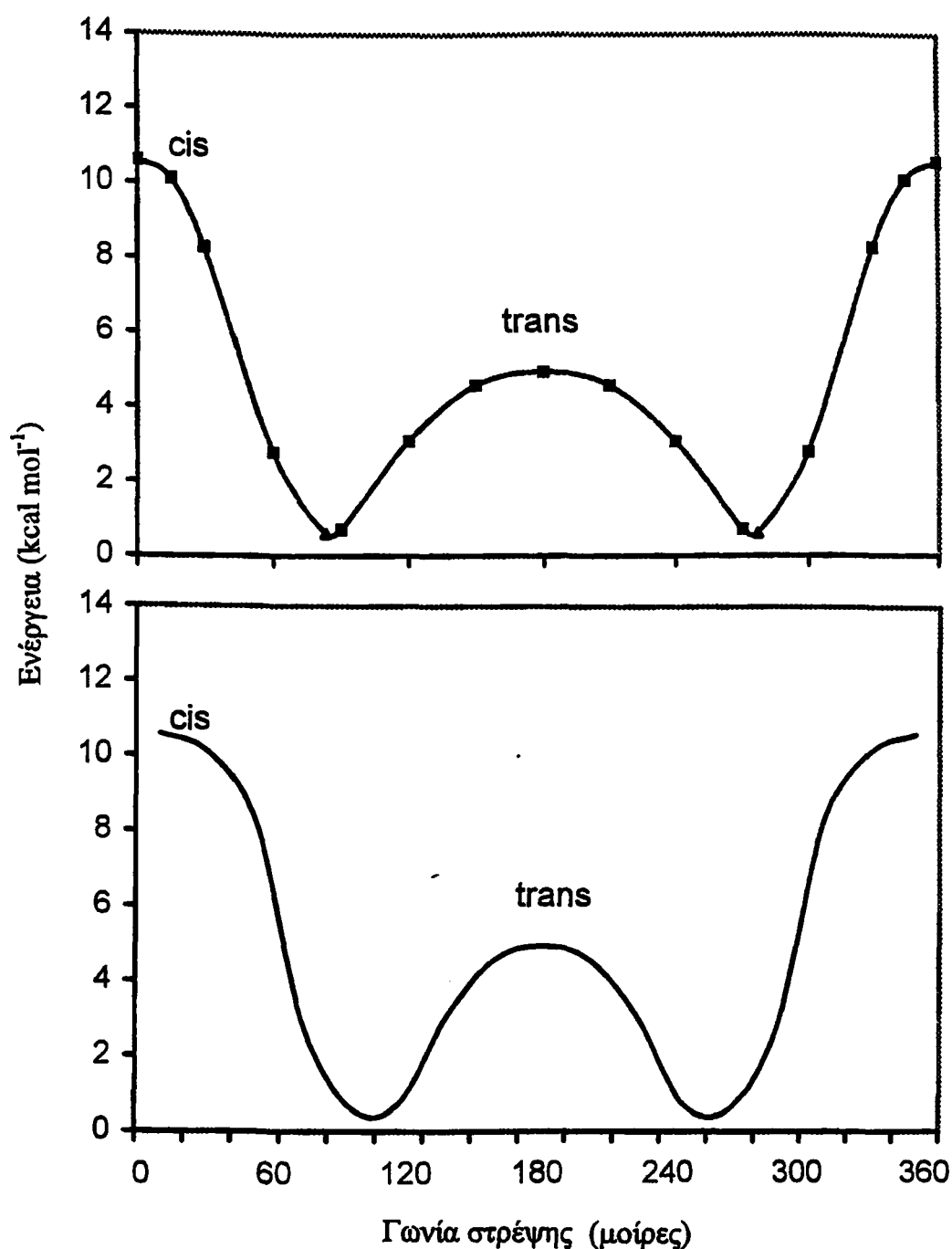
Στον πίνακα 5 απεικονίζονται οι σχετικές ενέργειες των τριών σταθερών ισομερών μορφών του $(\text{BrO})_2$ που προέκυψαν από τους MP2 υπολογισμούς μας. Είναι φανερό ότι η χαμηλότερη ενέργεια κατέχεται από την στρεβλή δομή του ισομερούς BrOOBr , με επόμενη δομή το ισομερές BrBrO_2 και στη συνέχεια τη δομή του BrOBrO . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του J. S. Francisco, με τον υπολογισμό σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//B3LYP, το ισομερές BrBrO_2 φαίνεται να είναι $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ υψηλότερο σε ενέργεια από το ισομερές BrOOBr , ενώ η ενέργεια του ισομερούς BrOBrO ως προς το BrOOBr προβλέπεται υψηλότερη κατά $8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ο ίδιος υπολογισμός αλλά σε επίπεδο θεωρίας MP2(FULL) / 6-311+G(2d) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, δείχνει σύμφωνα με τις σχετικές ενεργειακές τιμές του πίνακα 13, μεγάλο βαθμό συμφωνίας με αυτόν των S. Guha και S. Francisco.

2.3.1. Υπολογισμός των διαμορφωμερών του BrOOBr - "rotation barrier".

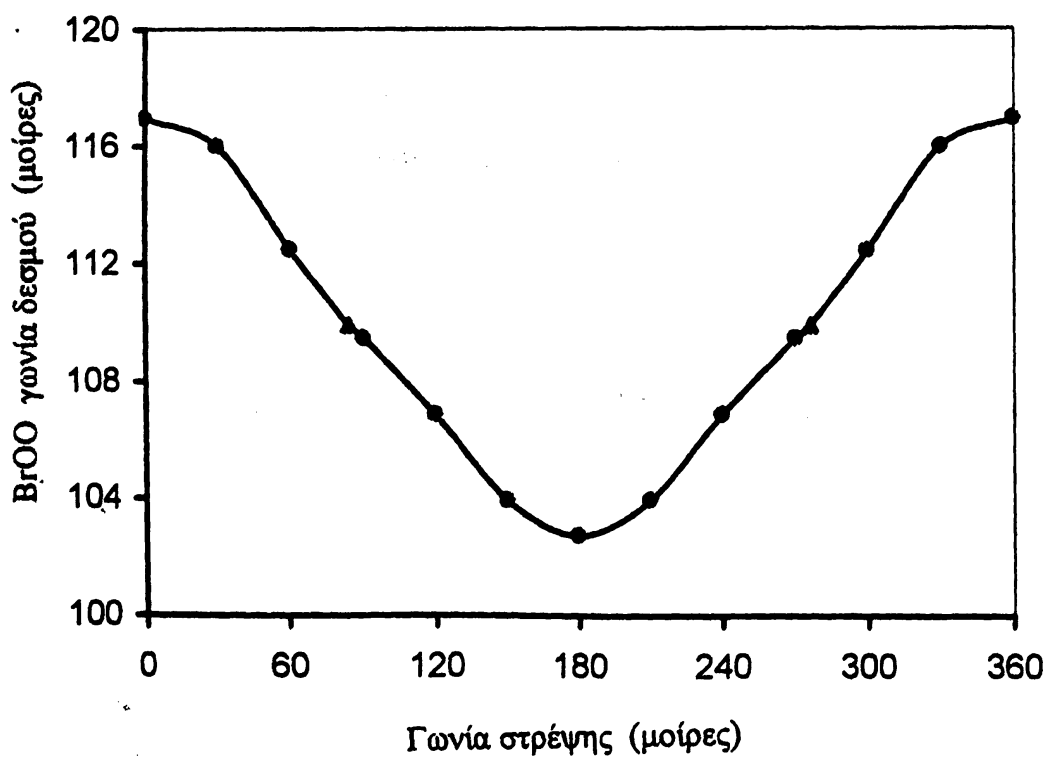
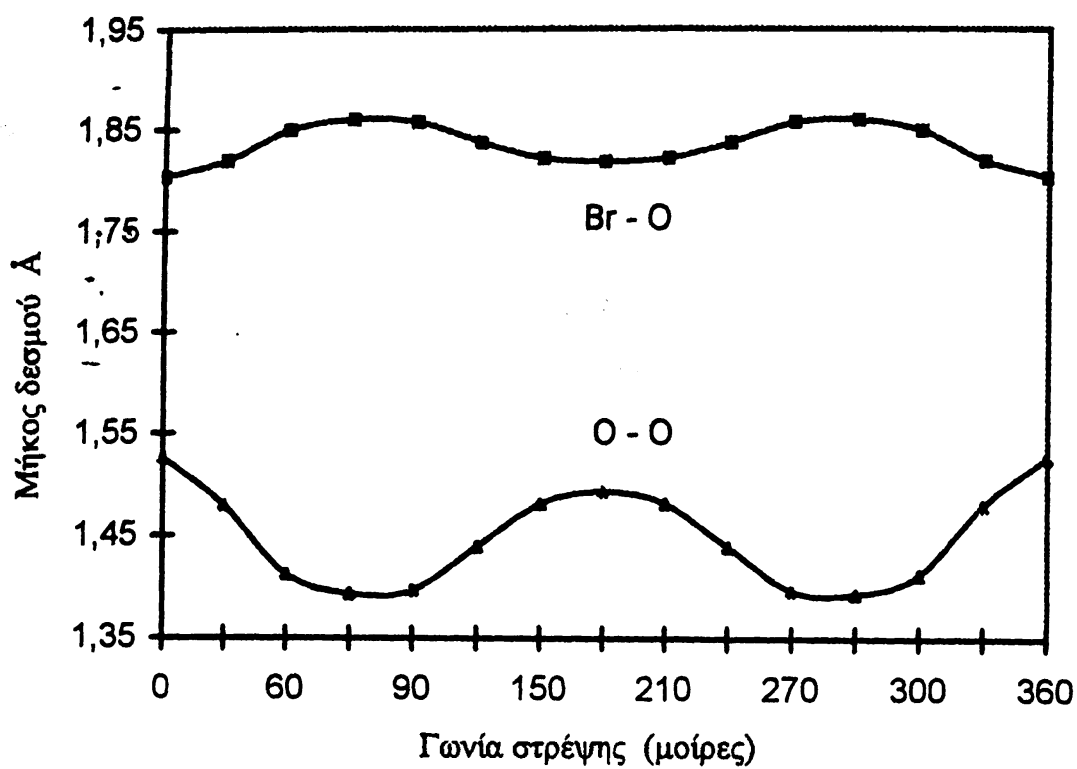
Το φράγμα περιστροφής του υπεροξειδίου BrOOBr ελήφθη με υπολογισμούς MP2 /6-311++G(3df) και πλήρη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας στις ακόλουθες τιμές της γωνίας περιστροφής τ : $0^\circ (=360^\circ)$, $30^\circ (=330^\circ)$, $60^\circ (=300^\circ)$, $90^\circ (=270^\circ)$, $120^\circ (=240^\circ)$, $150^\circ (=210^\circ)$ και 180° (Η τιμή ισορροπίας είναι, $\tau = \tau_{\text{eq}} = 83.81^\circ$ ή 276.19°). Το ενεργειακό φράγμα περιστροφής απεικονίζεται στο σχ. 2.1 όπου τα σημεία δηλώνουν ενέργειες για τις αναφερόμενες τιμές του τ . Τα ύψη του φράγματος V_{cis} και V_{trans} υπολογίστηκαν, $V_{\text{cis}} = V(\tau = 0^\circ) - V(\tau_{\text{eq}})$ και $V_{\text{trans}} = V(\tau = 180^\circ) - V(\tau_{\text{eq}})$ και είναι 9.99 και $5.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με εκείνες του ClOOCl ^[44] όπου βρέθηκε $V_{\text{cis}} = 8.717 \text{ kcal mol}^{-1}$ και $V_{\text{trans}} = 4.363 \text{ kcal mol}^{-1}$ αν και έχουν υπολογιστεί σε διαφορετικό επίπεδο θεωρίας, και με εκείνες του ClOOBr που υπολογίσαμε στο ίδιο επίπεδο θεωρίας. Γενικά τα χαρακτηριστικά των φραγμάτων περιστροφής στα υπεροξείδια των αλογόνων δείχνουν ένα βαθμό ανεξαρτησίας από τα εμπλεκόμενα άτομα αλογόνων. Αναλύοντας αυτή την συμπεριφορά η παρατήρησή μας είναι έγκυρη όχι μόνον σε σχέση με τα ύψη των φραγμάτων αλλά και με την δομική παραμόρφωση που συνοδεύει την εσωτερική περιστροφή.

Πίνακας 6. Ενέργειες (σε hartrees) και γεωμετρίες (τα μήκη σε Å) του υπεροξειδίου BrOOBr, για τον υπολογισμό του φράγματος περιστροφής του.

Rotation barrier / BrOOBr	coordinate/ energy	MP2 /6-311++G(3df)
BrOOBr(0°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.802 1.526 116.9 0.0 -5296.0325
BrOOBr(30°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.819 1.479 116.0 30.0 -5296.0362
BrOOBr(60°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.849 1.412 112.4 60.00 -5296.0452
BrOOBr(90°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.858 1.397 109.5 90.00 -5296.0483
BrOOBr(120°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.837 1.439 106.9 120.00 -5296.0444
BrOOBr(150°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.822 1.481 103.9 150.0 -5296.0421
BrOOBr(180°)	BrO OO BrOO^ BrOOBr <u>Energy</u>	1.819 1.493 102.7 180.0 -5296.0419



Σχήμα 2.1. Ενεργειακό φράγμα περιστροφής για το BrOOBr υπολογισμένο σε επίπεδο θεωρίας MP2/6-311++G(3df). Το δεύτερο διάγραμμα προέκυψε από εξομάλυνση του πρώτου διαγράμματος με βάση την πολωνομική συνάρτηση: $\Psi = 9.647 + 0.136x - 0.012x^2 + 0.0002x^3 - 1.54310^{-6}x^4 + 6.7310^{-9}x^5 - 1.78610^{-11}x^6 + 2.7710^{-14}x^7 - 1.92310^{-17}x^8$



Σχήμα 2.2. Μεταβολή του μήκους των δεσμών Br-O και O-O, (σχ. 2.2a), και της γωνίας BrOO (σχ. 2.2b), με τη γωνία περιστροφής του BrOOBr, υπολογισμένων σε επίπεδο MP2/ 6-311++G(3df).

Στο σχήμα 2.2, φαίνονται οι αλλαγές στα δυο μήκη δεσμών με τη γωνία στρέψης του BrOOBr. Ενώ η απόσταση δεσμού Br - O κυμαίνεται μεταξύ 1.803 Å (για $\tau = 0^\circ$) και 1.859 Å (για $\tau = \tau_{eq}$), το μήκος δεσμού O-O αλλάζει πολύ πιο έντονα, από μια ελάχιστη τιμή 1.393 Å για την γεωμετρία ισορροπίας σε ένα μέγιστο 1.526 Å. Η αλλαγή της γωνίας δεσμού BrOO με το τ είναι ακόμα πιο έντονη, μειώνεται από τη μεγαλύτερη τιμή, 116.93° για την *cis* διαμόρφωση στη μικρότερη 102.71° για την *trans* διαμόρφωση με μια μικρή καμπή στο σημείο όπου $\tau = \tau_{eq}$. Μεγαλύτερες τιμές της γωνίας δεσμού BrOO ίσως θεωρούνται σαν μια συνέπεια της εντονότερης άπωσης μεταξύ των ατόμων Br στο *cis* η οποία με τη σειρά της συνοδεύεται με απομάκρυνση των δυο ατόμων οξυγόνου. Το *cis* φράγμα ίσως θεωρείται σαν αποτέλεσμα της άπωσης BrBr σε συνδυασμό με την χαλαρή σύνδεση OO, απεναντίας για το *trans* φράγμα υπάρχει μια ισορροπία ανάμεσα στο σχετικά μικρό μήκος δεσμού O-O και τον ελαφρά ενισχυμένο δεσμό Br-O και τη μικρή άπωση BrBr. Αν και η συμπεριφορά είναι παρόμοια με εκείνη του ClOOCl^[44] και του ClOOBr, υπάρχει μια διαφορά που αξίζει να αναφέρουμε. Ενώ για το ClOOCl ο δεσμός O-O βρέθηκε να είναι ο κύριος παράγων στο φράγμα περιστροφής, για το BrOOBr τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν μια μεγαλύτερη συνεισφορά της γωνίας δεσμού BrOO. Με άλλα λόγια η μεγαλύτερη άπωση μεταξύ των ατόμων Br συγκρινόμενη με αυτήν των Cl παραχωρεί τη θέση της στο αυξανόμενης σημασίας άνοιγμα της γωνίας δεσμού, στο ελάχιστο της ενέργειας. Τα *ab initio* αποτελέσματα για το ClOOBr δείχνουν μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ ClOOCl και BrOOBr και είναι συνεπή με την ερμηνεία μας.

2.4. Μελέτη του ισομερούς ClOOBr και των διαμορφωμένων του.

Οι πρόσθετοι υπολογισμοί του ισομερούς ClOOBr και των διαμορφωμένων *cis* και *trans*, έγιναν για λόγους σύγκρισης με το υπο μελέτη σύστημα, για την διεξαγωγή πολύτιμων συμπερασμάτων. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, όσον αφορά την μέθοδο και τα σύνολα βάσης των συναρτήσεων που χρησιμοποιήσαμε, καταφέραμε να δώσουμε μια πλήρη εικόνα για το ισομερές ClOOBr, υπολογίζοντας την γεωμετρία την ενέργεια και τις συχνότητες της κάθε διαμόρφωσης. Στην συνέχεια υπολογίσαμε το φράγμα περιστροφής και παραστήσαμε γραφικά όλες τις μεταβολές των γεωμετρικών στοιχείων.

Πίνακας 7. Ενέργειες (σε hartrees) και γεωμετρίες (τα μήκη σε Å) του υπεροξειδίου, ClOOBr για τις διαμορφώσεις cis, trans και min.

Species	coordinate/ energy	MP2 /6-311++G(2d)	MP2 /6-311++G(3df)
ClOOBr (cis)	ClO	1.680	1.642
	OO	1.575	1.559
	BrO	1.816	1.794
	ClOO^	114.9	114.8
	BrOO^	115.6	115.6
	ClOOBr	0.0	0.0
	<u>Energy</u>	-3182.6337	-3182.8345
ClOOBr (trans)	ClO	1.704	1.667
	OO	1.516	1.496
	BrO	1.839	1.816
	ClOO^	102.2	102.9
	BrOO^	102.2	102.7
	ClOOBr	180	180.0
	<u>Energy</u>	-3182.6431	-3182.8427
ClOOBr (min)	ClO	1.748	1.703
	OO	1.406	1.399
	BrO	1.884	1.856
	ClOO^	109.2	109.3
	BrOO^	109.6	109.6
	ClOOBr	84.39	83.34
	<u>Energy</u>	-3182.6498	-3182.8493

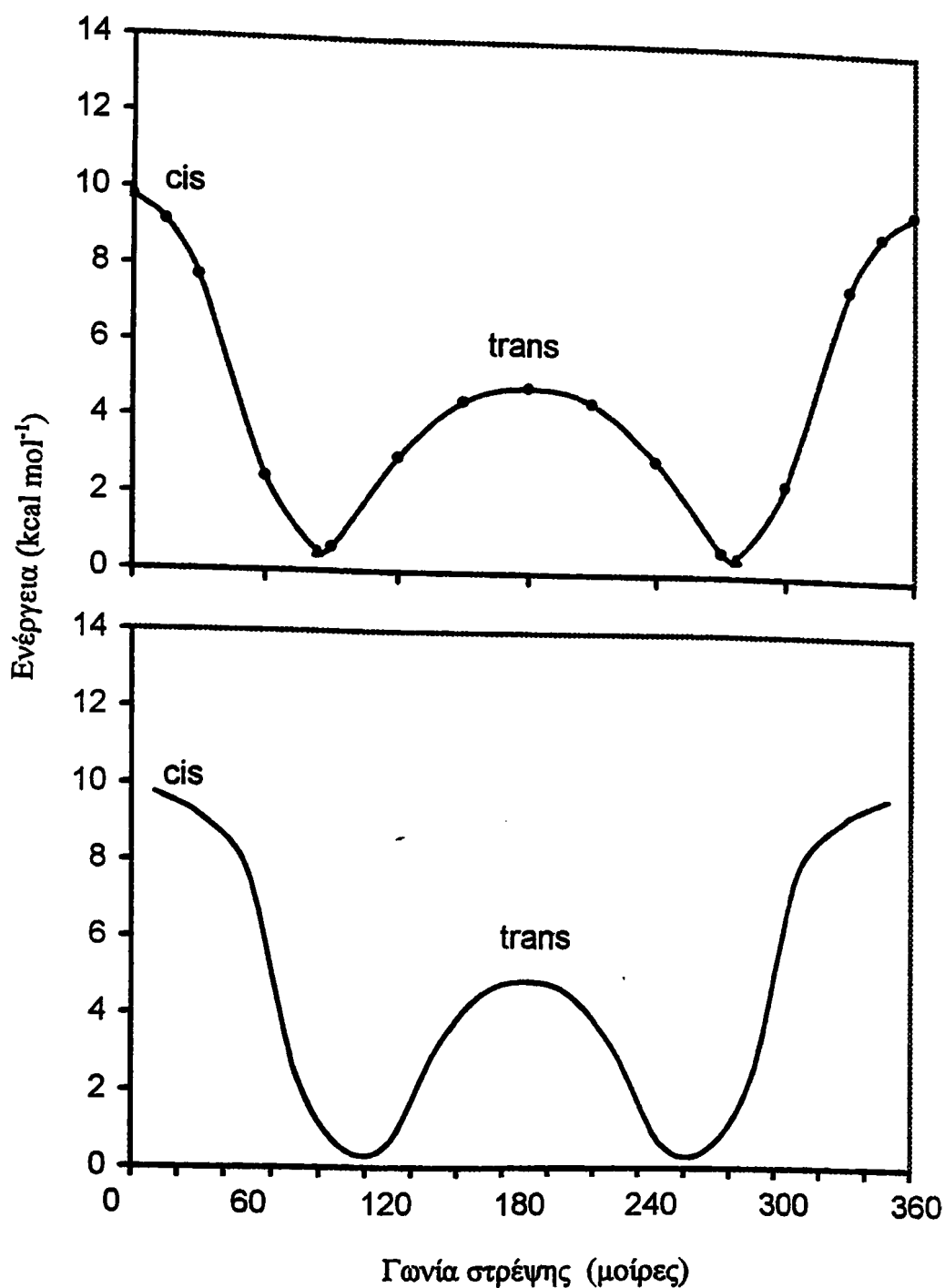
Πίνακας 8. Συχνότητες δόνησης (σε cm^{-1}) του υπεροξειδίου, ClOOBr για τις διαμορφώσεις *cis*, *trans* και *min*.

Frequencies (cm^{-1})	mode no.	MP2 /6-311++(2d)	MP2 /6-311++G(3df)
ClOOBr (<i>cis</i>)	OO	752.7	792.3
	ClO	607.0	643.4
	BrO	484.6	480.3
	ClOO	400.1	418.7
	BrOO	177.0	179.8
	Torsion	-199.8	-194.5
ClOOBr (<i>trans</i>)	OO	766.5	795.1
	ClO	710.7	748.5
	BrO	646.1	680.1
	ClOO	269.8	280.6
	BrOO	203.5	206.4
	Torsion	-24.5	-15.4
ClOOBr (<i>min</i>)	OO	761.0	775.9
	ClO	619.4	675.6
	BrO	560.3	595.1
	ClOO	406.4	431.0
	BrOO	283.2	296.5
	Torsion	103.3	103.8

Με την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε για τον υπολογισμό του φράγματος περιστροφής του BrOOBr , υπολογίσαμε και το φράγμα περιστροφής του ClOOBr σε επίπεδο MP2 / 6-311++G(3df). Το ενεργειακό φράγμα περιστροφής απεικονίζεται στο σχήμα 2.3 όπου οι κύκλοι δηλώνουν ενέργειες για τις προαναφερόμενες τιμές του τ και τα τρίγωνα παριστάνουν ελάχιστα. Τα ύψη του φράγματος V_{cis} και V_{trans} υπολογίστηκαν ως εξής: $V_{\text{cis}} = V(\tau = 0^\circ) - V(\tau_{\text{eq}})$ και $V_{\text{trans}} = V(\tau = 180^\circ) - V(\tau_{\text{eq}})$ και είναι 9.28 και 4.88 kcal mol^{-1} αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί του φράγματος περιστροφής καταγράφονται στον αναλυτικό πίνακα που ακολουθεί.

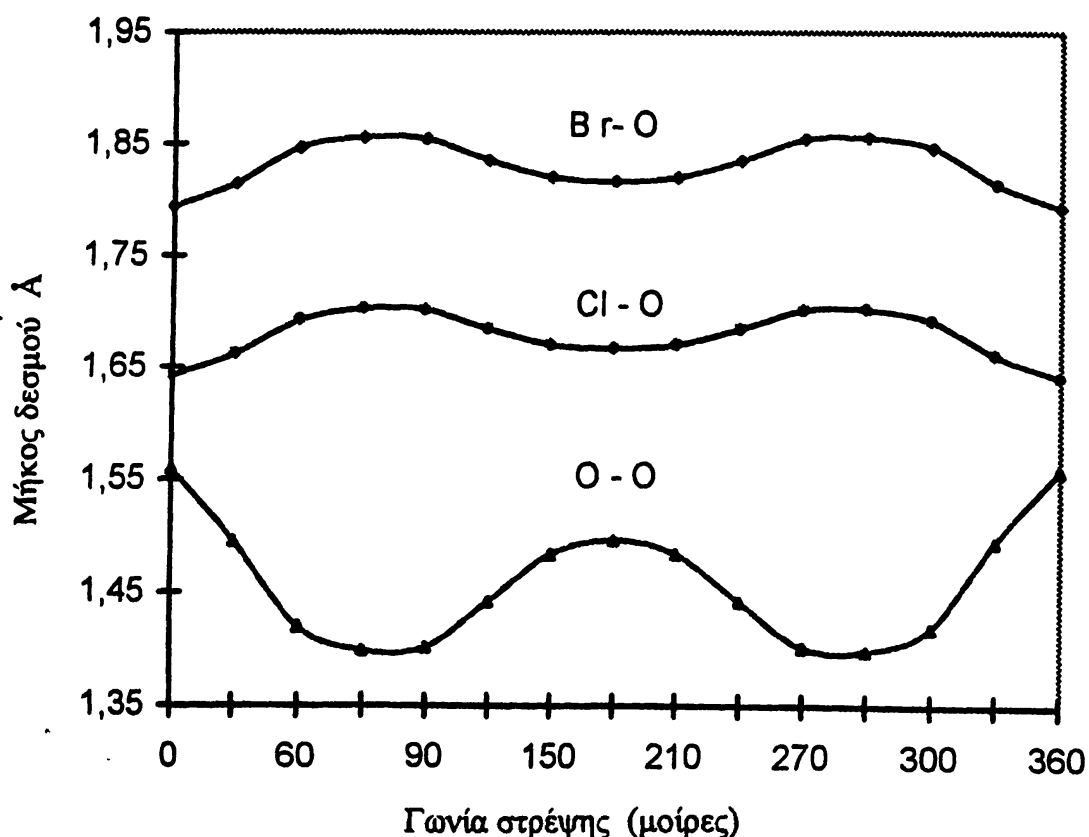
Πίνακας 9. Ενέργειες (σε hartrees) και γεωμετρίες (τα μήκη σε Å) του υπεροξειδίου ClOOBr, για τον υπολογισμό του φράγματος περιστροφής του.

Rotation barrier ClOOBr	coordinate/ energy	MP2 /6-311++G(2d)	MP2 /6-311++G(3df)
ClOOBr-30°	ClO	1.701	1.662
	OO	1.511	1.495
	BrO	1.837	1.815
	ClOO^	114.3	114.3
	BrOO^	115.1	115.2
	ClOOBr	30.0	30.0
	<u>Energy</u>	-3182.6373	-3182.8378
ClOOBr-60°	ClO	1.736	1.693
	OO	1.429	1.419
	BrO	1.873	1.847
	ClOO^	111.3	111.4
	BrOO^	111.9	111.9
	ClOOBr	60.0	60.0
	<u>Energy</u>	-3182.6463	-3182.8462
ClOOBr-90°	ClO	1.747	1.702
	OO	1.408	1.402
	BrO	1.883	1.855
	ClOO^	108.9	108.9
	BrOO^	109.3	109.2
	ClOOBr	90.0	90.0
	<u>Energy</u>	-3182.6496	-3182.8491
ClOOBr-120°	ClO	1.725	1.685
	OO	1.456	1.442
	BrO	1.859	1.835
	ClOO^	106.2	106.6
	BrOO^	106.6	106.8
	ClOOBr	120.0	120.0
	<u>Energy</u>	-3182.6458	-3182.8453
ClOOBr-150°	ClO	1.708	1.670
	OO	1.503	1.484
	BrO	1.842	1.820
	ClOO^	103.4	104.0
	BrOO^	103.5	103.9
	ClOOBr	150.0	150.0
	<u>Energy</u>	-3182.6433	-3182.8429

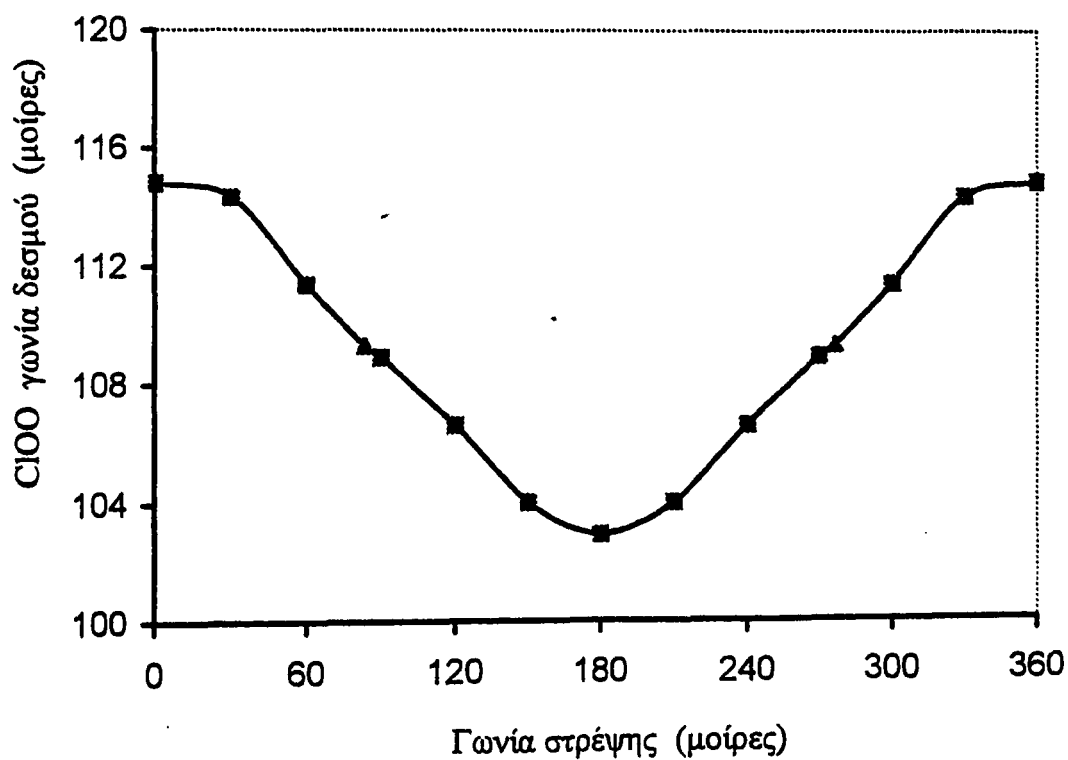
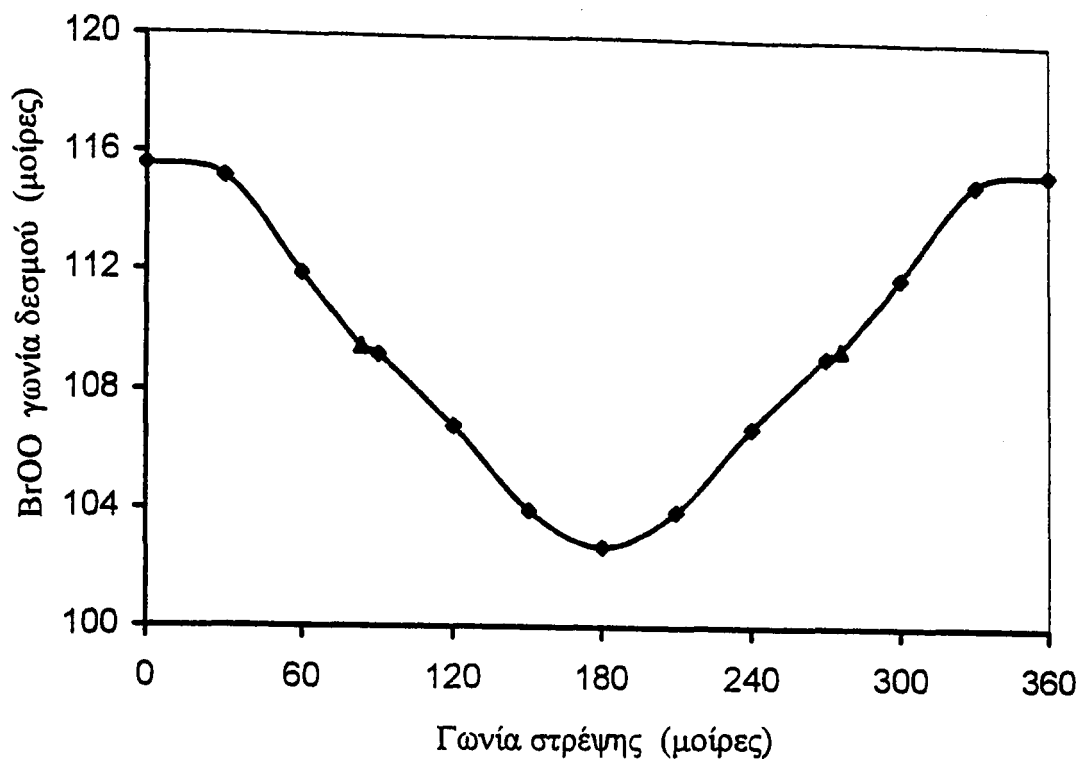


Σχήμα 2.3. Ενεργειακό φράγμα περιστροφής για το CrOOBt υπολογισμένο σε επίπεδο θεωρίας MP2/6-311++G(3df). Το δεύτερο διάγραμμα προέκυψε από εξομάλυνση του πρώτου διαγράμματος.

Στο σχήμα 2.4 φαίνονται οι αλλαγές στα τρία μήκη δεσμών με τη γωνία στρέψης του ClOOBr. Ενώ οι αποστάσεις δεσμού Br-O και Cl-O παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια διακύμανση, 1.793 Å για $\tau = 0^\circ$ έως 1.856 Å (για $\tau = \tau_{eq}$) και 1.642 Å για $\tau = 0^\circ$ έως 1.703 Å (για $\tau = \tau_{eq}$) αντίστοιχα, το μήκος δεσμού O-O αλλάζει πολύ πιο έντονα, από μια ελάχιστη τιμή 1.399 Å για την γεωμετρία ισορροπίας σε ένα μέγιστο 1.559 Å (Η τιμή ισορροπίας είναι, $\tau = 83.337^\circ$ ή 276.663°). Η αλλαγή της γωνίας δεσμού BrOO με το τ είναι και εδώ το ίδιο έντονη, μειώνεται από τη μεγαλύτερη τιμή 115.69° για την Cis διαμόρφωση, στη μικρότερη 102.73° για την trans διαμόρφωση, μια διακύμανση σχεδόν παρόμοια με αυτή του ClOO που μειώνεται από τη μεγαλύτερη τιμή 114.84° στη μικρότερη 102.93° .



Σχήμα 2.4. Μεταβολή του μήκους των δεσμών Br-O, Cl-O και O-O, με τη γωνία περιστροφής του BrOOBr, υπολογισμένων σε επίπεδο MP2/ 6-311++G(3df).



Σχήμα 2.5. Μεταβολή των επιπέδων γωνιών, BrOO (σχ. 2.5a) και ClOO (σχ. 2.5b), με τη γωνία περιστροφής του ClOOBr, υπολογισμένων σε επίπεδο MP2/ 6-311++G(3df).

Ο πίνακας 10 περιέχει τις δονητικές συχνότητες του ισομερούς ClOOBr, τις οποίες υπολογίσαμε με δύο διαφορετικές βάσεις συναρτήσεων σε επίπεδο MP2, και τις συγκρίνει με τις αντίστοιχες τιμές της B3LYP. Συνολικά παρατηρείται μια πάρα πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των υπολογισμών της DFT μεθόδου και των MP2 αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 10.

Δονητικές συχνότητες του ισομερούς ClOOBr σε cm^{-1} .

Είδη	Τρόποι δόνησης	B3LYP / 6-311 ++ G(3df,3dp)	MP2 / 6-311 ++ G(2d)	MP2 / 6-311 ++ G(3df)
ClOOBr	OO τάσης	864	761	776
	ClO τάσης	602	619	676
	BrO τάσης	533	560	595
	ClOO κάμψης	412	406	431
	BrOO κάμψης	280	283	296
	ClOOBr στρέψης	106	103	105

2.5. Υπολογισμός της θερμότητας σχηματισμού του BrOOBr

Υπάρχουν δύο μέθοδοι που εξασφαλίζουν λογικούς υπολογισμούς της θερμότητας σχηματισμού του BrOOBr που δεν είναι υπολογιστικά απαγορευτικοί. Η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιεί ισοδεσμικές αντιδράσεις, ενώ η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιεί τη θεωρία G2 για να υπολογίσει τη θερμότητα σχηματισμού. Οι ισοδεσμικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των θερμοτήτων σχηματισμού για πολλά μόρια, είναι εκείνες στις οποίες τα αντιδρώντα και προϊόντα θα πρέπει να περιέχουν τους ίδιους τύπους δεσμών (που σημαίνει ότι ο αριθμός των δεσμών που σπάνε και σχηματίζονται διατηρείται) και να είναι γνωστές οι θερμότητες σχηματισμού όλων των μορίων που εμπλέκονται στην αντίδραση, με εξαίρεση τη θερμότητα σχηματισμού του συγκεκριμένου ισομερούς. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, τα λάθη στον υπολογισμό της ενέργειας που ίσως συμβαίνουν λόγω των ατελειών των συναρτήσεων βάσης και της συσχέτισης ηλεκτρονίων, τα ακυρώνει σε μεγάλο βαθμό. Οι χημικοί υπολογισμοί για τον

προσδιορισμό της θερμότητας σχηματισμού εκτελέστηκαν σε επίπεδο MP2 /6-311++G(3df) και βασιζόμενοι στην μέθοδο των ισοδεσμικών αντιδράσεων πραγματοποιήσαμε τους κάτωθι υπολογισμούς (πίνακας 11).

Πίνακας 11. B3LYP/ 6-311++G(3df, 3pd) και MP2/ 6-311++G(3df) ενέργειες.

Ισομερή	B3LYP ενέργεια (hartrees)	MP2 ενέργεια (hartrees)
BrOOBr	-5298.6119	-5296.0485
HOOH	-151.6132	-151.3592
HOBr	-2649.9563	-2648.6577
HOH	-76.4645	-76.3251

Η ισοδεσμική αντίδραση που χρησιμοποιήσαμε για τον υπολογισμό της θερμότητας σχηματισμού του BrOOBr δίνεται από το παρακάτω σχήμα:



Στον υπολογισμό της θερμότητας σχηματισμού του BrOOBr χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικές τιμές της θερμότητας σχηματισμού των HOOH ^[45], HOH ^[45] και HOBr ^[46] που είναι:

$$\Delta H_{f0}^0(\text{HOOH}) = -31.03 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f0}^0(\text{HOH}) = -57.1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f0}^0(\text{HOBr}) = -10.93 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Από τις ab initio ενεργειακές τιμές των παραπάνω ισομερών σε επίπεδο MP2(full)/ /6-311++G(3df) και με βάση την ισοδεσμική αντίδραση (2.24) βρίσκουμε:

$$\Delta H_r(\text{BrOOBr}) = -0.02417 \text{ hartrees ή } -15.167 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Τελικά από την ισοδεσμική, προκύπτει η θερμότητα σχηματισμού του BrOOBr ίση με,

$$\Delta H_{f0}^0(\text{BrOOBr}) = 46.14 \text{ kcal mol}^{-1}$$



Με την ίδια μέθοδο, η θερμότητα σχηματισμού του BrOOBr υπολογίστηκε από τους Sujata Guha και Joseph S. Francisco, (J. Phys. Chem A 1997), οι οποίοι χρησιμοποιώντας τις B3LYP/6-311++G(3df,3pd) βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, βρήκαν με απλό υπολογισμό σε επίπεδο CCSD(T) /6-311++G(3df,3pd) την τιμή,

$$\Delta H_{\text{f}0}^0(\text{BrOOBr}) = 46.1 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Η θεωρητική τιμή για τη θερμότητα σχηματισμού του BrOOBr που ελήφθη από τους L.Pacios & P. Gomez^[44], με υπολογισμούς, CCSD /AREP/ TZ (2d) πάνω σε UMP2 /AREP /TZ(2df) βελτιστοποιημένη γεωμετρία, βρέθηκε ίση με :

$$\Delta H_{\text{f}0}^0(\text{BrOOBr}) = 44 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Ένα άλλο στοιχείο που ενισχύει την αξιοπιστία αυτής της μεθόδου, είναι η εξαιρετική συμφωνία ανάμεσα στις πειραματικά υπολογισμένες θερμότητες σχηματισμού των ισομερών, BrOO και OBrO, και στις θεωρητικές τους τιμές βασισμένες στη μέθοδο των ισοδεσμικών αντιδράσεων^[44].

$$\Delta H_{\text{f}0}^0(\text{BrOO}) = 28 \pm 10 \text{ kcal mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{f}0}^0(\text{OBrO}) = 39 \pm 6 \text{ kcal mol}^{-1}. \quad (\text{Πειραματικές τιμές της θερμότητας σχηματισμού})$$

$$\Delta H_{\text{f}0}^0(\text{BrOO}) = 28 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{f}0}^0(\text{OBrO}) = 32 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}. \quad (\text{Θεωρητικές τιμές της θερμότητας σχηματισμού})$$

2.6. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων – συζήτηση και σύγκριση με την Βιβλιογραφία.

Από τους έξι διαφορετικούς τρόπους δόνησης του BrOOBr, η μεγαλύτερη τιμή συχνότητας παρατηρείται στη δόνηση τάσης του O-O (770.2 cm^{-1}) και του Br-O (613.2 cm^{-1}), ενώ η μικρότερη παρατηρείται στη συμμετρική δόνηση κάμψης του BrOO (268.9 cm^{-1}) και στη συχνότητα στρέψης (82.8 cm^{-1}). Παρόμοια για το ClOOBr η μεγαλύτερη τιμή συχνότητας παρατηρείται στη δόνηση τάσης του O-O (775.9 cm^{-1}) και στην ασύμμετρη τάση του Cl-O (675.6 cm^{-1}), ενώ η μικρότερη παρατηρείται στη δόνηση

κάμψης του BrOO (296.1 cm^{-1}) και στη συχνότητα στρέψης (103.2 cm^{-1}). Μερικές από τις συχνότητες δόνησης του ClOOBr είναι συγκρίσιμες με εκείνες του BrOOBr. Η δόνηση τάσης του O-O στο ClOOBr έχει τιμή συχνότητας κοντά στην τιμή δόνησης του O-O στο BrOOBr (770.2 cm^{-1}) αλλά ελαφρώς μεγαλύτερη λόγω της συμμετοχής του μικρότερου ατόμου Cl στις δεσμικές δονήσεις ή λόγω της συμμετοχής των 3d τροχιακών του βρωμίου, στους δεσμούς του BrOOBr, και της συνεισφοράς των στη δονητική κίνηση του προσκολλούμενου στο οξυγόνο ατόμου Br. Η δόνηση κάμψης του BrOO στο BrOOBr (268.9 cm^{-1}) επηρεαζόμενη από τις αρμονικές δονήσεις λόγω της παρουσίας του μεγάλου ατόμου Br, έχει χαμηλότερη συχνότητα από την αντίστοιχη δόνηση του BrOO στο ClOOBr (296.1 cm^{-1}), το οποίο δέχεται εντονότερες επιδράσεις από τις δονήσεις που συμβαίνουν λόγω της παρουσίας του μικρότερου ατόμου Cl. Επίσης η ασύμμετρη συχνότητα τάσης Br-O στο BrOOBr (613.2 cm^{-1}) είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη συχνότητα τάσης Br-O στο ClOOBr (594.9 cm^{-1}), ενώ η συχνότητα στρέψης του ClOOBr (103.2 cm^{-1}) επιτρέπει την σαφή διαφοροποίησή του από το BrOOBr (82.8 cm^{-1}).

Όσον αφορά την *cis* και *trans* διαμόρφωση του BrOOBr ισομερούς έχουμε να κάνουμε τα εξής σχόλια. Η *cis* διαμόρφωση είναι αναμφισβήτητα μια κατάσταση μετάβασης (transition state) αφού όλοι οι MP2 υπολογισμοί ανεξαρτήτου βάσης δίνουν αρνητική συχνότητα. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και για την *cis* διαμόρφωση των ισομερών, HOObR, ClOOCl και ClOOBr, όχι μόνον από δικούς μας υπολογισμούς αλλά και από στοιχεία της βιβλιογραφίας. Εξαίρεση αποτελεί το ClOOBr ισομερές, το οποίο για λόγους σύγκρισης με το υπό μελέτη σύστημα και εφόσον δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία, το υπολογίσαμε εμείς ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε και για το BrOOBr. Η επίμαχη όμως διαμόρφωση είναι η *trans*. Ενώ ο MP2 υπολογισμός με τη μεγαλύτερη βάση συναρτήσεων, /6-311++G(3df) δίνει μια αρνητική συχνότητα κοντά στις 180° για το BrOOBr ισομερές, η μικρότερη βάση, /6-311++G(2d) δίνει μια μικρή θετική συχνότητα στρέψης. Απεναντίας, με την αφαίρεση των συναρτήσεων διάχυσης παίρνουμε και με τις δυο βάσεις αρνητική συχνότητα για την *trans* διαμόρφωση. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και για την *trans* διαμόρφωση του ισομερούς ClOOBr σύμφωνα με τα MP2 αποτελέσματα. Η αμφισβήτηση αυτή είναι δικαιολογημένη, γιατί πρόκειται για μια πολύ χαλαρή μεταβατική κατάσταση όπως προκύπτει και από την βιβλιογραφία^[47], και είναι δύσκολο να εκτιμήσουμε το αποτέλεσμα με βάση μόνο το μέγεθος της βάσης των συναρτήσεων που χρησιμοποιείται.

Για τη γεωμετρία βασικής κατάστασης του BrOObBr (πίνακας 1), οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η δομή ελάχιστης ενέργειας του BrOObBr είναι μη επίπεδη, με διέδρη γωνία ϕ κοντά στην τιμή των 85° . Το μήκος δεσμού O-O στο BrOObBr ($1.394 \text{ \AA}$) είναι μικρότερο από το μήκος δεσμού O-O στο ClOObBr ($1.399 \text{ \AA}$). Η μείωση του μήκους δεσμού O-O κινούμενοι από το HOOC στο BrOObBr δείχνει ότι το μήκος του κεντρικά τοποθετημένου δεσμού O-O επηρεάζεται, τόσο από τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του ατόμου O και των $1s$, $3p$ τροχιακών των ατόμων H και Cl αντίστοιχα, όσο και των αλληλεπιδράσεων με το ενεργειακά υψηλότερο $3d$ τροχιακό του Br , εφόσον τα άτομα H και Cl αντικαθίστανται σταδιακά με το Br . Το μήκος δεσμού Br-O στο BrOObBr ($1.858 \text{ \AA}$) είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το μήκος Br-O στο ClOObBr ($1.855 \text{ \AA}$). Αυτό επαληθεύει το γεγονός ότι, τα μήκη δεσμών μεταξύ ορισμένων ατόμων στα ισομερή που έχουν παρόμοιες διαμορφώσεις, επηρεάζονται αρκετά από τη διαμόρφωση και τους δεσμούς που σχηματίζουν τα άτομα των οποίων εξετάζουμε τα μήκη, με τα άτομα που τα περιβάλλουν. Ειδικά οι θέσεις των δεσμών είναι κρίσιμης σημασίας. Στην περίπτωση του δεσμού Br-O γίνεται φανερό ότι το μήκος Br-O και στις τρεις ισομερείς μορφές, επηρεάζεται όχι μόνο από τις αλληλεπιδράσεις των δεσμικών τροχιακών μεταξύ των ατόμων οξυγόνου, αλλά επίσης από τον τύπο δεσμού που δημιουργείται μεταξύ του O με καθένα χωριστά από τα άτομα, Cl στο (ClOObBr) και Br στο (BrOObBr).

Για το ισομερές BrOBBrO (πίνακας 3), παρατηρούμε ότι η δομή ελάχιστης ενέργειας του BrOBBrO έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά. Η απόσταση δεσμού $\text{Br}' - \text{O}'$ ($1.638 \text{ \AA}$) φαίνεται να είναι η μικρότερη από τις αποστάσεις δεσμών στο μόριο (ανάμεσα στα Br-O , $\text{O-Br}'$ και $\text{Br}' - \text{O}'$). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός $\text{Br}' - \text{O}'$ αποκτά μερικά χαρακτηριστικά διπλού δεσμού λόγω του συντονισμού των δεσμικών ηλεκτρονίων $\text{Br}' - \text{O}'$ με τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του ακραίου οξυγόνου. Τέτοια πολλαπλή σύνδεση δεν παρατηρείται στους δεσμούς Br-O και $\text{O-Br}'$ όπου το άτομο του οξυγόνου βρίσκεται σε ενδιάμεση θέση στο μόριο. Εξαιτίας του μερικού χαρακτήρα διπλού δεσμού, ο δεσμός $\text{Br}' - \text{O}'$ στο BrOBBrO ($1.638 \text{ \AA}$), έχει μικρότερη απόσταση από τον δεσμό Br-O στο BrOObBr ($1.858 \text{ \AA}$). Το μήκος δεσμού $\text{O-Br}'$ ($1.953 \text{ \AA}$) είναι ελαφρώς μικρότερο από το μήκος δεσμού Br-O ($1.964 \text{ \AA}$) ενώ δείχνει συγκρίσιμο με το μήκος O-Br στο ClOBBrO . Η επίπεδη γωνία $\text{OBBr'O}'$ (111.5°) στο μόριο BrOBBrO είναι μικρότερη από την γωνία BrOBBr' (113.7°). Η γωνία BrOBBr' είναι αποτέλεσμα των απώσεων ανάμεσα στα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων των ατόμων Br , O και Br' , καθώς και των απώσεων που συμβαίνουν μεταξύ των δεσμικών ηλεκτρονίων (στους απλούς δεσμούς Br-O και $\text{O-Br}'$)

και των μονήρη ζευγών ηλεκτρονίων των δύο ατόμων βρωμίου και οξυγόνου. Αυτές οι απώσεις έχουν μεγαλύτερη επίδραση από τις απώσεις, μονήρη ζεύγη / δεσμικά ζεύγη, οι οποίες συμβαίνουν ανάμεσα στα ζεύγη ηλεκτρονίων των δυο ατόμων οξυγόνου και του ατόμου Br' με τα δεσμικά ηλεκτρόνια των δεσμών O - Br' και Br' - O' που αποτελούν τη γωνία OBr'O' (αφού ο δεσμός Br' - O' έχει μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού επειδή υπάρχει ένα λιγότερο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο ακραίο άτομο οξυγόνου).

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του ισομερούς BrBrO₂, έχουμε να κάνουμε τα εξής σχόλια. Ο δεσμός Br-O στο BrBrO₂ φαίνεται να έχει τη μικρότερη απόσταση συγκρινόμενη με τα αντίστοιχα μήκη δεσμού σε όλα τα ισομερή του (BrO)₂. Τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων των δυο οξυγόνων αλληλεπιδρούν με το ζεύγος του δεσμού Br-O, ο οποίος δείχνει να εμφανίζει χαρακτηριστικά διπλού δεσμού. Αυτή η αλληλεπίδραση είναι πιο ισχυρή στο BrBrO₂ από ότι στο BrOBrO, και έτσι ο δεσμός Br-O στο BrBrO₂ (1.602 Å) είναι μικρότερος σε μήκος από τον δεσμό Br' - O' στο BrOBr'O' (1.638 Å). Επίσης λόγω του χαρακτήρα διπλού δεσμού, το μήκος Br = O στο BrBrO₂ (1.602 Å) είναι μικρότερο από το μήκος του απλού δεσμού Br-O στο BrOOBr (1.858 Å).

Είναι επίσης φανερό ότι υπάρχει προοδευτική αύξηση στις ενέργειες σύνδεσης με τη σειρά, ClOOCl < ClOOBr < BrOOBr, μια αύξηση που δεν είναι της ίδιας διεύθυνσης με αυτή που εμφανίζεται στους αντίστοιχους συντελεστές της ολικής αντίδρασης, των οποίων ως γνωστόν η τιμή διαμορφώνεται και από την ύπαρξη ενεργειακών φραγμάτων. Οι γεωμετρίες και οι ηλεκτρονικές ενέργειες των δυο άλλων ισομερών μορφών έχουν επίσης προσδιοριστεί, και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 13. Στον ίδιο πίνακα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μας για όλες τις ισομερείς μορφές του (BrO)₂ με εκείνες των υπολογισμών με την μέθοδο DFT, και παρουσιάζουμε μια ανάλογη σύγκριση για όλες τις ισομερείς μορφές του BrClO₂.

DY (X, Y άτομα
ως BrO + Br'O'.

FOOCI ^d
1.311
1.832
1.507
110.9
106.8
85.7
-709.44254

BrOBr^j

1.865
113.1
15-20
ν αναφ.[4].

11++G(3df).

VEs.

6-311 + G(3df).



Πίνακας 13.

Ab initio κβαντομηχανικά αποτελέσματα για τις γεωμετρίες, ηλεκτρονικές ενέργειες και σχετικές σταθερότητες των ισομερών (BrO)₂ και BrClO₂, με διάφορες μεθόδους.

Ιδιότητα		BrOOBr		ClOOBr			
		παρούσα εργασία	B3LYP ^b	παρούσα εργασία	G1 ^c	B3LYP ^d	
<i>r</i> (BrO)	Å	1.8586	1.922	1.8557	1.9061	1.914	
<i>r</i> (OO)	Å	1.3945	1.335	1.3997	1.4121	1.347	
<i>r</i> (ClO)	Å			1.7029	1.7445	1.757	
< BrOO		109.891	113.3	109.643	109.54	112.8	
< ClOO				109.309	109.17	111.8	
φ (διεδρη)		83.816	85.6	83.337	84.9	86.0	
<i>E</i>	h	-5296.0485	-52.98.61908 (-5292.25672)	-3182.8493	-3182.39200 (-3182.39685)	-3184.68561 (-3182.33520)	
		BrOBr'O'		BrOCIO'		ClOBrO'	
		Παρούσα εργασία ^a	B3LYP ^b	G1 ^c	B3LYP ^d	G1 ^c	B3LYP ^d
<i>r</i> (BrO)	Å	1.964	1.867	2.3406	1.895	1.9691	1.892
<i>r</i> (OBr')	Å	1.953	1.855				
<i>r</i> (Br'O')	Å	1.638	1.660				
<i>r</i> (BrO')	Å					1.6531	1.659
<i>r</i> (OCl)	Å			1.7873	1.679	1.7249	1.699
<i>r</i> (ClO')	Å			1.6305	1.498		
< BrOBr'		113.68	116.8				
< BrOCl				91.86	116.2	111.48	115.7
< OBr'O'		111.45	110.3			113.95	110.4
< OClO'				93.01	113.6		
φ		71.4	79.3	0.01	79.2	74.86	80.0
<i>E</i>	h	-5295.82382	-5298.6007	-3182.3727 (-3182.3886)	-3184.6690 (-3182.3177)	-3182.3783 (-3182.3831)	-3184.6670 (-3182.3195)
Δ <i>E</i> _{is} °		11.0	11.3	12.1 (5.2)	10.5 (10.2)	8.5 (8.6)	11.3 (9.4)

^a Αποτελέσματα της παρούσας εργασίας σε επίπεδο MP2 / 6-311 ++ G(3df).

^b Αποτελέσματα από την αναφ. [14] με τη μέθοδο B3LYP / 6-311 ++ G(3df,3dp).

^c Αποτελέσματα από την αναφ. [10], ενεργειακές τιμές G2 σε παρένθεση από την αναφ. [6].

^d Αποτελέσματα από την αναφ. [14] με τη μέθοδο B3LYP και τιμές ηλεκτρονικής ενέργειας σε παρένθεσις με την μέθοδο CCSD(T) υπολογισμένες με την γεωμετρία της B3LYP.

^e Ενέργεια ισομερισμού σε kcal mol⁻¹ σε σχέση με τα αντίστοιχα υπεροξείδια.



Ιδιότητα	BrBrO ₂		ClBrO ₂		BrClO ₂	
	Παρούσα εργασία ^a	B3LYP ^b	G1 ^c	B3LYP ^d	G1 ^e	B3LYP ^d
<i>r</i> (BrBr) Å	2.589	2.490				
<i>r</i> (BrO) Å	1.602	1.618	1.6152	1.613		
<i>r</i> (ClBr) Å			2.3849	2.315	2.6557	2.416
<i>r</i> (ClO) Å					1.4689	1.445
< BrBrO °	104.1	111.4				
< OBrO °	112.7	104.2		111.3		
< OClO °						104.7
< ClBrO °			103.49	103.7		
< BrClO °					104.70	114.7
φ °	112.2	-111.7	113.17	-111.0	116.87	-114.2
<i>E</i> h	-5295.8282	-5298.6055	-3182.3888	-3184.6772	-3182.3688	-3184.6800
			(-3182.3929)	(-3182.3306)	(-3182.3843)	(-3182.3260)
Δ <i>E</i> ₀ ^d	8.2	8.4	2.0 (2.4)	3.0 (5.6)	14.6 (7.8)	6.8 (4.6)

^a Αποτελέσματα της παρούσας εργασίας σε επίπεδο MP2 / 6-311 ++ G(3df).

^b Αποτελέσματα από την αναφ. [14] με τη μέθοδο B3LYP / 6-311 ++ G(3df,3dp).

^c Αποτελέσματα από την αναφ. [10], ενεργειακές τιμές G2 σε παρένθεση από την αναφ. [6].

^d Αποτελέσματα από την αναφ. [14] με τη μέθοδο B3LYP και τιμές ηλεκτρονικής ενέργειας σε παρενθέσεις με την μέθοδο CCSD(T), υπολογισμένες με την γεωμετρία της B3LYP.

^e Ενέργεια ισομερισμού σε kcal mol⁻¹ σε σχέση με τα αντίστοιχα υπεροξείδια.

^f Αποτελέσματα από την αναφ. [42] με την μέθοδο B3LYP / AREP-TZ (2df).

Γενικά τα γεωμετρικά αποτελέσματα συμφωνούν και με τις δυο μεθοδολογίες με ασήμαντες αποκλίσεις, αλλά και πάλι παρατηρώντας κανείς τα σχετικά μεγέθη των διαφόρων αποστάσεων ισορροπίας, εξαρτώμενες από τη θέση των μέσα στο ισομερές, διακρίνει παρόμοιες τάσεις. Για παράδειγμα η απόσταση δεσμού X-O που αντιστοιχεί σε ακραίο άτομο οξυγόνου, βρίσκεται μέσα σε όλες τις δομές του YOXO, μικρότερη από τις άλλες δύο αποστάσεις X-O, αντανakλώντας έτσι τον μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται εδώ είναι στην περίπτωση του BrOCIO' το οποίο ενώ στην μελέτη του Gleghorn^[10] με την μέθοδο G1 εμφανίζει μία επίπεδη διαμόρφωση με μεγάλες τις αποστάσεις Br-O και Cl-O, οι υπολογισμοί των Guha και Francisco με τη

μέθοδο DFT δίνουν μια στρεβλή διαμόρφωση παρόμοια με αυτή των ClOBrO και BrOBrO. Προφανώς η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στους διαφορετικούς σχηματισμούς αυτού του ισομερούς, δηλαδή στα διαφορετικά διαμορφωμερή. Επιπλέον στον πίνακα 13 συγκρίνουμε τα ενεργειακά αποτελέσματα της μεθόδου B3LYP με τα *ab initio* της παρούσας εργασίας για τα συστήματα (BrO)₂ και ClOBr, και παρατηρούμε, όσον αφορά τις σχετικές σταθερότητες των δύο ισομερών του (BrO)₂ ως προς το υπεροξείδιο ισομερές του Br, πολύ καλή συμφωνία. Ο ίδιος πίνακας περιέχει ανάλογες συγκρίσεις των αποτελεσμάτων από τις μελέτες G1 και G2 με την μέθοδο B3LYP, για το ισομερές ClBrO₂. Οι ενέργειες ισομερισμού είναι σύμφωνες σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, με την μόνη αξιόλογη εξαίρεση του BrOCIO και BrClO₂, την οποία και πάλι αποδίδουν στους διαφορετικούς σχηματισμούς αυτών των ισομερών μορφών.

Πίνακας 14.

Γεωμετρίες πλήρους βελτιστοποίησης των μορίων : BrBrO₂, ClBrO₂, BrClO₂, και ClClO₂

Ιδιότητα	BrBrO ₂		ClBrO ₂		BrClO ₂		ClClO ₂	
	MP2 ^a	B3LYP ^b	B3LYP ^f	B3LYP ^d	B3LYP ^f	B3LYP ^d	B3LYP ^f	exp ^c
<i>r</i> (BrBr) Å	2.589	2.490(2.484) ^f						
<i>r</i> (ClCl) Å							2.257	2.22
<i>r</i> (BrO) Å	1.602	1.618(1.618) ^f	1.591	1.613				
<i>r</i> (ClBr) Å			2.325	2.315	2.414	2.416		
<i>r</i> (ClO) Å					1.460	1.445	1.453	1.44
< BrBrO	104.1	111.4 (104.8) ^f						
< OBrO	112.7	104.2 (111.5) ^f	111.5	111.3				
< OCIO					114.6	104.7	114.4	116
< ClBrO			104.19	103.7				
< BrClO					104.50	114.7		
< ClClO							104.5	103.5

^a Αποτελέσματα της παρούσας εργασίας σε επίπεδο MP2 / 6-311 ++ G(3df).

^b Αποτελέσματα από την αναφ. [14] με τη μέθοδο B3LYP / 6-311 ++ G(3df,3dp).

^d Αποτελέσματα από την αναφ. [14] με τη μέθοδο B3LYP και τιμές ηλεκτρονικής ενέργειας σε παρενθέσεις με την μέθοδο CCSD(T), υπολογισμένες με την γεωμετρία της B3LYP.

^f Αποτελέσματα από την αναφ. [42] με την μέθοδο B3LYP / AREP-TZ (2df).

^c Πειραματικά αποτελέσματα από την αναφ. [8].



Τελικά εξετάζοντας τα συγκριτικά αποτελέσματα του πίνακα 14 καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα: Και οι MP2 υπολογισμοί που εκτελέστηκαν στην παρούσα εργασία, και οι B3LYP της αναφοράς ^[42] δείχνουν μια συνέπεια ως προς την τιμή της γωνίας BrBrO την οποία βρίσκουν κοντά στις 104°. Κατά περίεργο όμως τρόπο, οι B3LYP υπολογισμοί για τις γωνίες BrBrO και OBrO της αναφοράς ^[14], βλέπουμε να διαφοροποιούνται. Εξετάζοντας όμως τα πειραματικά δεδομένα για το ClClO₂ σαν ένα τεστ αξιοπιστίας των υπολογισμών μας, παρατηρούμε ότι οι MP2 γωνίες όπως και τα μήκη δεσμών παρουσιάζουν εξαιρετική συμφωνία με τις πειραματικές τιμές. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η γωνία δεσμού XYO, πρέπει να είναι μικρότερη από τις γωνίες OYO του πίνακα 14, εφόσον δεν μπορούμε να σκεφτούμε κάποιο λόγο που να δικαιολογεί την διαφοροποίηση του BrBrO₂ από την γενική τάση αυτών των μορίων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. J.A. Pople, Paul v.R. Schleyer, L. Radom, W.J. Hhre.; Ab initio Molecular orbital theory.
2. IRA N. Levine ; Quantum Chemistry, Chemistry Department Brooklyn College City University of New York.
3. K.A. Τσίπης, εισαγωγή στην κβαντική χημεία, Θεσσαλονίκη 1993.
4. M.P. McGrath, K.C. Clemitshaw, F.S. Rowland, W.J. Hehre, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6126.
5. F. Jensen, J. Oddershede, J. Phys. Chem. 94 (1990) 2235.
6. J.F. Stanton, C.M.L. Rittby, R.J. Bartlett, D.W. Toohey, J.Phys. Chem. 95 (1991) 2107.
7. A.P. Rendell, T.J. Lee, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6219.
8. T.J. Lee, C.M. Rohlfig, J.E. Rice, J. Chem. Phys. 97 (1992) 6593.
9. W.K. Li, C. Y. Ng, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 113.
10. J.T. Gleghorn, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 296.
11. J.S. Francisco, J. Phys. Chem. 98 (1994) 5650.
12. J.S. Francisco, J. Phys. Chem. 100 (1996) 10826, erratum.
13. J.S. Francisco, J. Phys. Chem. 105 (1996) 3338.
14. S. Guha, J. Francisco, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 5347.
15. L.A. Curtiss, M.P. McGrath, J.P. Blaudeau, N.E. Davis, R.C. Binning Jr., L. Radom, J. Chem. Phys. 103 (1995) 6104.
16. M.P. McGrath, F.S. Rowland, J. Phys. Chem. 100 (1996) 4815, and references therein.
17. T.J. Lee, J. Phys. Chem.. 99 (1995) 15074.
18. J. Kolm, O. Schrems, P. Beichert, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1083.
19. L.F. Pacios, P.C. Gomez, J. Phys. Chem. 101 (1997) 1767.
20. P. Chaquin, M. Bahou, A. Schriver, L. Schriver, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 609.
21. M.A. Workman, J.S. Francisco, Chem. Phys. Lett. 293 (1998) 65.
22. O.V. Rattigan, R.L. Jones, R.A. Cox, Chem. Phys. Lett. 230 (1994) 121.
23. C.E. Miller, S.L. Nickolaisen, J.S. Francisco, S.P. Sander, J. Chem. Phys. 107 (1997) 2300.
24. H.S.P. Muller, C.E. Miller, E.A. Cohen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 2129.
25. N.I. Butkovskaya, I.I. Morozov, V.L. Tal'rose, E.S. Vasiliev, Chem. Phys. 79 (1983) 21.
26. E. Drougas, A.M. Kosmas, J. Chem. Phys. 92 (1995) 1214.
27. S.L. Nickolaisen, R.R. Friedl, S.P. Sander, J. Phys. Chem. 98 (1994) 155, and references therein.
28. M.A. Grela, A.J. Colussi, J. Phys. Chem. 100 (1996) 10150.



29. M.B. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewsky, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Gioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Cheng, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, J.S. DeFrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN94, Revision B.1, Gaussian, Pittsburg, PA, 1995.
30. W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
31. H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4530.
32. H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3075.
33. J.J.W. McDonald, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 90 (1990) 2363.
34. A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639.
35. R. Krishan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 659.
36. R.C. Binning Jr., L.A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* 11 (1990) 1206.
37. M.P. Grath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 511.
38. H.B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* 3 (1982) 214.
39. M.S. Gordon, J.A. Pople, MBLD, Quantum Chemistry Program Exchange 135, QCPE Newsletter, 22 (1969) 28.
40. H.B. Schlegel, in: J. Bertran, I.G. Csizmadia (Eds.), *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Kluwer, Dordrecht, 1989, p. 33.
41. L.F. Pacios, P.C. Gomez, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 467 (1999) 223.
42. P.C. Gomez L.F. Pacios, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 739.
43. M.J. Frisch, Gaussian, Carnegie Office Park, Building 6 Pittsburgh, PA 15106 U.S.A.
44. P.C. Gomez L.F. Pacios, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8931.
45. Chase, M.W.; Davies, C.A.; Downey, J.R.; D.J.; McDonald *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* 1985, 1.
46. Ruscic, R.; Berkowitz, J.; *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 7795.
47. S. Jaffe, W.K. Mainquist *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 3277-3280.

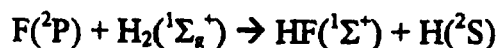
Κεφάλαιο 3

ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

3.1. Εισαγωγή

Ένα από τα δυσκολότερα κεφάλαια για την μελέτη της δυναμικής μιας χημικής αντίδρασης είναι ο προσδιορισμός της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας που ρυθμίζει την κίνηση των ατομικών πυρήνων. Στο πεδίο αυτό τα τελευταία χρόνια, έχει υπάρξει κάποια πρόοδος στην ανάπτυξη αναλυτικών συναρτήσεων για επιφάνειες δυναμικής ενέργειας.

Η έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας για ένα μόριο, ορίζεται από την προσέγγιση Born-Oppenheimer για την ανεξάρτητη κίνηση των πυρήνων από τα ηλεκτρόνια. Η μαθηματική βάση γι' αυτήν την προσέγγιση έχει μελετηθεί εκτενώς και δεν θα αναφερθούμε σ' αυτήν λεπτομερειακά. Επιγραμματικά υπενθυμίζουμε ότι η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας ενός συνόλου ατόμων, είναι η δυναμική ενέργεια που προσδιορίζει την κίνηση των πυρήνων των ατόμων αυτών. Στην προσέγγιση Born-Oppenheimer τα ηλεκτρόνια προσαρμόζουν την κίνησή τους ακαριαία για να ακολουθούν οποιαδήποτε μετακίνηση του πυρήνα, έτσι ώστε η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας να μπορεί εξ' ίσου να θεωρείται το δυναμικό για την μετακίνηση των ατόμων μέσα σ' ένα μόριο, ή των ατόμων στη σύγκρουση με ένα άλλο. Αυτός ο τύπος της κίνησης ονομάζεται αδιαβατικός και διέπει τις περισσότερες χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση. Υπάρχουν όμως μερικές μοριακές διεργασίες στις οποίες το σύστημα κάνει μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικών επιφανειών δυναμικής ενέργειας. Αυτές ονομάζονται μη αδιαβατικές διεργασίες και εμφανίζονται από παράγοντες οι οποίοι αγνοούνται στη προσέγγιση Born-Oppenheimer. Η σημασία των αδιαβατικών διεργασιών για χημικές αντιδράσεις τονίστηκε πρώτα από τον London ο οποίος υπέθεσε ότι οι περισσότερες αντιδράσεις είναι αδιαβατικές. Έτσι για μια αντίδραση όπως:



(3.1)



η πιθανότητα της αντίδρασης μπορεί γενικά να υπολογιστεί εξετάζοντας την κίνηση των τριών ατόμων κάτω από την επίδραση μιας ολικής συνάρτησης δυναμικής ενέργειας η οποία είναι μια συνάρτηση των σχετικών θέσεων των τριών ατόμων.

Οι αναλυτικές μαθηματικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται τα τελευταία χρόνια, βασιζόμενες στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και σε *ab initio* υπολογισμούς. Οι *ab initio* υπολογισμοί που έχουν αρχίσει κι αυτοί να γίνονται εφικτοί πρόσφατα με την ανάπτυξη των σχετικών προγραμμάτων στον Η/Υ, βοηθούν πολύ στην κατάστρωση της συνάρτησης δυναμικής επιφάνειας δίνοντας πληροφορίες για συγκεκριμένα κρίσιμα σημεία αυτής. Γενικά διαφορετικά πειράματα δίνουν πληροφορίες σχετικές με διαφορετικά τμήματα της επιφάνειας, και μια συγκεκριμένη *ab initio* τεχνική μπορεί να έχει διαφορετικά επίπεδα ακρίβειας για διαφορετικά τμήματα της επιφάνειας. Άρα είναι θέμα χημικής κρίσης αν μπορούμε να συνδυάσουμε αυτές τις πληροφορίες για να παράγουμε μια ικανοποιητική συνάρτηση για όλη την επιφάνεια. Επιπλέον υπάρχει μια συνεχής σύγκρουση ανάμεσα στην ακρίβεια με την οποία μια συνάρτηση εκφράζει μια επιφάνεια και στην απλότητα της συνάρτησης. Μπορούμε λοιπόν να ισχυριστούμε ότι, συναρτησιακές μορφές του δυναμικού που μπορούν να βασιστούν σε εμπειρική μαρτυρία και σε *ab-initio* υπολογισμούς, μας εξασφαλίζουν μια αρκετά ικανοποιητική εκπροσώπηση της δυναμικής επιφάνειας.

3.2. Η τοπογραφία των επιφανειών δυναμικής ενέργειας

Η συνάρτηση δυναμικής επιφάνειας είναι το σημαντικότερο εκείνο μέγεθος, που προσδιορίζει τον μηχανισμό με τον οποίο θα λάβει χώρα η αναδιάταξη των ατόμων και η πραγματοποίηση στη συνέχεια της χημικής αντίδρασης. Ουσιαστικά η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας εκφράζει τις χημικές δυνάμεις που επιδρούν στα μόρια και στα άτομα και καθορίζει το αποτέλεσμα της σύγκρουσης.

Η αύξηση στην πολυπλοκότητα για μια δυναμική επιφάνεια, πηγαινοντας από τριατομικό σε τετρατομικό σύστημα, δυσκολεύει σε πολύ μεγάλο βαθμό την εύρεση μιας

δυναμικής συνάρτησης η οποία να είναι ακριβής σε όλο το χώρο διαμόρφωσης. Τα δύο χαρακτηριστικά που εμφανίζουν ειδική δυσκολία, είναι η αύξηση στον αριθμό των σταθερών σημείων πάνω στην επιφάνεια τα οποία συνδέονται με μετασταθείς δομές και η αύξηση στον αριθμό των τομών με άλλες επιφάνειες.

Μερικές από τις δημοφιλείς προσεγγίσεις των τριατομικών επιφανειών δεν έχουν επεκταθεί σε τετρατομικές, και ίσως δεν μπορούν να επεκταθούν. Το πρόβλημα εδώ εμφανίζεται από τον μεγάλο αριθμό των συναρτήσεων που χρειάζονται για να εξασφαλίζουν μια καλή βάση για όλη την επιφάνεια. Στην περίπτωση των τεσσάρων ατόμων που αντιδρούν, η δυναμική ενέργεια είναι συνάρτηση έξι αποστάσεων μεταξύ των ατόμων. Σ' αυτή την περίπτωση μπορούμε να παραστήσουμε γραφικά την δυναμική ενέργεια σαν συνάρτηση των ανωτέρω μεταβλητών, και να έχουμε το τρισδιάστατο διάγραμμα που είναι η δυναμική επιφάνεια της αντίδρασης. Η προβολή αυτού του διαγράμματος στο επίπεδο, μας δίνει το διάγραμμα των ισοδυναμικών καμπυλών, (contour map)^[9].

Το πρώτο βήμα για την κατανόηση της δυναμικής της αντίδρασης, είναι η επισταμένη μελέτη των διαφόρων χαρακτηριστικών της δυναμικής επιφάνειας, όπως είναι το "μονοπάτι χαμηλότερης ενέργειας" - που είναι η πορεία της αντίδρασης από την πλευρά των αντιδρώντων στην πλευρά των προϊόντων, περνώντας από τα σημεία που έχουν τη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια. Οι Eyring, Polanyi, Evans το 1930 είχαν επισημάνει το γεγονός ότι μια στοιχειώδης χημική αντίδραση όπως π.χ. αυτή που ακολουθεί.



δεν προχωράει με διαδοχικά βήματα, όπως είναι το σπάσιμο του παλιού δεσμού και δημιουργία του νέου, αλλά μέσω μιας συντονισμένης κίνησης των πυρήνων σε μια "συνεχή" μεταβολή του συστήματος από την "κοιλιάδα" των αντιδρώντων στην "κοιλιάδα" των προϊόντων. Η δυναμική επιφάνεια λοιπόν περιγράφει μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ της διαμόρφωσης των αντιδρώντων και της διαμόρφωσης των προϊόντων της αντίδρασης.

Οι περισσότερες διατομικές δυναμικές καμπύλες ενέργειας έχουν μια πολύ απλή μορφή. Κάθε μια από τις καμπύλες έχει μόνο ένα ελάχιστο που αντιστοιχεί στην κατάσταση δεσμού των δύο ατόμων ή αυτές είναι απωστικές με ένα μόνο ρηχό Van der

Waals ελάχιστο σε μεγάλες διαπυρηνικές αποστάσεις. Οι τρεις πιο ευρέως γνωστές συναρτησιακές μορφές διατομικών δυναμικών ενεργειών είναι:

Η συνάρτηση Morse:

$$V(R) = D_{ab} \{ \exp[-2 \beta_{ab}(R - R_{ab}^0)] - 2 \exp[-\beta_{ab}(R - R_{ab}^0)] \} \quad (3.3)$$

όπου R_{ab}^0 η απόσταση ισορροπίας του A-B, D_{ab} η κλασσική ενέργεια διάσπασης, και β_{ab} η φασματοσκοπική σταθερά που δίνεται από τη σχέση:

$$\beta_{ab} = \pi c \omega_{ab}^0 \sqrt{2 \mu_{ab} / D_{ab}} \quad (3.4)$$

Η συνάρτηση Lennard - Jones:

$$V(R) = 4\epsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6] \quad (3.5)$$

όπου ϵ η ελάχιστη δυναμική ενέργεια του συστήματος στην διαπυρηνική απόσταση ισορροπίας, $R = R_e = 2^{1/6} \sigma$, και σ μία φασματοσκοπική σταθερά που η τιμή της εξαρτάται από το είδος των πυρήνων και αντιστοιχεί στην τιμή της απόστασης R για την οποία η δυναμική ενέργεια μηδενίζεται, $V(\sigma)=0$.

Και τέλος η συνάρτηση Rydberg:

$$V(R) = -D_e [1 + \alpha(R - R_e)] \exp[-\alpha(R - R_e)] \quad (3.6)$$

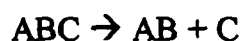
Οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας των πολυατομικών συστημάτων είναι απείρως πιο πολύπλοκες από τα διατομικά δυναμικά, όχι μόνο γιατί είναι πολυδιάστατες, αλλά επίσης διότι υπάρχουν χαρακτηριστικά που συνδέονται ειδικά με την μεγαλύτερη αυτή διαστατικότητα. Όμως πολυατομικά και διατομικά συστήματα έχουν ένα κοινό, ότι τα δυναμικά τους είναι γενικά ομαλά. Οι πολυατομικές επιφάνειες δεν είναι «πριονωτές». Μια ομαλή περιοχή από «κυματιστούς λόφους» είναι η καλύτερη εικόνα. Αυτή η τοπογραφική εικόνα είναι σημαντική, γιατί φανερώνει ότι η μαθηματική δουλειά για την

αναπαράσταση της επιφάνειας με σχετικά απλές συναρτήσεις, ίσως δεν είναι αποθαρρυντική όπως μερικοί την έχουν θεωρήσει. Όπως ακριβώς οι συναρτήσεις Morse ή Rydberg είναι απλές και αρκετά ακριβείς εκφράσεις των διατομικών καμπυλών, έτσι τέτοιες συναρτήσεις αυξάνοντας τις διαστάσεις, ίσως είναι επαρκείς αναπαραστάσεις των πολυατομικών επιφανειών.

Ένα τριατομικό μόριο, έχει μια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας η οποία είναι συνάρτηση τριών ανεξαρτήτων εσωτερικών συντεταγμένων. Μια επιφάνεια τεσσάρων ατόμων είναι συνάρτηση έξι διαστάσεων, και γενικά μια επιφάνεια n -ατόμων είναι συνάρτηση $3n-6$ διαστάσεων, δηλαδή των $3n-6$ διαπυρηνικών αποστάσεων. Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά μιας επιφάνειας, είναι εκείνες οι περιοχές πάνω στην επιφάνεια οι οποίες έχουν κλίση μηδέν, που σημαίνει $3n-6$ ανεξάρτητες πρώτες παράγωγοι είναι μηδέν. Αυτά τα στατικά σημεία μπορεί να είναι διαφορετικών τύπων, βασιζόμενα στη φύση των δεύτερων παραγώγων. Το ενεργειακό ελάχιστο πάνω στην επιφάνεια ορίζεται απλά, σαν το σημείο στο οποίο ένα απειροελάχιστο βήμα σε οποιαδήποτε διεύθυνση, οδηγεί σε αύξηση της δυναμικής ενέργειας. Μια πολυατομική επιφάνεια μπορεί να έχει περισσότερα από ένα ελάχιστα. Το χαμηλότερο σημείο πάνω στην επιφάνεια, θα παριστάνει την πιο σταθερή διαμόρφωση των πυρήνων για την συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, ενώ άλλα ελάχιστα πάνω στην επιφάνεια παριστάνουν μετασταθείς καταστάσεις. Ο χρόνος ζωής των μετασταθών καταστάσεων μπορεί να είναι μικρός ή μεγάλος, και εξαρτάται πάντα από τις εξωτερικές συνθήκες.

Το ενεργειακό μέγιστο πάνω στην επιφάνεια μπορεί να οριστεί τόσο απλά όπως το ενεργειακό ελάχιστο: Ένα απειροελάχιστο βήμα σε οποιαδήποτε διεύθυνση οδηγεί σε μείωση του δυναμικού. Όμως τα ενεργειακά μέγιστα γενικά δεν έχουν ειδική φυσική σημασία. Μεγάλης σημασίας τοπογραφικά χαρακτηριστικά είναι τα "Saddle points" ^[15]. Με τον όρο "Saddle point" χαρακτηρίζουμε ένα σημείο το οποίο έχει μια, αλλά μόνο μια διεύθυνση στην οποία η δεύτερη παράγωγος του δυναμικού γίνεται αρνητική, και κατά μήκος όλων των άλλων διευθύνσεων θετική. Τα "Saddle points" είναι σημεία ειδικού ενδιαφέροντος στη χημική κινητική, διότι αυτά βρίσκονται πάνω σε ενεργειακά μονοπάτια μεταξύ σημείων της επιφάνειας που ταυτίζονται με τα αντιδρώντα μόρια, και σημείων που ταυτίζονται με τα προϊόντα μόρια. Ένα "Saddle point" είναι το υψηλότερο σημείο πάνω στο μονοπάτι, το οποίο περιλαμβάνει την χαμηλότερη αύξηση του δυναμικού, στο πέρασμα από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Τα προϊόντα διάσπασης ενός πολυατομικού συστήματος, αντιστοιχούν σε περιοχές στο άπειρο όπου η δυναμική επιφάνεια είναι

επίπεδη, που σημαίνει όλες οι παράγωγοι σ' αυτές τις διευθύνσεις είναι μηδέν. Για παράδειγμα η διάσπαση του τριατομικού συστήματος ABC σε A και BC, συνδέεται με μονοπάτια μέσα σε μια περιοχή όπου $R_{AB} = R_{AC} = \infty$, και όλες οι παράγωγοι ως προς αυτές τις μεταβλητές γίνονται ασυμπτωτικά μηδέν. Αυτές οι ασυμπτωτικές περιοχές χαρακτηρίζονται και «κοιλάδες». Όσο το A πλησιάζει το BC τόσο η κλίση της «κοιλάδας» σταδιακά αλλάζει. Αν το ABC δεν είναι μια σταθερή τριατομική μορφή (π.χ. H_3), τότε η κλίση θα είναι θετική, και το μονοπάτι κατά μήκος του πυθμένα της «κοιλάδας» θα ανεβαίνει σε ένα "Saddle point" (αυχένα), (στην περίπτωση του H_3 ο αυχένας παριστάνει μια γραμμική διαμόρφωση με δύο ίσα μήκη δεσμών H-H), και υπερπηδώντας τον αυχένα κατεβαίνει στην «κοιλάδα» των προϊόντων. Αν το ABC είναι μια σταθερή μορφή, τότε η «κοιλάδα» ίσως απλά κατεβαίνει σε ένα ελάχιστο, ή μπορεί ακόμη να υπάρχει και "Saddle point" πάνω στο δρόμο κατά μήκος της «κοιλάδας». Οι αναφορές πάνω στα μονοπάτια μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων, δεν φανερώνουν ότι οι εσωτερικές συντεταγμένες αλλάζουν σύμφωνα με ένα απλό πρότυπο, (ορισμένο με ένα μονοπάτι), κατά την διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Το σωστό κλασσικό ανάλογο, είναι ότι η αντίδραση προχωράει κατά μήκος μιας στατιστικής κατανομής από μονοπάτια, ή κλασσικές τροχιές όπως συνήθως αναφέρονται. Ωστόσο τα ειδικά μονοπάτια, που περνούν από τα αντιδρώντα στα προϊόντα κατά μήκος του πυθμένα των κοιλάδων και δια μέσω των αυχένων, έχουν χημικό ενδιαφέρον, διότι αυτά τα χαρακτηριστικά εμφανίζονται σε αρκετές ποιοτικές θεωρίες των χημικών δυναμικών. Η απόσταση κατά μήκος ενός τέτοιου μονοπατιού ονομάζεται συντεταγμένη της αντίδρασης, και η γραφική παράσταση του δυναμικού V κατά μήκος μιας συντεταγμένης, αποτελεί το "προφίλ" δυναμικής ενέργειας της αντίδρασης. Για παράδειγμα στην αντίδραση διάσπασης:



(3.7)

καθώς ο δεσμός B - C σπάει, θα υπάρξουν γενικά μικρές αλλαγές στο μήκος του δεσμού AB και της γωνίας $\widehat{ABC}$. Έτσι η συντεταγμένη της αντίδρασης θα είναι για το μεγαλύτερο τμήμα παράλληλη στην εσωτερική συντεταγμένη R_{BC} , αλλά όχι εντελώς παράλληλη, να επιτρέπει για αυτή τη συντεταγμένη άλλες αλλαγές. Σ' αυτό το παράδειγμα το "προφίλ" της αντίδρασης θα είναι παρόμοιο με την καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση ενός διατομικού μορίου, και απλές συναρτήσεις όπως η Morse ή Rydberg,

μάλλον είναι μια καλή αναπαράσταση ενός τέτοιου "προφίλ". Στη συνέχεια βέβαια θα αναφερθούμε στην αναζήτηση και στην σημασία των αναλυτικών συναρτήσεων για την αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας.

3.3. Η αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας

Το μείζον πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της ηλεκτρονιακής δυναμικής ενέργειας η οποία προκύπτει από *ab-initio* υπολογισμούς είναι η ανάπτυξη σφαιρικά ορισμένων αναλυτικών συναρτήσεων, γι' αυτές τις επιφάνειες, οι οποίες εξαρτώνται από πολλές $(3n-6)$ εσωτερικές συντεταγμένες, (όπου n είναι ο αριθμός των ατόμων). Στο πρόβλημα αυτό, όσο και αν φαίνεται παράξενο, δεν έχει δοθεί η δέουσα προσοχή όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία. Η σημασία του όμως συνεχίζει να αυξάνει εφόσον τα πειράματα εξασφαλίζουν όλο και πιο εκλεπτυσμένες έρευνες για τα μόρια και τις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τρία ή περισσότερα άτομα, και ακόμα, οι *ab-initio* μέθοδοι γίνονται όλο και περισσότερο ικανές για τον ακριβή προσδιορισμό των ενεργειών αυτών των μορίων και αντιδράσεων. Οι ισχυρές πολωνυμικές μέθοδοι που τόσο συχνά χρησιμοποιούνταν για την απεικόνιση τοπικών περιοχών των δυναμικών, δύσκολα εφαρμόζονται για την σφαιρική αναπαράσταση μιας δυναμικής επιφάνειας. Μια πρόσθετη δυσκολία που συνδέεται με δυναμικές συναρτήσεις που περιγράφουν το σπάσιμο και τον σχηματισμό δεσμού, είναι το γεγονός ότι η συναρτησιακή εξάρτηση συνήθως δεν μπορεί να εκφράζεται χρησιμοποιώντας πολλαπλές επεκτάσεις ή με όρους προσθετικών συνεισφορών από απλές μεταβλητές συναρτήσεις όπως δυναμικά ζεύγους. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την κατάσταση για τις επιφάνειες που συνήθως χρησιμοποιούνται για την περιγραφή δυνάμεων *van der waals*, δεσμού υδρογόνου, και άλλων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Οι τελευταίοι τύποι των δυναμικών έχουν μελετηθεί πολύ καλά στις εφαρμογές των μοριακών μοντέλων και έχουν αναπτυχθεί ακριβείς εμπειρικές δυναμικές επιφάνειες, χρησιμοποιώντας σχετικά απλές συναρτήσεις (για παράδειγμα οι Kollman, 1987; Stone και Price, 1988).

Η δυσκολία για την ανάπτυξη αναλυτικών εκφράσεων της ενέργειας δυναμικής επιφάνειας που προσδιορίζεται από *ab-initio* υπολογισμούς, εμφανίζεται επειδή οι υπολογισμοί αυτοί είναι χρονοβόροι και ο σαφής υπολογισμός της ενέργειας και των

παραγώγων της σε κάθε σημείο απαιτεί μια δυναμική μελέτη που σπάνια είναι εφικτή. Επιπλέον οι *ab-initio* υπολογισμοί συνήθως δεν εξασφαλίζουν δυναμικές ενέργειες αρκετά ακριβείς που να χρησιμοποιούνται χωρίς τουλάχιστον μερικές ρυθμίσεις. Η ανάπτυξη των αναλυτικών εκφράσεων διευκολύνει αυτές τις ρυθμίσεις ενώ παράλληλα μπορούμε να έχουμε μια καθαρή εικόνα της δυναμικής επιφάνειας για τον χαρακτηρισμό των τοπολογικών χαρακτηριστικών που ίσως δεν γίνονται ευδιάκριτα από μια περιορισμένη σε λίγα σημεία *ab-initio* μελέτη (ειδικά για αντιδράσεις πολλών διαστάσεων και για πολύπλοκα μόρια). Όλα αυτά τα σχόλια σχετικά με την χρησιμότητα των αναλυτικών εκφράσεων για τις δυναμικές επιφάνειες είναι σημαντικά μόνο αν η αναπαράσταση είναι ποιοτικά ακριβής.

Η πιο γνωστή και ίσως η μόνη αναπτυγμένη σφαιρική επιφάνεια τριατομικού ή μεγαλύτερου συστήματος με "χημική ακρίβεια", (δηλαδή 0.05 eV χοντρικά), είναι για την αντίδραση $H + H_2$ (A.C.J. Varandas 1987)^[27]. Ακριβείς δυναμικές μελέτες χρησιμοποιώντας αυτή την επιφάνεια έχουν παράγει ένα μεγάλο αριθμό αποτελεσμάτων σε εξαιρετική συμφωνία με το πείραμα. Επιπλέον ένας μεγάλος αριθμός δυναμικών αποτελεσμάτων έχει προβλεφθεί από τη θεωρία, που ενέπνευσε επόμενα επιτυχημένα πειράματα. Αυτό δείχνει τον τρόπο που ανταμείβεται κανείς με μια αντιπροσωπευτική αναλυτική δυναμική επιφάνεια, αλλά όπως γνωρίζουμε οι συμβιβασμοί είναι απαραίτητοι όταν εξετάζονται συστήματα πιο πολύπλοκα από το $H + H_2$. Οι Wright και Gray (1978)^[28] παρουσίασαν μια λίστα από κριτήρια που πρέπει να ικανοποιεί μια επιτυχής έκφραση της δυναμικής επιφάνειας. Η λίστα αυτή βασίζεται πάνω σε προηγούμενη από τον Kuntz (1976)^[29] και σε σχετικές συζητήσεις που δόθηκαν από τους Sathynuttyd και Raff 1975^[30], Gitten 1977^[31], και Connor 1979^[32]. Τα κριτήρια για μια αναλυτική έκφραση είναι τα ακόλουθα.

1) Αυτή οφείλει να χαρακτηρίζει ακριβώς την ασυμπτωτική συμπεριφορά των αντιδρώντων και προϊόντων μορίων.

2) Οφείλει να έχει τις σωστές ιδιότητες συμμετρίας του συστήματος.

3) Οφείλει να παριστάνει ακριβώς το πραγματικό δυναμικό στις περιοχές αλληλεπίδρασης για τις οποίες είναι διαθέσιμα πειραματικά ή θεωρητικά δεδομένα, όχι όμως εμπειρικά.

4) Οφείλει να συμπεριφέρεται με λογικό τρόπο σε εκείνα τα τμήματα της περιοχής αλληλεπίδρασης για τα οποία είναι διαθέσιμα πειραματικά και θεωρητικά δεδομένα.

5) Οφείλει να συνδέει ομαλά την ασυμπτωτική και την περιοχή αλληλεπίδρασης με έναν φυσικό λογικό τρόπο.

6) Οφείλει να έχει τόσο μικρό αριθμό από δεδομένα σημεία όσα χρειάζονται για να πετύχουμε μια ακριβή προσαρμογή.

7) Οφείλει να συγκλίνει στην πραγματική επιφάνεια με όσα περισσότερα δεδομένα γίνονται διαθέσιμα.

8) Οφείλει να αποκαλύπτει τα σημεία εκείνα που είναι σημαντικό να υπολογίσουμε.

Τα πρώτα πέντε κριτήρια, σύμφωνα με τον Connor (1979), είναι απαραίτητα αν θέλουμε η αναπαράσταση να είναι χρήσιμη για δυναμικούς υπολογισμούς.

3.4. Οι μαθηματικές συναρτήσεις.

Οι μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται για την αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας απλών αλλά και πολύπλοκων συστημάτων, είναι διάφορες μαθηματικές συναρτήσεις. Η ιδέα που κρύβεται πίσω από αυτές τις μεθόδους, είναι να εφαρμόσουμε τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, και να ορίσουμε τη δυναμική επιφάνεια με τέτοιο τρόπο, που να μπορεί να προσαρμοστεί σε *ab-initio* ή πειραματικές τιμές. Οι προσαρμογές γίνονται μεταβάλλοντας παραμέτρους, που φυσικά εμφανίζονται στους ημιεμπειρικούς κβαντικούς υπολογισμούς, ή προσθέτοντας τοπικά ορισμένες συναρτήσεις διόρθωσης, για να προσαρμόσουμε ειδικές περιοχές της δυναμικής επιφάνειας όπως ενεργειακά φράγματα ή ελάχιστα. Επειδή οι *ab-initio* μέθοδοι σπάνια προσδιορίζουν τις δυναμικές επιφάνειες με χημική ακρίβεια, οι ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντικής είναι πιο δημοφιλείς αφού εξασφαλίζουν έναν σχετικά απλό τρόπο να προσαρμόσουμε τοπικά χαρακτηριστικά του δυναμικού, ενώ ταυτόχρονα διατηρούν τη σωστή σφαιρική συμπεριφορά. Όμως το κύριο μειονέκτημα των ημιεμπειρικών μεθόδων κβαντικής, είναι ότι μπορεί η χρησιμοποιούμενη μέθοδος των μοριακών τροχιακών να είναι τόσο σοβαρά εσφαλμένη, που απλές προσαρμογές δεν είναι αρκετές να δώσουν μεγάλη ακρίβεια στην επιφάνεια. Η πιο γνωστή χρησιμοποιούμενη ημιεμπειρική συνάρτηση δυναμικού για τριατομικές αντιδράσεις που έχουν ένα απλό φράγμα μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων χωρίς φρέαρ δυναμικού, είναι η επιφάνεια LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato)^[1,2,7,8]. Γενικά η LEPS συνάρτηση χρησιμοποιείται στην διευρυμένη της μορφή (Kuntz και άλλοι 1966) όπου

αυτή περιέχει τρεις ρυθμιζόμενες σταθερές (Sato παράμετροι) που επιλέγονται με την προσαρμογή κάποιων ιδιοτήτων της επιφάνειας, όπως η ενέργεια μεταβατικής κατάστασης, συχνότητες δόνησης κ.λ.π. Είναι μια συνάρτηση με προέλευση από την Κβαντική Χημεία, που κάνει χρήση των γνωστών διατομικών δυναμικών, για να υπολογίσει τη συνάρτηση δυναμικού των τριών σωματίων βασιζόμενη στην εξίσωση του London^[9]. Στην πρωταρχική της μορφή αναπαριστά τη συνάρτηση ενός διατομικού μορίου ως εξής:

$$V(R_{AB}) = Q_{AB} \pm J_{AB} \quad (3.8)$$

όπου Q , J είναι τα ολοκληρώματα Coulomb^[3,16] και ανταλλαγής αντίστοιχα. Το συν (+) αναφέρεται στην απλή ηλεκτρονική κατάσταση και το μείον (-) στην τριπλή. Τα Q και J είναι συναρτήσεις του R , που τείνουν στο μηδέν για πολύ μεγάλα R . Η εξίσωση επεκτείνεται για σύστημα τριών σωματίων μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$V_{ABC} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} \pm [1/2(J_{AB}-J_{BC})^2 + 1/2(J_{BC}-J_{CA})^2 + 1/2(J_{CA}-J_{AB})^2]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$Q_{ij} = 1/2 \{ {}^1\Sigma_{ij} + [(1-S_{ij})/(1+S_{ij})] {}^3\Sigma_{ij} \} \quad (\text{ολοκλήρωμα Coulomb}) \quad (3.10)$$

$$J_{ij} = 1/2 \{ {}^1\Sigma_{ij} - [(1-S_{ij})/(1+S_{ij})] {}^3\Sigma_{ij} \} \quad (\text{ολοκλήρωμα ανταλλαγής}), \quad (3.11)$$

όπου ${}^1\Sigma_{ij}$ και ${}^3\Sigma_{ij}$ παριστάνουν αντίστοιχα την απλή και τριπλή ενεργειακή κατάσταση του συστήματος ($i-j$), και S_{ij} οι παράμετροι Sato.

Το ολοκλήρωμα Coulomb εκφράζει την ενέργεια που οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, ^[3] δηλαδή την ενέργεια: α) Έλξης των ηλεκτρονίων του ενός ατόμου από τον πυρήνα του άλλου και αντίστροφα. β) Απώσεως μεταξύ των πυρήνων. γ) Απώσεως μεταξύ των ηλεκτρονίων. Η εμφάνιση του ολοκληρώματος ανταλλαγής στην έκφραση του δυναμικού οφείλεται στην αρχή του αδιάκριτου μεταξύ ομοειδών σωματίων. Κατά συνέπεια η ενέργεια που εκφράζει είναι καθαρά κυματομηχανικής φύσεως. Η αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών εκφράζεται μέσω των παραμέτρων Sato S_{ij} οι οποίες κυμαίνονται από -1 έως +1 και υπολογίζονται πολύ δύσκολα θεωρητικά. Στην πράξη όμως μπορούμε να τις υπολογίσουμε προσαρμόζοντας τις τιμές τους με επαναληπτική

διαδικασία στον υπολογιστή, έτσι ώστε να πετυχαίνεται η κατά δυνατόν πλησιέστερη προσέγγιση στα πειραματικά δεδομένα.

Όμως η συνάρτηση LEPS είναι σχετικά μη εύκαμπτη στα σημεία καμπής για γραμμικές διαμορφώσεις τριών ατόμων, και επιπλέον μια επιλογή Sato παραμέτρων που βελτιστοποιεί το σημείο καμπής για ένα μονοπάτι της αντίδρασης ίσως δεν επιτυγχάνει το ίδιο για ένα άλλο μονοπάτι του ίδιου συστήματος. Έτσι αν και η LEPS συνάρτηση έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί (όπως εκτιμάται από τους Connor, 1979, και Truhlar 1987) έπρεπε να γίνει κριτική της προφανούς επιτυχίας των εφαρμογών της. Πράγματι προτάθηκε ένας αριθμός προσεγγίσεων για βελτίωση και γενίκευση της LEPS συνάρτησης. Η επιτυχημένη LSTH επιφάνεια (Liu, 1973; Siegbahn και Liu, 1978; Truhlar και Horowitz, 1978) για το σύστημα $H + H_2$ βασίζεται στην άθροιση μιας London (παρόμοια με τη LEPS) συνάρτησης με εμπειρικά προσδιορισμένες μικρής κλίμακας συναρτήσεις με την προσαρμογή *ab-initio* υπολογισμών. Μια δεύτερη γενίκευση της LEPS που έχει εφαρμοστεί για την αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας της αντίδρασης $F + H_2$ εκφράζει τις Sato παραμέτρους σαν συναρτήσεις των τριατομικών εσωτερικών συντεταγμένων (Brown, 1985; Takayanagi και Sato, 1988). Η συνάρτηση LEPS με βάση την απλότητα και επιτυχία της στην περιγραφή των τριατομικών συστημάτων προτάθηκε επεκτεινόμενη και για συστήματα 4 ατόμων^[20] με την κάτωθι μορφή:

$$V_{ABC} = Q_{AB} + Q_{AC} + Q_{AD} + Q_{BC} + Q_{BD} + Q_{CD} \\ \pm \left[\frac{1}{2}(J_{AB} + J_{CD} - J_{AD} - J_{BC})^2 + \frac{1}{2}(J_{AD} + J_{BC} - J_{AC} - J_{BD})^2 + \frac{1}{2}(J_{AC} + J_{BD} - J_{AB} - J_{CD})^2 \right]^{1/4} \quad (3.12)$$

Εξ' ίσου γνωστή για την ευρύτατη εφαρμογή της, μέθοδος αναπαράστασης δυναμικής επιφάνειας, είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε από τους Sorbie και Matzell^[18] για τον προσδιορισμό της δυναμικής επιφάνειας ενός σταθερού τριατομικού μορίου. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην παραμετροποίηση του τριατομικού όρου της συναρτησιακής έκφρασης της ολικής δυναμικής ενέργειας του συστήματος, που γράφεται σαν άθροισμα μονοατομικών, διατομικών και τριατομικών όρων σύμφωνα με τη μορφή,

$$V_{ABC}(R_1, R_2, R_3) = V^{(3)}_{ABC}(R_1, R_2, R_3) + V^{(1)}_A + V^{(1)}_B + V^{(1)}_C \\ + V^{(2)}_{AB}(R_1) + V^{(2)}_{BC}(R_2) + V^{(2)}_{CA}(R_3) \quad (3.13)$$

Ο τριατομικός όρος γράφεται σαν ένα πολυώνυμο των τριών διαπυρηνικών αποστάσεων, $P(R_1, R_2, R_3)$ πολλαπλασιαζόμενο με μία συνάρτηση εμβέλειας T ,

$$V^{(3)}_{ABC}(R_1, R_2, R_3) = P(R_1, R_2, R_3)T \quad (3.14)$$

έτσι η εξίσωση (3.13) σε συνδυασμό με την (3.14) γίνεται,

$$P(R_1, R_2, R_3) = [V_{ABC}(R_1, R_2, R_3) - V^{(1)}_A - V^{(1)}_B - V^{(1)}_C - V^{(2)}_{AB}(R_1) - V^{(2)}_{BC}(R_2) - V^{(2)}_{CA}(R_3)]T^{-1} \quad (3.15)$$

Η προσέγγιση που προτάθηκε από τους Sorbie και Murrell, ήταν να κάνουν μια επέκταση Taylor στο δεξιό μέλος της εξίσωσης (3.15) και να γράψουν το πολυώνυμο P σε συντεταγμένες μετατόπισης από την ισορροπία, ρ_i . Οι συντελεστές του P μπορούν τότε να ληφθούν από την (3.15), εξισώνοντας τους ισοδύναμους όρους των δύο μελών. Το πολυώνυμο P δίνεται ως ακολούθως,

$$P = V^0 \left(1 + \sum_i C_i \rho_i + \sum_i \sum_{j \neq i} C_{ij} \rho_i \rho_j + \dots \right), \quad (3.16)$$

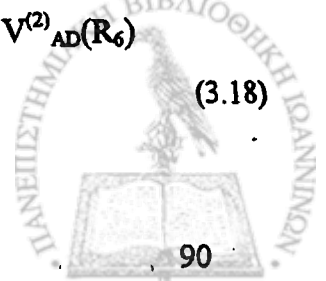
ενώ ως συνάρτηση εμβέλειας έγινε δεκτή η μορφή:

$$T = \prod_{i=1,3} (1 - \tanh \gamma_i \rho_i / 2) \quad (3.17)$$

όπου $\rho_i = R_i - R_i^0$, R_i^0 οι συντεταγμένες του τριατομικού μορίου στην διαμόρφωση ισορροπίας.

Η μέθοδος Sorbie-Murrell επεκτεινόμενη σε τετρατομικό σύστημα λαμβάνει την μορφή:

$$\begin{aligned} V_{ABCD}(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6) = & V^{(4)}_{ABCD}(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6) \\ & + V^{(3)}_{ABC}(R_1, R_2, R_3) + V^{(3)}_{ABD}(R_1, R_5, R_6) + V^{(3)}_{ACD}(R_3, R_4, R_6) + V^{(3)}_{BCD}(R_2, R_4, R_5) \\ & + V^{(2)}_{AB}(R_1) + V^{(2)}_{BC}(R_2) + V^{(2)}_{CA}(R_3) + V^{(2)}_{CD}(R_4) + V^{(2)}_{BD}(R_5) + V^{(2)}_{AD}(R_6) \\ & + V^{(1)}_A + V^{(1)}_B + V^{(1)}_C + V^{(1)}_D \end{aligned} \quad (3.18)$$



Οι τριατομικοί όροι γράφονται σαν ένα πολυώνυμο των τριών διαπυρηνικών αποστάσεων, $P(R_i, R_j, R_k)$, πολλαπλασιαζόμενο με μία συνάρτηση εμβέλειας T σύμφωνα με την εξίσωση (3.14), ενώ ο τετρατομικός όρος $V^{(4)}$ γράφεται:

$$V(4) = \prod_{i=1,6} [1 - \tanh(\gamma_i \rho_i / 2)] P(\rho_j) \quad \text{με} \quad j = (1, 2, \dots, 6) \quad (3.19)$$

όπου $P(\rho_j)$ ένα πολυώνυμο των έξι διαπυρηνικών αποστάσεων με τη γενική μορφή της εξίσωσης (3.16). Τέλος, για την αναπαράσταση της συνάρτησης δυναμικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν και συνδυασμοί των δύο ανωτέρω μεθόδων ^[21-26] κυρίως από τους Schatz και Clary.

3.5. Η κβαντική προέλευση της συνάρτησης LEPS

3.5.1. Εξίσωση London

Λόγω της ιδιαίτερης σημασίας της συνάρτησης θα αναφέρουμε κάποια λεπτομερειακά στοιχεία για την προέλευσή της.

Έστω $a(x, \psi, z)$, $b(x, \psi, z)$ και $c(x, \psi, z)$ τα ατομικά τροχιακά συστήματος τριών ατόμων με ένα ηλεκτρόνιο σθένους το κάθε ένα. Ας φανταστούμε τα τρία άτομα χωρισμένα σε ζευγάρια (a, b) , (b, c) , τότε τα a και b θα σχηματίσουν σταθερό δεσμό μεταξύ τους μόνο αν τα spins των αντίστοιχων e^- είναι ζευγαρωμένα. Θα ήταν λογικό να θεωρήσουμε σαν πιο σταθερή διαμόρφωση αυτή που αντιστοιχεί στον μέγιστο αριθμό δεσμών. Για την ιδιοτιμή του $\hat{S}_z$ να είναι $\frac{1}{2}$ έχουμε:

c	b	a	
α	α	β	$\varphi_1 = (\alpha\beta)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 $
α	β	α	$\varphi_2 = (\alpha\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 $
β	α	α	$\varphi_3 = (\alpha\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 $

Τα α και β παριστάνουν τις κυματοσυναρτήσεις spin και οι φ_i είναι οριζοντιακές κυματοσυναρτήσεις δηλαδή ορισμένες με τη μορφή Slater:

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} (a\alpha)_1 (b\alpha)_1 (c\beta)_1 \\ (a\alpha)_2 (b\alpha)_2 (c\beta)_2 \\ (a\alpha)_3 (b\alpha)_3 (c\beta)_3 \end{vmatrix} \quad (3.20)$$

Ο γραμμικός συνδυασμός των φ_i για έναν δεσμό μεταξύ a και b περιορίζεται στις συναρτήσεις φ_1 και φ_2 .

$$\begin{aligned} \Psi_{ab} &= \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 \\ \Psi_{ab} &= -\alpha_2 \varphi_1 - \alpha_1 \varphi_2 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Τελικά θα πρέπει $\alpha_2 = -\alpha_1$ για να ισχύουν οι δυο παραπάνω μορφές της Ψ_{ab} , οπότε

$$\Psi_{ab} = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (3.22)$$

Αντίστοιχα για τον δεσμό b-c η ιδιοσυνάρτηση δεσμού θα έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\Psi_{bc} = \varphi_2 - \varphi_3 \quad (3.23)$$

Η κυματοσυνάρτηση των δύο ανεξάρτητων κανονικών δομών Ψ_{ab} , Ψ_{bc} είναι,

$$\Psi = A\Psi_{ab} + B\Psi_{bc} \quad (3.24)$$

ενώ η αντίστοιχη σαικουλαρική εξίσωση δίνεται από τη σχέση που ακολουθεί:

$$\begin{aligned} A(H_{AA} - \zeta_{AA}U) + B(H_{AB} - \zeta_{AB}U) &= 0 \\ A(H_{BA} - \zeta_{BA}U) + B(H_{BB} - \zeta_{BB}U) &= 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

όπου

$$H_{AA} = \langle \Psi_{ab} | H_e | \Psi_{ab} \rangle, H_{AB} = \langle \Psi_{ab} | H_e | \Psi_{bc} \rangle, H_{BB} = \langle \Psi_{bc} | H_e | \Psi_{bc} \rangle \quad (3.26)$$

$$\zeta_{AA} = \langle \Psi_{ab} | \Psi_{ab} \rangle, \zeta_{AB} = \langle \Psi_{ab} | \Psi_{bc} \rangle \text{ και } \zeta_{BB} = \langle \Psi_{bc} | \Psi_{bc} \rangle \quad (3.27)$$

Για να έχουμε λύση αυτού του συστήματος, θα πρέπει η ορίζουσα των συντελεστών να είναι μηδέν, οπότε λύνοντας την ορίζουσα παίρνουμε τις ιδιοτιμές της ενέργειας του τριατομικού συστήματος,

$$U^2 = (\zeta_{AA} \zeta_{BB} - \zeta_{AB}^2) - U(H_{AA} \zeta_{BB} + H_{BB} \zeta_{AA} - 2H_{AB} \zeta_{AB}) + H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2 = 0$$

$$U_{\pm} = \left\{ (H_{AA} \zeta_{BB} + H_{BB} \zeta_{AA} - 2H_{AB} \zeta_{AB}) \pm \left[(H_{AA} \zeta_{BB} + H_{BB} \zeta_{AA} - 2H_{AB} \zeta_{AB})^2 - 4(H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2)(\zeta_{AA} \zeta_{BB} - \zeta_{AB}^2) \right]^{1/2} \right\} / 2(\zeta_{BB} \zeta_{AA} - \zeta_{AB}^2) \quad (3.28)$$

Τα στοιχεία της μήτρας αλληλεπικάλυψης στην εξίσωση (3.28) μπορούν να υπολογιστούν ως ακολούθως:

$$\zeta_{BB} = \langle \varphi_2 - \varphi_3 | \varphi_2 - \varphi_3 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_3 | \varphi_3 \rangle - 2\langle \varphi_2 | \varphi_3 \rangle$$

$$= 2 - \Delta_{ab}^2 - \Delta_{ac}^2 + 2\Delta_{bc}^2 - 2\Delta_{ab} \Delta_{ac} \Delta_{bc} \quad (3.29)$$

όπου Δ_{ab} ορίζεται σαν $\Delta_{ab} = \langle a | b \rangle$. Παρόμοια έχουμε:

$$\zeta_{AA} = 2 - \Delta_{bc}^2 - \Delta_{ac}^2 + 2\Delta_{ab}^2 - 2\Delta_{ab} \Delta_{bc} \Delta_{ac} \quad \text{και}$$

$$\zeta_{AB} = -1 - \Delta_{ab}^2 - \Delta_{bc}^2 + 2\Delta_{ac}^2 + \Delta_{ab} \Delta_{ac} \Delta_{bc} \quad (3.30)$$

Τα στοιχεία της Χαμιλτωνειανής μήτρας της εξίσωσης (3.28) υπολογίζονται με τον ίδιο τρόπο ως εξής:

$$H_{AA} = \langle \Psi_{ab} | H_e | \Psi_{ab} \rangle = \langle \varphi_1 | H_e | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | H_e | \varphi_2 \rangle - 2\langle \varphi_1 | H_e | \varphi_2 \rangle$$

$$= [Q - (bc)] + [Q - (ac)] - 2[-(ab) + (bca)]$$

$$= 2Q - (bc) - (ac) + 2(ab) - 2(bca) \quad (3.31)$$

όπου

$$Q = \langle (a)_1 (b)_2 (c)_3 | H_e | (a)_1 (b)_2 (c)_3 \rangle \quad \text{το ολοκλήρωμα Coulomb}$$

και

$$(bc) = \langle (a)_1 (b)_2 (c)_3 | H_e | (a)_1 (c)_2 (b)_3 \rangle \quad \text{το ολοκλήρωμα ανταλλαγής}$$

Παρόμοια τα H_{BB} και H_{AB} δίνονται από τις σχέσεις:

$$H_{BB} = 2Q - (ab) - (ac) + 2(bc) - 2(bca) \quad (3.32)$$

$$H_{AB} = -Q - (ab) - (bc) + 2(ac) + (bca) \quad (3.33)$$

Αν θεωρήσουμε ότι το άτομο c απομακρύνεται στο άπειρο τότε:

$$\zeta_{BB} = 2 - \Delta_{ab}^2, \quad \zeta_{AA} = 2 + 2\Delta_{ab}^2, \quad \zeta_{AB} = -1 - \Delta_{ab}^2, \quad (3.34)$$

$$H_{AA} = 2Q + 2(ab), \quad H_{BB} = 2Q - (ab), \quad H_{AB} = -Q - (ab) \quad (3.35)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.34) και (3.35) με την (3.28) παίρνουμε:

$$U_{\pm} = [Q \mp (ab)] / (1 \mp \Delta_{ab}^2) \quad (3.36)$$

Αυτή είναι η εξίσωση Heitler - London για ομοιοπολικό δεσμό, (Heitler και London, 1927). Στη συνέχεια αν παραλείψουμε την επικάλυψη των ολοκληρωμάτων Δ_{ab} ή θεωρήσουμε ότι τα τροχιακά a , b και c είναι αμοιβαία ορθογώνια θα έχουμε:

$$\zeta_{BB}=2 \quad \zeta_{AA}=2 \quad \zeta_{AB}=-1 \quad (3.37)$$

και η εξίσωση London παίρνει την μορφή,

$$U_{\pm} = \frac{1}{3}(H_{AA} + H_{BB} + H_{AB}) \pm \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} \left[(H_{AA} - H_{BB})^2 + (H_{AA} + 2H_{AB})^2 + (H_{BB} + 2H_{AB})^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.38)$$

Από τις εξισώσεις (3.31) - (3.33), παίρνουμε:

$$H_{AA} + H_{BB} + H_{AB} = 3 [Q - (bca)], \quad (3.39)$$

$$H_{AA} - H_{BB} = 3[(ab) - (bc)], \quad (3.40)$$

$$H_{AA} + 2H_{AB} = 3[(ac) - (bc)], \quad (3.41)$$

και

$$H_{BB} + 2H_{AB} = 3[(ac) - (ab)]. \quad (3.42)$$



Η αντικατάσταση των εξισώσεων (3.40)-(3.42) στην εξίσωση (3.38) δίνει:

$$U_{\pm} = Q \pm \left[\frac{1}{2} \left([(ab) - (bc)]^2 + [(bc) - (ac)]^2 + [(ac) - (ab)]^2 \right) \right]^{1/2}, \quad (3.43)$$

εφόσον το διπλό ολοκλήρωμα ανταλλαγής (bca) στην περίπτωση αυτή ισούται με το μηδέν. Οι εφαρμογές αυτής της εξίσωσης όπως καθίσταται φανερό είναι περιορισμένες και ισχύουν μόνο για ομοιοπολικές ενώσεις, και όμως παρά τις ατέλειες η εξίσωση London αποδείχτηκε χρήσιμη για την αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας κυρίως απλών συστημάτων. Αν και στην παραπάνω εφαρμογή χρησιμοποιούμε σαν παράδειγμα σύστημα τριών ηλεκτρονίων, αυτή εύκολα μπορεί να γενικευτεί και για πολυπλοκότερα συστήματα (Eyring H. και άλλοι, 1940, 1944). Η προσπάθεια για βελτίωση αυτών των συναρτησιακών μορφών δυναμικής ενέργειας συνεχίζεται, όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο, με την μέθοδο (LEPS).

3.5.2. Η μέθοδος London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS)

Η απλούστερη μορφή της δεσμικής ενέργειας από την Heitler- London προσέγγιση για ένα διατομικό μόριο γράφεται:

$$U = Q \mp \alpha, \quad (3.44)$$

όπου Q και α [$\alpha = (ab)$] είναι τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής. Το (1931) αναπτύσσεται μια ημιεμπειρική προσέγγιση από τους Eyring-Palanyi βασισμένη πάνω στην εξίσωση του London, (3.43) και βρίσκεται ότι η ενέργεια του συστήματος τριών ηλεκτρονίων που λαμβάνεται από αυτή την ημιεμπειρική προσέγγιση είναι αρκετά ακριβής. Στην λαμβανόμενη διατύπωση της δυναμικής ενέργειας για το παραπάνω σύστημα επιβάλλεται το σωστό διατομικό όριο να προσεγγίζεται όταν ένα άτομο απομακρύνεται στο άπειρο. Αν απομακρυνθεί στο άπειρο το άτομο A, απομένει το διατομικό μόριο B-C, και οι ενέργειες Coulomb και ανταλλαγής παρίστανται σαν Q_{bc} και α_{bc} . Παρόμοια, Q_{ac} και α_{ac} , Q_{ab} και α_{ab} είναι τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής

για τα μόρια A-C και A-B αντίστοιχα. Για το σύστημα των τριών ηλεκτρονίων ο London έγραψε χωρίς απόδειξη την κάτωθι εξίσωση:

$$U_{\pm} = Q \pm \left[\frac{1}{2} \left([(\alpha_{ab}) - (\alpha_{bc})]^2 + [(\alpha_{bc}) - (\alpha_{ac})]^2 + [(\alpha_{ac}) - (\alpha_{ab})]^2 \right) \right]^{1/2} \quad (3.45)$$

όπου $Q = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ac}$, αυτή η εξίσωση ανάγεται στη (3.44) αν ένα από τα άτομα απομακρυνθεί στο άπειρο. Από την σύγκριση της εξίσωσης (3.45) με την εξίσωση (3.43) διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχει ισοδυναμία. Για παράδειγμα τα ολοκληρώματα Q_{ab} , Q_{bc} , Q_{ac} , α_{ab} , α_{bc} , και α_{ac} που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση (3.45) θεωρούνται να είναι τα ίδια όπως αν το τρίτο άτομο είναι απομακρυσμένο.

Για οποιαδήποτε τριατομική διαμόρφωση, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας Coulomb και ανταλλαγής για κάθε ζευγάρι ατόμων στη βάση της φασματοσκοπικής τιμής για την ολική ενέργεια. Τα Q_{ab} , Q_{bc} , Q_{ac} , α_{ab} , α_{bc} , και α_{ac} μπορούν εύκολα να υπολογιστούν, και από την (3.45) παίρνουμε την απαιτούμενη ενέργεια για το σύστημα των τριών ατόμων. Για την ολική ενέργεια του διατομικού μορίου οι Henry Eyring και J.C. Polanyi χρησιμοποιούν το δυναμικό Morse σαν συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης με την μορφή της εξίσωσης (3.3).

Ο Sato (1955) πρότεινε μια εναλλακτική μέθοδο για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας του τριατομικού συστήματος. Για να προσδιορίσει την αναλυτική έκφραση για την απωστική καμπύλη ο Sato, τροποποιεί το δυναμικό Morse, αλλάζοντας το πρόσημο μεταξύ των δυο εκθετικών όρων από (-) σε (+) και διαιρώντας την προκύπτουσα έκφραση με τον αριθμό 2,

$$U_{+} = \frac{1}{2} D [\exp\{-2\beta(R - R^0)\} + 2\exp\{-\beta(R - R^0)\}] \quad (3.46)$$

Συμφωνώντας με την απλοποιημένη εφαρμογή Heitler-London (3.44) η δυναμική ενέργεια για την απωστική κατάσταση ενός διατομικού μορίου δίνεται από την $U_{+} = Q - \alpha$, η οποία μπορεί τότε να γίνει ίση με αυτή που δίνεται από τη (3.46),

$$U_{+} = Q - \alpha = \frac{1}{2} D [\exp\{-2\beta(R - R^0)\} + 2\exp\{-\beta(R - R^0)\}] \quad (3.47)$$

Παρόμοια για τη βασική κατάσταση έχουμε:



$$U = Q + \alpha = D [\exp\{-2\beta(R - R^0)\} - 2\exp\{-\beta(R - R^0)\}] \quad (3.48)$$

Από τις εξισώσεις (3.47) και (3.48) τα Q και α μπορούν να υπολογιστούν σαν μια συνάρτηση-της διαπυρηνικής απόστασης. Αν η επικάλυψη δεν παραλειφθεί, οι εκφράσεις των στοιχείων της Χαμιλτωνειανής μήτρας γίνονται υπερβολικά πολύπλοκες ακόμα και για το απλό σύστημα των τριών ατόμων υδρογόνου. Ο Sato πρότεινε ότι οι επιδράσεις της επικάλυψης θα μπορούσαν να εισαχθούν απλά πολλαπλασιάζοντας την έκφραση (3.45) με τον παράγοντα $(1 \pm k)^{-1}$. Με την χρήση του k σαν μια εμπειρική παράμετρο, ανεξάρτητη από τις διαπυρηνικές αποστάσεις, κατάφερε να καταλήξει στην ημιαμπειρική συνάρτηση δυναμικής ενέργειας που έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για μελέτες δυναμικών επιφανειών. Έτσι ο Sato αντί να χρησιμοποιήσει την αυθεντική εξίσωση London για το τριατομικό σύστημα, χρησιμοποιεί μια τροποποιημένη έκφραση στην οποία εισάγει την επίδραση της επικάλυψης των τροχιακών με την μορφή μιας παραμέτρου k , χωρίς να δώσει καμία μαθηματική δικαιολογία για την μέθοδό του,

$$U_z = \frac{1}{1 \pm k} \left\{ Q \pm \left[\frac{1}{2} \left([(\alpha_{ab}) - (\alpha_{bc})]^2 + [(\alpha_{bc}) - (\alpha_{ac})]^2 + [(\alpha_{ac}) - (\alpha_{ab})]^2 \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (3.49)$$

Το ένστικτο βοήθησε τον ίδιο να συμπεράνει ότι η παραπάνω έκφραση της δυναμικής ενέργειας του εν λόγω τριατομικού συστήματος, θα ίσχυε στην περίπτωση που τα ολοκληρώματα υπερκαλύψεως για τους τρεις διατομικούς τύπους ήταν ίσα. Αυτό δημιούργησε την ανάγκη για νέες βελτιώσεις στην εξίσωση (3.49) οι οποίες την οδήγησαν στην ολοκληρωμένη της μορφή όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο.

Ο προσδιορισμός των Q_{ab} , α_{ab} επιτυγχάνεται με την λύση της εξίσωσης Heitler-London από την οποία προκύπτει,

$$\begin{aligned} Q_{ab} &= \frac{1}{2} [U_{+ab} + U_{-ab} + \Delta_{ab}^2 (U_{-ab} - U_{+ab})] \\ \alpha_{ab} &= \frac{1}{2} [U_{-ab} - U_{+ab} + \Delta_{ab}^2 (U_{-ab} + U_{+ab})] \end{aligned} \quad (3.50)$$

και τελικά για $\Delta_{ab} = 0$, η (3.50) παίρνει την απλοποιημένη μορφή,

$$Q_{ab} = \frac{1}{2} (U_{+ab} + U_{-ab})$$

$$\alpha_{ab} = \frac{1}{2} (U_{-ab} - U_{+ab})$$

(3.51)

Για τις αναλυτικές εκφράσεις των ενεργειών U_{+ab} και U_{-ab} χρησιμοποιούνται τα δυναμικά Morse και Sato. Η παραπάνω αναλυτική μαθηματική διαδρομή που ακολουθήσαμε αποδεικνύει την κβαντική προέλευση της συνάρτησης δυναμικού LEPS άρα και την δικαιολογημένη παγκοσμίως φήμη της και ευρύτατη εφαρμογή της.

3.6. Συνάρτηση δυναμικής επιφάνειας για το σύστημα που μελετούμε, και αναπαράσταση αυτής.

Έχοντας όλες τις αντλούμενες πληροφορίες από τους κβαντικούς υπολογισμούς και τα πειραματικά δεδομένα, δοκιμάσαμε να κατασκευάσουμε μια απλή αναλυτική δυναμική επιφάνεια που θα μπορούσε να προσομοιάσει ικανοποιητικά την πειραματικά παρατηρούμενη κινητική της εξεταζόμενης αντίδρασης. Η κατασκευή όμως μιας αναλυτικής PES για ένα σύστημα μεγαλύτερο των τριών ατόμων έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ δύσκολο έργο με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται έτσι η δυναμική μελέτη πολυατομικών συστημάτων. Ο αριθμός των περιπτώσεων για τις οποίες έχουν ερευνηθεί ικανοποιητικά αναλυτικές συναρτησιακές μορφές που να ερμηνεύουν σωστά τη δυναμική συμπεριφορά αντιδράσεων τεσσάρων κέντρων είναι ακόμα περιορισμένος.^[10-12]

Συνήθως για την πραγματοποίηση της μετάβασης από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, χρησιμοποιείται η 3-ατόμων τύπου LEPS συνάρτηση, στην οποία προστίθενται διορθωτικοί όροι για να αναπαράγουν άλλες, ειδικές αλληλεπιδράσεις πάνω στην επιφάνεια. Στην προκειμένη περίπτωση εξαιτίας της συμμετρικής ανταλλαγής των ατόμων στα αντιδρώντα και προϊόντα, θεωρήθηκε πιο κατάλληλη, για την πραγματοποίησης της προαναφερόμενης μετάβασης, μια συναρτησιακή μορφή LEPS 4-ατόμων. Έτσι εμείς χρησιμοποιήσαμε μια διευρυμένη τύπου LEPS συνάρτηση 4-ατόμων, η οποία προέκυψε από την συνάρτηση δυναμικού LEPS με την πρόσθεση δύο διορθωτικών απωστικών όρων πολυωνυμικής μορφής τριών σωματίων, τύπου Murrell^[15], V_M , ώστε να αναπαράγουμε το κατάλληλο ενεργειακό ελάχιστο $\text{BrOO}^{\cdot}\text{Br}^{\cdot}$, και την έξοδο των καναλιών που οδηγούν σε

$\text{BrOO}' + \text{Br}'$ και $\text{Br}'\text{O}'\text{O} + \text{Br}$. Ανάλογης μορφής συνάρτηση, χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν από τον Rayez και τους συνεργάτες του^[13,14] στην γενική μελέτη της αντίδρασης $\text{A} + \text{BCD} \rightarrow (\text{προϊόντα})$, με ένα ABCD ελάχιστο. Η αναλυτική μαθηματική μορφή αυτής της συνάρτησης είναι:

$$V(\Gamma_{\text{OO}'}, \Gamma_{\text{OBr}}, \Gamma_{\text{OBr}'}, \Gamma_{\text{O}'\text{Br}}, \Gamma_{\text{O}'\text{Br}'}, \Gamma_{\text{BrBr}'}) = V_{\text{LEPS}} + V_M(\Gamma_{\text{OO}'}, \Gamma_{\text{OBr}}, \Gamma_{\text{OBr}'}) + V'_M(\Gamma_{\text{OO}'}, \Gamma_{\text{OBr}'}, \Gamma_{\text{O}'\text{Br}'}) \quad (3.52)$$

όπου

$$V_{\text{LEPS}} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j>i} \frac{Q_{ij}}{1+s_{ij}} - \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{J_{\text{OO}'}}{1+s_{\text{OO}'}} + \frac{J_{\text{BrBr}'}}{1+s_{\text{BrBr}'}} - \frac{J_{\text{OBr}'}}{1+s_{\text{OBr}'}} - \frac{J_{\text{O}'\text{Br}}}{1+s_{\text{O}'\text{Br}}} \right)^2 + \left(\frac{J_{\text{OBr}'}}{1+s_{\text{OBr}'}} + \frac{J_{\text{O}'\text{Br}}}{1+s_{\text{O}'\text{Br}}} - \frac{J_{\text{OBr}}}{1+s_{\text{OBr}}} - \frac{J_{\text{O}'\text{Br}'}}{1+s_{\text{O}'\text{Br}'}} \right)^2 + \left(\frac{J_{\text{OBr}}}{1+s_{\text{OBr}}} + \frac{J_{\text{O}'\text{Br}'}}{1+s_{\text{O}'\text{Br}'}} - \frac{J_{\text{OO}'}}{1+s_{\text{OO}'}} - \frac{J_{\text{BrBr}'}}{1+s_{\text{BrBr}'}} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.53)$$

και

$$V_M(y_i) = D^0_{\text{BrOO}} P(y_1, y_2, y_3) Q(y_1, y_2, y_3) \quad (3.54)$$

Οι δύο προσθετικοί όροι της εξίσωσης (3.54) έχουν την ακόλουθη μορφή:

$$P(y_1, y_2, y_3) = [1 + c_1 y_1 + c_2 (y_2 + y_3) + c_{11} y_1^2 + c_{22} (y_2^2 + y_3^2) + c_{12} y_1 (y_2 + y_3) + c_{23} y_2 y_3] \quad (3.55)$$

$$Q(y_1, y_2, y_3) = [1 - \tanh(0.5\gamma_1 y_1)] [1 - \tanh(0.5\gamma_2 y_2)] [1 - \tanh(0.5\gamma_3 y_3)] \quad (3.56)$$

ενώ τα Q_{ij} , J_{ij} της εξίσωσης (3.53) παριστάνουν τα ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής αντίστοιχα.

$$Q_{ij} = \frac{1}{4} D_{eij} \left\{ (3 + s_{ij}) \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})] - (2 + 6s_{ij}) \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})] \right\} \quad (3.57)$$

$$J_{ij} = \frac{1}{4} D_{eij} \left\{ (1 + 3s_{ij}) \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})] - (6 + 2s_{ij}) \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})] \right\} \quad (3.58)$$

Οι πρώτοι παράγωγοι της δυναμικής ενέργειας που απαιτούνται για την επίλυση των εξισώσεων Hamilton δίνονται ως ακολούθως:

$$\frac{\partial V}{\partial r_{ij}} = \frac{\partial V_{LEPS}}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial V_M}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial V'_M}{\partial r_{ij}} \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial \mathcal{V}_L}{\partial r_{ij}} = \left\{ \left(\frac{\partial Q_{ij}}{\partial r_{ij}} \right) - (2g^{V2})^{-1} \left[\frac{2J_{ij}}{1+s_{ij}} + \frac{2J_{\mu\nu}}{1+s_{\mu\nu}} - \frac{J_{i\mu}}{1+s_{i\mu}} - \frac{J_{i\nu}}{1+s_{i\nu}} - \frac{J_{j\nu}}{1+s_{j\nu}} - \frac{J_{j\mu}}{1+s_{j\mu}} \right] \frac{\partial J_{ij}}{\partial r_{ij}} \right\} (1+s_{ij})^{-1} \quad (3.60)$$

όπου g^{V2} εκπροσωπεί τη ρίζα της εξίσωσης (3.53) και οι δείκτες i, j, μ, και ν παριστάνουν τα τέσσερα άτομα του συστήματος. Έτσι αν το ij παριστάνει το OO' το μν παριστάνει το BrBr'. Οι παράγωγοι των Q και J είναι:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial r_{ij}} = D_{eij} \beta_{ij} \left[(-1.5 - 0.5s_{ij}) x_{ij}^2 + (0.5 + 1.5s_{ij}) x_{ij} \right] \quad (3.61)$$

$$\frac{\partial J_{ij}}{\partial r_{ij}} = D_{eij} \beta_{ij} \left[(-0.5 - 1.5s_{ij}) x_{ij}^2 + (1.5 + 0.5s_{ij}) x_{ij} \right] \quad (3.62)$$

$$\text{όπου } x_{ij} = \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})] \quad (3.63)$$

Για τους προσθετικούς όρους του Murrell V_M και V'_M έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_M}{\partial r_{ij}} = D^0 & \left[c_1 \frac{\partial y_1}{\partial r_1} + 2c_{11} y_1 \frac{\partial y_1}{\partial r_1} + c_{12} (y_2 + y_3) \frac{\partial y_1}{\partial r_1} \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_1 \frac{y_1}{2} \right) \right] \\ & \cdot X \left[1 - \tanh \left(\gamma_1 \frac{y_1}{2} \right) \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_2 \frac{y_2}{2} \right) \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_2 \frac{y_3}{2} \right) \right] + \\ & D^0 \left[1 + c_1 y_1 + c_2 (y_2 + y_3) + c_{11} y_1^2 + c_{22} (y_2^2 + y_3^2) + c_{12} y_1 (y_2 + y_3) + c_{23} y_2 y_3 \right] X \\ & \cdot 0.5 \left[1 - \tanh \left(\gamma_2 \frac{y_2}{2} \right) \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_2 \frac{y_3}{2} \right) \right] X \left[\frac{-\gamma_1}{(\cosh(0.5\gamma_1 y_1))^2} \right] \end{aligned} \quad (3.64)$$

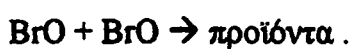
και

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_M}{\partial r_{i\mu}} = D^0 & \left[c_2 \frac{\partial y_{i\mu}}{\partial r_{i\mu}} + 2c_{22} y_{i\mu} \frac{\partial y_{i\mu}}{\partial r_{i\mu}} + c_{12} y_{ij} \frac{\partial y_{i\mu}}{\partial r_{i\mu}} + c_{23} y_{j\mu} \frac{\partial y_{i\mu}}{\partial r_{i\mu}} \right] X \\ & \cdot X \left[1 - \tanh \left(\gamma_{ij} \frac{y_{ij}}{2} \right) \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_{i\mu} \frac{y_{i\mu}}{2} \right) \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_{j\mu} \frac{y_{j\mu}}{2} \right) \right] + \\ & D^0 \left[1 + c_1 y_{ij} + c_2 (y_{i\mu} + y_{j\mu}) + c_{11} y_{ij}^2 + c_{22} (y_{i\mu}^2 + y_{j\mu}^2) + c_{12} y_{ij} (y_{i\mu} + y_{j\mu}) + c_{23} y_{i\mu} y_{j\mu} \right] X \\ & \cdot 0.5 \left[1 - \tanh \left(\gamma_{ij} \frac{y_{ij}}{2} \right) \right] X \left[1 - \tanh \left(\gamma_{j\mu} \frac{y_{j\mu}}{2} \right) \right] X \left[\frac{-\gamma_{i\mu}}{(\cosh(0.5\gamma_{i\mu} y_{i\mu}))^2} \right] \end{aligned} \quad (3.65)$$

Οι συμβολισμοί r_{ij} , $r_{i\mu}$ και $r_{j\mu}$ εκπροσωπούν τις αποστάσεις $r_{OO'}$, r_{BrO} και $r_{BrO'}$ αντίστοιχα.

Αν αντικαταστήσουμε το μ με τον δείκτη ν παίρνουμε την παράγωγο του δευτέρου όρου V_M' με τον ίδιο ακριβώς τρόπο.

Οι μοριακές σταθερές D_{eij} , β_{ij} , και r_{eij} αποτελούν την ενέργεια διάσπασης, την σταθερά Morse και την απόσταση ισορροπίας αντίστοιχα, για τα μόρια BrO , O_2 και Br_2 . Αυτές δίνονται στον πίνακα (3.1) όπως και όλες οι μοριακές παράμετροι της αντίδρασης μαζί με τις ιδιότητες της δυναμικής επιφάνειας που κατασκευάσαμε για την αντίδραση,



Στις εξισώσεις (3.54-3.56) οι συντεταγμένες αντικατάστασης y_i δίνονται από τη έκφραση $r_i - r_i^0$, όπου r_i^0 οι συντεταγμένες ισορροπίας για το $\text{BrOO}^{\cdot}$ ή $\text{Br}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}\text{O}$ στην κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας, (ενεργειακό ελάχιστο), οι οποίες έχουν προσεγγιστεί με τις τιμές της γεωμετρίας ισορροπίας από τις ab-initio μελέτες των Pacios και Gomez ^[17] για το μόριο BrOO . Εξαιτίας της συμμετρίας του συστήματος υπάρχουν μόνο τρεις Sato παράμετροι, για τα διατομικά ζευγάρια O-O, Br-Br και O-Br, που πρέπει να μεταβάλλονται για την βελτιστοποίηση της επιφάνειας, με κρισιμότερη την O-Br παράμετρο η οποία επιδρά σημαντικά στο μέγεθος του ενεργειακού ελαχίστου και εμφανίζεται σε τέσσερις από τις έξι διατομικές αποστάσεις. Όλες οι παράμετροι και τα χαρακτηριστικά της βελτιστοποιημένης επιφάνειας δίνονται επίσης στον πίνακα (3.1). Οφείλουμε να τονίσουμε σ' αυτό το σημείο ότι όλες οι προσπάθειες να αναπαράγουμε την παρατηρούμενη κινητική, με επιφάνεια άλλων χαρακτηριστικών, αποδείχτηκαν μάταιες.

Για να ανακεφαλαιώσουμε την μέχρι τώρα εργασία μας στην ενότητα αυτή, κατασκευάσαμε την δυναμική επιφάνεια με βάση την εξίσωση 3.52, στην οποία ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην προσαρμογή των ακόλουθων σημείων με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων:

1. Στο ενεργειακό ελάχιστο κατά την προσέγγιση των δυο ριζών OBr από την πλευρά των ατόμων οξυγόνου.
2. Στο ενεργειακό ελάχιστο κατά την προσέγγιση των δυο ριζών OBr από την πλευρά του ατόμου οξυγόνου της μιας ρίζας στην πλευρά του ατόμου βρωμίου της άλλης και προϊόντα Br και OBrO.
3. Στο ενεργειακό ελάχιστο κατά την προσέγγιση των δυο ριζών OBr από την πλευρά του ατόμου οξυγόνου της μιας ρίζας στην πλευρά του ατόμου βρωμίου της άλλης και προϊόντα O και BrOBr.
4. Στο ενεργειακό ελάχιστο κατά την προσέγγιση του Br-Br στο μόριο του οξυγόνου.
5. Στην μεταβατική κατάσταση κατά την τραπεζοειδή προσέγγιση των δυο ριζών OBr.

Πίνακας 3.1. Μοριακές παράμετροι και χαρακτηριστικά της κατασκευασμένης PES για την αντίδραση, $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{προϊόντα}$.

Παράμετροι ^a	OBr	Br ₂	O ₂
$r_e / \text{\AA}$	1.717	2.281	1.2076
$\beta / \text{\AA}^{-1}$	2.462	1.964	2.653
$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	778.7	325.34	1580.36
B_e / cm^{-1}	0.429	0.082	1.6722
$D_e / \text{kcal mol}^{-1}$	56.45	45.95	120.21
τιμές Sato	0.316	-0.012	0.131
$D^0(\text{BrOO}) / \text{kcal mol}^{-1}$	-11.54		
c_1			-0.012
c_2	4.021		
c_{11}			-0.019
c_{22}	3.280		
c_{12}		-0.021	
c_{23}	4.251		
γ_1			0.42
γ_2	4.981		
$r^0(\text{BrOO}) / \text{\AA}$	2.058		
$r^0(\text{BrOO}) / \text{\AA}$			1.216
$E_{\text{bar}} / \text{kcal mol}^{-1}$		1.2	
$E_w / \text{kcal mol}^{-1}$		15.2	
$r_w / \text{\AA}$	1.885		1.246
$E_{\text{bar}} / \text{kcal mol}^{-1}$		4.8	
$\Delta E_1 / \text{kcal mol}^{-1}$		9.8	
$\Delta E_2 / \text{kcal mol}^{-1}$		9.1	



Για να υπολογίσουμε την ενέργεια διάσπασης D_e στα ανωτέρω διατομικά μόρια χρησιμοποιούμε την σχέση:

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} h\nu \quad (3.66)$$

Το D_e αντιστοιχεί στο ελάχιστο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας ενώ το D_0 αντιστοιχεί στην ενέργεια αποσυνδέσεως που μετριέται από το χαμηλότερο πραγματικό ενεργειακό επίπεδο. ($v = 0$) ^[4]. Το D_0 που έχει υπολογισθεί με φασματοσκοπικές μεθόδους ^[5] έχει την τιμή 2.2 eV για το μόριο του OBr, την τιμή 1.971 eV για το μόριο του Br₂ και 5.115 eV για το μόριο του O₂.

Η συνάρτηση Morse είναι μια πολύ καλή συνάρτηση για να εκφράσει το δυναμικό του διατομικού μορίου ^[6], η δε σταθερά Morse υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$U = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (3.67)$$

Οι οριακές συνθήκες που ισχύουν για την (3.67) είναι,

$$U(\infty) = D_e, \quad U(r_e) = 0. \quad (3.68)$$

Για το διατομικό μόριο ισχύει η παρακάτω σχέση,

$$U''(r_e) = k_e, \quad (3.69)$$

όπου k_e είναι η σταθερά δύναμης για το διατομικό μόριο. Έτσι έχουμε,

$$U''(r_e) = 2\beta^2 D_e. \quad (3.70)$$

$$\beta = \left(\frac{k_e}{2D_e} \right)^{1/2} = \frac{\Delta^{1/2}}{r_e} \quad (3.71)$$

Η Δ είναι η παράμετρος Sutherland που ορίζεται ως εξής:



$$\Delta = \frac{k_e r_e^2}{2D_e} = \frac{h\nu_e^2}{4B_e D_e} \quad (3.72)$$

Η σταθερά B_e που είναι η σταθερά περιστροφής για την κατάσταση ισορροπίας ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

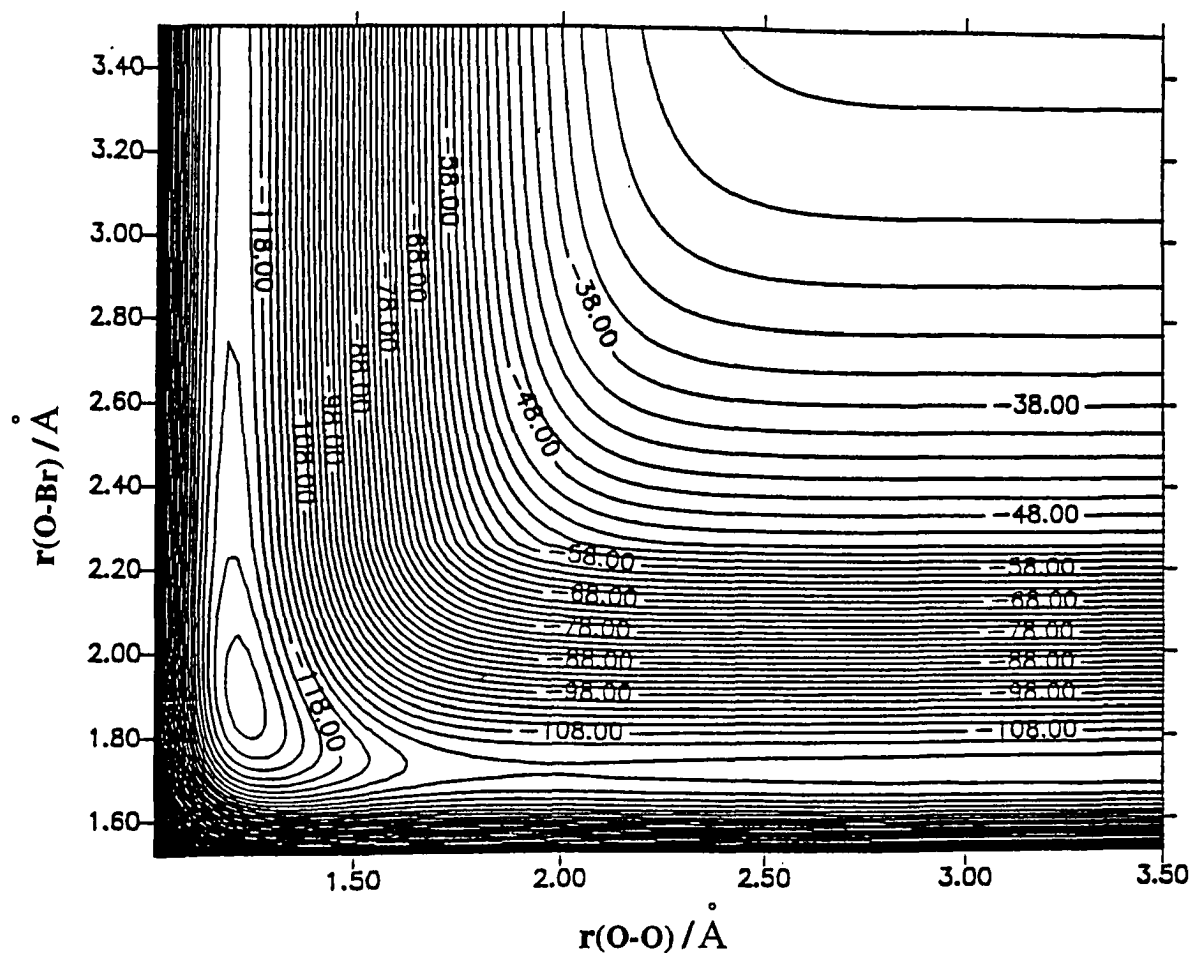
$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e} \quad (3.73)$$

όπου I_e η ροπή αδράνειας του διατομικού μορίου που δίνεται ως εξής:

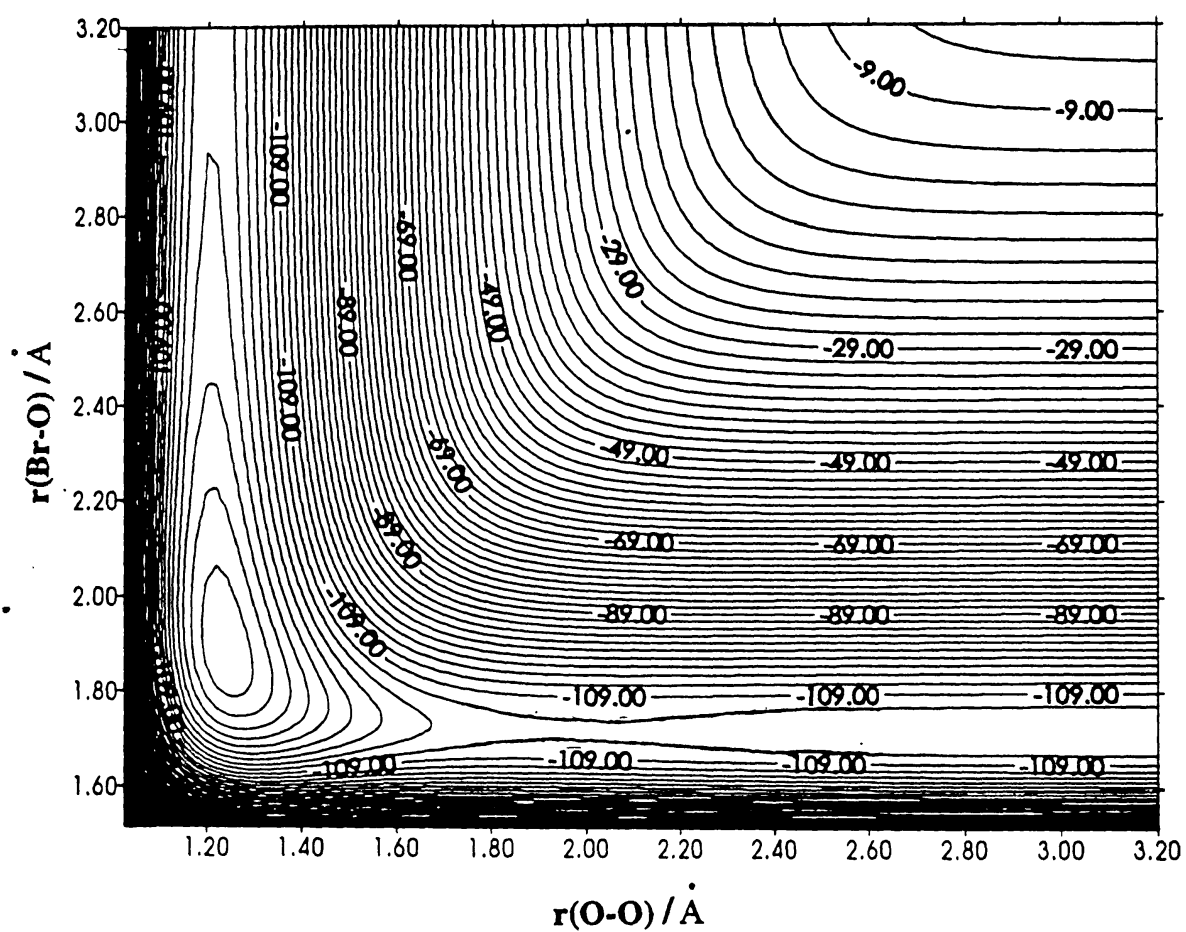
$$I_e = \mu r_e^2 \quad (3.74)$$

Οι παράμετροι Sato υπολογίζονται κάνοντας όσο το δυνατόν καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για τα ενεργειακά και τα *ab initio* δεδομένα της αντίδρασης. Συγκεκριμένα η επιλογή των παραμέτρων Sato γίνεται έτσι ώστε η επιφάνεια να παρουσιάζει ένα πολύ μικρό φράγμα στην είσοδο της αντίδρασης, της τάξεως του 1 kcal /mol, και ένα φρέαρ δυναμικού περίπου 15 kcal /mol, τιμές που είναι σύμφωνες με τα πειραματικά δεδομένα, για την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης^[19], και τα *ab initio* αποτελέσματά μας.

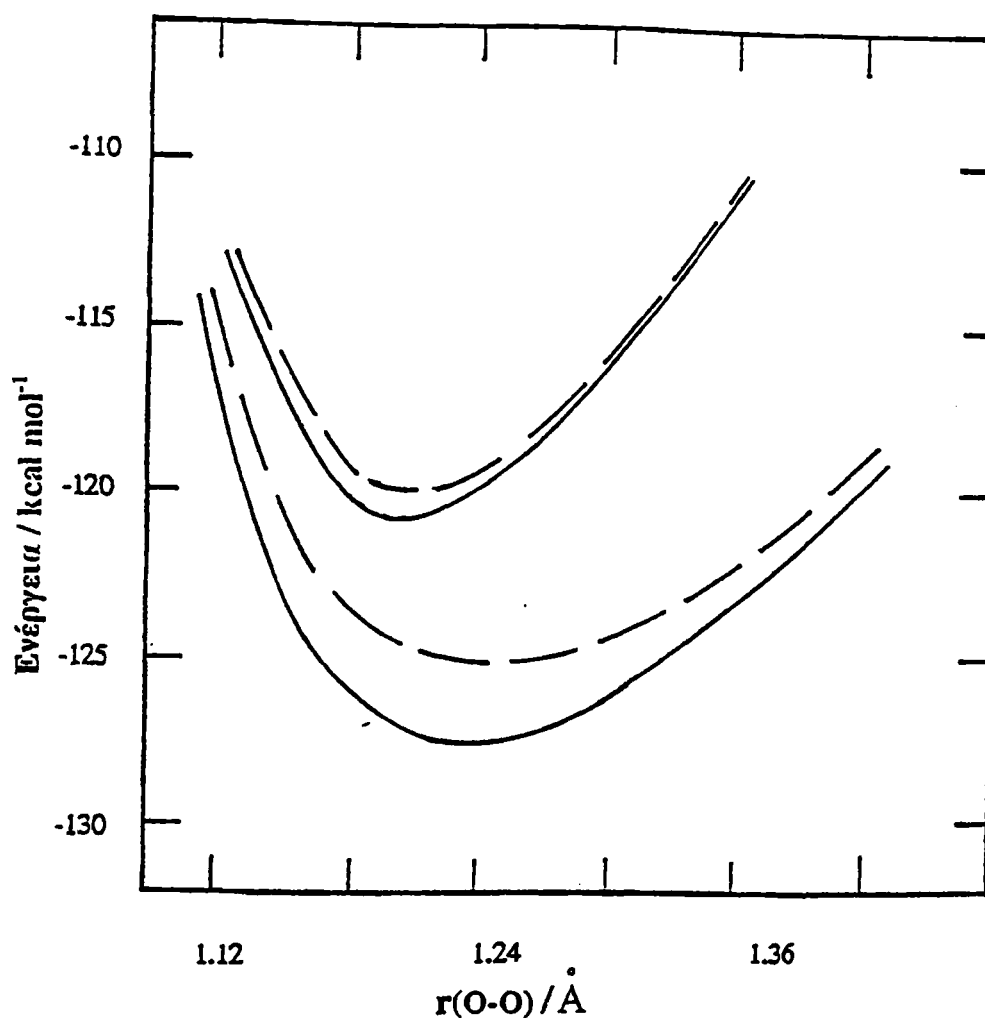
Τα αποτελέσματα από τη μελέτη της δυναμικής της χημικής αντίδρασης διμερισμού του BrO απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα και σχολιάζονται τα χαρακτηριστικά της κατασκευασμένης PES.



Σχήμα 3.1(a). Οι ισοδυναμικές καμπύλες (ανά 2 kcal mol^{-1}) για την αντίδραση $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{BrOO} + \text{Br}$ για την ευθύγραμμη διαμόρφωση.



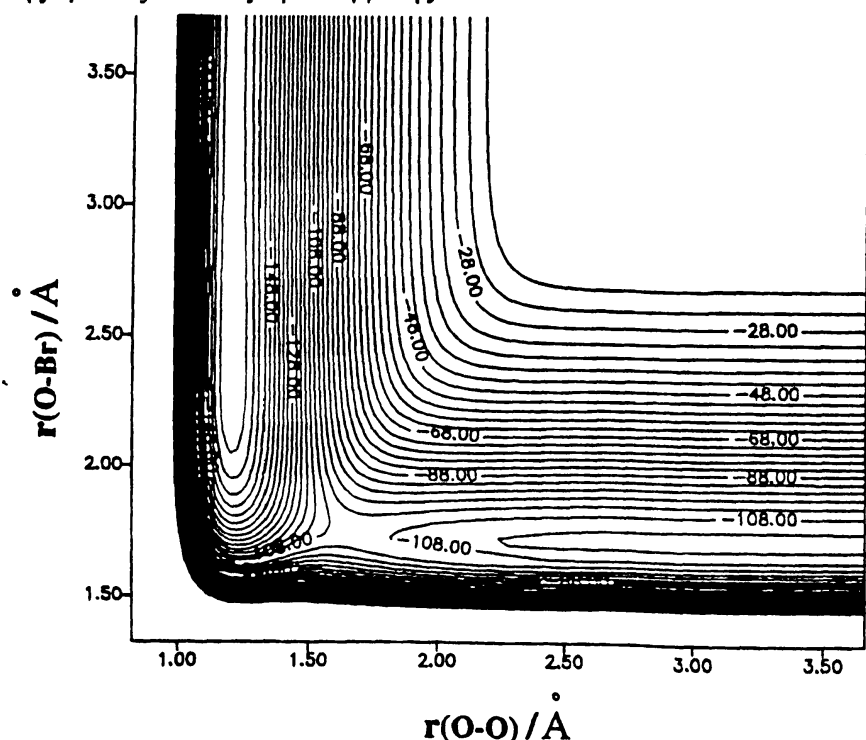
Σχήμα 3.1(b). Οι ισοδυναμικές καμπύλες (ανά 2 kcal mol^{-1}) της αντίδρασης $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Br}$ για την ευθύγραμμη διαμόρφωση.



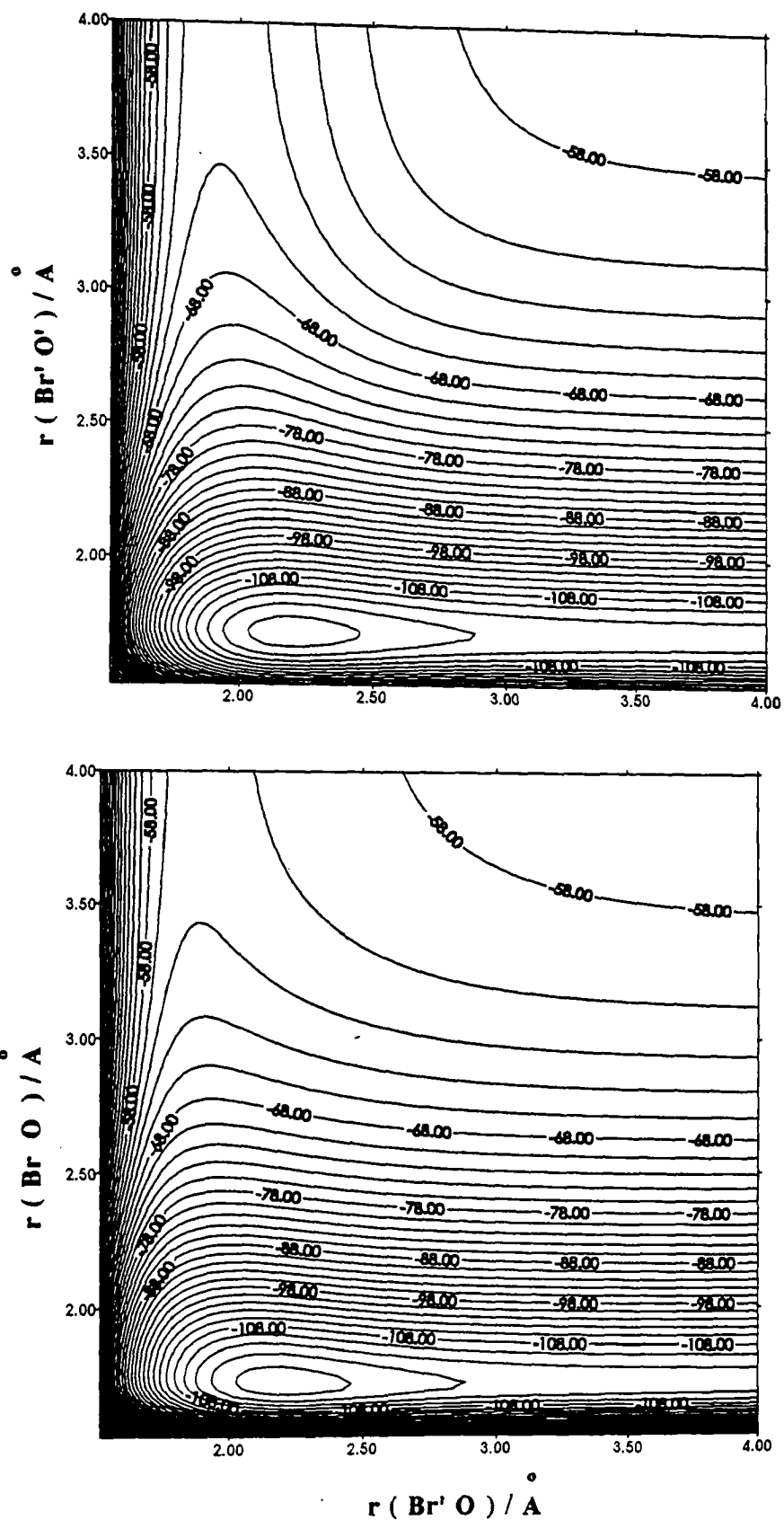
Σχήμα 3. 2. Το ενεργειακό "προφίλ" της βελτιστοποιημένης δυναμικής επιφάνειας της αντίδρασης για το $\text{BrOO}^*\text{Br}'$ και $\text{O}^*\text{Br}'$ μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας. Το ενεργειακό ελάχιστο για το $\text{BrOO}^*\text{Br}'$ εντοπίζεται στο $r(\text{BrO}) = r(\text{Br}'\text{O}') = 1.865 \text{ \AA}$ (χαμηλότερη γραμμή) και το $\text{OO}^*\text{Br}'$ ελάχιστο στο $r(\text{O}^*\text{Br}') = 2.291 \text{ \AA}$ (υψηλότερη γραμμή) συναρτήσει της απόστασης O-O. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν μόνον στη συνάρτηση LEPS, ενώ οι συνεχείς, στην αναλυτική συνάρτηση της εξίσωσης (3.52).

Το σχήμα 3.1, παρουσιάζει το ενεργειακό διάγραμμα της υπολογισμένης επιφάνειας για την σχεδόν γραμμική προσέγγιση των δύο ριζών BrO από την πλευρά των ατόμων οξυγόνου, ενώ το σχήμα 3.2, παρουσιάζει το ενεργειακό "προφίλ" της βελτιστοποιημένης δυναμικής επιφάνειας της αντίδρασης για το BrOOBr και BrOO μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας. Για αυτήν τη γεωμετρία προσέγγισης, η δυναμική μας επιφάνεια δίνει ένα χαμηλό φράγμα δυναμικού, 1.2 kcal/mol περίπου στην είσοδο της κοιλάδας σύμφωνα και με την πειραματική μαρτυρία. Τότε η αντίδραση προχωράει σε κάθε κανάλι, διαμέσου ενός BrOOBr ενδιάμεσου με ένα ενεργειακό φρέαρ 15.2 kcal/mol. Στο σχήμα 3.1(a), η εσωμοριακή διάσπαση του ενδιάμεσου BrOOBr οδηγεί στην έξοδο του πρώτου καναλιού, με προϊόντα BrOO και Br, ενώ στο σχήμα 3.1(b), η διάσπαση του BrOOBr οδηγεί και πάλι στην έξοδο του πρώτου καναλιού αλλά με προϊόντα O₂ και 2Br. Όλες οι πειραματικές μαρτυρίες δείχνουν ότι η ενέργεια διάσπασης του BrOO σε μοριακό οξυγόνο και ατομικό βρώμιο είναι κοντά στο 1 kcal/mol. Αυτή η ενεργειακή διαφορά καταγράφεται με σαφήνεια στη κατασκευασμένη PES, αρκεί να συγκρίνουμε την ενέργεια εξόδου των διαγραμμάτων στις δύο εικόνες.

Για την κυκλική διαμόρφωση προσέγγισης, το ενεργειακό φράγμα που δείχνει η προσαρμοσμένη επιφάνεια και φαίνεται στο σχήμα 3.3, υπολογίζεται στα 4.8 kcal/mol αντανakλώντας τις ισχυρότερες απώσεις των ατομικών τροχιακών που εμφανίζονται στη γεωμετρία της τραπεζοειδούς προσέγγισης.

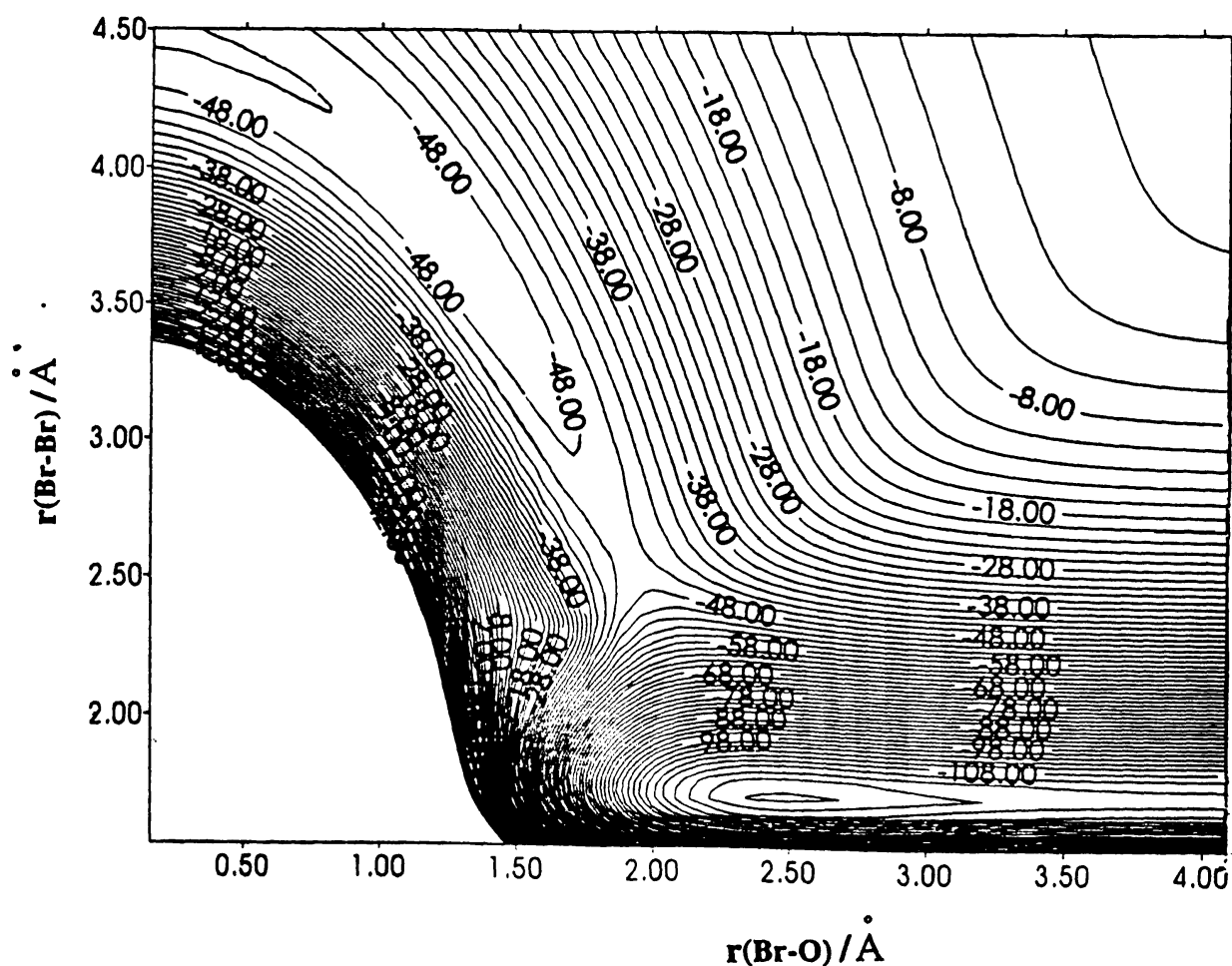


Σχήμα 3. 3. Οι ισοδυναμικές καμπύλες (ανά 4 kcal mol⁻¹) της αντίδρασης για την κυκλική διαμόρφωση προσέγγισης των δύο ριζών BrO.



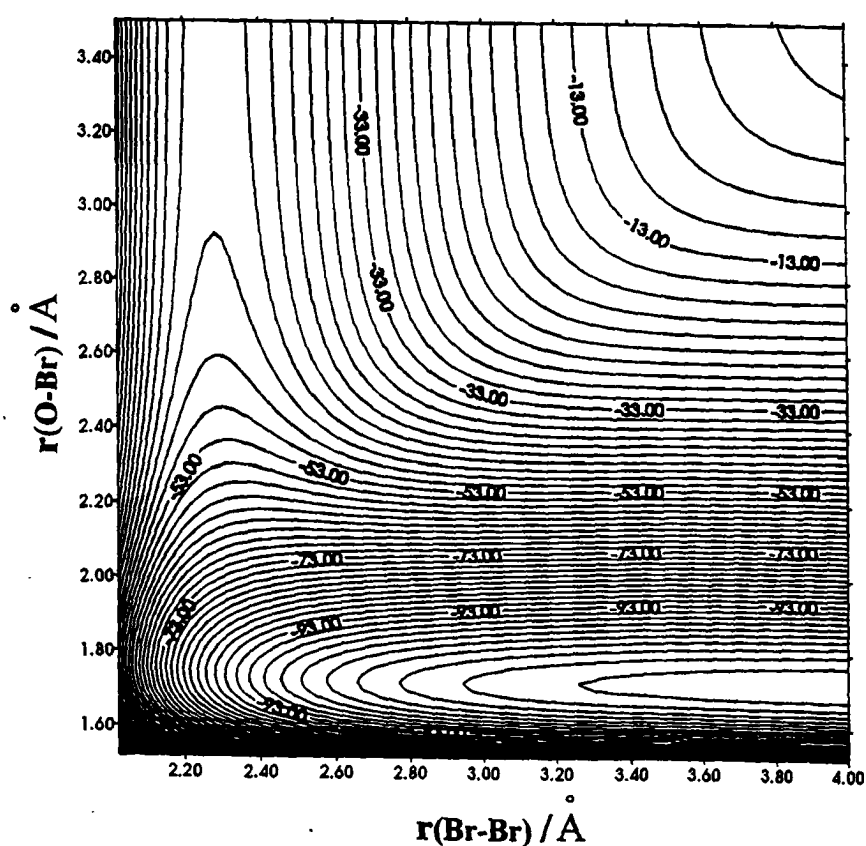
Σχήμα 3. 4. Οι ισοδυναμικές καμπύλες (ανά 2 kcal mol⁻¹) για το γραμμικό προσανατολισμό της ρίζας BrO από την πλευρά του Br στην πλευρά του O της άλλης ρίζας που οδηγούν στην έξοδο των καναλιών BrOBr' + O', σχ. 3.4(a) και Br + OBr'O', σχ. 3.4 (b).

Στο σχήμα 3.4, απεικονίζονται οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας για τον γραμμικό προσανατολισμό της ρίζας BrO από την πλευρά του Br, στην πλευρά του O της άλλης ρίζας. Η προσέγγιση αυτή δια μέσου ενός ενεργειακού ελαχίστου BrOBr'O' θα οδηγούσε στην έξοδο των καναλιών BrOBr' + O' ή Br + OBr'O' . Η βελτιστοποιημένη επιφάνεια δίνει ένα ρηχό φρέαρ δυναμικού των 5.4 kcal /mol γι' αυτήν την γεωμετρία προσέγγισης, που σημαίνει μια σχετική ενέργεια των 9.8 kcal /mol σε σχέση με το ενεργειακό ελάχιστο του BrOOBr, σύμφωνα με τα σχετικά *ab initio* αποτελέσματα. Εδώ το ρηχό φρέαρ δυναμικού σε συνδυασμό με την υψηλή ενέργεια εξόδου καθιστά ταχύτερη την διάσπαση του ενδιάμεσου προϊόντος από την σταθεροποίησή του εξ' αιτίας της σύγκρουσης των αντιδρώντων. Αυτό δείχνει την αύξηση του ανταγωνισμού που υπάρχει μεταξύ σχηματισμού προϊόντων και επανασχηματισμού αντιδρώντων κατά τη διάρκεια διάσπασης του ενδιάμεσου, εξ' αιτίας του πολύ μικρού χρόνου ζωής του.



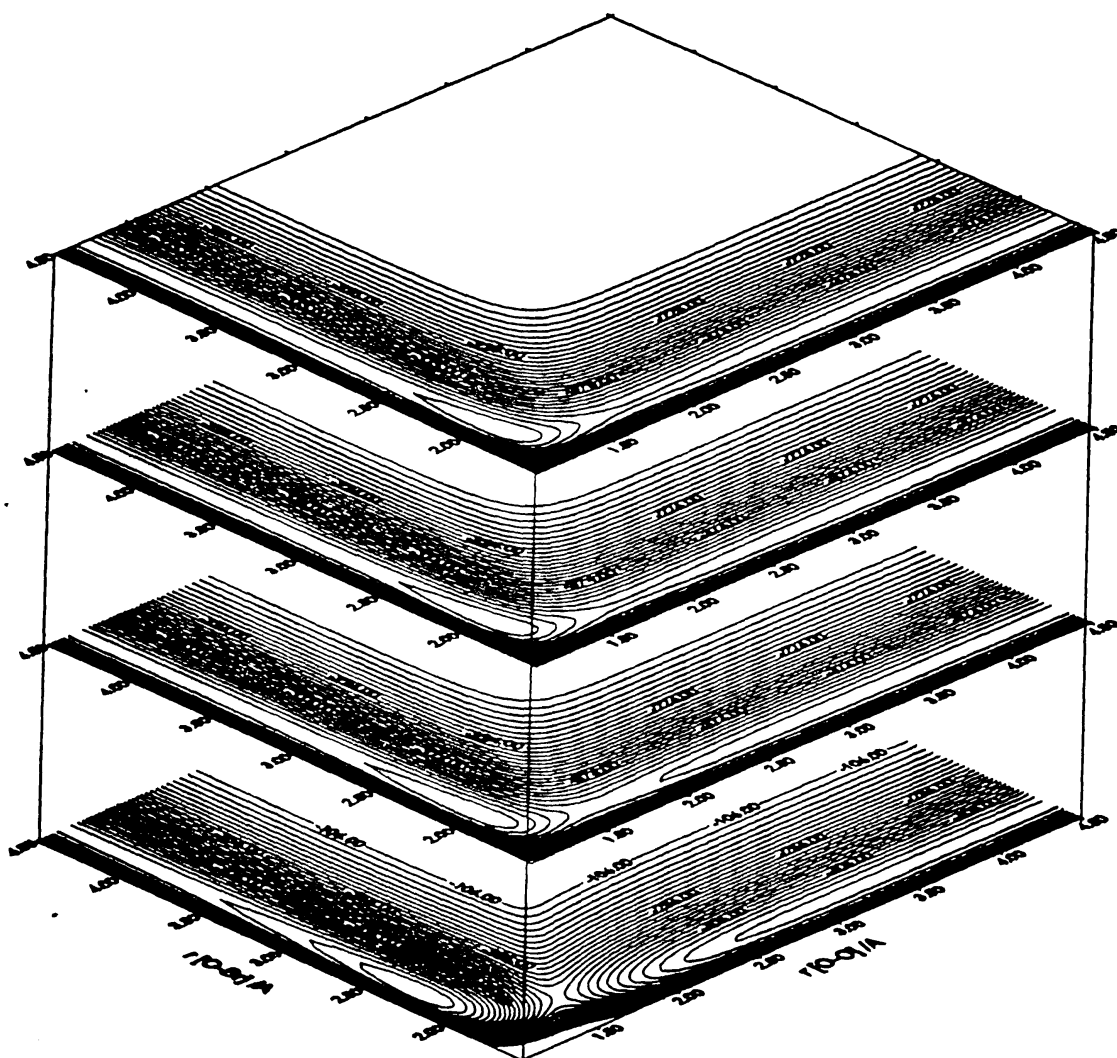
Σχήμα 3. 5. Οι ισοδυναμικές καμπύλες (ανά 2 kcal mol⁻¹) που αποδίδουν την δομή του σχηματιζόμενου BrBrO₂ ενδιάμεσου προϊόντος.

Η εξέταση της δομής BrBrO_2 απέδωσε ένα ενδιάμεσο, όπως προβλέπεται από την βελτιστοποιημένη επιφάνεια 6-διαστάσεων, σχήμα 3.5, να βρίσκεται 9.1 kcal/mol πάνω από την ενέργεια του BrOOBr της PES, ενώ η σχεδόν γραμμική προσέγγιση των δύο ριζών BrO από την πλευρά των ατόμων βρωμίου που απεικονίζεται στο σχήμα 3.6 μαρτυρεί το υψηλό ενεργειακό φράγμα στην είσοδο της αντίδρασης, που εμποδίζει την πραγματοποίησή της άρα και τον σχηματισμό των αναμενόμενων προϊόντων.



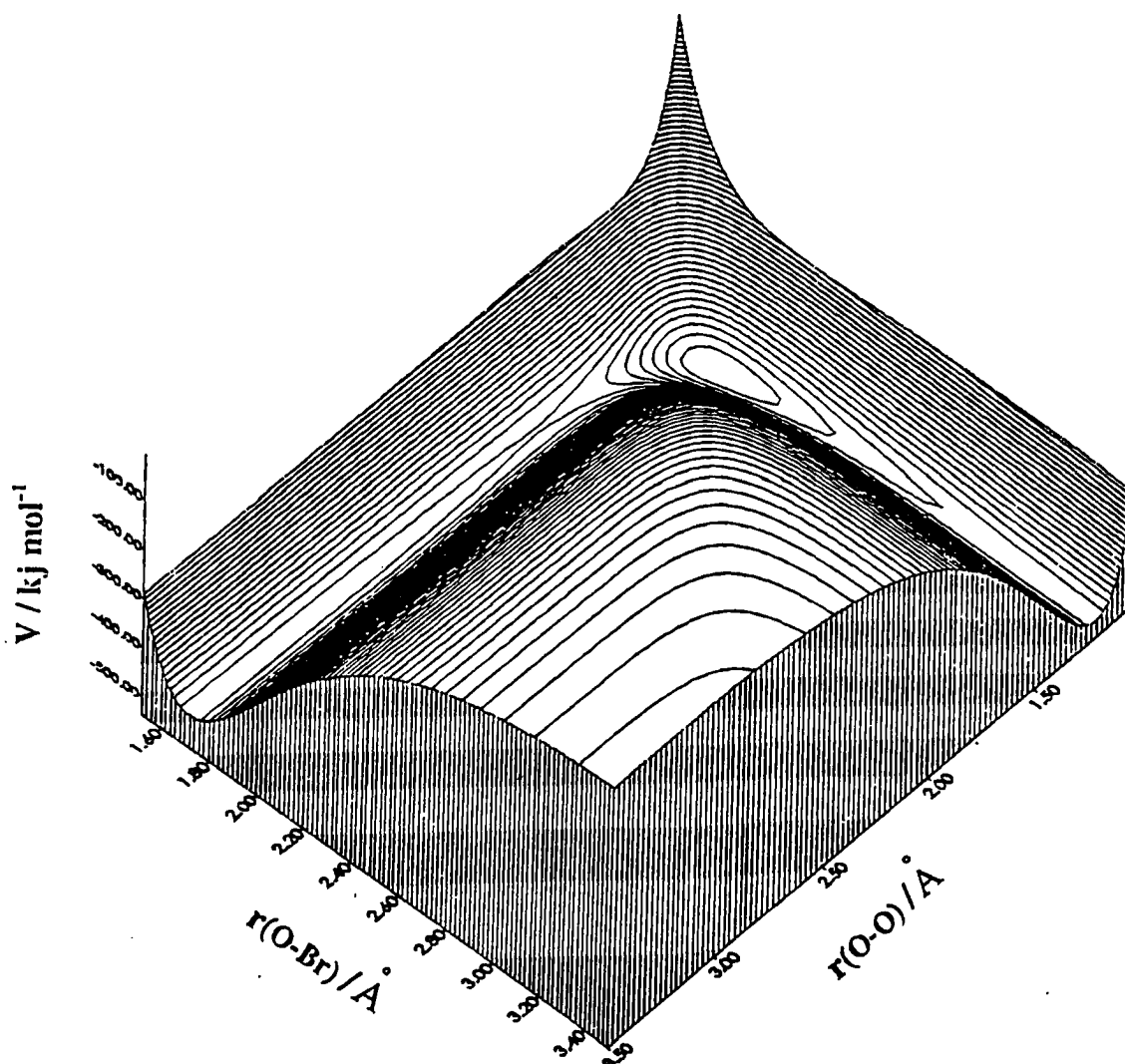
Σχήμα 3. 6. Οι ισοδυναμικές καμπύλες (ανά 2 kcal mol^{-1}) για την γραμμική προσέγγιση των δύο ριζών BrO από την πλευρά των ατόμων Br .

Το σχήμα 3.7, παριστάνει μία ομάδα δυναμικών επιφανειών, όπου γίνεται φανερό ότι η ευνοϊκότερη διαμόρφωση της αντίδρασης $\text{Br-O} + \text{O-Br} \rightarrow \text{προϊόντα}$, είναι η γραμμική, και μάλιστα από την πλευρά των ατόμων οξυγόνου. Το ενεργειακό φράγμα στην είσοδο της αντίδρασης αυξάνει δραματικά καθώς η γωνία προσέγγισης μεταβάλλεται από τις 0° στις 90° , ξεπερνώντας τα 36 kcal/mol στην κάθετη διαμόρφωση. Οι τιμές των γωνιών που επιλέξαμε παίρνουν με τη σειρά τις τιμές, 0° , 30° , 60° και 90° αντίστοιχα.



Σχήμα 3.7. Ομάδα δυναμικών επιφανειών για γωνίες προσέγγισης 0° , 30° , 60° και 90° των δυο ριζών BrO , από την πλευρά των ατόμων οξυγόνου.

Τέλος η τρισδιάστατη αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας της αντίδρασης για την γραμμική διαμόρφωση στο σχήμα 3.8, αποκαλύπτει ανάγλυφα τον χαμηλότερο ενεργειακά δρόμο που οδηγεί την αντίδραση στην έξοδο του πρώτου καναλιού.



Σχήμα 3. 8. Τρισδιάστατη αναπαράσταση της δυναμικής επιφάνειας, για την ευθύγραμμη διαμόρφωση της αντίδρασης $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Br}$.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. N. W. Keane, J. C. Whitehead and R. Crice, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2, 85 (8), 1081, 1989.
2. P. J. Kuntz, E. M. Neneth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner and C. E. Young, J. Chem. Phys. 44, 1168, 1966
3. Κ.Ν. Πολυδωρόπουλου. "Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία". (Ιωάννινα 1982).
4. A.G. Gaydon F.R.S. "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules". (Chapman and Hall Ltd London 1968).
5. K.P. Huber and G. Herzberg. "Molecular Spectra of Diatomic Molecules". (Chapman and Hall Ltd London 1968).
6. R. N. Levine. "Molecular Spectroscopy". (J. Wiley and Sons, New York-Sydney-Toronto, 1975).
7. D. L. Bunker, Methods Comput. Phys. 10, 287, 1971.
8. Henry Eyring, Douglas Henderson, Wilhelm Jost. "Physical Chemistry". (Academic Press. Inc. New York. 1974).
9. G.G. Balint-Kurti, Adv. Chem. Phys. 30, 137, 1975.
10. D.C. Clary, J. Phys. Chem. 98, 10678, 1994.
11. D.C. Clary, Science, 279, 1817, 1998.
12. G. C. Schatz, J. Phys. Chem. 99, 516, 1995.
13. M.H. Mok and J.C. Polanyi, J. Chem. Phys. 53, 4588, 1970; P. J. Kuntz, in: Dynamics of Molecular Collisions, Part B, ed. W.H. Miller (Plenum Press, N. York, 1976).
14. M.T. Rayez, J.C. Rayez, B. Duguay and P. Halvick, Chem. Phys. 134, 55, 1989.
15. J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley and A.C.J. Varandas, "Molecular Potential Energy Functions" (Wiley, New York, 1984).
16. Κ. Α. Τσίτη, "Αρχές Κβαντικής Χημείας". (Θεσσαλονίκη 1992)
17. L.F. Pacios and P. C. Gomez, J. Phys. Chem. 101, 1767, 1997.
18. K.S. Sorbie and J.N. Murrell, Mol. Phys., 29, 1387, 1975.
19. L.F. Phillips J. Phys. Chem., 94, 7482, 1990.
20. L.M. Raff, L. Stivers, R.N. Porter, D.L. Thompson, J. Chem. Phys. 52, 3449, 1970.
21. G.C. Schatz, Rev. Mod. Phys. 61, 669, 1989.
22. D.C. Clary, J. Chem. Phys. 95, 7298, 1991.
23. G.C. Schatz, H. Elgersma, Chem. Phys. Lett. 73, 21, 1980.
24. A.M. Kosmas, E. Drougas, Chem. Phys. 229, 233, 1998.

25. D. Wang, J.M. Bowman, J. Chem. Phys. 96, 8906, 1992.
26. V. Melissas, E. Drougas, E. Bakalbasis and A.M. Kosmas,; J. Phys. Chem. A, 229, 223, 1998.
27. Varandas, A. J. C., F. B. Brown, C. A. Mead, D. G. Truhlar, and N. C. Blais, 1987, J. Chem. Phys. 86, 6258.
28. Wright, J. S., and S. K. Gray, 1978, J. Chem. Phys. 69, 67.
29. Kuntz, P. J., 1976, in Dynamics of Molecular Collisions, Part B, edited by W. H. Miller (Plenum, New York), Chap. 2.
30. Sathyamurthy, N., and L. M. Raff, 1975, J. Chem. Phys. 63, 464.
31. Gittens, M. A., D. M. Hirst, and M. F. Guest, 1977, Faraday Discuss. Chem. Soc. 62, 67.
32. Connor, J. N. L., 1979, Comput. Phys. Commun. 17, 117.

Κεφάλαιο 4

Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΗΜΙΚΛΑΣΣΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΩΝ (QCT)

4.1. Εισαγωγή

Μια ιστορική αναδρομή, θα ήταν χρήσιμη για την κατανόηση της εξελικτικής πορείας της μεθόδου των ημικλασσικών τροχιών. Η αφετηρία της μακρόχρονης αυτής διαδρομής βρίσκεται αρκετές δεκαετίες πίσω μας. Το 1930 υπολογίστηκε από τους Hirschfelder, Eyring και Topley ^[16] η πρώτη κλασσική τροχιά για την αντίδραση $H + H_2$. Η πρώτη πρακτική εφαρμογή της μεθόδου των ημικλασσικών τροχιών ήταν οι υπολογισμοί με Ηλεκτρονικό Υπολογιστή πάνω στην αντίδραση $H + H_2$ από τους Wall, F. T., Hiller και Mazur ^[17] στο τέλος του 1950. Επίσης οι Karplus, Porter και Sharma ^[3,10] χρησιμοποιώντας μια σχετικά ακριβή ημιεμπειρική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, πραγματοποίησαν έναν δαπανηρό υπολογισμό σε όλες τις διαστάσεις για την μελέτη της παραπάνω αντίδρασης. Οι ίδιοι παρουσίασαν σε εκείνη την εργασία για πρώτη φορά την κλασσική προσέγγιση της τροχιάς για μια στοιχειώδη χημική αντίδραση. Η αντίδραση $H + H_2$ θα συνεχίσει να έχει θεωρητικό ενδιαφέρον για αρκετές μελέτες. Οι Truhlar και Wyatt έγραψαν μια εξαιρετική κριτική το 1976 που καλύπτει με λεπτομέρεια την κινητική του συστήματος $H + H_2$ συμπεριλαμβανομένου και τις μελέτες της τροχιάς του. Η νέα ώθηση για το πρόσφατο μεγάλο ενδιαφέρον στην ίδια αντίδραση, οφείλεται στους ακριβείς κβαντικούς υπολογισμούς ^[18], και στον ακριβή υπολογισμό της δυναμικής επιφάνειας από τους Lin και Siegbahn ^[14,19]. Τα ab initio ενεργειακά σημεία των Lin-Siegbahn έχουν προσαρμοστεί αναλυτικά από τους Truhlar και Horowitz ^[15]. Αυτή η επιφάνεια αναφερόμενη ως LSTH, προεξέχει σε πρόσφατες μελέτες του $H + H_2$ αφού μπορεί να αποδώσει με μεγάλη ακρίβεια τα δυναμικά αποτελέσματα, ενώ οι συγκρίσεις με πειραματικά δεδομένα είναι λογικές.

Η μέθοδος των ημικλασσικών τροχιών έχει γόνιμα εφαρμοστεί και στις αντιδράσεις $H + X_2$, ($X = F, Cl, Br$ ή I) οι οποίες έχουν μελετηθεί εκτενώς ^[20,21]. Ab initio επιφάνειες δυναμικής ενέργειας έχουν υπολογιστεί για τις αντιδράσεις $H + F_2$ ^[22] και $H + Br_2$ ^[23] ενώ στις περισσότερες (QCT) μελέτες χρησιμοποιήθηκαν δυναμικές επιφάνειες τύπου LEPS.

Η πρώτη μελέτη της τροχιάς αντίδρασης τεσσάρων κέντρων αναφέρεται στην αντίδραση, $H_2 + H_2$ από τους Morokuma και Karplus ^[24] το 1967, οι οποίοι χρησιμοποίησαν μια συνάρτηση δυναμικής ενέργειας τύπου LEPS που παρουσίαζε φράγμα δυναμικού $62,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Η αντίδραση $H_2 + I_2$ μοντελοποιήθηκε για την μελέτη μιας τροχιάς από τους Perry- Polanyi ^[25], με σκοπό να αναπτύξουν κανόνες για την κλίμακα των συντεταγμένων που να επιτρέπουν προβλέψεις για τις βάσεις των διαγραμμάτων επιφανειών δυο διαστάσεων. Ο Brown και οι συνεργάτες του, το (1979) μελέτησαν τις αντιδράσεις $HBr + Cl_2 \rightarrow HCl + BrCl$ και $HBr + BrCl \rightarrow HCl + Br_2$ χρησιμοποιώντας την μέθοδο (QCT) και μια τύπου LEP συνάρτηση δυναμικής επιφάνειας. Αυτές οι αντιδράσεις απαιτούν σημαντική ενέργεια με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για να εκτιμηθούν τα αποτελέσματα της τροχιάς. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μελέτες χημικών αντιδράσεων τριών κέντρων, όπως $O + Br_2$ και $O + BrCl$ ^[28,29], με τη μέθοδο των ημικλασσικών τροχιών, συνεχίζουν να βρίσκονται στην επικαιρότητα της διεθνούς βιβλιογραφίας και μετά το 1990, όταν αρχίζει δυναμικά πλέον η επέκταση της μεθόδου σε μεγαλύτερα συστήματα. Συνοψίζοντας μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η μέθοδος (QCT) άρχισε ουσιαστικά να εφαρμόζεται σε μελέτες αντιδράσεων τεσσάρων κέντρων, και για υπολογισμούς μεγάλης κλίμακας με αξιόπιστη δειγματοληψία στις αρχικές συνθήκες, μετά το 1990. Μέχρι τότε η εφαρμογή της μεθόδου περιοριζόταν κυρίως στην μελέτη τριατομικών συστημάτων, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία.

Η θεωρητική μεθοδολογία που και εμείς ακολουθήσαμε για τη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης διμερισμού των οξυγονούχων ριζών του βρωμίου, στηρίζεται στη μέθοδο των ημικλασσικών τροχιών, της οποίας στο κεφάλαιο αυτό αναπτύσσουμε τις βασικές αρχές.

4.2. Γενικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Η μέθοδος των ημικλασσικών τροχιών αποτελεί μια περίπλοκη, αλλά εξαιρετικά ισχυρή θεωρητική τεχνική, που χρησιμοποιείται για την μελέτη της χημικής κινητικής και δυναμικής με την προσομοίωση των μοριακών συγκρούσεων, με πολύ καλά αποτελέσματα. Για όλες σχεδόν τις στοιχειώδεις χημικές αντιδράσεις εξασφαλίζει μια

σύνδεση ανάμεσα στις πειραματικές παρατηρήσεις και στην δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης, που σχετίζεται με τις χημικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Η ανωτέρω μέθοδος επειδή στην πραγματικότητα βρίσκεται κάπου ανάμεσα στη θεωρία και στο πείραμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ελέγξει θεωρίες μοριακής συμπεριφοράς και να συσχετίσει πειραματικά αποτελέσματα μεταξύ τους. Ακόμη μπορεί να συνδέσει τη θεωρία με το πείραμα μέσω της φύσης του δυναμικού, η μέσω της "φυσικής" παρατήρησης του τι συμβαίνει κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Η προσομοίωση της στοιχειώδους χημικής αντίδρασης κατά την μέθοδο των ημικλασσικών τροχιών γίνεται στον Ηλεκτρονικό Υπολογιστή, όπου παρακολουθείται η χρονική εξέλιξη χιλιάδων μοριακών συγκρούσεων με την ολοκλήρωση των εξισώσεων του Hamilton, υπό τυχαίες συνθήκες αποστάσεων προσέγγισης και αρχικού προσανατολισμού των συγκρουόμενων μορίων, δηλαδή με συνθήκες ανάλογες με αυτές που συμβαίνουν στη φύση. Στην επόμενη παράγραφο θα αναπτύξουμε τις μαθηματικές εξισώσεις που διέπουν την μέθοδο των ημικλασσικών τροχιών για ένα σύστημα τεσσάρων ατόμων, του τύπου $AD + BC$, που αποτελεί το υπό μελέτη σύστημα.

Για ένα σύστημα τεσσάρων σωματιδίων (A, B, C, D) σε μια αντίδραση της μορφής: $AD + BC \rightarrow AB + CD$ η Χαμιλτωνιανή του συστήματος παίρνει τη ακόλουθη μορφή, (μετά την αφαίρεση των συντεταγμένων του κέντρου μάζας του όλου συστήματος),

$$H = T + V = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{AD}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{AD,BC}} \sum_{i=7}^9 P_i^2 + V(R_1, \dots, R_6). \quad (4.1)$$

Η Χαμιλτώνειος μορφή H , (της ολικής ενέργειας), μπορεί να εισαχθεί, είτε στην εξίσωση του Schroedinger για την κβαντική επεξεργασία του προβλήματος, είτε στις εξισώσεις του Hamilton σύμφωνα με την Κλασσική Μηχανική.

$$\frac{dQ_j}{dt} = \dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j}, \quad \text{και} \quad \frac{dP_j}{dt} = \dot{P}_j = - \frac{\partial H}{\partial Q_j} \quad (4.2)$$

Αποδεικνύεται, ότι η Κλασσική Μηχανική μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις τροχές των ατόμων, εκτός από τις ελάχιστες περιπτώσεις όπου έχουμε μη αδιαβατικές μεταβολές και το σύστημα κάνει μεταπτώσεις ανάμεσα σε επιφάνειες διαφορετικής

δυναμικής ενέργειας. Οι περισσότερες όμως χημικές αντιδράσεις σύμφωνα με τον London ^[1] είναι αδιαβατικές, ενώ από τον ίδιο τονίστηκε ιδιαίτερα η σημασία των αδιαβατικών μεταβολών για τις χημικές αντιδράσεις. Έτσι η Κλασσική Μηχανική χρησιμοποιείται στη μεθοδολογία αυτή για τη μελέτη της μεταφορικής κίνησης, σε συνδυασμό με την κατανομή των εσωτερικών ενεργειών σε περιστροφικές και δονητικές στάθμες αντιδρώντων και προϊόντων, σύμφωνα με την Κβαντική Μηχανική. Το κύριο πρόβλημα και η μέγιστη δυσκολία όπως φαίνεται στην αναφερόμενη προσομοίωση μοριακών συγκρούσεων, είτε κατά την Κλασσική Μηχανική, είτε κατά την Κβαντική Μηχανική, είναι ο προσδιορισμός της συνάρτησης δυναμικής επιφάνειας $V(R_1, \dots, R_6)$, (όπου οι μεταβλητές R_i αποτελούν τις διατομικές αποστάσεις), και η οποία βεβαίως εξαρτάται από κάθε ένα συγκεκριμένο χημικό σύστημα.

Η τεχνική των κλασσικών τροχιών χωρίζεται σε τρία στάδια: α) Στον προσδιορισμό της συνάρτησης δυναμικής επιφάνειας και των παραγώγων της, ως προς τις συντεταγμένες των ατόμων του συστήματος (Br_2O_2), όπως αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. β) Στην επιλογή των αρχικών συνθηκών. γ) Στην ολοκλήρωση των εξισώσεων της κίνησης με σκοπό τον υπολογισμό της ενεργού διατομής σύγκρουσης, και κατ' επέκταση τον υπολογισμό, της θερμικής σταθεράς ταχύτητας και των υπολοίπων παραμέτρων της αντίδρασης.

Κατωτέρω θα περιγράψουμε το β' και γ' στάδιο της μεθόδου.

4.2.1. Επιλογή των αρχικών συνθηκών

Σαν παράδειγμα ας χρησιμοποιήσουμε την κατωτέρω αντίδραση:



όπου τα A, B, C, D παριστάνουν άτομα, όχι απαραίτητα διαφορετικά μεταξύ τους. Αρχικά θεωρούμε ότι τα AD και BC είναι αρκετά μακριά, ώστε η αλληλεπίδρασή τους να είναι μικρή και ότι το κέντρο μάζας του συστήματος παραμένει σταθερό. Οι παράμετροι που αναφέρουμε παρακάτω είναι αρκετές για να περιγράψουν την πορεία της αντίδρασης.

1. Το μέγεθος $\bar{u}_R$ της αρχικής σχετικής ταχύτητας, $\bar{u}_R = \bar{u}_{AD} - \bar{u}_{BC}$. Η ανωτέρω ταχύτητα $\bar{u}_R$ είναι μοιρασμένη στα δύο σώματα ανάλογα με τις μάζες.

$$u_{AD} = \frac{m_{BC}}{m_{AD} + m_{BC}} u_R, \quad u_{BC} = u_R - u_{AD} \quad (4.4)$$

2. Η αρχική απόσταση ρ για την οποία ισχύουν, ως προς το Κ.Μ. του συστήματος, οι σχέσεις: -

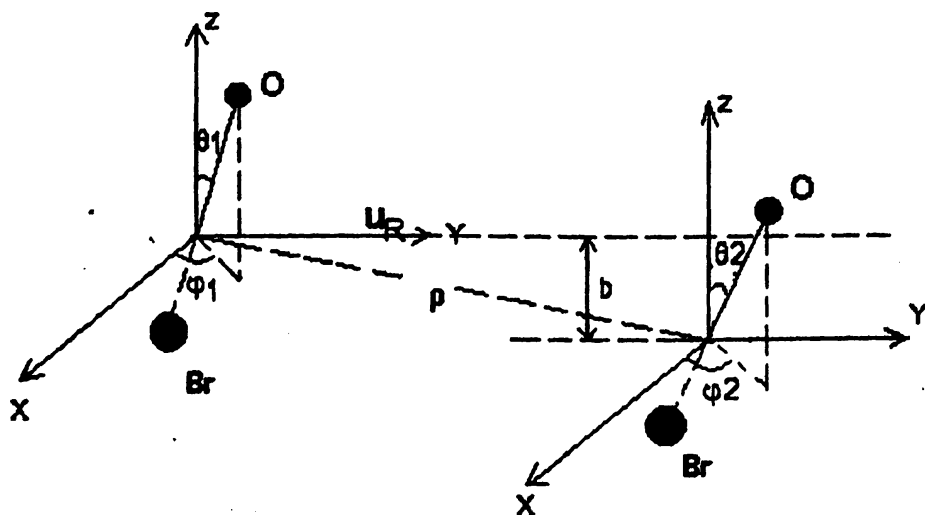
$$m_{AD} S_{AD} = m_{BC} S_{BC}, \quad S_{AD} + S_{BC} = \rho \quad (4.5)$$

3. Η παράμετρος επαφής b , (που είναι η μικρότερη απόσταση στην οποία μπορούν να πλησιάσουν τα δύο σώματα όταν δεν εξασκείται μεταξύ τους δύναμη).

4. Οι γωνίες προσανατολισμού (θ_1, φ_1) και (θ_2, φ_2) των μορίων AD και BC αντίστοιχα.

5. Η δονητική - περιστροφική ενέργεια $E_{v,j}$ του κάθε μορίου που χαρακτηρίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς v και J .

Οι ανωτέρω παράμετροι φαίνονται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Οι αρχικές δυναμικές μεταβλητές του συστήματος διαμοριακής σύγκρουσης.

Υπάρχουν και άλλα σύνολα ποσοτήτων τα οποία μπορούν να περιγράψουν την ανωτέρω αντίδραση, όμως το προηγούμενο είναι το πιο κατάλληλο. Υποθέτουμε ότι οι παράμετροι που περιγράφουν τις αρχικές συνθήκες για την αντίδραση, έχουν μία μονοδιάστατη πυκνότητα πιθανότητας. Οι κατανομές πιθανότητας που συνήθως χρησιμοποιούνται για τα ανωτέρω μεγέθη είναι ^[2,3,4].

1. Για τη σχετική ταχύτητα u_R ,

$$P(u_R) = A_{VR} u_R^n \exp \left[- \frac{m_{AD} m_{BC} u_R^2}{2(m_{AD} + m_{BC}) k_B T} \right] \quad (4.6)$$

Στην ανωτέρω κατανομή, k_B είναι η σταθερά Boltzmann, το n και το T εξαρτώνται από το εργαστηριακό πείραμα με το οποίο πρόκειται να γίνει σύγκριση, και A_{VR} είναι ο συντελεστής κανονικοποίησης. Συνήθως ο αριθμός n είναι 2 ή 3.

2. Η αρχική απόσταση ρ (σχ.4.1), που είναι η απόσταση μεταξύ του κέντρου μάζας του μορίου AD (OBr) και του κέντρου μάζας του μορίου BC (OBr). Η τιμή του ρ επιλέγεται αρκετά μεγάλη ώστε η αρχική αλληλεπίδραση των δύο μορίων να είναι αμελητέα.

3. Για την παράμετρο επαφής b ,

$$P(b) = 2b/b_{\max}^2, \quad b \leq b_{\max} \quad (4.7)$$

$$= 0, \quad b \geq b_{\max}$$

Εδώ η μέγιστη τιμή του b , δηλαδή η $b_{\max}$, είναι η μεγαλύτερη τιμή της παραμέτρου επαφής για την οποία συμβαίνει αντίδραση, (cut-off value) ^[5]. Η τιμή αυτή υπολογίζεται με επαναληπτική διαδικασία στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

4. Οι αζιμουθιακές γωνίες προσανατολισμού θ_1 και θ_2 , επιλέγονται τυχαία για γεωμετρικούς λόγους από κατανομές εξαρτώμενες από το $\sin\theta$, 0 έως π , ενώ οι γωνίες περιστροφής φ_1 και φ_2 , επιλέγονται τυχαία από ομοιόμορφες κατανομές ^[3], 0 έως 2π . Έτσι έχουμε:

$$\varphi_1 = 2\pi\xi_1, \quad \varphi_2 = 2\pi\xi_2, \quad \cos\theta_1 = 2\xi_3 - 1 \quad \cos\theta_2 = 2\xi_4 - 1 \quad (4.8)$$

όπου οι ξ_i εκπροσωπούν τυχαίους αριθμούς ομοιόμορφα κατανεμημένους μεταξύ 0 και 1.

5. Οι εσωτερικές περιστροφικές καταστάσεις των διατομικών μορίων επιλέγονται από την κατανομή:

$$P(E_J) = A_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{KT}\right) \quad (4.9)$$

$$E_J = J(\bar{J}+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (4.10)$$

όπου I παριστάνει την ροπή αδράνειας του διατομικού μορίου.

6. Η δονητική ενέργεια, που δίνεται από την σχέση $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$, έχει την κατανομή:

$$P(E_v) = A_v \exp\left(-\frac{E_v}{KT}\right) \quad (4.11)$$

Όταν η δονητική και η περιστροφική ενέργεια δεν διαχωρίζονται, τότε η πιθανότητα της εσωτερικής δονητικής-περιστροφικής κατάστασης ενός διατομικού μορίου ^[3,6], δίνεται από την σχέση :

$$P(E_w) = A_w g(2J+1) \exp\left(-\frac{E_w}{KT}\right) \quad (4.12)$$

όπου g είναι το στατιστικό βάρος της καταστάσεως J , και A_w ο συντελεστής κανονικοποίησης. Στα ενδιάμεσα στάδια ορισμένες φορές μπορούν να εισαχθούν διάφορες απλοποιήσεις για την διευκόλυνση των υπολογισμών. Η πλέον απλή αριθμητική μέθοδος δειγματοληψίας, και η πλησιέστερη προς τις τυχαίες διεργασίες όπως αυτές συμβαίνουν στη φύση, για τις ανωτέρω κατανομές έχει ευρεθεί ότι είναι η μέθοδος " Monte Carlo " ^[7]. Την τεχνική αυτή θα την εφαρμόσουμε κατωτέρω για την προσομοίωση τυχαίας δειγματοληψίας των ανωτέρω παραμέτρων, εκτός φυσικά αυτών που έχουν μία σταθερή τιμή. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι το πρόγραμμα

“Mercury”^[29] που χρησιμοποιούμε για την προσομοίωση της χημικής αντίδρασης, δεν επιλέγει τα παραπάνω μεγέθη, (περιστροφική και δονητική ενέργεια), από τις προαναφερόμενες κατανομές. Τα μεγέθη αυτά υπολογίζονται έμμεσα από το πρόγραμμα αφού εμείς πρώτα προσδιορίσουμε την πιθανή τιμή των κβαντικών αριθμών περιστροφής και δόνησης για κάθε θερμοκρασία, και δώσουμε τις τιμές αυτές στο αρχείο δεδομένων. Για τα υπόλοιπα όμως μεγέθη, το σημείο εκκίνησης είναι μία γεννήτρια ψευδοτυχαίων αριθμών που συνήθως δημιουργούνται με την μέθοδο:

$\xi_i = 5 * \xi_{i-1} \bmod 2^N$, με τον ξ_0 περιττό, N τον αριθμό των “bits” στο ξ_i και x ο μεγαλύτερος αριθμός που έχει τον ίδιο αριθμό “bits” με το N . Η ακολουθία επαναλαμβάνεται μετά από 2^{x-2} κύκλους. Με το ξ_i έτοιμο και κανονικοποιημένο στο διάστημα $(0,1)$ μπορούμε να κάνουμε δειγματοληψία για όλες τις ομοιόμορφα κατανεμημένες ποσότητες, πολλαπλασιάζοντας την μεγαλύτερη τιμή της ποσότητας με τον αριθμό ξ_i ^[8]. Για την γωνία φ για παράδειγμα, $\varphi = 2\pi\xi_i$.

Για τις κατανομές που ολοκληρώνονται μέχρι μιας συγκεκριμένης τιμής θα θεωρούμε ότι η τιμή του ολοκληρώματος θα είναι ίση με τον αριθμό ξ_i . Έστω για παράδειγμα η κατανομή της παραμέτρου επαφής b ,

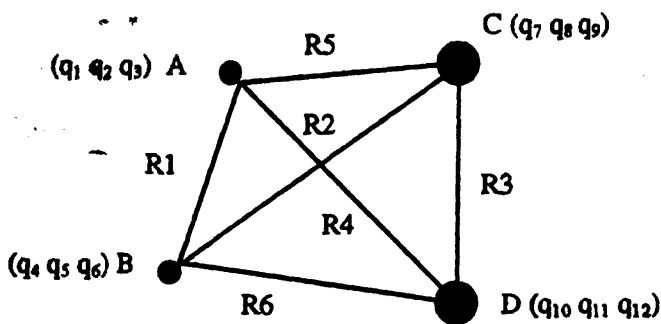
$$N(b) = \int_0^b P(b') db' = (b/b_{\max})^2 = \xi_i, \quad (4.13)$$

$$b = b_{\max} \xi_i^{1/2}.$$

Η επιλογή αυτών των μεταβλητών με την παραπάνω μέθοδο, επιτρέπει τον προσδιορισμό των αρχικών συντεταγμένων και ορμών του διαμοριακού συστήματος για δοσμένη κατάσταση δόνησης και σχετική ταχύτητα προσέγγισης. Το σύστημα συντεταγμένων, χωρίς απώλεια της γενικότητας, μπορούμε να το προσανατολίσουμε έτσι ώστε ο άξονας y να είναι η διεύθυνση της αρχικής ασυμπτωτικής σχετικής ταχύτητας $\vec{u}_R$ μεταξύ των κέντρων μάζας του AD και BC, με το yz επίπεδο ορισμένο από το διάνυσμα της ταχύτητας $\vec{u}_R$ και αυτών των κέντρων μάζας, (σχήμα 4.1.).

4.2.2. Μέθοδοι Υπολογισμού

Συντεταγμένες του συστήματος και μετασχηματισμοί.



Σχήμα 4. 2. Καρτεσιανές συντεταγμένες και διατομικές αποστάσεις συστήματος τεσσάρων σωματιδίων.

Για σημειακές μάζες m_A, m_B, m_C, m_D με καρτεσιανές συντεταγμένες $(q_1, q_2, q_3), (q_4, q_5, q_6), (q_7, q_8, q_9), (q_{10}, q_{11}, q_{12})$ και συζυγείς ορμές $(p_1, p_2, p_3), (p_4, p_5, p_6), (p_7, p_8, p_9)$, και (p_{10}, p_{11}, p_{12}) αντίστοιχα, η Χαμιλτωνιανή του συστήματος H για ένα δυναμικό $U(q_1, q_2, \dots, q_{12})$ δίνεται από τον τύπο ^[3,9,10].

$$H = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + \frac{1}{2m_D} \sum_{i=10}^{12} p_i^2 + U(q_1, q_2, \dots, q_{12}) \quad (4.14)$$

όπου $\dot{p}_i$ ορίζουμε την συζυγή ορμή της q_i που δίνεται από τη σχέση, $p_i = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i}$, και

$U(q_1, q_2, \dots, q_{12})$ η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας του συστήματος.

Για τη σύγκρουση των δυο διατομικών μορίων, όπως συμβαίνει στην αντίδραση (4.3),

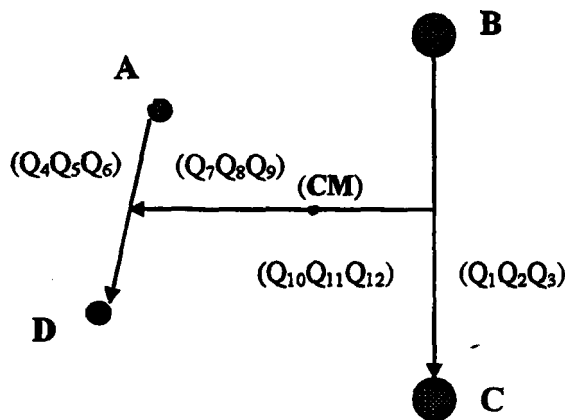
η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται με την εισαγωγή των γενικευμένων συντεταγμένων

$Q_j (j=1, 2, \dots, 9)$ που ορίζονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned}
Q_j &= q_{j+6} - q_{j+3}, \\
Q_{j+3} &= q_{j+9} - q_j, \\
Q_{j+6} &= \left[\frac{(m_A q_j + m_D q_{j+9})}{(m_A + m_D)} - \frac{(m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6})}{(m_B + m_C)} \right], \\
Q_{j+9} &= \left[\frac{m_A q_j + m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6} + m_D q_{j+9}}{M} \right], \\
M &= m_A + m_B + m_C + m_D
\end{aligned} \tag{4.15}$$

για $(j=1,2,3)$. Οι $(Q_1 Q_2 Q_3)$, $(Q_4 Q_5 Q_6)$, και $(Q_7 Q_8 Q_9)$ παριστάνουν, αντίστοιχα, τις καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων C σχετικά με το B , του ατόμου D σχετικά με το A , και του $(A-D)$ κέντρου μάζας σχετικά με το κέντρο μάζας του $(B-C)$.

Οι συντεταγμένες (Q_{10}, Q_{11}, Q_{12}) είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες του κέντρου μάζας των τεσσάρων ατόμων όπως φαίνονται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4. 3. Διαμοριακές συντεταγμένες του συστήματος

Η ορμή p_i μπορεί να εκφραστεί με όρους της P_j που παριστάνει τη συζηγή ορμή των συντεταγμένων Q_j ως ακολούθως:

$$p_i = \sum_{j=1}^{12} \frac{\partial H}{\partial \dot{Q}_j} \frac{\partial \dot{Q}_j}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{j=1}^{12} P_j \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} \tag{4.16}$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (4.15), (4.16) και στη συνέχεια η αντικατάσταση στην εξίσωση (4.14) δίνουν:

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{AD}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{AD,BC}} \sum_{i=7}^9 P_i^2 + \frac{1}{2M} \sum_{i=10}^{12} P_i^2 + V(Q_1, \dots, Q_9), \quad (4.17)$$

όπου

$$\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C}, \quad \frac{1}{\mu_{AD}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_D} \quad \text{και} \quad \frac{1}{\mu_{AD,BC}} = \frac{1}{m_A + m_D} + \frac{1}{m_B + m_C} \quad (4.18)$$

Οι εξισώσεις του Hamilton για το σύστημα των τεσσάρων σωματίων που περιγράφεται από γενικευμένες συντεταγμένες Q_j, P_j είναι:

$$\frac{dQ_j}{dt} = \dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j}, \quad \frac{dP_j}{dt} = \dot{P}_j = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} \quad j=1,2,\dots,12). \quad (4.19)$$

Εφ' όσον η δυναμική ενέργεια είναι ανεξάρτητη των (Q_{10}, Q_{11}, Q_{12}) , οι εξισώσεις της κίνησης για το κέντρο μάζας του συστήματος μπορούν να αγνοηθούν. Τελικά είναι πιο βολικό να εκφράσουμε τις παραγώγους της δυναμικής ενέργειας σε σχέση με το R_j παρά με το Q_j . Επομένως γράφουμε την παραπάνω εξίσωση με τη μορφή:

$$-\dot{P}_j = \frac{\partial V}{\partial Q_j} = \sum_{k=1}^6 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_j}$$

$$\text{και} \quad \dot{Q}_j = f_j(m) P_j \quad (j=1,2,\dots,9). \quad (4.20)$$

$$\text{Με} \quad f_1(m) = \mu_{BC}^{-1} \quad \text{για } (j=1,2,3)$$

$$f_i(m) = \mu_{AD}^{-1} \quad \text{για } (j=4,5,6)$$

$$\text{και} \quad f_i(m) = (\mu_{AD,BC})^{-1} \quad \text{για } (j=7,8,9) \quad (4.21)$$

Το R_i μπορεί να γραφεί με όρους του Q_i ως:

$$\begin{aligned}
R_1 &= \left[\sum_{j=1}^3 \left\{ -\left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right) Q_j + \left(\frac{m_D}{m_A + m_D} \right) Q_{j+3} - Q_{j+6} \right\}^2 \right]^{1/2}, \\
R_2 &= \left[\sum_{j=1}^3 Q_j^2 \right]^{1/2}, \\
R_3 &= \left[\sum_{j=1}^3 \left\{ -\left(\frac{m_B}{m_B + m_C} \right) Q_j + \left(\frac{m_A}{m_A + m_D} \right) Q_{j+3} + Q_{j+6} \right\}^2 \right]^{1/2}, \\
R_4 &= \left[\sum_{j=1}^3 Q_{j+3}^2 \right]^{1/2}, \\
R_5 &= \left[\sum_{j=1}^3 \left\{ \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} \right) Q_j + \left(\frac{m_D}{m_A + m_D} \right) Q_{j+3} - Q_{j+6} \right\}^2 \right]^{1/2}, \\
R_6 &= \left[\sum_{j=1}^3 \left\{ \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right) Q_j + \left(\frac{m_A}{m_A + m_D} \right) Q_{j+3} + Q_{j+6} \right\}^2 \right]^{1/2}. \tag{4.22}
\end{aligned}$$

Οι όροι $\left(\frac{\partial R_k}{\partial Q_j} \right)$ μπορούν να ληφθούν άμεσα από την εξίσωση (4.22). Με αντικατάσταση στην εξίσωση (4.20) παίρνουμε τις ακόλουθες εξισώσεις κίνησης.

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_j &= P_j / \mu_{BC}, \\
\dot{Q}_{j+3} &= P_{j+3} / \mu_{AD}, \\
\dot{Q}_{j+6} &= P_{j+6} / \mu_{AD,BC}. \tag{4.23}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\dot{P}_j &= \left[\frac{m_C}{m_B + m_C} (C_{1j} + C_{6j}) \right] + \left[\frac{m_B}{m_B + m_C} (C_{5j} - C_{3j}) \right] + C_{2j}, \\
-\dot{P}_{j+3} &= \left[\frac{m_D}{m_A + m_D} (C_{1j} + C_{5j}) \right] + \left[\frac{m_A}{m_A + m_D} (C_{3j} + C_{6j}) \right] + C_{4j}, \\
-\dot{P}_{j+6} &= -C_{1j} + C_{3j} - C_{5j} + C_{6j}, \quad \text{για } (j = 1, 2, 3) \tag{4.24}
\end{aligned}$$

όπου

$$\begin{aligned}
 C_{1j} &= R_1^{-1} \left\{ - \left[\frac{m_C}{(m_B + m_C)} \right] Q_j + \left[\frac{m_D}{(m_A + m_D)} \right] Q_{j+3} - Q_{j+6} \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial R_1} \right), \\
 C_{2j} &= \left(\frac{Q_j}{R_2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial R_2} \right), \\
 C_{3j} &= R_3^{-1} \left\{ - \left[\frac{m_B}{(m_B + m_C)} \right] Q_j + \left[\frac{m_A}{(m_A + m_D)} \right] Q_{j+3} + Q_{j+6} \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial R_3} \right), \\
 C_{4j} &= \left(\frac{Q_{j+3}}{R_4} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial R_4} \right), \\
 C_{5j} &= R_5^{-1} \left\{ \left[\frac{m_B}{(m_B + m_C)} \right] Q_j + \left[\frac{m_D}{(m_A + m_D)} \right] Q_{j+3} - Q_{j+6} \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial R_5} \right), \\
 C_{6j} &= R_6^{-1} \left\{ \left[\frac{m_C}{(m_B + m_C)} \right] Q_j + \left[\frac{m_A}{(m_A + m_D)} \right] Q_{j+3} + Q_{j+6} \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial R_6} \right) \quad (4.25)
 \end{aligned}$$

Το $\left(\frac{\partial V}{\partial R_k} \right)$ δίνεται στο κεφάλαιο (3) όπου περιγράφεται η αναλυτική συνάρτηση δυναμικής επιφάνειας.

Όπως βλέπουμε οι 24 εξισώσεις του Hamilton έχουν περιοριστεί στις 18. Η ολοκλήρωση αυτών των εξισώσεων θα μας δώσει τη μεταβολή των Q_j , P_j με το χρόνο. Μπορούμε να περιορίσουμε περισσότερο τον αριθμό των εξισώσεων χρησιμοποιώντας την αρχή διατήρησης της ενέργειας και της στροφορμής, αλλά αυτό δεν μας συμφέρει, επειδή οι εξισώσεις που τελικά μένουν είναι περισσότερο δύσκολες στην επίλυσή τους. Την αρχή διατήρησης της ενέργειας και την αρχή διατήρησης της στροφορμής τις χρησιμοποιούμε για τον έλεγχο της ακρίβειας της μεθόδου ολοκλήρωσης. Οι μέθοδοι ολοκλήρωσης που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι η μέθοδος Runge-Kutta-Gill και η Adams-Moulton^[5,10,11,12]. Σχετικά με τα προϊόντα της αντίδρασης ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των ακολουθών μεγεθών.

1. Οι γωνίες σκέδασης, που ουσιαστικά είναι οι γωνίες των συνιστωσών της αρχικής και της τελικής ταχύτητας^[13].
2. Η ταχύτητα του ενός απομονωμένου ατόμου και η ταχύτητα του προϊόντος τριατομικού μορίου, ή η ταχύτητα των δύο προϊόντων μορίων.

3. Η τροχιακή στροφορμή των διαχωρισμένων προϊόντων που είναι:

$$\bar{L} = \frac{m_{AB} m_{CD}}{m_{AB} + m_{CD}} \bar{r}_f \times \bar{u}_f \quad (4.26)$$

όπου $\bar{r}_f$ και $\bar{u}_f$ αναφέρονται στο κέντρο μάζας των CD και AB . Η αρχική συνολική στροφορμή $\bar{L}_0$ μπορεί να υπολογισθεί από τις αρχικές καρτεσιανές συντεταγμένες, π.χ. η συνεισφορά του AD στην z συνιστώσα της στροφορμής δίνεται από τη σχέση:

$$(L_0)_{x,AD} = m_{AD} (\dot{x}_{AD} y_{AD} - y_{AD} \dot{x}_{AD}) \quad (4.27)$$

Στη συνέχεια η διαφορά ανάμεσα στο $\bar{L}_0$ και στο $\bar{L}$ είναι η στροφορμή λόγω περιστροφής του AB .

Οι 18 δυναμικές γενικευμένες μεταβλητές $[Q_j, P_j \ (j = 1, 2, \dots, 9)]$ που έχουμε χρησιμοποιήσει για να κάνουμε την ολοκλήρωση των εξισώσεων της κίνησης για το σύστημα των τεσσάρων σωματίων, πρέπει να προσδιοριστούν ώστε να καθορίζουν την αρχική κατάσταση της τροχιάς σύγκρουσης.

Η επιλογή των αρχικών παραμέτρων, όπως προηγουμένως περιγράψαμε, επιτρέπει τον προσδιορισμό των αρχικών συντεταγμένων και ορμών του διαμοριακού συστήματος για δοσμένης μοριακής δόνησης καταστάσεις, και σχετικής μεταφορικής ταχύτητας $\bar{u}_R$. Χωρίς να χάσουμε την γενικότητα εμείς μπορούμε να επιλέγουμε τις συντεταγμένες του συστήματος έτσι ώστε ο y άξονας να είναι στη διεύθυνση του ασυμτωτικού διανύσματος της ταχύτητας $\bar{u}_R$, μεταξύ των κέντρων μάζας των AD και BC με το επίπεδο yz ορισμένο με το $\bar{u}_R$ και αυτά τα κέντρα μάζας. (σχ. 4.1)

Θεωρούμε ότι ο άξονας y είναι η διεύθυνση του διανύσματος της αρχικής σχετικής ταχύτητας $\bar{u}_R$. Έτσι έχουμε:

$$\begin{array}{ll} P_7 = 0 & Q_7 = 0 \\ P_8 = -\mu_{AB,CD} u_R & \text{και} \quad Q_8 = (\rho^2 - b^2)^{1/2} \\ P_9 = 0 & Q_9 = b \end{array} \quad (4.28)$$

όπου b είναι η παράμετρος επαφής και ρ η αρχική απόσταση ανάμεσα στο κέντρο μάζας του AD και στο κέντρο μάζας του BC . Η απόσταση ρ πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση με την απόσταση ρ_0 , που είναι η απόσταση αμελητέας αλληλεπίδρασης μεταξύ των AD και BC . Για να προσδιορίσουμε την αρχική κατάσταση των μορίων AD , BC πρέπει να

επιλέξουμε τιμές για τις 12 μεταβλητές Q_j, P_j ($j = 1, 2, \dots, 6$). Ο προσανατολισμός των μορίων AD, BC είναι καθορισμένος από τις σφαιρικές συντεταγμένες R, θ, φ .

Έτσι έχουμε:

$$Q_1 = R_A \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1$$

$$Q_2 = R_A \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1,$$

$$Q_3 = R_A \cos \vartheta_1,$$

$$Q_4 = R_B \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2,$$

$$Q_5 = R_B \sin \vartheta_2 \sin \varphi_2,$$

$$Q_6 = R_B \cos \vartheta_2,$$

$$Q_7 = 0,$$

$$Q_8 = [\rho^2 - b^2]^{1/2} + 0.5 \tau_v u_R, \quad (I_2 \text{ βασικές δονητικές καταστάσεις})$$

$$Q_8 = [\rho^2 - b^2]^{1/2}, \quad (I_2' \text{ διεγερμένες δονητικές καταστάσεις})$$

$$Q_9 = b \quad (4.29)$$

όπου R_A και R_B είναι οι αρχικές διατομικές αποστάσεις των AD και BC αντίστοιχα. Για τις βασικές καταστάσεις δόνησης αυτές οι αποστάσεις θα είναι ένα από τα δύο κλασσικά σημεία καμπής R_+ και R_- που είναι αντίστοιχα, η κλασσική ελάχιστη και μέγιστη τιμή της διατομικής απόστασης για την κατάσταση $E_{v,J}^{[3]}$. Τα R_+ και R_- προσδιορίζονται από την αριθμητική λύση της εξίσωσης.

$$\left[\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] + V(R) - E_{v,J} = 0 \quad (4.30)$$

όπου $V(R)$ το δυναμικό Morse που ορίζεται για κάθε διατομικό σύστημα από τη σχέση:

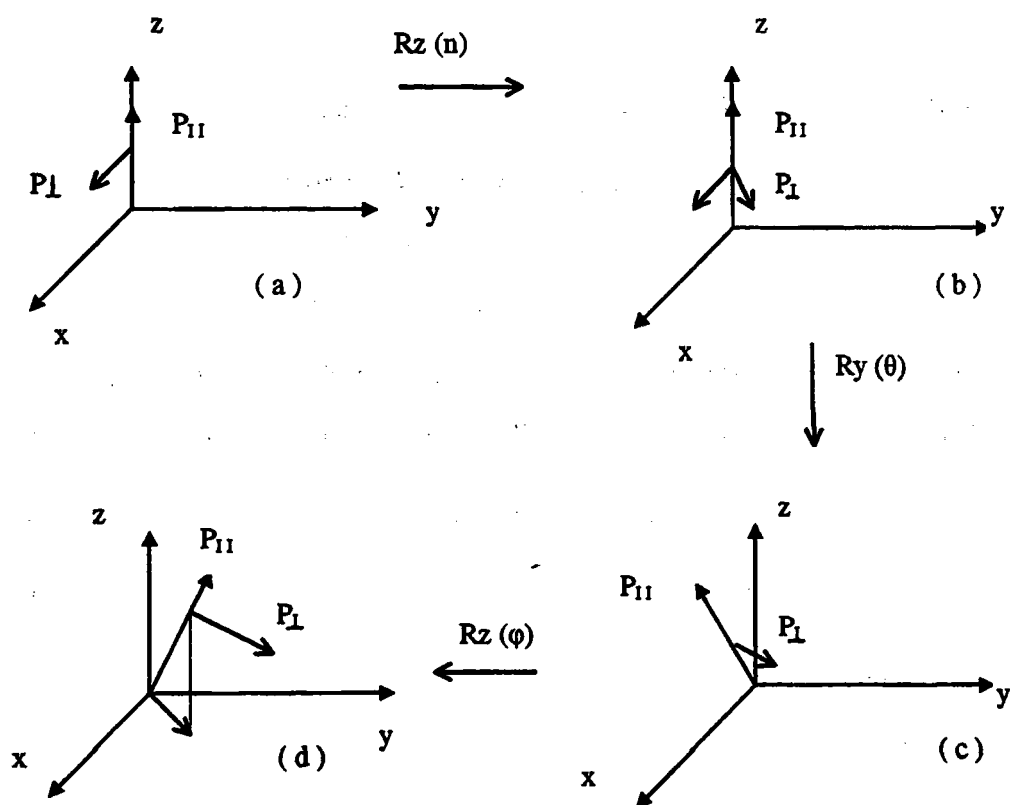
$$V(R) = D[\exp\{-\beta(R - R_e)\} - 1]^2, \quad (4.31)$$

D, β, R_e είναι οι κατάλληλες σταθερές του διατομικού μορίου, και μ είναι η ανοιγμένη μάζα μ_{AD} ή μ_{BC} . Αυτός ο περιορισμός στην αρχική ενδομοριακή απόσταση, σε R_+ και R_- κάνει πιο εύκολο τον προσδιορισμό του P_j ($j = 1, 2, \dots, 6$) για το σύστημα των δύο μορίων.

Με το R να είναι ίσο με τις ακραίες τιμές R_+ και R_- δεν υπάρχει συνιστώσα της ορμής κατά μήκος της διεύθυνσης του δεσμού, και το μέγεθος της συνολικής εσωτερικής ορμής του κάθε μορίου θα είναι απλά η στροφορμή με διεύθυνση κάθετη στον άξονα δεσμού. Έτσι για κάθε περίπτωση θα είναι,

$$P_A = [J_A(J_A + 1)]^{1/2} \hbar / R_A \quad \text{για το μόριο AD}$$

$$P_B = [J_B(J_B + 1)]^{1/2} \hbar / R_B \quad \text{για το μόριο BC}$$



Για τον πλήρη προσδιορισμό των συνιστωσών της εσωτερικής ορμής P_j ($j = 1, 2, \dots, 6$) για το σύστημα, χρειαζόμαστε μόνο τη γωνία n , δηλαδή τη γωνία του διανύσματος της ορμής, σχετικά με κάποιο αυθαίρετα επιλεγμένο διάνυσμα που είναι κάθετο στον άξονα του μορίου. Επειδή οι τιμές του n είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες μεταξύ 0 και 2π , επιλέγουμε,

$$n_1 = 2\pi\xi_5 \quad \text{και} \quad n_2 = 2\pi\xi_6$$

(4.32)

ενώ για το επιλεγμένο διάνυσμα αν θεωρήσουμε να είναι $\vec{R} \times \vec{k}$, όπου $\vec{R}$ να είναι κατά μήκος του άξονα του μορίου και $\vec{k}$ το μοναδιαίο διάνυσμα στην κατεύθυνση z, θα έχουμε:

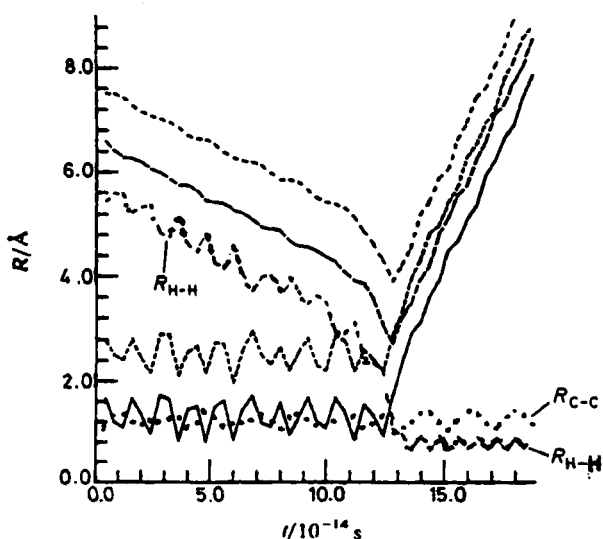
$$\begin{aligned} P_1 &= -P_A [\sin \varphi_1 \cos n_1 + \cos \varphi_1 \cos \vartheta_1 \sin n_1], \\ P_2 &= P_A [\cos \varphi_1 \cos n_1 - \sin \varphi_1 \cos \vartheta_1 \sin n_1], \\ P_3 &= P_A [\sin \vartheta_1 \sin n_1], \\ P_4 &= -P_B [\sin \varphi_2 \cos n_2 + \cos \varphi_2 \cos \vartheta_2 \sin n_2], \\ P_5 &= P_B [\cos \varphi_2 \cos n_2 - \sin \varphi_2 \cos \vartheta_2 \sin n_2], \\ P_6 &= P_B [\sin \vartheta_2 \sin n_2], \end{aligned} \quad (4.33)$$

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι με Q_7, P_7 και P_9 ίσες με το μηδέν, η αρχική κατάσταση της τροχιάς μπορεί να καθοριστεί από τις μεταβλητές, $u_R, b, \rho, v, J, R, \theta, \varphi, n$. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της αντίδρασης που πρόκειται να μελετήσουμε, μπορούμε να ακολουθήσουμε την κατάλληλη διαδικασία για να προσδιορίσουμε όλες, ή ορισμένες από τις παραπάνω μεταβλητές.

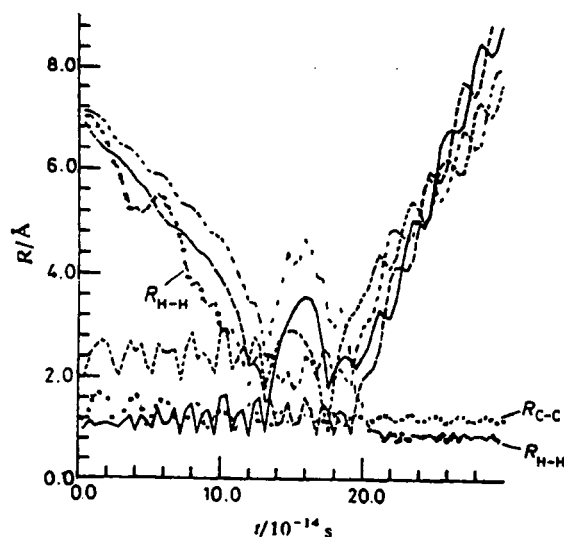
4.3. Σύνθετες και κατ' ευθείαν αντιδράσεις, (compound and direct reactions).

Η Κλασσική Μηχανική μας δίνει την δυνατότητα να παρουσιάσουμε την πορεία της αντίδρασης, για δεδομένη δυναμική επιφάνεια, (και μάζες), μέσω της γραφικής παράστασης των διατομικών αποστάσεων σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως βλέπουμε στο σχήμα 4.4 για την αντίδραση $H + C_2H \rightarrow C_2 + H_2$ ^[27]. Στην αντίδραση αυτή, η κλασσική δυναμική των συγκρούσεων του υδρογόνου με C_2H έχει μελετηθεί από τους S. Faranto και J. Muttell, χρησιμοποιώντας μια δυναμική επιφάνεια έξι διαστάσεων για την βασική κατάσταση του C_2H_2 . Το πρώτο σχήμα παριστάνει μια "κατ' ευθείαν" (χωρίς σχηματισμό συμπλόκου) αντίδραση όπου ο C-H δεσμός εκτείνεται συνεχώς καθώς το άτομο του H πλησιάζει και η αλλαγή των δύο δεσμών γίνεται μέσα σε ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Σε τέτοιου είδους αντιδράσεις η διάρκεια της μεταβατικής κατάστασης είναι μικρότερη από 10^{-13} δευτερόλεπτα.



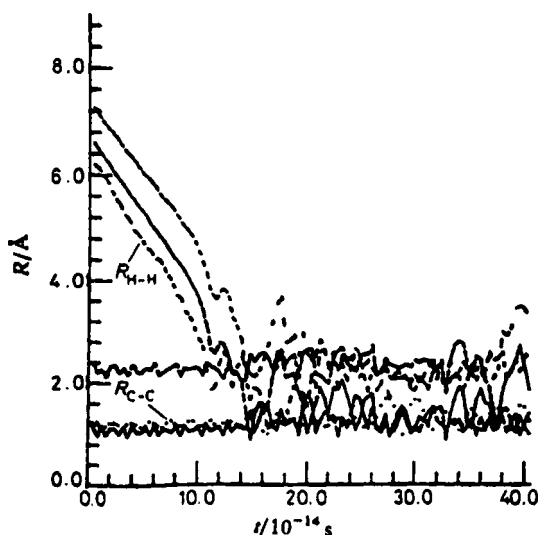


Σχήμα 4. 4. Η κλασσική τροχιά με C_2H
στην αρχική κατάσταση ($7\ 0^0\ 0$)



Σχήμα 4. 5. Η κλασσική τροχιά με C_2H
στην αρχική κατάσταση ($0\ 0^0\ 14$)

Σε αντίθεση με την τροχιά της παραπάνω αντίδρασης όπου η αρχική δονητική κατάσταση του C_2H ήταν ($7\ 0^0\ 0$), βλέπουμε στο σχήμα 4.5, την τροχιά για την ίδια αντίδραση, αλλά με αρχική κατάσταση του C_2H να είναι ($0\ 0^0\ 14$). Εδώ σχηματίζεται όντως ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο, μικρής όμως διάρκειας ζωής (short-lived complex). Ο χρόνος ζωής του ανωτέρω συμπλόκου όπως προκύπτει από την αναλυτική τροχιά του σχήματος 4.5, είναι της τάξης των 10^{-13} δευτερολέπτων. Υπάρχει όμως και η περίπτωση όπου το σχηματιζόμενο ενδιάμεσο σύμπλοκο έχει μεγάλη διάρκεια ζωής όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 4.6, όπου ο χρόνος ζωής του συμπλόκου είναι ίσος με μερικές περιόδους περιστροφής του.



Σχήμα 4. 6. Χαρακτηριστική τροχιά για την αντίδραση $H + C_2H$ όπου έχουμε σχηματισμό συμπλόκου με την γεωμετρία ακετυλενίου.

Κατά την διάρκεια των περιστροφών αυτών, το σύμπλοκο "χάνει" κάθε μνήμη του προσανατολισμού της αρχικής σχετικής ταχύτητας, ώστε μετά την διάσπασή του να παρατηρείται ισοτροπική γωνιακή κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης. Ακόμη, επειδή το ανωτέρω χρονικό διάστημα είναι αρκετό ώστε να γίνει μεταφορά της διαθέσιμης ενέργειας σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας, ακολουθείται μια στατιστική ενεργειακή κατανομή στα προϊόντα. Τέτοιες περιπτώσεις συνήθως παρατηρούνται όταν στη δυναμική επιφάνεια κατά μήκος του μονοπατιού της αντίδρασης υπάρχει ένα σημαντικό φρέαρ δυναμικού.

4.4. Ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας $k(T)$

Ένα από τα μεγέθη που μας δίνεται η δυνατότητα να υπολογίσουμε προσομοιάζοντας την στοιχειώδη χημική αντίδραση με την μέθοδο των ημικλασσικών τροχιών, είναι και η σταθερά ταχύτητας $k(T)$. Γνωρίζοντας την πιθανότητα αντίδρασης, $P_r(u_R, J, u, b)$, και την ενεργό διατομή, $\sigma_r(u_R, J, u)$, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με άθροιση, ή ολοκλήρωση πάνω από τις συναρτήσεις κατανομής για τα u_R , J και u ^[3,26]. Έστω ότι μελετούμε την αντίδραση $A + BC \rightarrow AB + C$ σε ένα χώρο τ , που περιέχει μια πυκνότητα αριθμού ατόμων A , $dn_A(u_A)$ με ταχύτητα μεταξύ u_A και $u_A + du_A$, και μια πυκνότητα αριθμού μορίων BC , $dn_{BC}(u_{BC})J, u$ στη δονητική- περιστροφική κατάσταση (J, u) , με ταχύτητα μεταξύ u_{BC} και $u_{BC} + du_{BC}$. Ο αριθμός των συγκρούσεων ανά δευτερόλεπτο με παράμετρο επαφής μεταξύ b και $b + db$ είναι:

$$u_R \tau dn_A(u_A) dn_{BC}(u_{BC})_{J,u} 2\pi b db, \quad \text{όπου} \quad \bar{u}_R = \bar{u}_A - \bar{u}_{BC}. \quad (4.34)$$

$$\text{Θεωρώντας} \quad dn_A(u_A) = n_A f_A(u_A) du_A \quad (4.35)$$

$$dn_{BC}(u_{BC})_{J,u} = n_{BC}(J, u) f_{BC}(u_{BC}) du_{BC}, \quad (4.36)$$

όπου $f_A(u_A)$ και $f_{BC}(u_{BC})$ κανονικοποιημένες κατανομές ταχύτητας, βρίσκουμε την σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,

$$R_{J,v} = 2\pi\tau n_A n_{BC}(J,v) \int_0^\infty du_A \int_0^\infty du_{BC} \int_0^\infty b db \times [f_A(u_A) f_{BC}(u_{BC}) u_R P_r(u_R, J, v, b)] \quad (4.37)$$

και επειδή

$$\sigma_r(u_R, J, v) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P_r(u_R, J, v, b) b db \quad (4.38)$$

η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$R_{J,v} = \tau n_A n_{BC}(J,v) \int_0^\infty du_A \int_0^\infty du_{BC} \times [f_A(u_A) f_{BC}(u_{BC}) u_R \sigma_r(u_R, J, v)]. \quad (4.39)$$

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας $k'_{J,v}$ (σε μονάδες κυβικών εκατοστών ανά δευτερόλεπτο), θεωρούμε ότι:

$$R_{J,v} = \tau k'_{J,v} n_A n_{BC}(J,v) \quad (4.40)$$

Συγκρίνοντας με τη σχέση (4.40) βρίσκουμε:

$$k'_{J,v} = \int_0^\infty du_A \int_0^\infty du_{BC} \times [f_A(u_A) f_{BC}(u_{BC}) u_R \sigma_r(u_R, J, v)]. \quad (4.41)$$

Με δεδομένη τη δονητική - περιστροφική συνάρτηση κατανομής $F_{BC}(J,v)$ για το μόριο ,

$$n_{BC}(J,v) = n_{BC} F_{BC}(J,v) \quad (4.42)$$

μπορούμε να γράψουμε την ολική σταθερά ταχύτητας R για την προς τα δεξιά αντίδραση



$$R = \sum_{Jv} R_{J,v} = \tau \sum_{Jv} k'_{J,v} n_A n_{BC}(J,v) = \tau n_A n_{BC} \sum_{Jv} k'_{J,v} F_{BC}(J,v) \quad (4.43)$$

ενώ η έκφραση που προκύπτει για το ολικό k' είναι:

$$k' = \sum_{Jv} k'_{J,v} F_{BC}(J,v) = \sum_{Jv} F_{BC}(J,v) \int_0^{\infty} du_A \int_0^{\infty} du_{BC} \times [f_A(u_A) f_{BC}(u_{BC}) u_R \sigma_r(u_R, J, v,)] \quad (4.44)$$

Η εξίσωση (4.44) μας δείχνει πως με την βοήθεια της ενεργού διατομής $\sigma_r(u_R, J, v)$ της αντίδρασης μπορούμε να προσδιορίσουμε την σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης για ποικιλία πειραματικών καταστάσεων, όπως αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου, μοριακές δέσμες κ.τ.λ., απλά με εισαγωγή της κατάλληλης συνάρτησης κατανομής $[f_A(u_A), f_{BC}(u_{BC}), F_{BC}(J,v)]$ και υπολογισμό των αθροισμάτων και των ολοκληρωμάτων.

Για τον υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας σε θερμοκρασία δωματίου, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την κατανομή Maxwell - Boltzmann για τις ταχύτητες και για την περιστροφική - δονητική κατάσταση.

$$f_I(u_I) du_I = (m_I / 2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-m_I u_I^2 / 2k_B T) du_I \quad (4.45)$$

$$F_{BC}(J,v) = [f_J(2J+1) \exp(-E_{v,J}) / k_B T] / Q_{Jv} \quad (4.46)$$

όπου Q_{Jv} είναι η περιστροφική - δονητική συνάρτηση επιμερισμού, $E_{v,J}$ είναι η ενέργεια της κατάστασης, και f_J είναι το στατιστικό βάρος. Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (4.44) και (4.45) στην (4.46) και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις

$$\bar{u}_R = \bar{u}_A - \bar{u}_{BC}$$

$$\bar{u}_{CM} = (m_A / M) \bar{u}_A + (m_B / M) \bar{u}_B$$

$$M = m_A + m_B$$

μπορούμε να έχουμε την εξαρτημένη από τη θερμοκρασία σταθερά ταχύτητας $k(T)$,

$$k(T) = \sum_{Jv} k_{J,v} F_{BC}(J,v) = Q_{Jv}^{-1} \left[\sum_{Jv} f_J (2J+1) \exp(-E_{v,J}/k_B T) N_A (2/\pi)^{1/2} (\mu_{A,BC}/k_B T)^{3/2} \right. \\ \left. \times \int_0^\infty \sigma_r(u_R, J, v) \exp(-\mu_{A,BC} u_R^2 / 2k_B T) \mu_R^3 du_R \right] \quad (4.47)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός Avogadro, που έχει εισαχθεί ώστε οι σταθερές $k(T)$ και $k_{J,v}$ να έχουν σαν μονάδες κυβικά εκατοστά ανά μόριο επί δευτερόλεπτο. Μια άλλη μορφή, που μπορούμε να έχουμε για την $k(T)$, είναι αυτή που θα προκύψει με την εισαγωγή της σχετικής μεταφορικής ενέργειας $E_T = 1/2 \mu_{A,BC} u_R^2$, και της αντίστοιχης ενεργού διατομής $\sigma_r(E_T, J, v)$. Έτσι έχουμε:

$$k(T) = Q_{Jv}^{-1} \left[\sum_{Jv} f_J (2J+1) \exp(-E_{v,J}/k_B T) N_A (2/k_B T)^{3/2} (\mu_{A,BC} \pi)^{-1/2} \right. \\ \left. \times \int_0^\infty \sigma_r(E_T, J, v) \exp(-E_T/k_B T) E_T dE_T \right] \quad (4.48)$$

Η έκφραση της σταθεράς ταχύτητας απλοποιείται πάρα πολύ στην περίπτωση κατά την οποία ξεκινούμε από ορισμένη περιστροφική και δονητική κατάσταση, οπότε δεν χρειάζεται το άθροισμα ως προς όλες τις καταστάσεις J, v . Έτσι έχουμε:

$$k(T) = N_A (2/k_B T)^{3/2} (\mu_{A,BC} \pi)^{-1/2} \int_0^\infty \sigma_r(E_T) \exp(-E_T/k_B T) E_T dE_T \quad (4.49)$$

4.5. Υπολογισμοί τροχιάς και αποτελέσματα

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης πάνω στη δυναμική επιφάνεια που έχουμε κατασκευάσει έγινε με υπολογισμούς (QCT) τριών διαστάσεων, οι οποίοι έχουν πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή SG2000 του Υπολογιστικού Κέντρου του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιούμε είναι το πρόγραμμα κλασικών τροχιών (Mercury) του Hase's^[28] γραμμένο σε Fortran, το οποίο έχουμε τροποποιήσει έτσι ώστε να ικανοποιεί τις ανάγκες του δικού μας συστήματος. Οι μοριακές παράμετροι και τα μεγέθη, που περιέχονται στις

καθιερωμένες επιλογές του "Mercury"^[29], και πρέπει να εισαχθούν στους υπολογισμούς συνίστανται από τα ακόλουθα:

1. Τις ατομικές μάζες των σωματίων Br, O, O', Br'.
2. Τις ενέργειες διασπάσεως των διατομικών μορίων, OBr, O₂, Br₂.
3. Τις σταθερές Morse για τα παραπάνω διατομικά μόρια, και τις αποστάσεις ισορροπίας.
4. Τις Sato παραμέτρους.
5. Το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης.
6. Την αρχική μεταφορική ενέργεια.
7. Την παράμετρο επαφής $b_{\max}$.
8. Την δονητική στάθμη.
9. Την περιστροφική στάθμη.
10. Την αρχική απόσταση ρ .
11. Την μέγιστη ταλάντωση τροχιάς $R_{\max}$.
12. Την απόσταση R_{bar} μεταξύ των προϊόντων A και B στην οποία τυπώνονται τα αποτελέσματα της τροχιάς, και η οποία μπορεί να αντιστοιχεί στην απόσταση του φράγματος.
13. Τις συντεταγμένες ισορροπίας για τα άτομα του κάθε προϊόντος.
14. Ένα εξαψήφιο περιττό αριθμό από τον οποίο παίρνουμε το σύνολο των ψευδοτυχαίων αριθμών, που με τη βοήθειά τους, θα μπορέσουμε να κάνουμε τη δειγματοληψία Monte Carlo για τα διάφορα μεγέθη, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο.

Η ακρίβεια της αριθμητικής ολοκλήρωσης έχει ελεγχθεί με τα κριτήρια διατήρησης της ολικής ενέργειας και γωνιακής ορμής, με χρονικό βήμα ολοκλήρωσης των εξισώσεων της κίνησης $2,5 \times 10^{-16}$ s και αρχική απόσταση αντιδρώντων στα $5.0 \text{ \AA}$. Η αρχική δονητική ενέργεια του κάθε αντιδρώντος μορίου BrO υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$E_{\text{vib}} = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad \text{όπου} \quad \nu = \frac{\beta}{\pi} \left(\frac{D_e}{2\mu} \right)^{1/2} \quad (4.50)$$

Τα αντιδρώντα μόρια BrO θεωρήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις στην βασική δονητική κατάσταση $v = 0$, υπόθεση απόλυτα ικανοποιητική για την περιοχή θερμοκρασιών που εξετάζουμε, ενώ η συχνότητα δόνησης ν , λαμβάνεται από φασματοσκοπικά δεδομένα^[30].

Για τον προσδιορισμό του θερμικού συντελεστή ταχύτητας πραγματοποιήσαμε δυο σειρές υπολογισμών, για 10 τιμές αρχικής κινητικής ενέργειας E_T , στην περιοχή $0.15 \leq E_T \leq 5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Η πρώτη σειρά υπολογισμών έγινε για τη θερμοκρασία των 220 K, στην οποία δεχόμαστε για τον κβαντικό αριθμό J την τιμή 13, που αντιστοιχεί στην πλέον πιθανή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Η τιμή αυτή του J υπολογίστηκε από τη σχέση,

$$E_{\text{rot}} = J(J+1)B_e = \frac{1}{2}k_B T \quad (4.51)$$

όπου B_e η σταθερά του μορίου BrO ίση με 0.429 cm^{-1} όπως προκύπτει από την έκφραση, $B_e = h / 8\pi^2 I_e$, και I_e η ροπή αδράνειας του διατομικού μορίου.

Η δεύτερη σειρά υπολογισμών αναφέρεται στη θερμοκρασία των 298 K όπου δεχόμαστε σαν πιθανότερη τιμή του J την τιμή 15, ενώ από την ίδια σχέση, (4.51), η αρχική περιστροφική ενέργεια του κάθε μορίου BrO βρίσκεται να είναι, $E_{\text{rot}} = 0.296 \text{ kcal/mol}$. Άρα συνολικά για το εξεταζόμενο αντιδρών σύστημα των δύο μορίων BrO, στη θερμοκρασία των 298 K έχουμε:

$$E_{\text{rot}} = 0.592 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$E_{\text{vib}} = 2.224 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$E_T = 0.89 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Η σχετική μεταφορική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων, υπολογίζεται από τη σχέση,

$$E_T = \frac{1}{2}\mu u_R^2 = \frac{3}{2}k_B T, \quad (4.52)$$

όπου μ η ενεργός μάζα του συστήματος. Αντίστοιχες τιμές των παραπάνω μεγεθών παίρνουμε, με τον ίδιο τρόπο, και για την θερμοκρασία των 220 K.

$$E_{\text{rot}} = 0.436 \text{ kcal mol}^{-1}$$

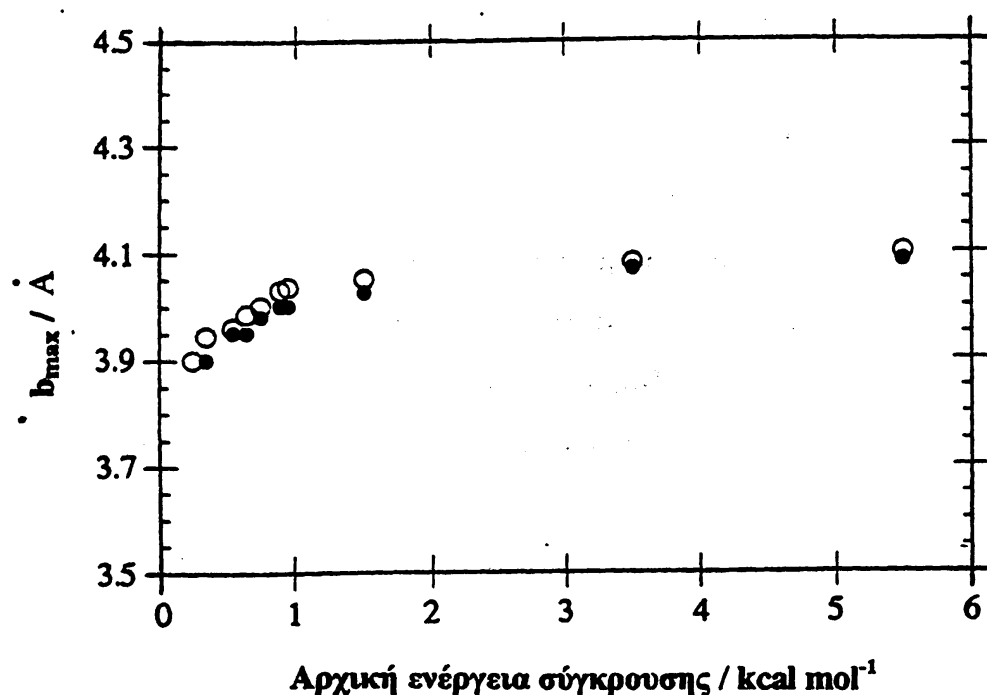
$$E_{\text{vib}} = 2.224 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$E_T = 0.65 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Στις δύο αυτές θερμοκρασίες υπάρχουν σαφή πειραματικά δεδομένα για την σχετική τιμή του θερμικού συντελεστή ταχύτητας των επιμέρους καναλιών ως προς το συνολικό k_1 της αντίδρασης, και γενικά εκεί εστιάζεται κυρίως το ενδιαφέρον των πειραματικών,

ίσως επειδή οι παραπάνω τιμές βρίσκονται στην κλίμακα θερμοκρασιών της Στρατόσφαιρας. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία των 220 K αποτελεί το κατώφλι αυτής της κλίμακας και αυξανόμενη με το ύψος φτάνει τους 298 K.

Η μέγιστη τιμή της παραμέτρου επαφής προσδιορίστηκε με προκαταρκτικές δοκιμές στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για κάθε E_T , μέχρι να πετύχουμε μηδενικό αριθμό ενεργών συγκρούσεων στα αντίστοιχα κανάλια, ενώ η σχέση αυτή του b_{max} με την αρχική μεταφορική ενέργεια των δύο αντιδρώντων, απεικονίζεται για κάθε κανάλι στο διάγραμμα του σχήματος 4.7. Οι τιμές του b_{max} δείχνουν να είναι παρόμοιες για τα δύο κανάλια, διακρίνεται όμως μια μικρή αύξηση του b_{max} με την αρχική κινητική ενέργεια, μέχρι να σταθεροποιηθεί για τιμές πάνω από 1 kcal/mol.



Σχήμα 4.7. Εξάρτηση του b_{max} από την αρχική ενέργεια σύγκρουσης. O, κανάλι (a); •, κανάλι (b).

Για κάθε τιμή της E_T και για κάθε τιμή του J από τις δύο επιλεγόμενες, υπολογίσαμε την έκβαση 10 000 τροχιών, απ'όπου προέκυψε μια ικανοποιητική στατιστική, εφ'όσον δεν παρουσίασε καμία αλλαγή όχι μόνο στις 15 000, αλλά ακόμα και στις 20 000 τροχιές. Για να ταξινομήσουμε την έκβαση των τροχιών σε διάφορα αποτελέσματα αντίδρασης, εξετάσαμε όλα τα κάτωθι δυνατά κανάλια:

1. $\text{BrO} + \text{Br}'\text{O}'$
2. $\text{BrOO}' + \text{Br}' (\text{BrO}'\text{O} + \text{Br}')$
3. $\text{Br} + \text{OO}'\text{Br}' (\text{Br} + \text{O}'\text{OBr}')$
4. $\text{BrBr}' + \text{OO}'$
5. $\text{OBrO}' + \text{Br}'$
6. $\text{BrBr}'\text{O} + \text{O}'$
7. $\text{BrOBr}' + \text{O}'$

Τα μονοπάτια 5, 6 και 7 δεν έδωσαν τροχιές αντίδρασης στο πεδίο των ενεργειών που μελετήσαμε.

Η συνολική διαθέσιμη ενέργεια στην σύγκρουση ανάμεσα στις δύο ρίζες BrO προέρχεται από την αρχική κινητική ενέργεια της σύγκρουσης, E_T , από την διαφορά των ενεργειών σύνδεσης, ΔD_0 , και από την εσωτερική ενέργεια των αντιδρώντων.

$$E_{\text{tot}} = E_T + E_{\text{int}} + \Delta D_0 = E'_T + E'_{\text{int}} \quad (4.53)$$

Οι ποσότητες, E'_T , E'_{int} αναφέρονται στα προϊόντα της αντίδρασης και εκφράζουν την μεταφορική και εσωτερική τους ενέργεια αντίστοιχα. Για τη δονητική και περιστροφική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων BrO , εισάγουμε συγκεκριμένες τιμές όπως υπολογίστηκαν προηγουμένως. Το σχήμα 4.8 και ο πίνακας 4.1, παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των υπολογισμών της ενεργό διατομής από τη σχέση,

$$\sigma_r(J, E_T) = \pi b_{\text{max}}^2(E_T) \frac{N_r(J, E_T)}{N_{\text{tot}}} \quad (4.54)$$

και του συντελεστή ταχύτητας από την,

$$k(E_T) = g \left[\frac{8}{(k_B T)^3 \pi \mu} \right]^{1/2} \int_{E_0}^{\infty} E_T \sigma_r(J, E_T) e^{-E_T/k_B T} dE_T \quad (4.55)$$

όπου E_0 είναι οι ενέργειες κατωφλίου, οι οποίες ευρέθηκαν προσεγγίζοντας την καμπύλη $\sigma_r(J, E_T)$ vs. E_T με ένα πολυώνυμο, k_B είναι η σταθερά Boltzmann και μ η ανοιγμένη μάζα των αντιδρώντων. Ο παράγοντας g συμπεριλαμβάνεται για να εξασφαλίσει τον

υπολογισμό, μόνον των ενεργών συγκρούσεων πάνω στην αδιαβατική ηλεκτρονιακή επιφάνεια χαμηλότερης δυναμικής ενέργειας. Ουσιαστικά ο συντελεστής πολλαπλότητας της επιφάνειας $g^{[31,32,33]}$, προσδιορίζει την πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα αρχικά στην ηλεκτρονιακή επιφάνεια, πάνω στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η τιμή αυτού του συντελεστή για το σύστημά μας λαμβάνεται ίση με $\frac{1}{4}^{[34]}$, θεωρώντας αμελητέο τον χωρισμό της $^2\Pi$ μοριακής κατάστασης στις καταστάσεις $^2\Pi_{3/2}$ (βασική) και $^2\Pi_{1/2}$ (διεγερμένη με $E > 0.01\text{eV}$), και λαμβάνοντας υπ'όψιν τόσο την κατάσταση του συμπλόκου, όσο και το σύνολο των καταστάσεων των αντιδρώντων.

Ο κβαντικός αριθμός περιστροφής φαίνεται να έχει θετική επίδραση στην ενεργό διατομή, δίνοντας ελαφρά υψηλότερες τιμές στο σ_r για $J = 15$, σε σχέση με την αρχική του τιμή $J = 13$. Παρατηρώντας κανείς την εικόνα 4.8, όπου παριστάνεται η ενεργός διατομή των δύο καναλιών, βλέπει μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά αυτής σαν συνάρτηση της αρχικής κινητικής ενέργειας. Κάτω από 0.5 kcal/mol η ενεργός διατομή και των δύο καναλιών βρίσκεται να μειώνεται, με τη διαφορά ότι στο κύριο κανάλι πέφτει πολύ πιο γρήγορα, καταλήγοντας ουσιαστικά σε μείωση του λόγου k_{1a}/k_1 σε χαμηλή E_T . Αρκετά γρήγορα τα αποτελέσματα της τροχιάς, πάνω από 1 kcal/mol , δείχνουν σχεδόν μια σταθερή τάση για μικρή μείωση στα 5 kcal/mol . Επομένως τα αποτελέσματα των ημικλασσικών τροχιών πάνω στην κατασκευασμένη αναλυτικά επιφάνεια, αναπαράγουν μία γενική συμπεριφορά εντελώς ανάλογη με τα πειραματικά δεδομένα, και συμφωνούν με τον ποιοτικό κανόνα, που θέλει το μεγαλύτερο σε εξωθερμότητα κανάλι να αποκτά σημασία καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα αυτά επαναβεβαιώνονται με σαφήνεια στο πίνακα 4.1, όπου οι συντελεστές ταχύτητας υπολογίστηκαν με αριθμητική ολοκλήρωση από την εξίσωση (4.55), και όπου οι λόγοι k_{1a}/k_1 , για $E_T = 0.65$ και 0.89 kcal/mol , παρουσιάζονται συγκρινόμενοι με τον μέσο όρο πειραματικών αποτελεσμάτων, και με πρόσφατες πειραματικές μετρήσεις. Όπως βλέπουμε, οι θεωρητικοί συντελεστές ταχύτητας αναπαράγουν πολύ ικανοποιητικά τις πειραματικές τιμές, δηλαδή την γρήγορη μείωση του πρώτου καναλιού, (που αποτελεί το κύριο κανάλι της αντίδρασης), καθώς μειώνεται η κινητική ενέργεια, και την αύξηση του δευτέρου καναλιού η οποία βέβαια δεν είναι μια Arrhenius συμπεριφορά. Επίσης οι λόγοι k_{1a}/k_1 , k_{1b}/k_1 , βρέθηκαν σε εξαιρετική συμφωνία με τις μετρούμενες πειραματικές τιμές, ειδικά για $E_T = 0.89\text{ kcal/mol}$. Η άριστη συμφωνία των μετρήσεών μας με τις πειραματικά υπολογιζόμενες, υποστηρίζει γενικά την ικανοποιητική περιγραφή της αντίδρασης με την PES που κατασκευάσαμε.

Πίνακας 4.1. Σύγκριση των πειραματικών και θεωρητικών σταθερών ταχύτητας (σε μονάδες του $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) καθώς και οι σχετικές των τιμές για τα επιμέρους κανάλια της αντίδρασης.

	k_a	k_b	k	k_a/k
298 K				
QCT	2.09	0.47	2.56	0.82
$\langle \text{exp} \rangle^a$	2.38	0.39 ± 1.6	2.8 ± 0.8	0.85 ± 0.03
exp^b	2.59 ± 0.28	0.31 ± 0.02^c	2.9 ± 0.28	0.89
220K				
QCT	1.28	0.56	1.84	0.69
exp^c	1.36	0.58	2.00	0.68 ± 0.05
$\text{exp}^{b,d}$	1.21 ± 0.23^e	0.59 ± 0.18	1.80 ± 0.26	0.67

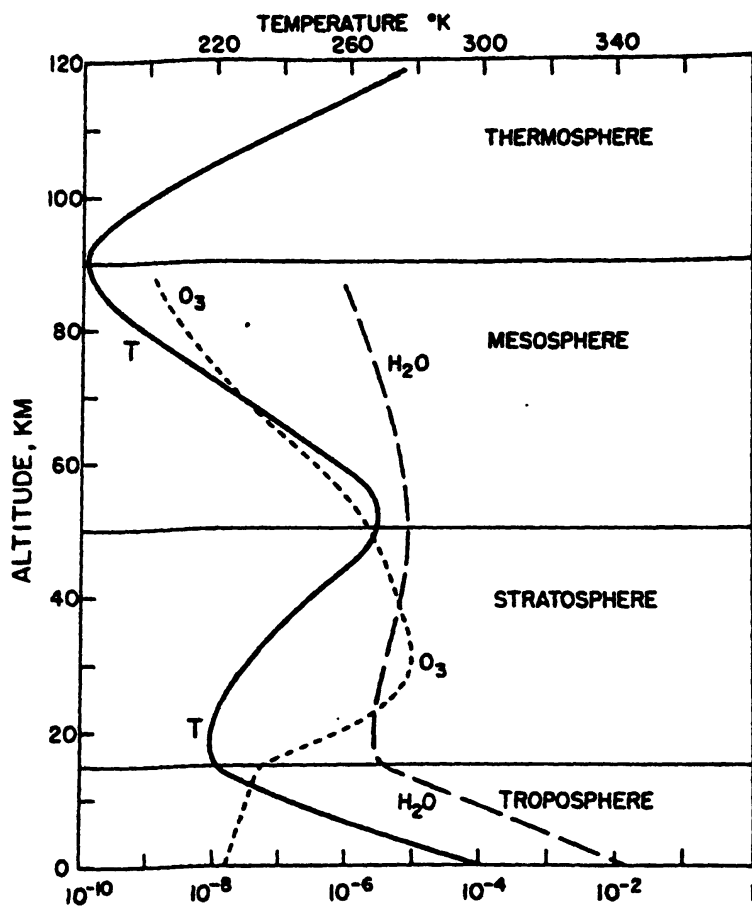
^a Μέσος όρος αρκετών πειραματικών τιμών από την αναφορά [36]

^b Οι πιο πρόσφατες πειραματικές τιμές από την αναφορά [37]

^c πειραματικά αποτελέσματα από την αναφορά [36]

^d τιμές εξαρτώμενες από την πίεση που αντιστοιχούν σε 106 Torr

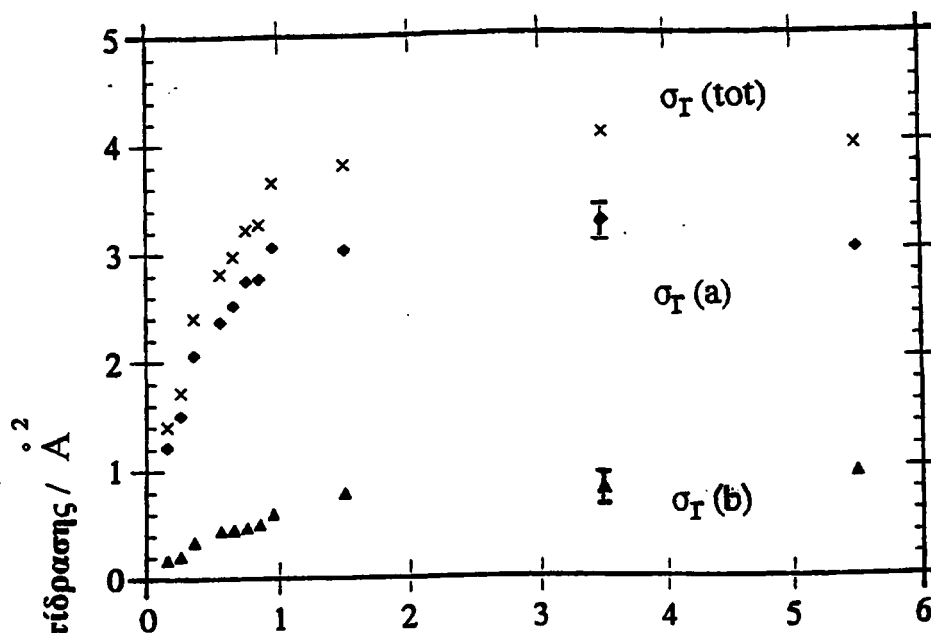
^e αυτή η τιμή παριστάνει το άθροισμα k_b + την σταθερά ταχύτητας για την τριμοριακή σύνδεση του καναλιού.



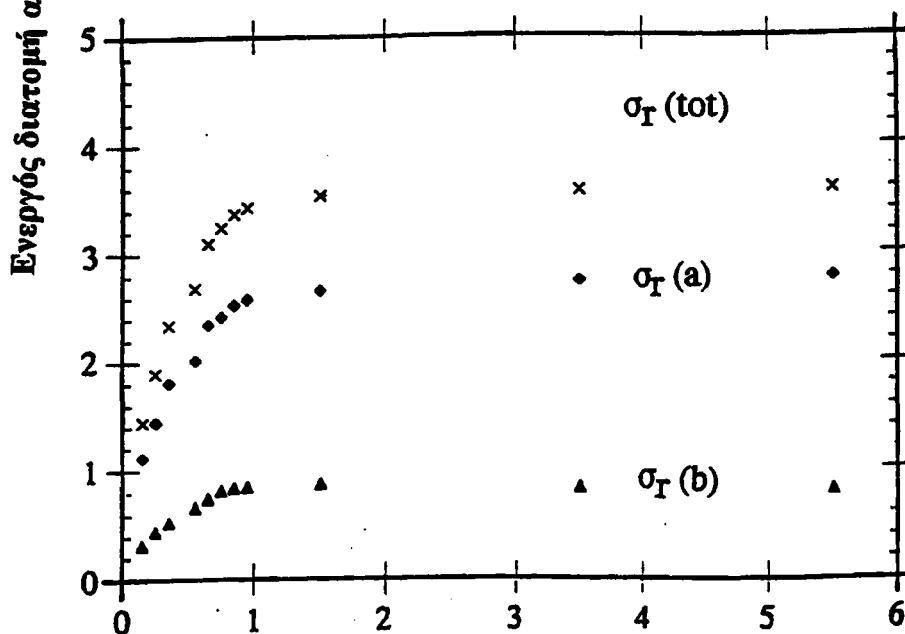
Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του υψομέτρου στη γήινη ατμόσφαιρα, καθώς και οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των μορίων H_2O και O_3 . Με το διάγραμμα αυτό, μπορούμε να συνδέσουμε και την εξάρτηση από την θερμοκρασία της σταθεράς ταχύτητας που έχουμε προσδιορίσει για τα δυο κανάλια της υπό μελέτη αντίδρασης, στις θερμοκρασίες της Στρατόσφαιρας. Φαίνεται καθαρά ο ανταγωνισμός των δυο καναλιών και η υπέρσχυση του (1b) σε χαμηλότερα υψόμετρα, οπότε επιδρά μέσω αυτής της οδού στην Χημεία του O_3 με την φωτοδιάσπαση του Br , ενώ σε μεγαλύτερα υψόμετρα επικρατεί το κανάλι (1a) με απ' ευθείας σχηματισμό ατομικού βρωμίου.

Η τάση της αντίδρασης με την επιπλέον αύξηση της E_T φαίνεται στο σχήμα 4.8 να έχει ενδιαφέρον, υποδηλώνοντας σαφώς μια ελαφρά αρνητική εξάρτηση από την ενέργεια, για την ολική σταθερά ταχύτητας, σε υψηλότερες τιμές.

Σχ. 4.8(a)



Σχ. 4.8(b)



Αρχική ενέργεια σύγκρουσης / kcal mol⁻¹

Σχήμα 4. 8. Εξάρτηση της ενεργούς διατομής από την αρχική ενέργεια σύγκρουσης για αρχικό κβαντικό αριθμό περιστροφής $J = 15$, σχ. 4.8(a) και $J = 13$, σχ. 4.8(b). Τα όρια σφάλματος υπολογίζονται από την σχέση $\sigma_r [(N_{tot}-N_r)/N_{tot}N_r]^{1/2}$ [38].



Έτσι η αντίδραση διμερισμού του BrO , η οποία ανήκει στην γενική κατηγορία των συστημάτων διπόλου - διπόλου, φαίνεται να ακολουθεί την γενική συμπεριφορά που προβλέπεται από την εφαρμογή της θεωρίας αδιαβατικής αποτελεσματικής σύγκρουσης σε αρκετές αντιδράσεις αέριας φάσης πολικών μορίων ^[31,32,35], δηλαδή την αρνητική εξάρτηση αυτών από την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, οι Clary και coworkers έχουν κάνει μια θεωρητική ανάλυση των συντελεστών ταχύτητας για τις γρήγορες αντιδράσεις, χωρίς ενεργειακό φράγμα, των γραμμικών μοριακών ριζών στη $^2\Pi$ ηλεκτρονική κατάσταση, με διάφορα ιοντικά και μοριακά σωματίδια. Η προβλεπόμενη από τις αναλύσεις τους αρνητική θερμοκρασιακή εξάρτηση, και το μέγεθος της σταθεράς ταχύτητας, δεν συμφωνεί με τις πειραματικές παρατηρήσεις για το παρόν σύστημα, στους 229 και 298 K. Κατά τη διάρκεια των ερευνών τους σε υψηλά όρια θερμοκρασιών, προήλθε η ακόλουθη εξίσωση για την αντίδραση μεταξύ δύο διπολικών μορίων $^2\Pi$, όταν λαμβάνεται ο μέσος όρος όλων των προσανατολισμών,

$$k(T) = 1.77(\pi/\mu)^{1/2}(\mu_1\mu_2)^{2/3}(k_B T)^{-1/6} \quad (4.56)$$

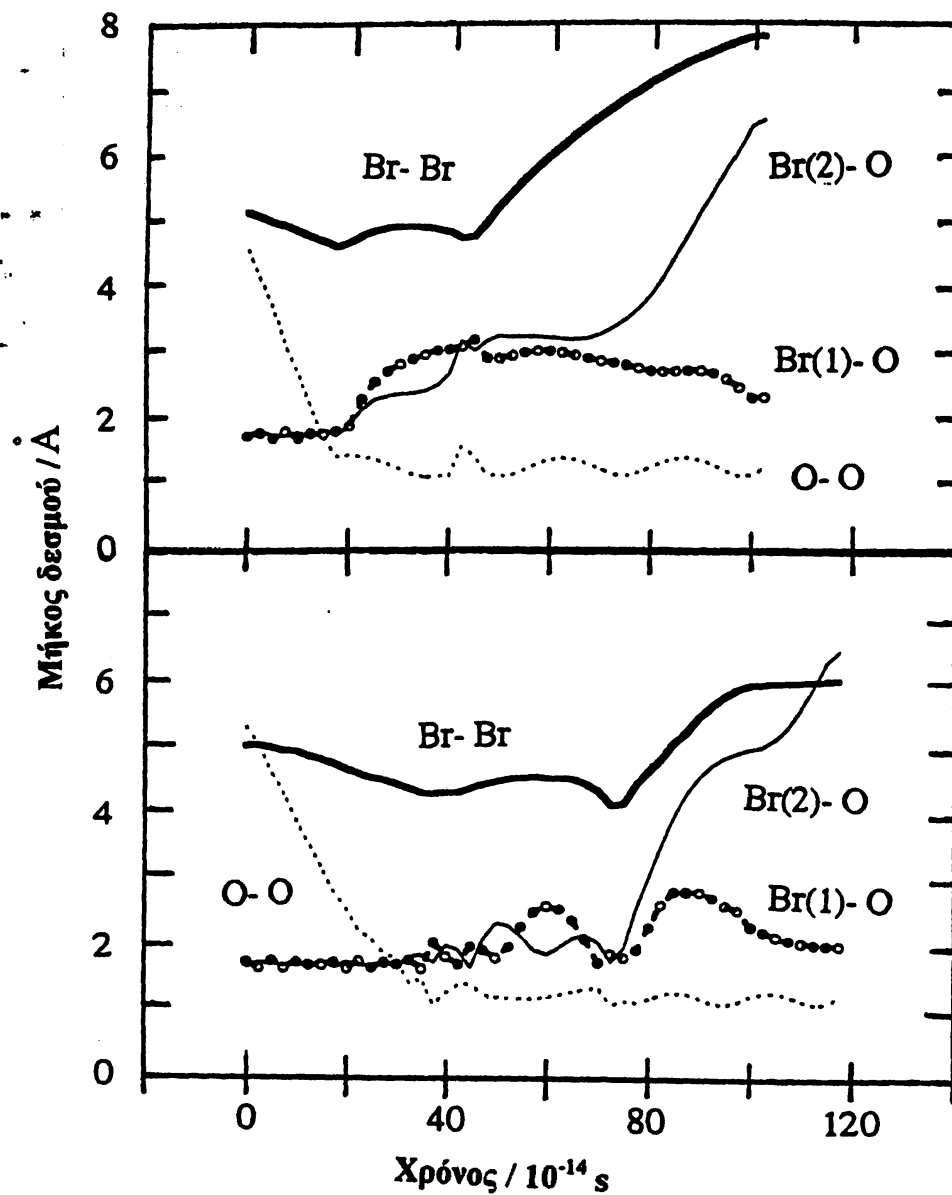
Εδώ μ είναι η ανοιγμένη μάζα του συστήματος και μ_1, μ_2 οι διπολικές ροπές των δύο αντιδρώντων μορίων. Σε πολύ χαμηλά όμως όρια θερμοκρασιών, όπου δόθηκε και η κύρια έμφαση της εργασίας τους, η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία παραμένει η ίδια,

$$k(T) = (8\pi/\mu)^{1/2} \left[\frac{4\mu_1^2\mu_2^2}{3(B_1+B_2)} \right]^{1/3} \Gamma(2/3)(k_B T)^{-1/6}, \quad (4.57)$$

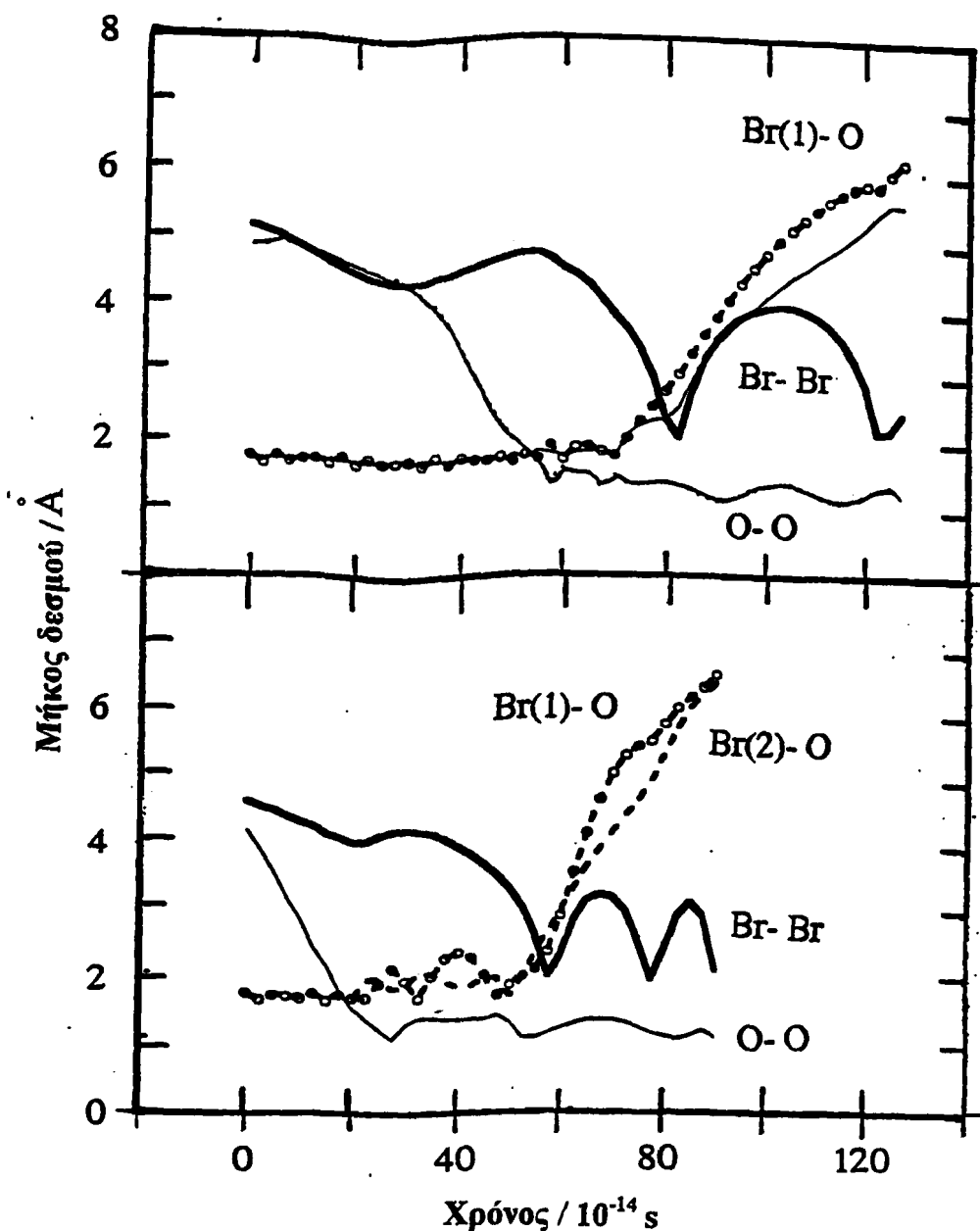
όπου B_1 και B_2 είναι αντίστοιχα οι σταθερές περιστροφής των δυο μορίων. Πράγματι και οι δυο εξισώσεις δείχνουν την ίδια τάση της αντίδρασης που είναι μια μικρή αρνητική εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η τάση αυτή δεν παρατηρείται πειραματικά για την αυτοαντίδραση του BrO στο μελετούμενο πεδίο θερμικής ενέργειας, εφ'όσον οι πειραματικές μετρήσεις δίνουν σαφώς μεγαλύτερη σταθερά ταχύτητας στους 298 K παρά στους 220 K. Οι λαμβανόμενες τιμές της σταθεράς ταχύτητας με την παραπάνω μέθοδο και με τον συνυπολογισμό του παράγοντα εκφυλισμού g είναι πολύ μεγαλύτερες, (κατά μια τάξη μεγέθους από τις πειραματικές τιμές και τα θεωρητικά δυναμικά αποτελέσματα),

και επομένως δεν είναι αποδεκτές. Ωστόσο μια ελαφρά αρνητική επίδραση της κινητικής ενέργειας που φαίνεται να προσεγγίζεται με τα αποτελέσματα των ημικλασσικών τροχιών, για την ενεργό διατομή της αντίδρασης σε πολύ υψηλότερες ενέργειες σύγκρουσης, δηλαδή πάνω από 3 kcal /mol, είναι σύμφωνη με την γενική τάση της εξίσωσης (4.56). Η μεγάλη διαφορά των τιμών του θερμικού συντελεστή ταχύτητας k ίσως δικαιολογείται από το γεγονός ότι η θεωρία αδιαβατικής αποτελεσματικής σύγκρουσης θεωρείται να δίνει σωστά αποτελέσματα για τύπους γρήγορων αντιδράσεων με $k > 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35] χωρίς ενεργειακό φράγμα, δηλαδή συνθήκες που δεν ικανοποιούνται στην παρούσα αντίδραση. Η πειραματική μαρτυρία και η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που κατασκευάσαμε δείχνουν την ύπαρξη ενός μικρού ενεργειακού φράγματος στην είσοδο της αντίδρασης.

Οι εικόνες που αποκαλύπτουν τον μηχανισμό της αντίδρασης με τη χρονική εξέλιξη των διατομικών αποστάσεων για ξεχωριστές τροχιές, επιλέχτηκαν τυχαία για κάθε κανάλι και απεικονίζονται στα σχήματα 4.9 και 4.10, για δύο τιμές της E_T , 0.65 και 0.89 kcal /mol.



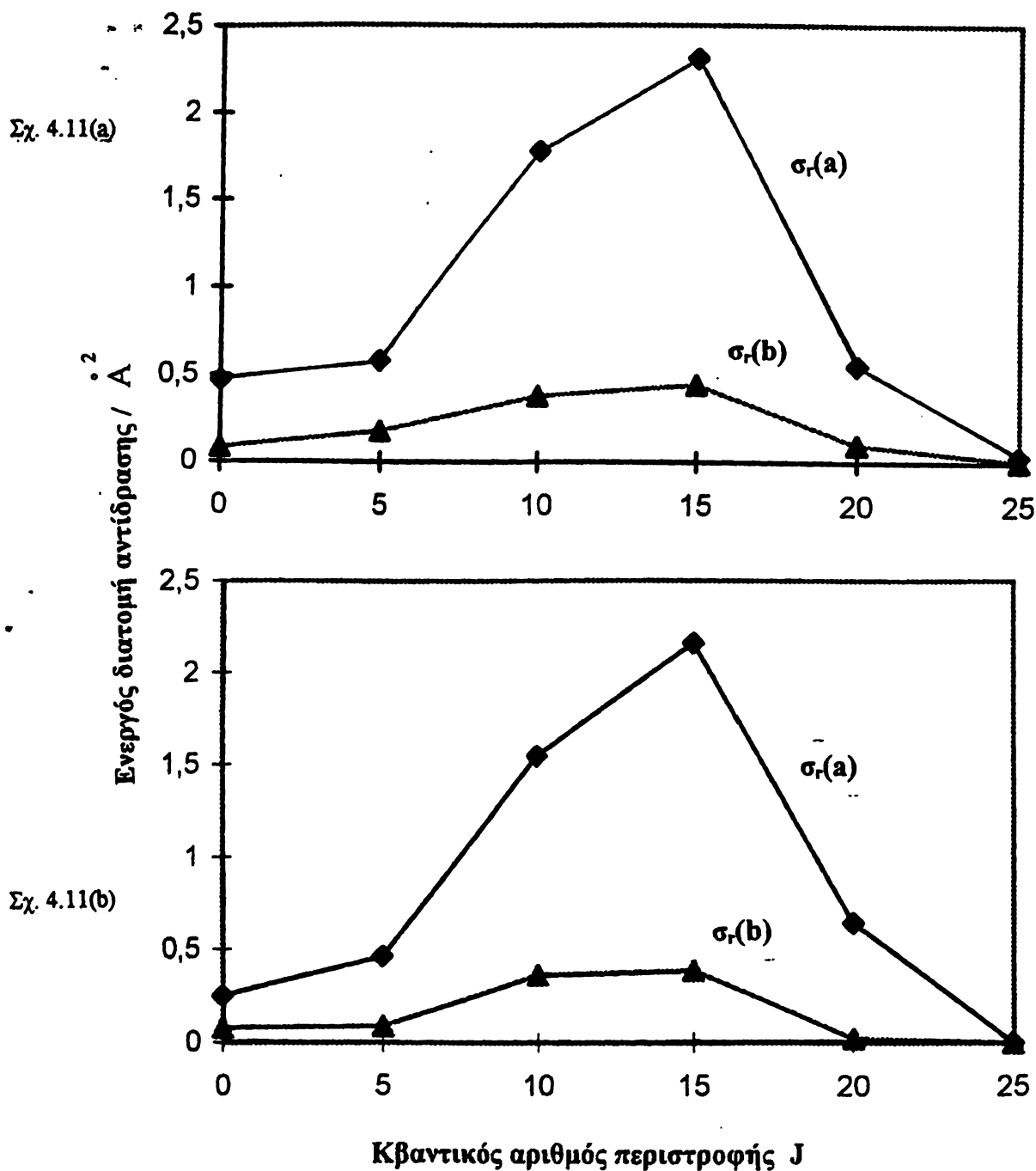
Σχήμα 4. 9. Οι αναλυτικές τροχιές που οδηγούν στο κανάλι (1a) για $E_T = 0.89$ kcal/mol και $E_T = 0.65$ kcal/mol αντίστοιχα.



Σχήμα 4. 10. Οι αναλυτικές τροχιές που οδηγούν στο κανάλι (1b) για $E_T = 0.89$ kcal/mol και $E_T = 0.65$ kcal/mol αντίστοιχα.

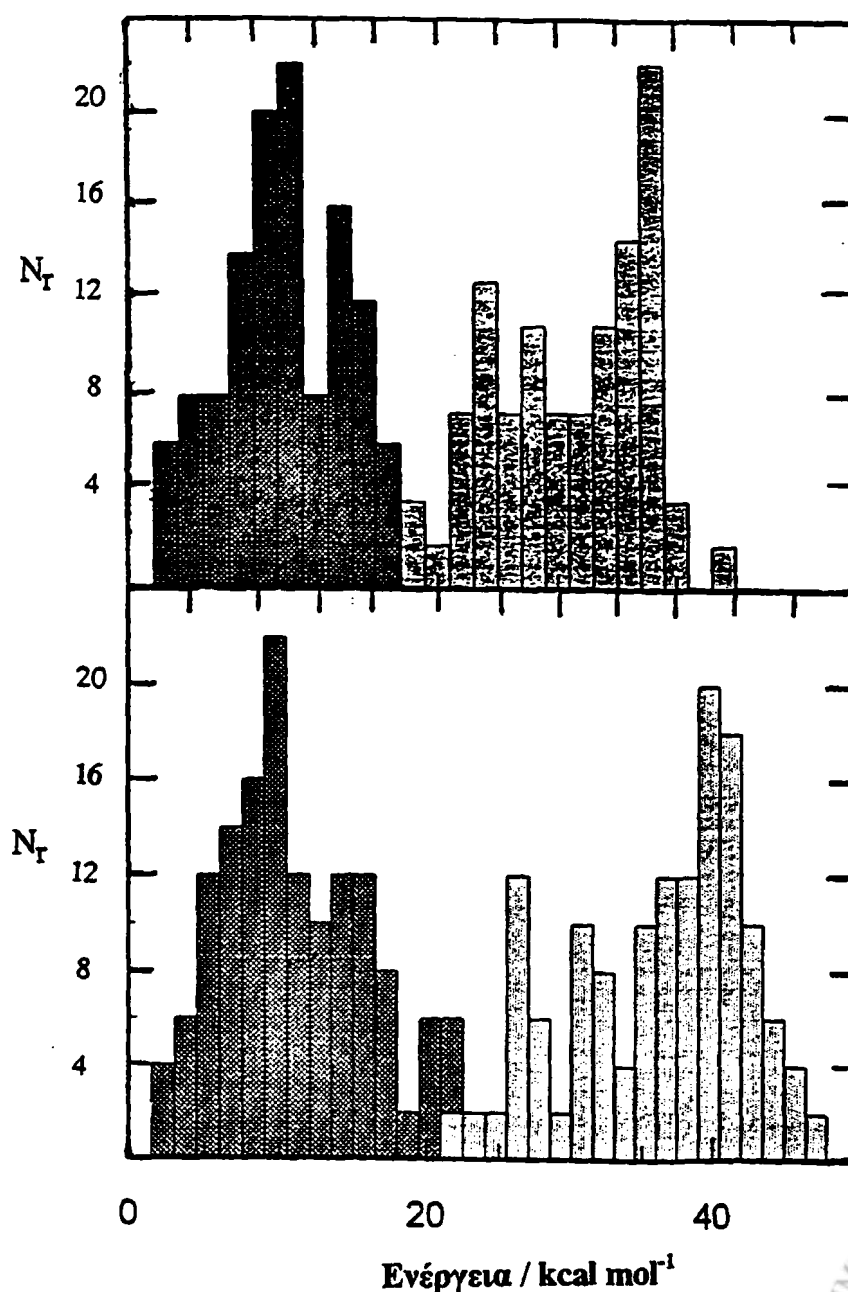
Ο έλεγχος των διαγραμμάτων δείχνει ότι τα αντιδρώντα προσεγγίζουν σχεδόν γραμμικά και σχηματίζουν ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο του οποίου ο χρόνος ζωής του αυξάνει σε χαμηλότερες E_T . Έτσι η παρατηρούμενη αύξηση του χρόνου ζωής με την μείωση της ενέργειας σύγκρουσης, υποστηρίζει την υπόθεση ότι σε χαμηλότερη E_T το ενδιάμεσο σύμπλοκο υφίσταται μερική σταθεροποίηση, η οποία επιτρέπει την προσέγγιση των

ατόμων Br και τον σχηματισμό μοριακού βρωμίου, σύμφωνα με τις υποθέσεις των πειραματικών και με τον προτεινόμενο μηχανισμό της αντίδρασης.



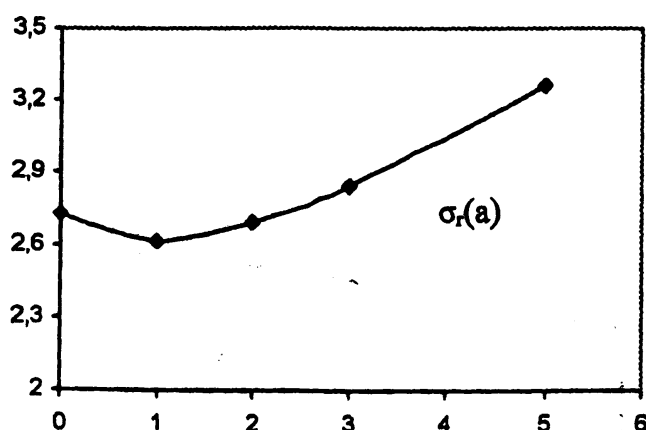
Σχήμα 4.11. Εξάρτηση της ενεργό διατομής σ_r , από τον κβαντικό αριθμό περιστροφής J για $E_T = 0.89 \text{ kcal/mol}$, σχ. 4.11(a), και $E_T = 0.65 \text{ kcal/mol}$, σχ. 4.11(b).

Παρατηρώντας κανείς την εικόνα 4.11 όπου παριστάνεται η ενεργός διατομή των δύο καναλιών, βλέπει την συμπεριφορά της σαν συνάρτηση του κβαντικού αριθμού περιστροφής J για $E_T = 0.89 \text{ kcal/mol}$, σχ. 4.11(a) και $E_T = 0.65 \text{ kcal/mol}$, σχ. 4.11(b). Ο κβαντικός αριθμός περιστροφής φαίνεται να έχει θετική επίδραση στην ενεργό διατομή μέχρι και την τιμή $J = 15$, δίνοντας ελαφρά υψηλότερες τιμές στο σ_r για $E_T = 0.89 \text{ kcal/mol}$ σε σχέση με την $E_T = 0.65 \text{ kcal/mol}$. Η συνεχιζόμενη όμως αύξηση της περιστροφικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων, δείχνει να μην ευνοεί την πραγματοποίηση της αντίδρασης εφ' όσον για $J > 15$ η ενεργός διατομή των δύο καναλιών πέφτει εντυπωσιακά, ιδιαίτερα στο κύριο κανάλι, καταλήγοντας ουσιαστικά στον μηδενισμό των ενεργών συγκρούσεων για $J \geq 25$.

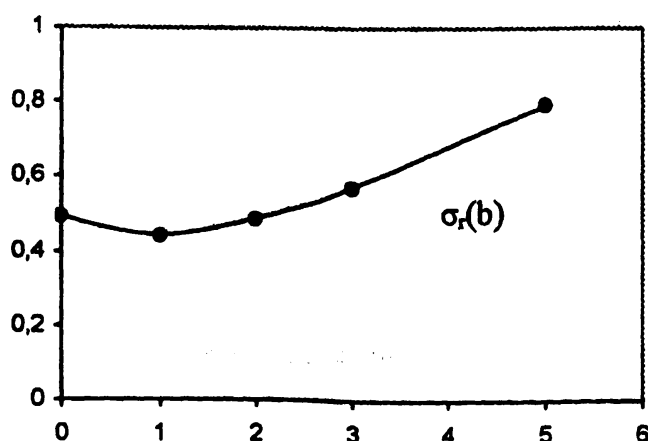


Σχήμα 4.12. Η κατανομή της δονητικής ενέργειας στα προϊόντα, O_2 και Br_2 , του δευτέρου καναλιού.

Στην εικόνα 4.12, απεικονίζεται η κατανομή της δονητικής ενέργειας στα προϊόντα, μοριακό οξυγόνο και βρώμιο, του δευτέρου καναλιού που αποτελεί και το πλέον εξωθερμικό κανάλι της υπό μελέτη αντίδρασης. Εμείς διακρίνουμε σ' αυτό το διάγραμμα ότι η τάση προσέγγισης των δύο ατόμων Br σε μία σφιχτή διαμόρφωση τεσσάρων κέντρων για τον σχηματισμό μοριακού βρωμίου, οδηγεί το μεγαλύτερο μέρος της εξωθερμότητας σε δονητική ενέργεια του Br_2 , μια τάση που γίνεται ακόμη πιο εμφανής στη χαμηλότερη ενέργεια σύγκρουσης, $E_T = 0.65 \text{ kcal/mol}$. Ουσιαστικά το τελευταίο διάγραμμα κατανομής της δονητικής ενέργειας, αντανακλά τη δυσκολία προσέγγισης των δύο ατόμων Br σε μία κυκλική διαμόρφωση η οποία οδηγεί τελικά την αντίδραση στα προϊόντα του δευτέρου καναλιού.

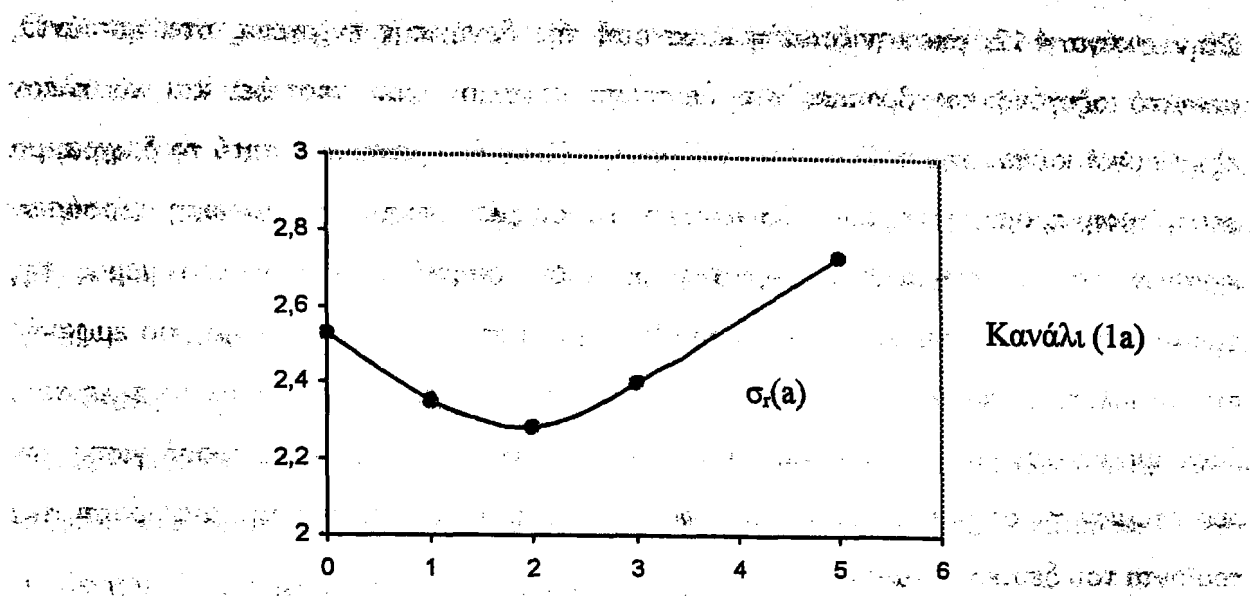


Κανάλι (1a)

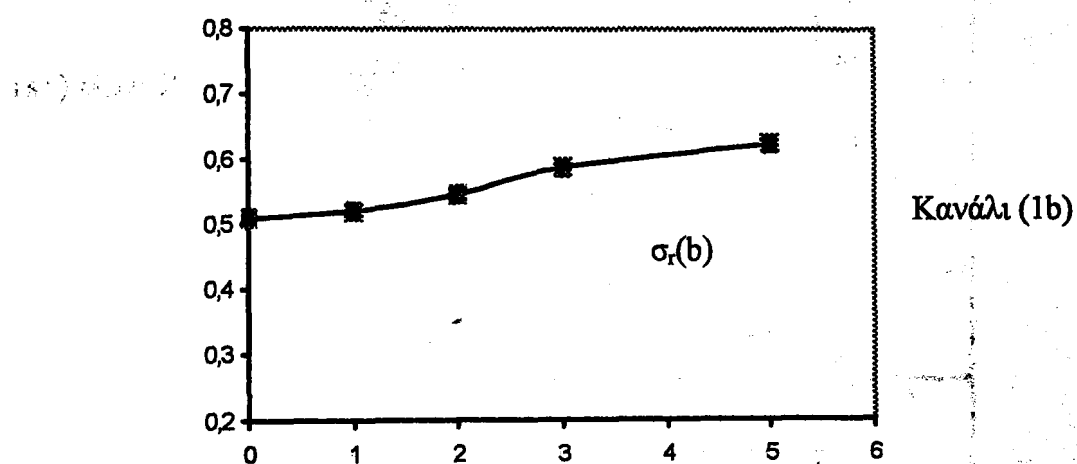


Κανάλι (1b)

Σχήμα 4.13. Εξάρτηση της ενεργό διατομής σ_r της αντίδρασης $\text{BrO} + \text{BrO}$ από τον κβαντικό αριθμό δόνησης ν , για $E_T = 0.89 \text{ kcal mol}^{-1}$



Σχ. 4.14(a)



Σχ. 4.14(b)

Σχήμα 4.14. Εξάρτηση της ενεργό διατομής σ_r από τον κβαντικό αριθμό δόνησης ν για $E_T=0.65$ kcal mol⁻¹.

Τελικά στο σχήμα 4.13 όπου παριστάνεται η ενεργός διατομή των δυο καναλιών, βλέπουμε την συμπεριφορά της σαν συνάρτηση του κβαντικού αριθμού δόνησης για $E_T=0.89 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ο κβαντικός αριθμός δόνησης φαίνεται γενικά να έχει θετική επίδραση στην ενεργό διατομή και των δυο καναλιών της αντίδρασης. Η αρχική ελάττωση της ενεργούς διατομής των δύο καναλιών της αντίδρασης με την αύξηση της δονητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων, είναι απολύτως δικαιολογημένη εφόσον η δυναμική μας επιφάνεια παρουσιάζει ενεργειακό φράγμα στην είσοδο της αντίδρασης. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της δονητικής ενέργειας των αντιδρώντων γενικά ευνοεί αντιδράσεις που παρουσιάζουν ενεργειακό φράγμα στην έξοδο, δηλαδή προς την πλευρά των προϊόντων. Αυτή όμως η συμπεριφορά της ενεργούς διατομής ξαφνικά αλλάζει και η τάση αντιστρέφεται. Η παραπέρα αύξηση της δονητικής ενέργειας των αντιδρώντων ριζών BrO ευνοεί την συντονισμένη έξοδο των προϊόντων μορίων του δευτέρου καναλιού, αλλά ταυτόχρονα αυξάνει και τον αριθμό των ενεργών συγκρούσεων του πρώτου καναλιού, μιας και το ενεργειακό φράγμα στην είσοδο της αντίδρασης είναι πολύ μικρό. Την συμπεριφορά της ενεργούς διατομής της αντίδρασης συναρτήσει του κβαντικού αριθμού δόνησης των δυο αντιδρώντων ριζών BrO μελετήσαμε και για $E_T=0.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ (σχ. 4.14). Η μικρή διαφοροποίηση που παρατηρούμε στις δυο καμπύλες των επιμέρους καναλιών δεν αλλάζει την γενική τάση της αντίδρασης με την αύξηση της δονητικής ενέργειας των αντιδρώντων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. F. London, Z. Electrochem, 35, 552 1927.
2. D. L. Bunker, Methods Comput. Phys. 10, 287, 1971.
3. M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 43, 3259, 1965.
4. R. N. Porter, L. M. Raff, J. Chem. Phys. 56, 5985, 1972.
5. D. L. Bunker and N. C. Blais, J. Chem. Phys. 41, 2377, 1977.
6. Michael Baer. "Theory of Chemical Reaction Dynamics". (CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1985).
7. J. M. Hammersley and D. C. Handscomb. "Monde Carlo Methods". (Methuen, London 1964).
8. L. M. Raff, J. Chem. Phys. 46, 520, 1967.
9. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner and C. E. Young, J. Chem. Phys. 44, 1168, 1966.
10. M. Karplus, R. N. Porter and R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 40, 2033, 1964.
11. C. A. Parr, Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology, 1969.
12. Scarborough J. B. Numerical Mathematic Analysis. (John Hopkins Press, Baltimore, Maryland 1962).
13. M. H. Mok and J. C. Polanyi, J. Chem. Phys. 51, 1451, 1969.
14. Liu, B. And Siegbahn, P., J. Chem. Phys., 68, 2457, 1978.
15. Truhlar, D. G. And Horowitz, C. J., J. Chem. Phys., 68, 2466, 1978.
16. Hirschfelder, J. O., Eyring, H., and Topley, B., J Chem. Phys., 4, 170, 1936.
17. Wall, F. T., Hiller, L. A., and Mazur, J., J. Chem. Phys., 35, 1284, 1961.
18. Schatz, G. C. and Kuppermann, A., J. Chem. Phys., 65, 4668, 1976.
19. Liu, B., J. Chem. Phys., 58, 1925, 1973.
20. Jonathan, J., Okuda, S., and Timlin, D., Mol. Phys., 24, 1143, 1972.
21. Polanyi, J. C., Schreiber, J. L., and Skrlac, W. J., Faraday Discuss. Chem. Soc., 62, 319, 1977.
22. Bender, C. F., Bauschlicher, C. W., Jr., and Schaeffer, H. F., III, J. Chem. Phys., 60, 3707, 1974.
23. Baybutt, P., Bobrowitz, and Truhlar, D. G., J. Chem. Phys., 68, 4809, 1978.
24. Morokuma, K., Pedersen, L., and Karplus, M., J. Am. Chem. Soc., 89, 5064, 1967.
25. Perry, D. S. and Polany, J. C., Can. J. Chem., 50, 3916, 1972.
26. Morton A. Eliason and Joseph O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 30, 1426, 1959.
27. S.C. Farantos and J. N. Murrell., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 77, 2279, 1981.
28. W.L. Hase, QCPE 453, 1983.



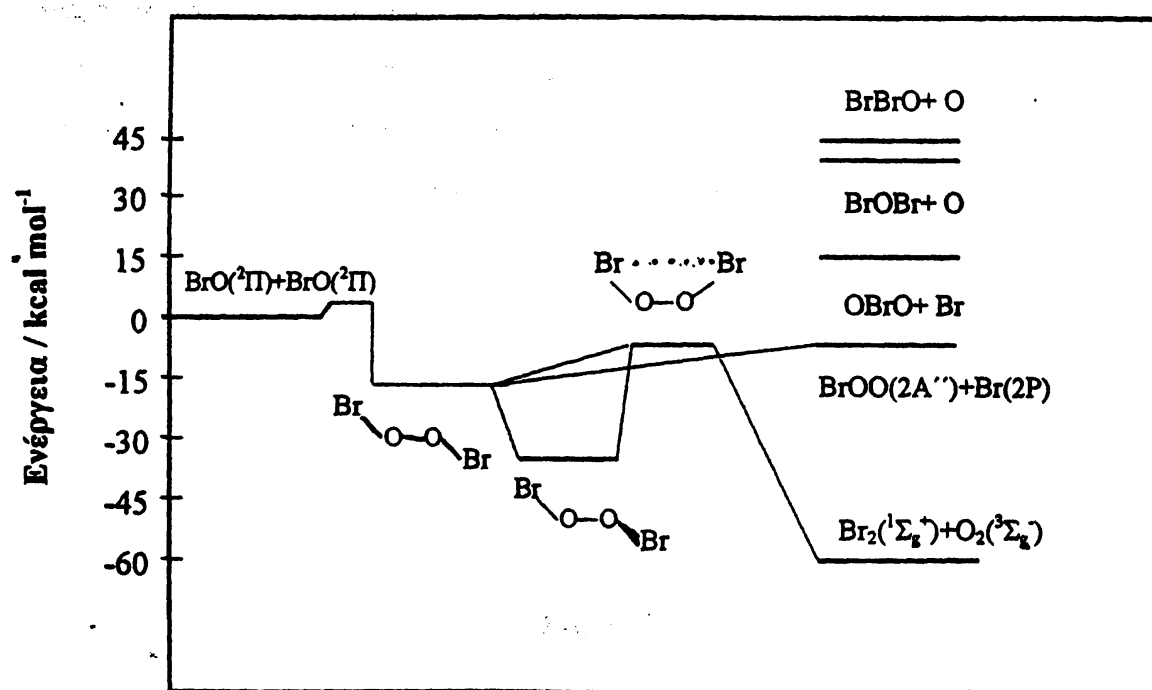
29. R.J. Duchovic and W. L. Hase, *J. Chem. Phys.* 82, 3603, 1985.
30. K.P. Huber and G. Herzberg "Molecular Spectra Molecular Structure, vol 4, Constants of Diatomic Molecules". Ed. G. Herzberg, Van Nostrand Reinhold, (New York, 2nd edn., 1979).
31. A.G. Wickham and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* 98, 420, 1993.
32. D.C. Clary, T.S. Stocklin and A.G. Wickham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 2185, 1993.
33. T.J. Lee, C.M. Rohlfing and J.E. Rice, *J. Chem. Phys.* 97, 6593, 1992.
34. S. Jaff and W.K. Mainquist, *J. Phys. Chem.* 84, 3277, 1980.
35. L.F. Phillips, *J. Phys. Chem.* 94, 7482, 1990.
36. R.L. Mauldin, A. Wahner, A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* 97, 7585, 1993.
37. M.H. Harwood, D.M. Rowley, R.A. Cox, R.L. Jones, *J. Phys. Chem. A* 102, 1790, 1998.
38. L.M. Raff, D.L. Thomson, in: M. Baer (Ed.), *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, vol. 3, CRC Press, Boca Raton, FL, 1985.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας, μελετήθηκαν όλα τα ισομερή του $(\text{BrO})_2$ και τα διαμορφωμερή του BrOOBr , χρησιμοποιώντας το πλέον διαδεδομένο και αξιόπιστο πρόγραμμα κβαντικών υπολογισμών, το πακέτο Gaussian και συγκεκριμένα τις εκδόσεις 94 και 98 του προγράμματος. Η μελέτη αυτή αποδείχτηκε πολύ χρήσιμη για την κατασκευή μιας αναλυτικής δυναμικής επιφάνειας και για μια ικανοποιητική δυναμική περιγραφή της αυτοαντίδρασης του BrO . Η *trans* διαμόρφωση του ισομερούς BrOOBr , φαίνεται να είναι η πιθανότερη διαμόρφωση από την οποία η αντίδραση οδηγείται στο πρώτο κανάλι (1a) με προϊόντα μοριακό οξυγόνο και άτομα βρωμίου. Η εκτίμηση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι οι MP2 υπολογισμοί μας δίνουν μια χαλαρή μεταβατική κατάσταση (*transition state*) πολύ κοντά στην *trans* διαμόρφωση, αλλά και από τις πειραματικές μελέτες που επισημαίνουν την ύπαρξη ενός ενεργειακού ελαχίστου (φρέαρ δυναμικού), κοντά στην τιμή των 15 kcal mol^{-1} . Η *cis* διαμόρφωση δείχνει καθαρά να είναι μια σφιχτή μεταβατική κατάσταση, από την οποία η αντίδραση οδηγείται στο δεύτερο κανάλι με προϊόντα O_2 και Br_2 . Η ενεργειακή διαφορά των δυο διαμορφώσεων που προέκυψε από τους *ab initio* υπολογισμούς, μας εξασφαλίζει την πειραματική αναλογία των δυο καναλιών. Το λιγότερο εξώθερμο κανάλι της αντίδρασης (1a) είναι και το κινητικά ευνοούμενο, ενώ το πιο εξώθερμο και θερμοδυναμικά ευνοούμενο κανάλι (1b), εξαιτίας του μεγαλύτερου ενεργειακού φράγματος κινητικά υστερεί. Από την κβαντική μελέτη του συστήματος $(\text{BrO})_2$ βρέθηκε ακόμη ότι, η σταθερότερη ισομερής μορφή είναι το υπεροξείδιο του βρωμίου BrOOBr που είναι και το ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η προσομοίωση της αντίδρασης με την μέθοδο των μοριακών συγκρούσεων, καταφέρνει να αποδώσει επιτυχώς την κινητική της αντίδρασης και να τεκμηριώσει την δυναμική επιφάνεια που έχει υπολογισθεί και η οποία άμεσα μπορεί να ερμηνεύσει τα κινητικά δεδομένα. Για να πάρουμε το κανάλι (1a), πρέπει τα συγκρουόμενα μόρια στην κρίσιμη διαμόρφωση να βρεθούν σε γραμμική διάταξη, όπου το σχετικά χαμηλό ενεργειακό φράγμα εύκολα υπερκάμπτεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα για να πάρουμε το δεύτερο κανάλι, δηλαδή μοριακό βρώμιο, πρέπει τα μόρια να βρεθούν σε κυκλική διάταξη στην κρίσιμη διαμόρφωση, η οποία παρουσιάζει αρκετά

μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα, με αποτέλεσμα να υπερκάμπτεται δυσκολότερα καθώς αυξάνει η E_T . Έτσι εξηγείται η πολύ μικρότερη απόδοση ως προς το δεύτερο κανάλι. Από την άλλη πλευρά όμως έχουμε πολύ ασθενέστερη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης με την μείωση της θερμοκρασίας, εφ' όσον η μείωση της περίσσειας ενέργειας που λαμβάνει χώρα σταθεροποιεί το δύσκολα σχηματιζόμενο σύμπλοκο, με συνολικό αποτέλεσμα αύξηση της συνεισφοράς του δεύτερου καναλιού στην ολική αντίδραση καθώς μειώνεται η θερμοκρασία.



Σχήμα 4.15. Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας και το προτεινόμενο μονοπάτι της αντίδρασης διμερισμού της ρίζας BrO.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το θέμα της παρούσας διατριβής που είναι η θεωρητική μελέτη της αντίδρασης διμερισμού του BrO στηρίζεται σε τρεις βασικούς άξονες.

α) Στη λεπτομερή *ab-initio* κβαντομηχανική μελέτη όλων των ισομερών μορφών του συστήματος $(\text{BrO})_2$ καθώς και των διαμορφωμένων του ισομερούς BrOOBr .

β) Στην αξιοποίηση των *ab-initio* και πειραματικών δεδομένων για την πραγματοποίηση ενός εξαδιάστατου αναλυτικού δυναμικού υπολογισμού της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας της αντίδρασης διμερισμού της ρίζας BrO .

γ) Στην μελέτη της κινητικής της αντίδρασης με τη μέθοδο των ημικλασσικών τροχιών.

Η ενεργός διατομή και ο συντελεστής ταχύτητας, αναπαράγουν πολύ καλά τις πειραματικές τάσεις τόσο της αντίδρασης συνολικά όσο και των επιμέρους καναλιών της. Η εξέταση των αναλυτικών τροχιών για το κάθε κανάλι χωριστά, δείχνει ότι σε χαμηλές ενέργειες ίσως ευνοείται μεγαλύτερη σταθεροποίηση του ενδιάμεσου συμπλόκου τεσσάρων κέντρων, η οποία και αυξάνει τον συντελεστή ταχύτητας του δευτέρου καναλιού καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία. Αυτή η τάση προσέγγισης των δυο ατόμων Br σε μια σφιχτή διαμόρφωση τεσσάρων κέντρων για τον σχηματισμό μοριακού βρωμίου, οδηγεί το μεγαλύτερο μέρος της εξωθερμότητας σε δονητική ενέργεια του Br_2 .

Abstract

Ab initio quantum mechanical studies for BrOOBr peroxide and its isomers were carried out at the MP2 level of theory using the 6-311++G(3df) basis set. Three minima were determined which are in good consistency with previous density functional theory calculations. On the basis of the *ab initio* results a simple analytical potential energy surface (PES) was constructed and quasiclassical trajectory calculations (QCT) for the self-reaction of BrO radical were performed. Reactive cross-sections, rate coefficients and branching ratios for the two reactive channels are calculated for a series of initial relative kinetic

energies which compare favourably with the experimental trends. The quantum mechanical calculations and the analysis of the trajectory results support the experimental evidence that the reaction proceeds through an energetically enriched conformer of BrOOBr peroxide. In addition, the increasing collision lifetime with decreasing collision energy indicates a possible weak stabilization of a short-lived collision complex at lower temperatures which must be responsible for the increasing importance of the rate coefficient of the secondary channel as the temperature decreases, in consistency with the experimental evidence.