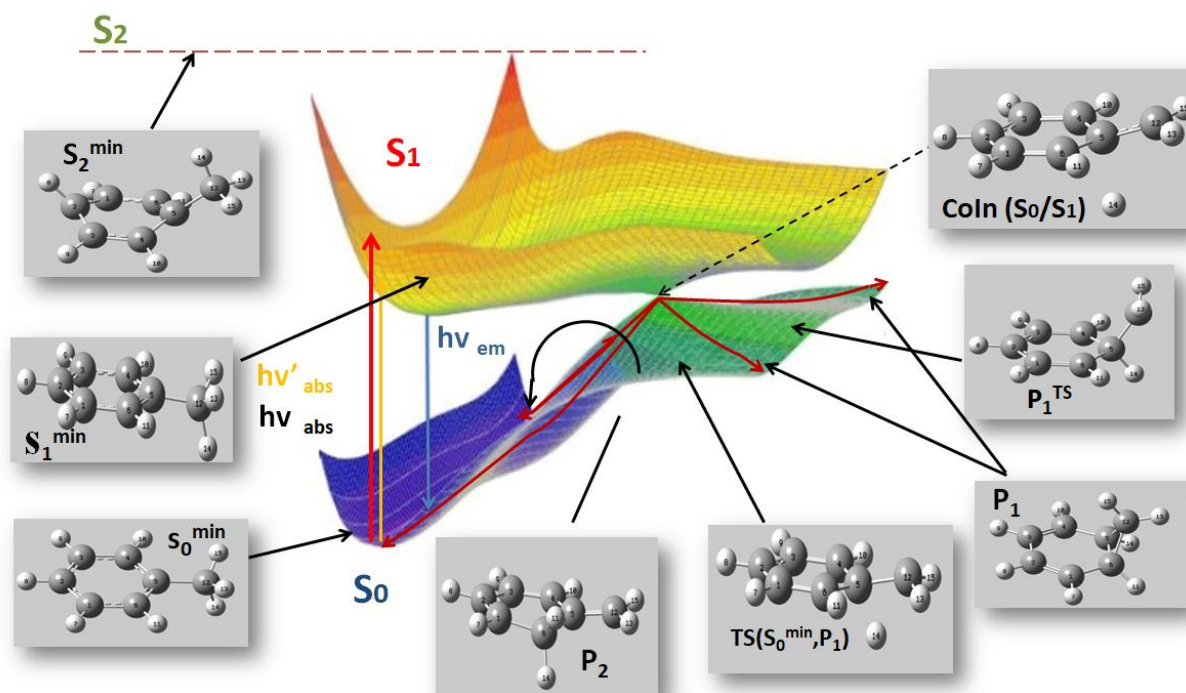




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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



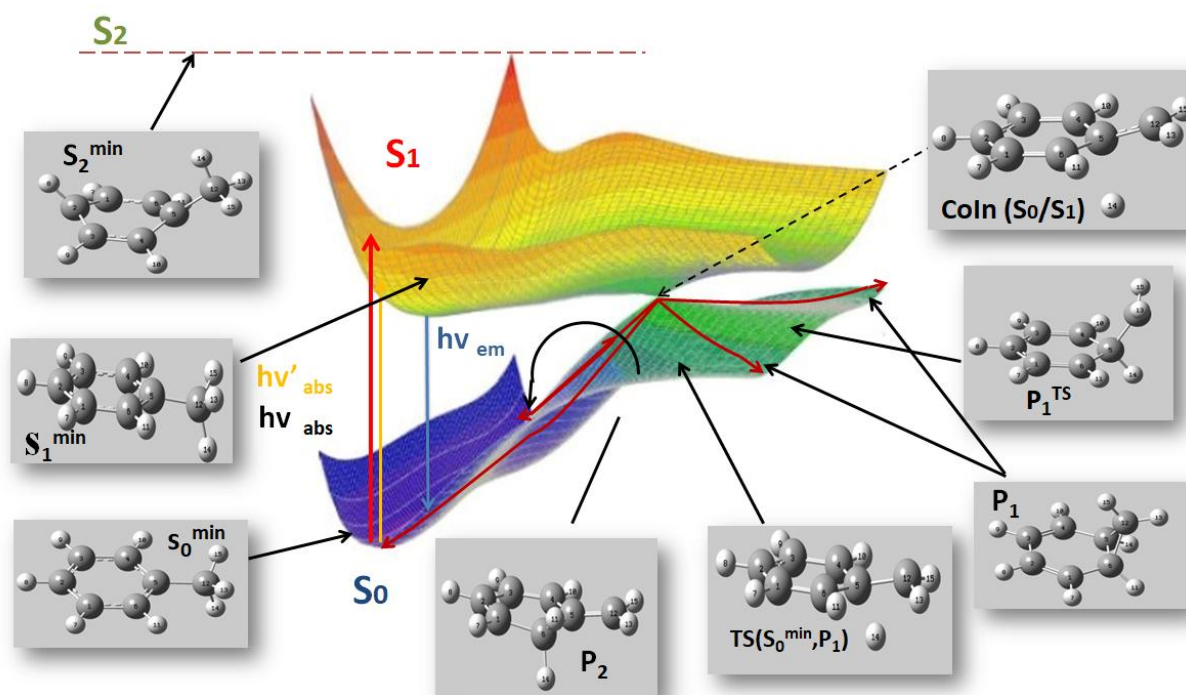
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΜΑΚΡΗΣ  
ΦΥΣΙΚΟΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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



ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΜΑΚΡΗΣ  
ΦΥΣΙΚΟΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

Ημερομηνία αίτησης του κ. ....:

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:

**Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:**

.....

Ημερομηνία ορισμού θέματος:

**Θέμα:**

«.....»

**ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:**

1. ....

2. ....

3. ....

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις

**Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας**

**Η Γραμματέας του Τμήματος**

**Μαρία Λουλούδη, Καθηγήτρια**

.....

## *Ευχαριστίες*

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο **Αντώνη Ζαρκάδη** ο οποίος όλα αυτά τα χρόνια στάθηκε δίπλα μου με πολύ μεγάλη αγάπη είτε στις δύσκολες είτε στις εύκολες στιγμές της πορείας εκπόνησης αυτής της εργασίας. Με μεγάλη χαρά μοιράστηκε μαζί μου όλες τις γνώσεις που έχει και προσπάθησε με ζήλο να μεταλαμπαδεύσει την μαγεία της επιστήμης του. Μεγάλο μέρος αυτής της υποστήριξης ανήκει στον **Παναγιώτη Βάρρα**, ο οποίος με την μεγαλύτερη δοτικότητα που θα μπορούσε να έχει, συνέβαλε και στην γνωστική αλλά και στην ψυχολογική υποστήριξη, συζητώντας μαζί μου για διάφορα θέματα σχετικά ή όχι με την εργασία μου. Τον κύριο **Μιχάλη Σίσκο** επίσης για την υποστήριξή του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την **Νίνα** η οποία εδώ και ένα χρόνο με στήριξε σε πολύ δύσκολες στιγμές και με την αγάπη της, με ενέπνευσε για να συνεχίσω, και τον αγαπημένο φίλο και συνάδερφο **Σωκράτη** που μοιραστήκαμε μαζί πολλές στιγμές και με την πολύτιμη βοήθειά του με βοήθησε να φτάσω στο τέλος της προσπάθειάς μου. Στο ίδιο πλαίσιο ευχαριστώ την **Άλβα** για την στηριξή της. Ταυτόχρονα ευχαριστώ το σύνολο των φίλων που μου στάθηκαν. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, **Ελένη Τσιριγώτη** και **Κωσταντίνο Μακρή** που τόσα χρόνια αγωνίζονται για να μπορώ εγώ να εκπληρώσω τους στόχους μου. Οι γονείς μου με βοήθησαν ηθικά, ψυχολογικά και οικονομικά με όλη τους τη δύναμη. Τους ευχαριστώ από την καρδιά μου.

Μια ειδική μνεία ευχαριστηρίων θέλω να αποδώσω στο **Δημήτρη Παππά** και στην **Αγγελική Κουτσοθανάση** οι οποίοι στήριξαν πολλές φορές τα βηματά μου ως γονείς και σε ψυχολογικό αλλά και σε οικονομικό επίπεδο. Στο ίδιο πλαίσιο ευχαριστώ το σύνολο του καλλιτεχνικού σωματίου οι 'Αθεράπευτοι' και των μελών-φίλων που την αποτελούν που μου έδιναν, μέσω της τέχνης, τη δύναμη να συνεχίζω.

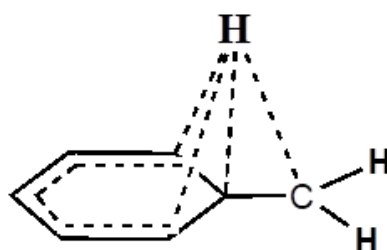
# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	<b>5</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>7</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>10</b>
<b>ΣΚΟΠΟΣ</b> .....	<b>12</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	<b>13</b>
1.1 Φωτοχημεία.....	13
1.2 Προσέγγιση Born-Oppenheimer .....	18
1.3 Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας.....	20
1.4 Κωνικές τομές (CoIn).....	22
1.5 Hartree-Fock, Μέθοδοι κλειστής (RHF) και ανοικτής στιβάδας (UHF).....	26
1.6 Συναρτησιακά σύνολα βάσης τροχιακών (Basis Set) .....	27
1.7 Μετα-Hartree-Fock μέθοδοι [(CI, MCSCF, CASSCF,CASPT2)].....	28
1.8 Διαλύτες, Επιδιαλύτωση και Υπολογιστικές Μέθοδοι.....	32
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>40</b>
<b>2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>40</b>
2.1 Κβαντοχημική μελέτη φωτοδιάσπασης του δεσμού C <sub>12</sub> -H <sub>14</sub> .....	45
2.1.1 Βασική κατάσταση (S <sub>0</sub> ) .....	45
2.1.2 Η Πρώτη Διεγερμένη Κατάσταση S <sub>1</sub> .....	51
2.1.3 Η μεταβατική κατάσταση S <sub>1</sub> <sup>(TS)</sup> της αδιαβατικής διάσπασης του δεσμού C <sub>12</sub> -H <sub>14</sub> .....	56
2.1.4 Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T <sub>1</sub> .....	60
2.1.5 Η T <sub>1</sub> <sup>(TS)</sup> μεταβατική κατάσταση για τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C <sub>12</sub> -H <sub>14</sub> στην T <sub>1</sub> .....	62
2.1.6 Η δεύτερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T <sub>2</sub> .....	67
2.1.7 Η μεταβατική κατάσταση στην T <sub>2</sub> διεγερμένη .....	69
2.1.8 Δεύτερη διεγερμένη απλή κατάσταση S <sub>2</sub> .....	71
2.1.9 Εύρεση κωνικής τομής των καταστάσεων S <sub>0</sub> και S <sub>1</sub> , CoIn(S <sub>0</sub> /S <sub>1</sub> ).....	73
2.1.10 Εύρεση Πιθανών φωτοπροϊόντων .....	75
2.1.11 Η Διρριζοειδής Μεταβατική Κατάσταση P <sub>1</sub> <sup>(TS)</sup> .....	81
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>91</b>

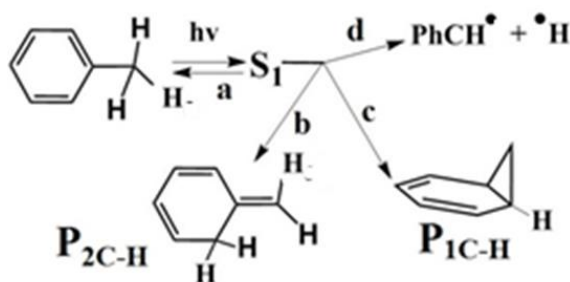
3.1 Αποτελέσματα για C-H.....	91
3.2 Συζήτηση.....	97
3.3 Γενικά Συμπεράσματα.....	108
3.4 Επίλογος.....	110
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....</b>	<b>111</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....</b>	<b>115</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>116</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η φωτοχημεία/φωτοφυσική του τολουολίου χρησιμοποιώντας κβαντοχημικές τις μεθόδους CASSCF/CASPT2 των οποίων η αξιοπιστία επικυρώθηκε. Έγινε πλήρης αποτύπωση των επιφανειών δυναμικής ενέργειας  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  και  $T_2$  και μερική αποτύπωση της  $S_2$  κατά μήκος του δεσμού C-H της μεθυλομάδας. Στα πλαίσια της ανάλυσης των παραπάνω επιφανειών δυναμικής ενέργειας μελετήθηκαν όλα τα κρίσιμα σημεία (ελάχιστα, μεταβατικές καταστάσεις, κωνική τομή  $S_0/S_1$ ). Στη συνέχεια συγκρίναμε τα αποτελέσματά μας με αυτά του αιθυλοβενζολίου και του βενζυλοσιλανίου που σχηματίζουν όμοια κωνική τομή σε σχήμα τριγωνικής πυραμίδας.



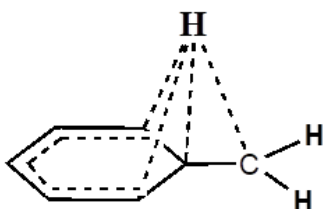
. Τα φωτοπροϊόντα που προβλέπει η παρούσα εργασία να σχηματίζονται μέσω της πυραμιδικής κωνικής τομής, μπορούν να συνοψιστούν στη παρακάτω εικόνα:



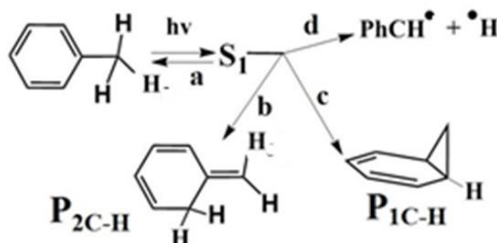
Θελήσαμε στην συνέχεια να μελετήσουμε την επίδραση που θα είχε η διεξαγωγή των προσομοιωτικών πειραμάτων μας σε διαλύτη ακετονιτριλίου (**MeCN**) όπου συνήθως διεξάγονται τα οργανικά φωτοχημικά πειράματα. Τα αποτελέσματά μας έδειξαν ότι δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση από το διαλύτη και αυτό ήταν αναμενόμενο μιας αυτός έχει μη πολικό χαρακτήρα. Μεγάλη προσπάθεια έγινε για τον προσδιορισμό της δομής της δεύτερης διεγερμένης κατάστασης  $S_2$ . Ευρέθηκε μία δομή τύπου λουτήρα (boat) που είναι ανάλογη αυτής που προτείνεται για το βενζόλιο, χωρίς όμως να διασφαλίζεται ότι αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο.

## ABSTRACT

In the context of this MSc Thesis the photochemistry/photophysics of toluene were studied using quantum chemical CASSCF/CASPT2 methods whose reliability was validated. A complete mapping of the ground state  $S_0$ , as well as of the excited states  $S_1$ ,  $T_1$  and  $T_2$  dynamic energy surfaces was performed along the C-H bond of the methyl group. Analysis of the above surfaces afforded all the critical points: minimum energy points, transition states and radicals as adiabatic dissociation products. Interestingly, the search for nonadiabatic crossings gave a conical intersection  $S_0/S_1$  of the type of the triangular pyramid shown bellow.



Possible photoproducts derived from this conical intersection are displayed in the following figure:



These are, (1) the photodissociation products benzyl radicals ( $\text{PhCH}_2^\bullet$ ) and hydrogen atoms, (2) the valence isomers, *ortho*-isotoluene ( $\text{P}_{2\text{C-H}}$ ) and norcaradiene ( $\text{P}_{1\text{C-H}}$ ) following a photometathesis reaction. A similar photochemical behavior was found in the investigation of ethylbenzene.<sup>20</sup> However, with the exception of radicals, none of these products have been detected experimentally. On the contrary, in the case of benzylsilanes ( $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ ) *ortho*-silanes (*photo*-Fries products) have been identified.<sup>9,22</sup>

Since the organic photochemical experiments are usually conducted in solvents, we compared our results in the gas phase with those in acetonitrile (MeCN). Our results



showed that there is no any substantial differentiation due to the polar solvent, probably a consequence of the non-polar nature of the excited states involved herein.

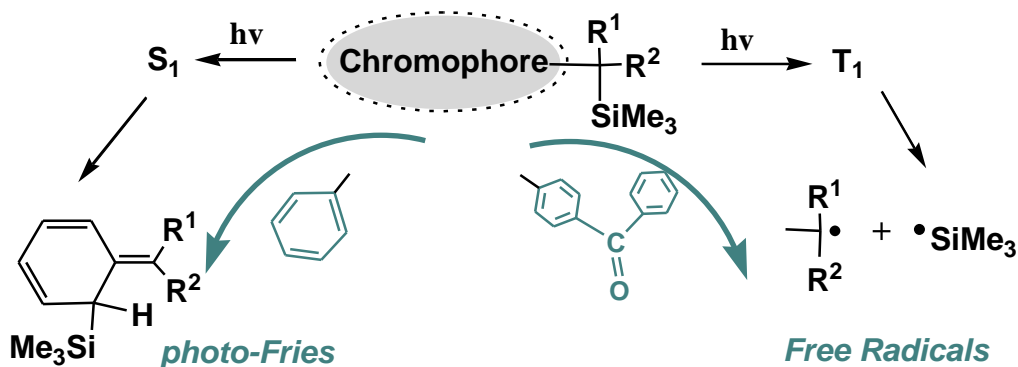
A great effort was made to determine the structure of the second excited state  $S_2$  of toluene. A boat-type structure is found that is similar to that proposed for benzene, but there is no certainty that it corresponds to the overall minimum energy point.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ 9-22

Ως φωτοχημεία ορίζουμε τον κλάδο της χημείας που εξετάζει τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη. Χρησιμοποιούμε αυτόν τον όρο για να περιγράψουμε την φωτοφυσική και φωτοχημική αντίδραση, που συμβαίνει στα μόρια όταν απορροφήσουν ακτινοβολία στο υπεριώδες και ορατό φάσμα. Ο ρόλος της φωτοχημείας είναι πολύ σημαντικός στη φύση γιατί αποτελεί εξέχοντα παράγοντα σε διάφορες διαδικασίες της. Μια τέτοια διαδικασία είναι η φωτοσύνθεση. Σημειώνεται επίσης ότι η φωτοσταθερότητα των μορίων των έμβιων οργανισμών σχετίζεται επίσης με φωτοχημικούς μηχανισμούς. Υπάρχει ακόμη άμεση σύνδεση της δημιουργίας μακρομορίων που σχετίζονται με την ζωή, τα οποία δημιουργήθηκαν στον ιστορικό χρόνο, με την με την φωτοχημεία. Στον ανθρώπινο οργανισμό, ο μηχανισμός της όρασης καθώς και ο σχηματισμός της βιταμίνης D είναι αποτέλεσμα φωτοχημικών αντιδράσεων.

Η φωτοχημεία ως επιστήμη εδραιώθηκε στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, ως μια ξεχωριστή ειδικότητα της οργανικής χημείας. Την ίδια εποχή πολύ σημαντικές εξελίξεις συνέβαιναν στο πεδίο της κβαντομηχανικής. Έκτοτε ο επιστημονικός κόσμος γνώρισε μεγάλη εξέλιξη στη θεωρητική θεμελίωση των κβαντομηχανικών εξισώσεων και προσεγγίσεων υπολογισμού των ηλεκτρονιακών φασμάτων πολύπλοκων ενώσεων, ενεργειών κτλ. Ταυτόχρονα η αναπτυξη της επιστήμης της πληροφορικής αλλά και η αύξηση της υπολογιστικής δύναμης έδιναν μεγάλη ώθηση για την ενασχόληση με ζητήματα φωτοχημείας. Η ερευνητική ομάδα του **J.Pople**, δημιούργησε το '70, το υπολογιστικό πακέτο *ab-initio* υπολογισμών (*Gaussian70*). Ύστερα οι υπολογισμοί αυτού του είδους άρχισαν να πληθαίνουν ολοένα και περισσότερο σε διάφορες επιστημονικές ομάδες. Την ίδια περίπου εποχή η τεχνολογία των laser (παλμική φωτόλυση laser) συνέβαλε στην αύξηση της χρονικής διακριτικότητας. από την περιοχή των μικροδευτερολέπτων ( $10^{-6}$  sec,  $\mu$ s) των *Norrish, Porter, Eigen*<sup>23</sup> της δεκαετίας του '50 στην περιοχή των φεμτοδευτερολέπτων ( $10^{-15}$  sec, fs) του *Zewail*<sup>24</sup> της δεκαετίας του '90. Στα πλαίσια των παραπάνω οι μελέτες της ερευνητικής ομάδας Φωτοχημείας στον τομέα της Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, εστιάζονται εδώ και χρόνια στην φωτοχημεία αρωματικών οργανοπυριτικών ενώσεων. Οι *Budyka, Zyubina και Zarkadis*<sup>25</sup> επιβεβαίωσαν θεωρητικά το γεγονός ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης της

φωτοδιάσπασης ( $E_a$ ) του χημικού δεσμού (**C-Si** ή **C-N**) και της ισχύος του **D<sub>0</sub>**. Την παραπάνω συσχέτιση επιβεβαίωσαν επίσης οι Γ.Περδικομάτη<sup>15</sup> και Π.Βάρρα<sup>9</sup>. Οι Γεωργακίλας,<sup>11</sup> Γάσης,<sup>12</sup> Τριανταφύλλου,<sup>13</sup> Γκάρας,<sup>14</sup> Περδικομάτης,<sup>15</sup> Γκριτζάπης,<sup>17</sup> Αράβια,<sup>18</sup> Μπίκας<sup>26</sup> και Λάμπογλου<sup>21</sup> οι οποίοι μελέτησαν βενζυλικά συστήματα που φέρουν το φαίνυλο-, το καρβόνυλο-, το ανιλίνο-, το φλουορένυλο-, το ξανθένυλο- και νάφθυλο-χρωμοφόρο. Οι μελέτες συμπυκνώνονται σε δύο θεμελιώδη συμπεράσματα (βλ. παρακάτω Εικόνα εισαγωγής)

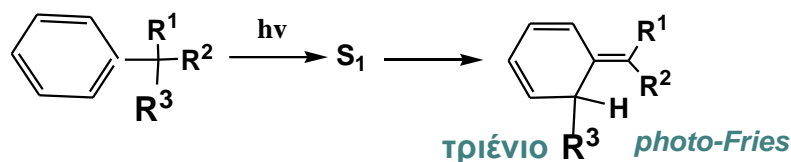


**Φωτοδιάσπαση έναντι φωτομετάθεσης στα βενζυλοσιλάνια.**

- (1) χρωμοφόρα που οδηγούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση **T<sub>1</sub>** (π.χ., καρβόνυλο-χρωμοφόρα) υφίστανται **φωτοδιάσπαση** προς τις αντίστοιχες ρίζες (διάσπαση του δεσμού **C-Si**), ενώ, (2) χρωμοφόρα που οδηγούν στην απλή κατάσταση **S<sub>1</sub>** (π.χ. φαίνυλο-χρωμοφόρα), δίνουν κυρίως προϊόντα αναδιάταξης (**φωτομετάθεσης**) τύπου **photo-Fries**.<sup>27</sup>

## ΣΚΟΠΟΣ

Στήν παρούσα διατριβή τίθεται το ερώτημα, εάν μπορούμε να αναμένουμε ανάλογη συμπεριφορά και για την κατηγορία ανάλογων παραγώγων του άνθρακα. Θα ήταν πολύ χρήσιμο να μπορούμε με μια απλή σε τριένια, που διαφορετικά είναι δύσκολο



να συντεθούν με την κλασσική συνθετική οργανική χημεία (συνήθως ενεργοβόρες και ρυπογόνες διαδικασίες). Έτσι επιλέχθηκε να μελετηθεί το απλούστερο της κατηγορίας αυτής, που είναι το τολουόλιο ( $R^1=H$ ,  $R^2=H$ ,  $R^3=H$ ).

Σκοπός λοιπόν σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η υπολογιστική κβαντοχημική μελέτη της φωτοχημείας του τολουολίου με την μέθοδο Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF). Η CASSCF ενδείκνυται για τον προσδιορισμό των μοριακών γεωμετριών και συμπληρώνεται με τη μέθοδο CASPT2 ή CASMP2 που προσδιορίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ενέργειες.<sup>28-31</sup>

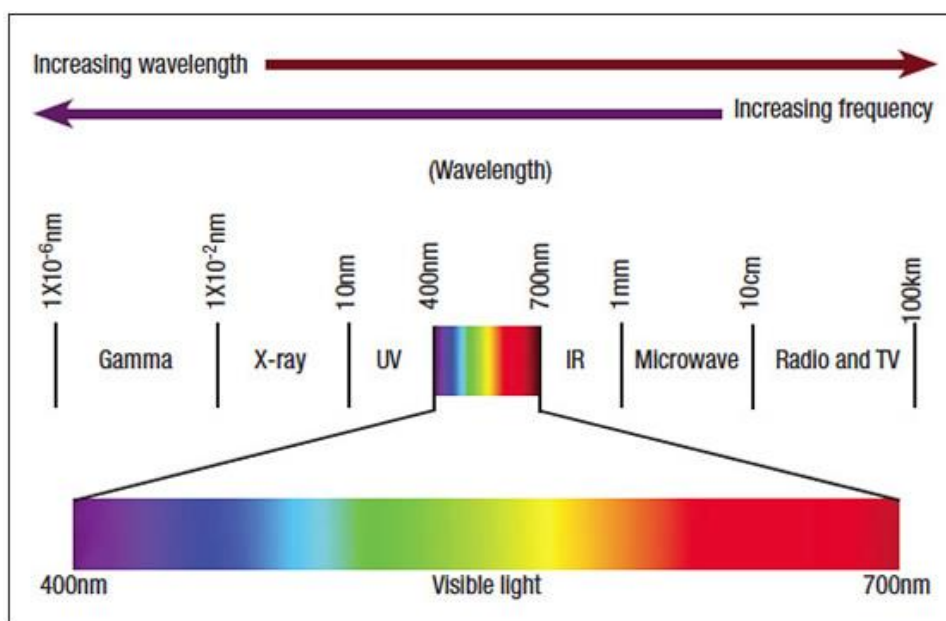
Συγκεκριμένα:

1. Θα μελετηθούν η θεμελιώδης ( $S_0$ ) και οι διεγερμένες καταστάσεις του τολουολίου ( $S_1$ ,  $T_1$  και  $T_2$ ) ως προς το δεσμό C-H της μεθυλομάδας (συντεταγμένη αντίδρασης), και θα επιχειρηθεί μια ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ιδιαίτερη σημασία θα δοθεί στην ανίχνευση πυραμιδικών κωνικών τομών ανάλογων του βενζυλοσιλανίου και του αιθυλοβενζολίου.
2. Θα διερευνηθούν πορείες δημιουργίας προϊόντων φωτομετάθεσης **photo-Fries** (τριενίων) και πιθανών άλλων προϊόντων.
3. Θα γίνει μελέτη των προσομοιωτικών πειραμάτων μας σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (όπου συνήθως διεξάγονται τα οργανικά φωτοχημικά πειράματα) και θα γίνει σύγκριση με αυτά της αέριας φάσης.
4. Θα επιχειρηθεί ο προσδιορισμός της δομής της  $S_2$  ενεργειακής κατάστασης του τολουολίου, που και σε πρόσφατη μελέτη δεν επετεύχθει (A. B. Stephansen and T. I. Sølling).<sup>32</sup>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Θεωρία και Μέθοδοι

## 1.1 Φωτοχημεία<sup>9,17,18,20,30,33,34</sup>

Φωτοχημεία είναι η μελέτη των φυσικοχημικών διεργασιών και μεταβολών που προξενούνται στα μόρια υπό την επίδραση ακτινοβολίας που προέρχεται από το φάσμα του υπεριώδους και ορατού. Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε τις περιοχές διαφόρων ακτινοβολιών και τα αντίστοιχα μήκη κύματός τους:



**Εικόνα 1.1:** Το φάσμα των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών στο σύνολο τους.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταδίδεται στο χώρο υπό την μορφή κύματος υπακούοντας στην εξίσωση:

$$c = \lambda \nu \quad (0.1)$$

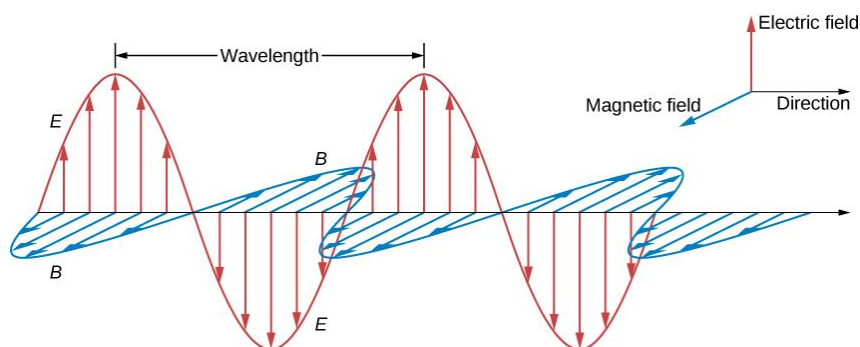
όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός ( $3 \times 10^8 \text{ m/sec}$ ),  $\nu$  η συχνότητα και  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Όπως είναι γνωστό από την κβαντομηχανική προσέγγιση για την διπλη φύση των σωματιδίων, η κυματική περιγραφή του φωτός συμπληρώνεται από τη σωματιδιακή περιγραφή (φωτόνια). Αυτές συνδέονται μέσω των σχέσεων:

$$E = h\nu, \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{μήκος κύματος de Broglie}), \quad (0.2)$$

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

Η ορατή και η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελούν περιοχές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που περιγράφονται γενικά από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους και ως προς την κατεύθυνση της διάδοσης όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 1.2:** Γραφική αναπαράσταση ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Η πλήρης κατανόηση της διπλής φύσης του φωτός οδήγησε στην ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας. Η κβαντομηκάνη αποτελεί το καλύτερο μέχρι στιγμής θεωρητικό εργαλείο για την μελέτη της συμπεριφοράς διεγερμένων καταστάσεων. Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου περιγράφονται από τις κυματοσυναρτήσεις τους που με την σειρά τους πρέπει να ικανοποιούν την εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (0.3)$$

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

Η πλήρης λύση της εξίσωσης δεν είναι δυνατή ακόμα και σήμερα και για το λόγο αυτό οδηγούμαστε σε προσεγγιστικές μεθόδους όπως θα πούμε παρακάτω στην ανάλυση μας. Τα ηλεκτρόνια είναι θεμελιώδη υποατομικά σωματίδια της ύλης και έχουν μια θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται spin. Το κάθε μοριακό τροχιακό μπορεί να καταληφθεί μόνο από 2 ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin (απαγορευτική αρχή του Pauli). Το  $S$  συμβολίζει την ολική στροφορμή σε ένα μόριο. Δηλαδή το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου στο μόριο. Ο αριθμός των καταστάσεων που μπορεί να βρεθεί το μόριο (πολλαπλότητα) είναι

**2S+1.** Στην περίπτωση των οργανικών μορίων η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της βασικής κατάστασης αποτελείται από ζεύγη ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση αυτή η συνολική στροφορμή του μορίου είναι μηδέν. Κατά τη διέγερση ενός μορίου, το ηλεκτρόνιο που θα μεταβεί στο μοριακό τροχιακό υψηλότερης ηλεκτρονιακής ενέργειας, μπορεί να έχει είτε spin πάνω, είτε spin κάτω. Αν το ηλεκτρόνιο διατηρήσει το spin που είχε, τότε το S θα ισούται με 0 και η πολλαπλότητα θα ισούται με 1 και αυτή η κατάσταση θα ονομάζεται απλή-(**singlet**). Στην αντίθετη περίπτωση, που θα γίνει αλλαγή του spin (παράλληλα spin), η πολλαπλότητα θα ισούται με 3. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται τριπλή (**Triplet**).

Τα μοριακά τροχιακά περιβάλλουν δύο ή περισσότερους πυρήνες σε αντίθεση με τα ατομικά τροχιακά που περιβάλλουν μόνο ένα πυρήνα. Διακρίνονται στα δεσμικά ( **$\sigma$ ,  $\pi$** ), που συμβάλλουν στη δημιουργία δεσμών και έχουν χαμηλή ενέργεια και στα αντιδεσμικά ( **$\sigma^*$ ,  $\pi^*$** ) που έχουν υψηλή ενέργεια και σχετίζονται με την διάσπαση των δεσμών. Τέλος υπάρχουν και τα μη-δεσμικά (**n**) μοριακά τροχιακά που όμως σε πρώτη προσέγγιση, δεν συμβάλλουν στην τάξη του δεσμού και η ενεργειακή τους τιμή κυμαίνεται ανάμεσα στις τιμές των άλλων δύο. Όταν ένα μόριο απορροφήσει από μια εξωτερική πηγή (π.χ λέιζερ) μια ακτινοβολία ενέργειας αντίστοιχη με την διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής κατάστασης του μορίου και μιας υψηλότερα ενεργειακά ηλεκτρονιακής κατάστασης, τότε αυτό μεταβαίνει στην αντίστοιχη διεγερμένη κατάσταση. Στη περίπτωση που το ποσό ενέργειας ενός φωτονίου ισοδυναμεί με την διαφορά ενέργειας της βασικής κατάστασης και της αμέσως επόμενης υψηλότερης ενεργειακής κατάστασης ενός μορίου ( $\Delta E$ ), τότε το μόριο μεταβαίνει σ'αυτή την υψηλότερη (διεγερμένη) κατάσταση. Η μετάβαση αυτή αντιστοιχεί στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (**HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital**), στο χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (**LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital**). Στην επιστήμη της φωτοχημείας/φωτοφυσικής υπάρχουν δύο εμπειρικές σχέσεις που σχετίζονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας. Η πρώτη ονομάζεται αρχή των **Grotthus-Draper**. Σύμφωνα με αυτή την αρχή φωτοχημικά ενεργή είναι μόνο η απορροφώμενη ακτινοβολία. Η δεύτερη αρχή των **Stark-Einstein**, υποστηρίζει πως κάθε μόριο απορροφά μόνο ένα φωτόνιο, κάτι το οποίο δεν ισχύει με απόλυτο τρόπο μιας και γνωρίζουμε ότι είναι δυνατή η απορρόφηση περισσότερων από ένα φωτονίων όταν γίνεται φωτοβόληση ενός μορίου από πηγές

laser. Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτουν οι σχέσεις που συνδέουν τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου με ενέργεια ( $E=h\nu$ ):

$$\Delta E = h\nu \rightarrow \Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (0.4)$$

όπου:

$\Delta E$  η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης

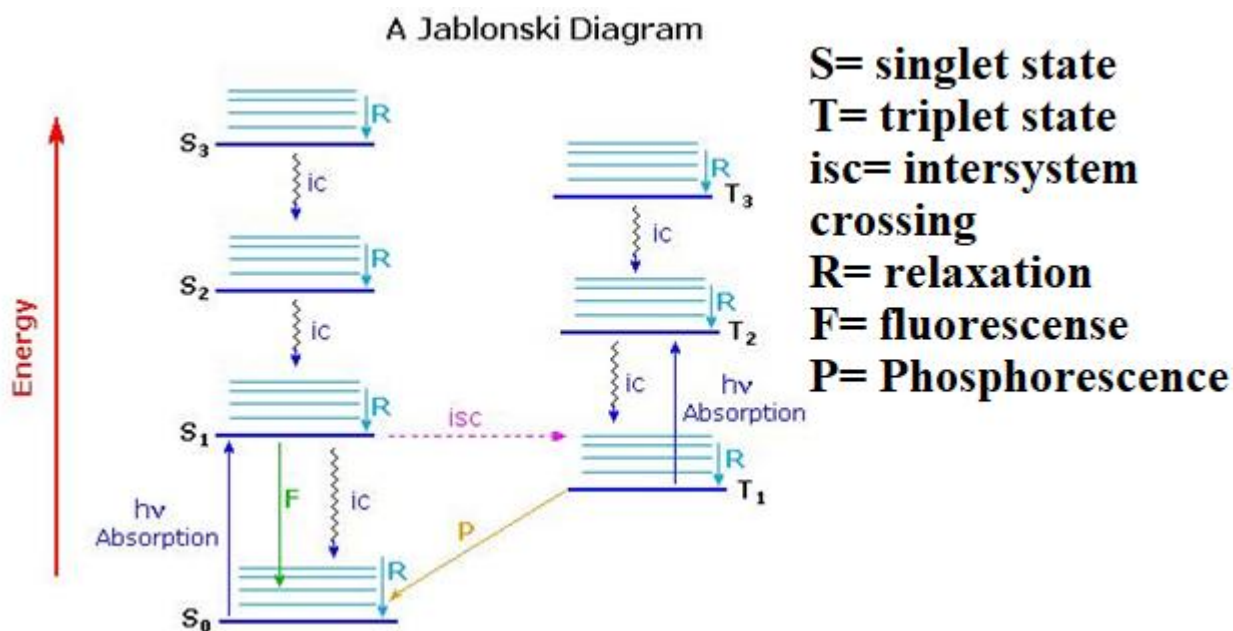
$h$  η σταθερά του Plank

$c$  η ταχύτητα του φωτός

$\lambda$  το μήκος κύματος του φωτονίου

Οι ενεργειακές καταστάσεις των μορίων χαρακτηρίζονται ως  $S_0, S_1, S_2 \dots S_n$  ή  $T_1, T_2 \dots T_n$  για τις απλές, τριπλές αντίστοιχα. Μιλώντας για πολυατομικά μόρια και σύμφωνα με τον κανόνα **Kasha** μόνο οι καταστάσεις **S1** και **T1** σχετίζονται με τις φωτοφυσικές (φθορισμός) ή φωτοχημικές διαδικασίες (με εξαιρέσεις). Στο σημείο αυτό θα ήταν χρήσιμο να αναφέρουμε ότι ως φωτοχημική αντίδραση ονομάζουμε την μετατροπή της αρχικής ένωσης σε μία άλλη γεωμετρική διαμόρφωση του μορίου (ισομερές) ή τη διάσπασή του σε ρίζες ή άλλα προϊόντα, ενώ φωτοφυσική αντίδραση θεωρούμε την αντίδραση στην οποία το τελικό προϊόν, μετά την αποδιέγερση του μορίου, καταλήγει στην αρχική μητρική δομή-γεωμετρία του (βασική κατάσταση). Το διάγραμμα **Jablonski** χαρτογραφεί όλες τις πορείες που ακολουθεί ένα σύστημα κατά την διέγερση του.





**Εικόνα 1.3:** Ενεργειακό Διάγραμμα Jablonski.

Οι διαδικασίες που βλέπουμε στο παραπάνω διάγραμμα χωρίζονται σε ακτινοβολούσες και σε μη ακτινοβολούσες. Ως ακτινοβολούσες μεταβολές χαρακτηρίζονται ο φθορισμός (**fluorescence**) και ο φωσφορισμός (**phosphorescence**). Δηλαδή η μετάβαση από την S<sub>1</sub> στην S<sub>0</sub> και από την T<sub>1</sub> στην S<sub>0</sub> αντίστοιχα. Ως μη ακτινοβολούσες διαδικασίες χαρακτηρίζονται η εσωτερική μετατροπή (**IC**), η διασυστημική διασταύρωση (**ISC, intersystem crossing**) και η δονητική εφησυχασμός (**vibrational relaxation**).

Η κβαντική απόδοση για κάθε πιθανή φωτοχημική ή φωτοφυσική διεργασία  $\Phi_x$  (**quantum yield**) ορίζεται ως εξής:

$$\frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται μια μεταβολή (x)}}{\text{αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} = \frac{k_x}{\sum k_i} \quad (0.5)$$

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

Σημειώνουμε ότι το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων όλων των διεργασιών ισούται με 1. Οι διεγερμένες καταστάσεις που περιγράφονται παραπάνω είναι εξαιρετικά βραχύβιες, δηλαδή της τάξης των pico-δευτερολέπτων (**1 fs= 10<sup>-12</sup> s**) έως και milli-δευτερολέπτων (**1 ms= 10<sup>-3</sup> s**) και προκαλούν φωτοφυσικές και φωτοχημικές αντιδράσεις κατά την αποδιέγερση του μορίου από αυτές. Και στις δύο παραπάνω αντιδράσεις μπορούμε να διακρίνουμε τις ενεργειακές μεταβάσεις σε

ακτινοβολούσες και μη-ακτινοβολούσες. Τέλος η πιθανότητα να συμβεί μια μετάβαση καθορίζεται από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης  $\epsilon$ .

Ο συντελεστής απορρόφησης  $\epsilon$  προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της ένωσης σύμφωνα με το **Νόμο Lambert – Beer**:

$$A = \epsilon \times c \times d \quad (0.6)$$

όπου:

$\epsilon$  = συντελεστής γραμμομοριακής απόσβεσης (σταθερά χαρακτηριστική της ουσίας, του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε και των συνθηκών της μέτρησης, όπως διαλύτης, pH, κ.λ.π.) σε μονάδες  $M^{-1}cm^{-1}$

$c$  = η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, σε moles/L, M.

$l$  = το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα (δηλ. το εσωτερικό πάχος της κυψελίδας στην οποία βρίσκεται το διάλυμα), το οποίο στο 99,9 % των περιπτώσεων ισούται με 1 cm.

Μια διέγερση έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί εάν έχει μικρό συντελεστή απορρόφησης και ονομάζεται απαγορευμένη. Στην αντίθετη περίπτωση ονομάζεται επιτρεπτή. Το μέγεθος του  $\epsilon$  σχετίζεται με το χρόνο ζωής (**lifetime**)  $\tau$  της διεγερμένη κατάστασης και είναι μεγέθη αντίστροφα σύμφωνα με τον τύπο

$$\tau_{s_1} = \frac{1}{\sum k_i}$$

## 1.2 Προσέγγιση Born-Oppenheimer <sup>9,16,20,30</sup>

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

$$E_{total} = E_{Electronic} + E_{Vibration} + E_{Rotation} + E_{Translation} \quad (0.7)$$

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.8)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_I} \nabla_i^2 + \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (0.8)$$

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

και τις πυρηνικές κινήσεις οι οποίες είναι εξαρτημένες η μια από την άλλη και δεν μπορούν διαχωριστούν στην παραπάνω μαθηματική έκφραση. Το παραπάνω πρόβλημα ήρθαν να λύσουν οι Born και Oppenheimer. Η συμβολή τους έγκειται στο γεγονός ότι απέδειξαν πως μπορούμε να διαχωρίσουμε τις ηλεκτρονιακές από τις πυρηνικές κινήσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη διαφορά μαζών μεταξύ των πυρήνων και των ηλεκτρονίων ( $\sim 10^3$ ). Θεωρώντας τους πυρήνες πρακτικά ακίνητους σε σχέση με τα ηλεκτρόνια μπορούμε να μελετήσουμε ξεχωριστά τις κινήσεις των ηλεκτρονίων. Έτσι ο προηγούμενος δύσκολα διαχωρίσιμος όρος τώρα θα παίρνει διαφορετικές τιμές για κάθε συγκεκριμένη εκλογή των πυρηνικών θέσεων

$R_a$  (παραμετρική εξάρτηση), το αποτέλεσμα της δράσης του όρου  $\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_I} \nabla_i^2$  στην κυματοσυνάρτηση θα είναι σχεδόν ίσο με μηδέν και ο όρος  $\sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$ , που

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

$$\Psi(r_i, R_a) = \Psi_n(R_a) \square \Psi_e(r_i, R_a), \quad (0.9)$$

όπου  $\Psi_n(R_a)$  είναι η κυματοσυνάρτηση των πυρηνικών κινήσεων και  $\Psi_e(r_i, R_a)$  είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων  $r_i$  για συγκεκριμένη εκλογή των πυρηνικών θέσεων  $R_a$ . Η  $\Psi_e(r_i, R_a)$  εξαρτάται παραμετρικά από τις συντεταγμένες των πυρήνων, δηλαδή για διαφορετικές

γεωμετρικές διατάξεις των πυρήνων, παίρνουμε διαφορετική συνάρτηση των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων. Το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση της εξίσωσης που διέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων σε ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργούν οι ακίνητοι πυρήνες. Ο υπολογισμός της ηλεκτρονιακής ενέργειας κατ'εξακολούθηση οδηγεί στον υπολογισμό της **επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES)**. Οι ενέργειες των πυρηνικών κινήσεων μπορούν να υπολογιστούν από την έκφραση της ολικής ενέργειας ενός μορίου (σχέση 1.6). Η κίνηση εντός συγκεκριμένης επιφάνειας δυναμικής ενέργειας ονομάζεται **αδιαβατική**.

Σε περιπτώσεις όπου μια μετάβαση είναι **μη αδιαβατική** ή **διαβατική** συμβαίνει κατάρρευση της προσέγγισης των **Born-Oppenheimer (BO)**. Τέτοιες περιπτώσεις είναι ο εκφυλισμός δύο ή και περισσότερων επιφανειών δυναμικής ενεργειών PESs, όπως μία κωνική τομή που θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα στη συνέχεια.

### 1.3 Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας<sup>9,20,35</sup>

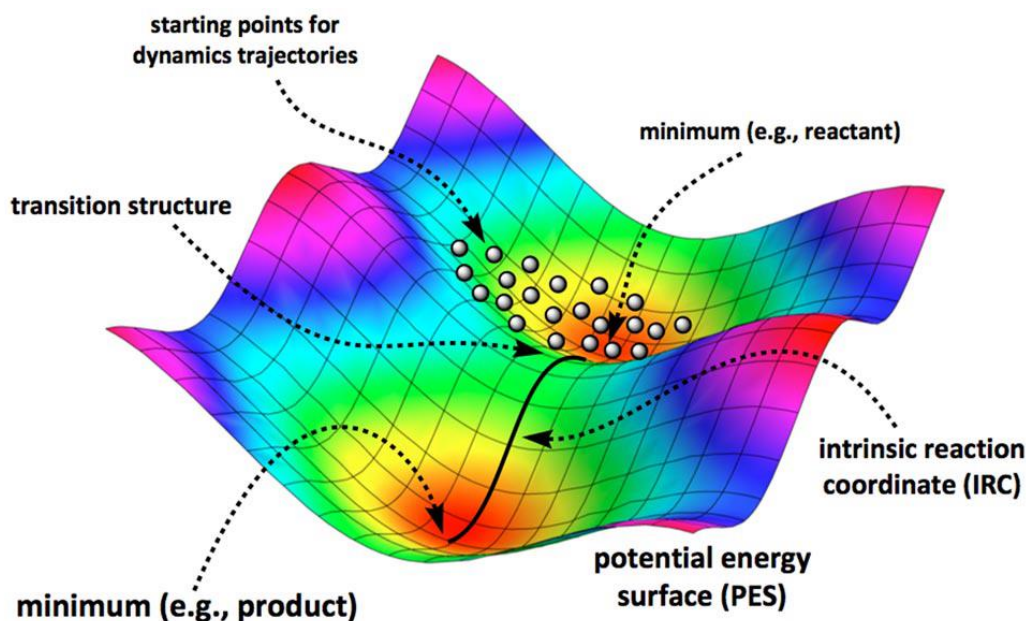
Οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας προκύπτουν όπως είδαμε παραπάνω από την επίλυση της ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger ενέργειας έχοντας συμπεριλάβει και την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Οι βαθμοί ελευθερίας ενός μη γραμμικού πολυατομικού μορίου περιγράφονται από την σχέση  $F=3N-6$ , όπου  $F$  είναι η επιφάνεια που αποτυπώνεται στο χώρο από το συνδιασμό των γεωμετρικών μεταβλητών του μορίου (π.χ μήκη δεσμών, γωνίες) και  $N$  είναι ο αριθμός των μορίων. Ως επιπλέον διασταση θεωρούμε και την ενέργεια οπότε η υπερεπιφάνεια περιγράφεται πλέον σαν  $F+1$ . Συνεπώς μπορούμε να έχουμε άπειρο αριθμό επιφανειών μιας που η εξίσωση Schrödinger έχει άπειρο αριθμό λύσεων για τις διάφορες συνιστώσες του κάθε μορίου. Για παράδειγμα υπολογίζοντας την ενέργεια έναντι του μήκους δεσμού προκύπτει μια καμπύλη που αντιστοιχεί στη γενικότερη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας που αφορούν τη χημεία είναι η βασική και οι πρώτες διεγερμένες, μιας που εκεί εντοπίζονται οι φωτοφυσικές και φωτοχημικές διαδικασίες ( $S_0$ ,  $T_1$ ,  $S_1$ ). Η κλίση οποιουδήποτε σημείου της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας μας δίνει την δύναμη που ασκείται στο μόριο στο συγκεκριμένο σημείο. Στα σημεία όπου η κλίση της υπερεπιφάνειας είναι μηδέν λέγονται **σημεία καμπής** και μπορεί να είναι **ελάχιστα** είτε **μέγιστα**. Για να διαπιστώσουμε αν πρόκειται για ελάχιστο ή μέγιστο βρίσκουμε την δεύτερη παράγωγο της ενέργειας ως προς τη συγκεκριμένη συντεταγμένη. Για να

χαρακτηρίσουμε λοιπόν ένα σημείο ως ελάχιστο θα πρέπει η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας να είναι θετική  $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} > 0$ . Στην περίπτωση που η παραπάνω δεύτερη παράγωγος είναι αρνητική  $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} < 0$  το σημείο αυτό είναι μέγιστο στην υπερεπιφάνεια κατά μήκος της συγκεκριμένης συντεταγμένης και ονομάζεται μεταβατική κατάσταση (**TS, Transition state**). Τα παραπάνω γίνονται αποδεκτά κάνοντας την προσέγγιση πως οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων υπακούουν στο νόμο του Hooke για του αρμονικό ταλαντωτή  $F = -kx$  όπου

- $F$  είναι η δύναμη που ασκείται στο ελατήριο
- $k$  η σταθερά του εκάστοτε ελατηρίου και
- $x$  η επιμήκυνση του ελατηρίου (η μετατόπιση από τη θέση φυσικού μήκους)

Τα βασικά κριτήρια για τον χαρακτηρισμό ενός σημείου ως σημείο μεταβατικής κατάστασης της αντίδρασης που μας ενδιαφέρει είναι τα παρακάτω:

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



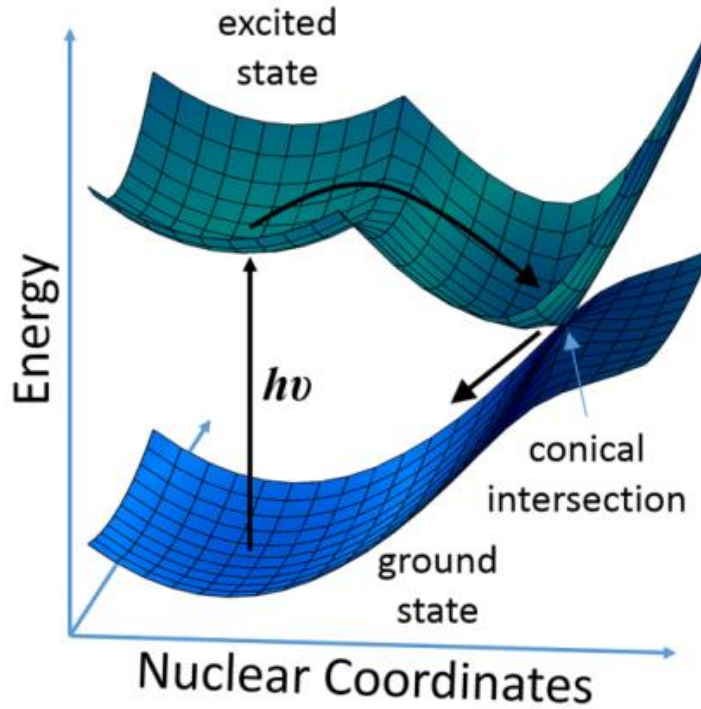
**Εικόνα 1.4:** Μοντέλο δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας.<sup>36</sup>

#### 1.4 Κωνικές τομές (CoIn)<sup>9,20,37,38</sup>

Στην κβαντική χημεία κωνική τομή ονομάζεται το σημείο στο οποίο δύο ή περισσότερες επιφάνειες δυναμικής ενέργειας τέμνονται και έχουν το σχήμα διπλού κώνου όπως αποδεικνύεται από τα μαθηματικά. Στην περιοχή κωνικών διασταυρώσεων, η προσέγγιση Born-Oppenheimer καταρρέει και η σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονικής και πυρηνικής κίνησης καθίσταται σημαντική, επιτρέποντας τη διεξαγωγή μη αδιαβατικών διεργασιών. Η τοπολογία και ο χαρακτηρισμός κωνικών διασταυρώσεων είναι επομένως απαραίτητες για την κατανόηση ενός ευρέος φάσματος σημαντικών φαινομένων που διέπονται από μη αδιαβατικά γεγονότα, όπως φωτοϊσομερισμό, φωτοσύνθεση, όραση και φωτοσταθερότητα του DNA. Η έννοια της κωνικής τομής εμφανίστηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1930 αλλά το φαινόμενο άρχισε να ενδιαφέρει τον επιστημονικό κόσμο εντονότερα σαράντα χρόνια μετά και θεωρούνταν ένα σπάνιο φαινόμενο. Οι κωνικές τομές στις μέρες μας θεωρούνται σημαντικό κομμάτι της ερμηνείας της φωτοχημείας και φωτοφυσικής. Η ύπαρξη των κωνικών τομών επιβεβαιώνεται πειραματικά από

υπερταχείς φασματοσκοπικές τεχνικές που κυμαίνονται στην τάξη των  $10^{-15}$  fs. Στην περίπτωση που ένα μόριο απορροφήσει ένα φωτόνιο, από πηγή UV, μεταβαίνει από την βασική κατάσταση  $S_0$  στην περιοχή **Franck-Condon** της πρώτης διεγερμένης  $S_1$ . Ύστερα ακολουθώντας την κλίση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας προσεγγίζει το σημείο της κωνικής τομής. Στο σημείο της κωνικής τομής προκύπτει δονητική σύζευξη των επιφανειών δυναμικής ενέργειας η οποία οδηγεί το μόριο πίσω στην ηλεκτρονιακή βασική κατάσταση του μορίου. Τα εκφυλισμένα σημεία (**CoIn**) μεταξύ επιφανειών δυναμικής ενέργειας έχουν διαστατικότητα  $3N-8$  (όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων).

Στην περιοχή αυτή ο ρυθμός μεταβολής της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης  $\Psi_e$  συναρτήσει του  $\mathbf{R}$  αυξάνεται και η ηλεκτρονιακή ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των πυρήνων. Στη γεωμετρία της κωνικής τομής  $R_{Con}$  η ενεργειακή διαφορά των δύο PESs μηδενίζεται ( $\Delta E[S_1 - S_0] = 0$ ), η ταχύτητα μεταβολής της  $\Psi_e$  τείνει στο άπειρο και ο χρόνος ζωής του μορίου είναι της τάξης των femtoseconds (fs). Η μετάβαση σε ένα από τα ελάχιστα της  $S_0$  επιφάνειας γίνεται σε χρόνο μερικών fs και καθορίζεται από τις αρχικές συνθήκες προσεγγίσης του σημείου της κωνικής τομής. Η ταχύτητα αυτής της μη-αδιαβατικής πορείας εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο PESs, βλ. σχέσεις Fermi Golden ή Rule Landau-Zener<sup>39</sup>.



**Εικόνα 1.5:** Σχηματική αναπαράσταση μιας φωτοχημικής και φωτοφυσικής μη-αδιαβατικής αντίδρασης ενός μορίου  $\mathbf{R}$ , μεταξύ των ενεργειακών επιφανειών της βασικής ( $S_0$ ) και της πρώτης απλής διεγερμένης ( $S_1$ ).

Για να χαρακτηρίσουμε ένα σημείο ως κωνική τομή θα πρέπει στην εξίσωση δυο καταστάσεων να ισχύουν:

$$H_{11}(\mathbf{R}) = H_{22}(\mathbf{R}) \quad (0.10)$$

$$H_{12}(\mathbf{R}) = 0 \quad (0.11)$$

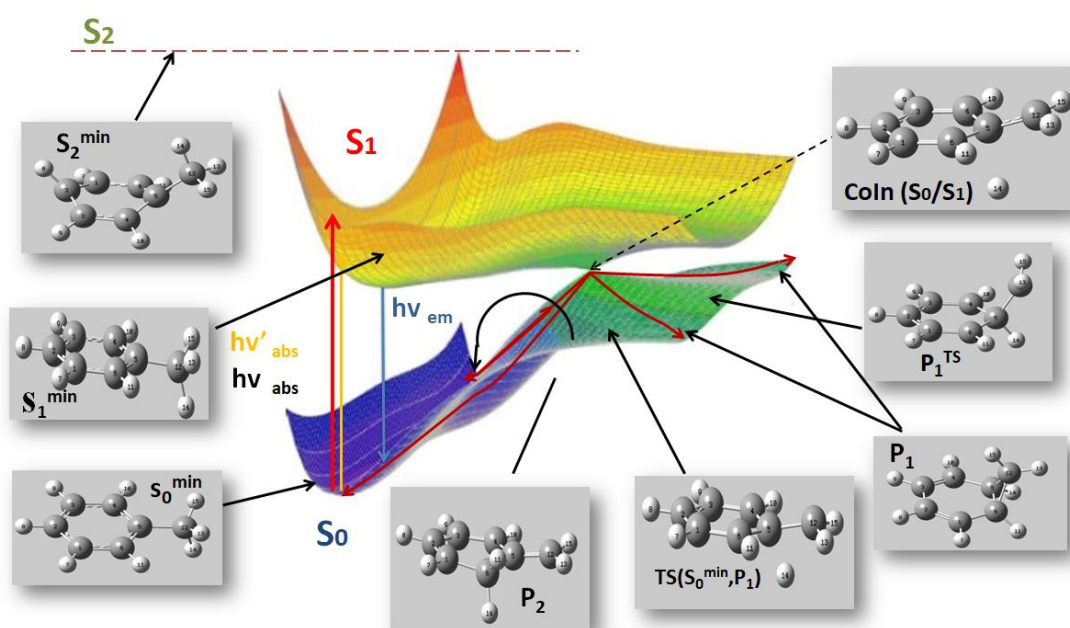
Οι δύο παραπάνω εξισώσεις δείχνουν ότι για να έχουμε κωνική τομή θα πρέπει δυο καταστάσεις να έχουν διαφορετική συμμετρία (non-crossing rule). Τότε η (1.11) ικανοποιείται και οι καταστάσεις μπορούν να τμηθούν στο σημείο  $\mathbf{R}$  και ισχύει η (1.12). Αν συμβολίσουμε τις δύο γραμμικώς ανεξάρτητες συντεταγμένες που πληρούν τα κριτήρια για την ύπαρξη κωνικής τομής  $\mathbf{x}_1$  και  $\mathbf{x}_2$  και ορίσουμε την αρχή των αξόνων μας στο σημείο της τομής μπορεί να αποδειχθεί ότι:

$$\vec{x}_1 = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial \mathbf{R}} \quad \text{και} \quad \vec{x}_2 = \left\langle \Psi_1 \left| \frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathbf{R}} \right. \right\rangle \quad (0.12)$$



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

Τα δύο διανύσματα είναι σχεδόν ορθογώνια και αντιπροσωπεύουν τις μετατοπίσεις των πυρήνων, οι οποίες είναι όμοιες με τους κανονικούς τρόπους δόνησης (normal modes) των ατόμων στο μόριο. Το  $\mathbf{x}_1$  ονομάζεται διάνυσμα φοράς των κλίσεων (*gradient difference vector*) και έχει την κατεύθυνση όπου μεγιστοποιείται η διαφορά των κλίσεων (slopes) των δύο επιφανειών. Το διάνυσμα  $\mathbf{x}_2$  ονομάζεται μη-αδιαβατικό διάνυσμα σύζευξης (*nonadiabatic coupling vector*) και παριστάνει εκείνη την κατεύθυνση της κίνησης των πυρήνων κατά την οποία οι δύο αδιαβατικές (Born-Oppenheimer) ηλεκτρονιακές καταστάσεις  $\Psi_1$  και  $\Psi_2$  στο σημείο της κωνικής τομής επικαλύπτονται όσο το δυνατόν περισσότερο.



**Εικόνα 1.6:** Σχηματική αναπαράσταση της κωνικής τομής μεταξύ δύο PESs.

Διακρίνονται τα δύο χαρακτηριστικά διανύσματα  $\mathbf{x}_1$  και  $\mathbf{x}_2$  που οδηγούν στα φωτοπροϊόντα  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  και στο αρχικό  $R$ .

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα σημεία της κωνικής τομής διαφοροποιούνται σε σχέση με αυτό της μεταβατικής κατάστασης. Μερικά από αυτά τα κριτήρια παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η **TS** αντιστοιχεί σε ένα σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας όπου η πιθανότητα μετάβασης από το αντιδρών (R) στο προϊόν (P) είναι μέγιστη
- Η **CoIn** αντιπροσωπεύει εκείνη τη περιοχή της διεγερμένης κατάστασης όπου η πιθανότητα αποδιέγερσης είναι μέγιστη.
- Το πέρασμα από μια **TS** είναι αδιαβατικό φαινόμενο
- Το πέρασμα από μια **CoIn** είναι μη-αδιαβατικό φαινόμενο

Τα κριτήρια αυτής της διαφοροποίησης παρουσιάζονται αναλυτικότερα στην διδακτορική διατριβή Βάρρα<sup>1</sup> αλλά και στην μεταπτυχιακή εργασία Αναστασόπουλου.<sup>12</sup>

Οι κωνικές τομές διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες. Στην περίπτωση που το εσωτερικό γινόμενο των κλίσεων των δυο υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας είναι αρνητικό, δηλαδή  $G_1 \cdot G_2 < 0$ , τότε την ονομάζουμε (*peaked CoIn*). Σε αντίθετη περίπτωση  $G_1 \cdot G_2 > 0$  οι κωνικές τομές ονομάζονται (*sloped CoIn*).<sup>40</sup>

## 1.5 Hartree-Fock, Μέθοδοι κλειστής (RHF) και ανοικτής στιβάδας (UHF)<sup>9,16,20,30,34</sup>

(a) Η θεωρία **HF** στηρίζεται στην ιδέα ότι το κάθε ηλεκτρόνιο  $e_i$  ενός συστήματος  $N$  ηλεκτρονίων και  $V$  πυρήνων, κινείται μέσα σε ένα πεδίο δυναμικού  $V(r_i)$ . Το πεδίο αυτό είναι άθροισμα του πεδίου των  $V$  θετικά φορτισμένων πυρήνων και του μέσου δυναμικού πεδίου που προκύπτει από τα υπόλοιπα  $N-1$  ηλεκτρόνια του συστήματος. Η Χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου ή ο μονοηλεκτρονιακός τελεστής Fock ( $\hat{F}$ ) θα έχει την παρακάτω μορφή:

$$\hat{H}_i = \hat{F}_i = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^V \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + V_i^{HF} \quad (0.13)$$

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

$$\hat{F}_i \varphi_i(x_i) = \varepsilon_i \varphi_i(x_i) \quad (0.14)$$

όπου  $\varepsilon_i$  είναι η ενέργεια του τροχιακού  $i$  και  $\varphi_i(x_i)$  είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τη χωρική κατανομή  $\varphi_i(r)$  αλλά και το spin  $\{\alpha, \uparrow\}$  ή  $\{\beta, \downarrow\}$  του ηλεκτρονίου  $i$  και ονομάζεται τροχιακό-σπιν (**spin-orbitals**). Οι μονοηλεκτρονιακές αυτές εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Hartree-Fock. Η λύση ήταν η εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών επαναλήψεων (iterations) – μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου **SCF (Self-Consistent Field)**.

(b) Οι **Roothaan και Hall** το 1951 εισήγαγαν στην εξίσωση **HF** ένα γνωστό συναρτησιακό σύνολο βάσης. Με την εισαγωγή της βάσης απέδειξαν ότι το πρόβλημα της επίλυσης της εξίσωσης **HF** ανάγεται σε ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων (εξισώσεις Roothaan-Hall). Η μέθοδος εφαρμόζεται σε ηλεκτρονιακά συστήματα όπου τα τροχιακά είναι κατειλημμένα από ζεύγη ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin και αυτά ονομάζονται συστήματα κλειστών στιβάδων (**closed-shell systems**). Η μέθοδος ονομάζεται **Restricted Hartree Fock (RHF)**. Το τελικό σύνολο των τροχιακών αποτελείται από δυο υποσύνολα. Το πρώτο περιέχει τα κατειλημμένα (**occupied**) τροχιακά και το δεύτερο τα μη-κατειλημμένα ή εικονικά (**unoccupied or virtual**) τροχιακά.

(c) Για συστήματα ανοικτού τύπου (**open-shell systems**) οι αντίστοιχες εξισώσεις ονομάζονται **Pople-Nesbet** και περιγράφουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η προσέγγιση της λύσης **HF** σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται **Unrestricted Hartree Fock (UHF)**.

## 1.6 Συναρτησιακά σύνολα βάσης τροχιακών (Basis Set)<sup>9,20</sup>.

Τα συναρτησιακά σύνολα βάσης είναι μια μαθηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών ενός μορίου. Οι προσεγγίσεις αυτές μπορούν να ερμηνευτούν ως ο περιορισμός της κίνησης ενός ηλεκτρονίου σ'ένα συγκεκριμένο διάστημα του χώρου. Οι μεγάλες βάσεις επιβάλλουν λιγότερους περιορισμούς στα ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα μοριακά τροχιακά. Το χωρικό μέρος των μοριακών τροχιακών που συνθέτουν την ορίζουσα **Slater** είναι λύσεις των εξισώσεων **HF** και μπορούν να εκφραστούν με την παρακάτω εξίσωση:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}(r) \quad (0.15)$$

όπου  $\chi_\mu(r)$  τα ατομικά τροχιακά ή σύνολο βάσης (basis set) που τοποθετούνται στη θέση των ατομικών πυρήνων και  $c_{\mu i}$  οι συντελεστές που περιγράφουν τον βαθμό συμμετοχής των επιμέρους ατομικών τροχιακών στον σχηματισμό του μοριακού τροχιακού. Η σχέση (1.15) απεικονίζει το γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών και ονομάζεται προσέγγιση **LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital)**. Το πρόγραμμα **Gaussian** και άλλα ab-initio προγράμματα ηλεκτρονιακής δομής χρησιμοποιούν ατομικά τροχιακά τύπου **GTO (Gaussian Type Orbital)**. Έτσι η γενική έκφραση των μοριακών τροχιακών σε σχέση με τις πρωταρχικές **g** συναρτήσεις θα έχει την παρακάτω μορφή:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (0.16)$$

Όπου:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (0.17)$$

οι πραγματικές συναρτήσεις βάσης με  $g_p$  απεικονίζουν τις γκαουσιανές συναρτήσεις στις καρτεσιανές συντεταγμένες που έχουν τη μορφή:

$$g(\zeta, x, y, z, n, m, l) = c x^n y^m z^l e^{-\zeta r^2} \quad (0.18)$$

Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσης είναι το **STO-nG** όπου  $n$  είναι ο ακέραιος αριθμός που αντιστοιχεί στον αριθμό των πρωταρχικών **g** συναρτήσεων που θα χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν ένα ατομικό τροχιακό  $\chi_{\mu}(r)$ . Βελτιωμένα συναρτησιακά σύνολα βάσης είναι επίσης οι **3-21g, 4-31g, 6-31g, 6-31g(d)**.

## 1.7 Μετα-Hartree-Fock μέθοδοι [(CI, MCSCF, CASSCF, CASPT2)]<sup>9,16,20,30</sup>

(a) Το ποσοστό σφάλματος για τις ενεργειακές τιμές των κρίσιμων σημείων με χρήση της μεθόδου **HF** είναι 2%. Ένα μέρος αυτού του σφάλματος, που θεωρείται σημαντικό, οφείλεται στην παράλειψη των σχετικιστικών φαινομένων των εσωτερικών ηλεκτρονίων, ενώ ένα άλλο σημαντικότερο στην ενέργεια ηλεκτρονιακής συσχέτισης. Δηλαδή, η αγνόηση των ηλεκτροστατικών φαινομένων

που συμβαίνουν μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος. Η μέθοδος **HF** αγνοεί την κάθε τοπική παραμόρφωση και χρησιμοποιεί τον μέσο όρο όλων των παραμορφώσεων. Ο ορισμός της ηλεκτρονιακής συσχέτισης  $E_{corr}$  (**electron correlation energy**) ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της μη-σχετικιστικής ενέργειας ( $E$ ), που αντιστοιχεί στη μέθοδο και στο σύνολο βάσης που χρησιμοποιούμε κάθε φορά και της ενέργειας **HF** ( $E_0$ ) υπολογισμένης θεωρητικά με άπειρο σύνολο βάσης (όριο **HF**), δηλαδή:

$$E_{corr} = E - E_0 \quad (0.19)$$

Η δυναμική  $E_{corr}$  ή αλλιώς συσχέτιση φορτίου, οφείλεται στις κινήσεις των ηλεκτρονίων και συγκεκριμένα στις στιγμιαίες απώσεις των ηλεκτρονίων.

Για την πλήρη περιγραφή της  $E_{corr}$  μπορούμε να λύσουμε την παρακάτω εξίσωση:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} \Psi_{abcd}^{rstu} + \dots \quad (0.20)$$

Οι όροι της παραπάνω εξίσωσης ονομάζονται συναρτήσεις διαμόρφωσης κατάστασης (Configuration State functions, CSFs) και περιγράφουν την βασική κατάσταση ( $1^{05}$  όρος  $\Psi_0$ ) την πρώτη διεγερμένη ( $2^{05}$  όρος  $\Psi_a^r$ ) και αντίστοιχα οι υπόλοιποι όροι περιγράφουν την διέγερση δύο τριών ηλεκτρονίων και τα λοιπά. Η λύση της μας δίνει το 100% της  $E_{corr}$ . Η πλήρης λύση της εξίσωσης είναι εφικτή μόνο για μικρά μόρια.

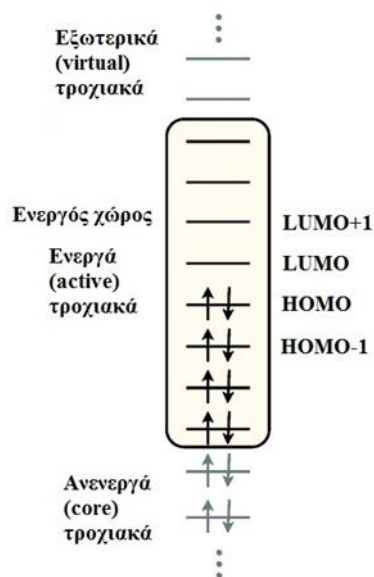
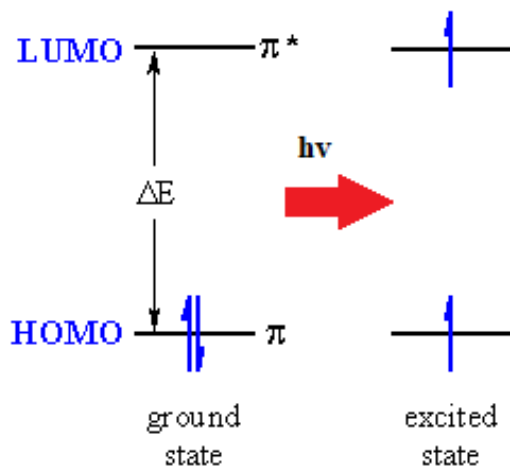
(b) Η επιλογή ενός μικρού αριθμού ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων **CSFs** για έναν υπολογισμό **CI** διευκολύνει και επιτυγχάνει ταχύτερη σύγκλιση. Η μορφή της πολυοριζουσιακής κυματοσυνάρτησης θα έχει τη μορφή:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I c_I \Psi_I \quad (0.21)$$

Η μέθοδος αυτή ονομάζεται Πολυδιαμορφωσιακή Μέθοδος Αυτοσυνεπούς Πεδίου (**Multi Configuration Self Consistent Field, MCSCF**).

(c) Μια παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου είναι η μέθοδος Αυτοσυνεπούς Πεδίου Πλήρους Ενεργού Χώρου (**Complete Active Space Self Consistent Field, CASSCF**) ή μέθοδος **CASSCF**. Στην μέθοδο αυτή εκμεταλλευόμαστε τα ενεργά τροχιακά που

αποτελούν το λεγόμενο ενεργό χώρο στον οποίο όλες οι πιθανές μεταβάσεις από τα **HOMO** τροχιακά στα **LUMO**.



**Εικόνα 1.7:** (a) Οι **HOMO** και **LUMO** καταστάσεις και η μετάβασή τους στην διεγερμένη κατάσταση του μορίου. (b) Ο πλήρης ενεργός χώρος της μεθόδου **CASSCF** για 8 ηλεκτρόνια σε 8 μοριακά τροχιακά.

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

$$\Psi_{CASSCF} = \sum_i a_i \Phi_i \quad (0.22)$$

Εντός του ενεργού χώρου πραγματοποιείται ο πλήρης υπολογισμός CI ενώ ο συνολικός αριθμός των CSFs ( $n_{CSFs}$ ) δίνεται από τον τύπο:

$$n_{CSFs}(N, m, S) = \frac{2S+1}{m+1} \binom{m+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{m+1}{\frac{N}{2}+S+1} \quad (0.23)$$

όπου  $S$  το ολικό **spin** του συστήματος και  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων στον ενεργό χώρο. Γενικά η κυματοσυνάρτηση συμβολίζεται ως **CASSCF(m,n)** ή **CAS(m,n)** όπου  $m$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων και  $n$  ο αριθμός των ενεργών τροχιακών κι έτσι στην παραπάνω περίπτωση η κυματοσυνάρτηση θα γράφεται ως **CAS(8,8)**. Για να επιλέξουμε τα μοριακά τροχιακά που θα συμμετέχουν στους υπολογισμούς μας (ενεργός χώρος) θα πρέπει να ορίσουμε σωστά πιο είναι το φαινόμενο που θέλουμε να μελετήσουμε σε κάθε περίπτωση μας. Για παράδειγμα αν μελετάμε τη διάσπαση ενός δεσμού πρέπει να διαλέξουμε τα δεσμικά και τα αντιδεσμικά τροχιακά του αντίστοιχου δεσμού. Μεγαλώνοντας τον αριθμό των τροχιακών που συνυπολογίζονται μεγαλώνει και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων μας κάτι όμως που θέτει και τα όρια της μεθόδου που χρησιμοποιούμε. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία που αναφερόμαστε μας δίνει μεγάλη ακρίβεια στις γεωμετρίες των μορίων, για τα διάφορα κρίσιμα σημεία, αλλά δεν προσεγγίζει με την ίδια ακρίβεια την ενέργεια διότι δεν συμπεριλαμβάνει τη συνεισφορά των τροχιακών εκτός ενεργού χώρου.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε για την βελτίωση της ενέργειας την θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης (**CASPT2**) η οποία προσεγγίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις πειραματικές τιμές. Η μέθοδος **CASPT2** συνυπολογίζει στην μέτρηση της ενέργειας το δυναμικό μέρος της  $E_{corr}$  αντιθέτως με την **CASSCF** που υπολογίζει την στατική ηλεκτρονιακή ενέργεια στο σύστημα. Συνεπώς εφαρμόζουμε την

διαταραχή 2<sup>ης</sup> τάξης **CASPT2** στην ήδη ευρεθύσα κυματοσυναρτηση **CASSCF** μεθόδου.

## 1.8 Διαλύτες, Επιδιαλύτωση και Υπολογιστικές Μέθοδοι<sup>41</sup>

Διαλύτες (οργανικοί ή ανόργανοι) είναι χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάλυση άλλων ουσιών και υλικών. Ο γνωστότερος ανόργανος διαλύτης (που δεν περιέχει άνθρακα C) είναι το νερό. Συνήθως στη βιομηχανία αναφερόμαστε σε οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι έχουν διάφορες εμπορικές ονομασίες και μπορεί να είναι:

- υδρογονάνθρακες διαλύτες, (που αποτελούνται μόνο από άτομα άνθρακα και υδρογόνου) με ευθείες αλυσίδες ή με διακλαδώσεις (π.χ. εξάνιο, επτάνιο), κυκλικούς υδρογονάνθρακες (π.χ. κυκλοεξάνιο, τερεβινθίνη), αρωματικούς υδρογονάνθρακες. (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο),
- οξυγονωμένοι διαλύτες, (που περιέχουν και άτομα οξυγόνου), όπως αλκοόλες (π.χ. αιθανόλη, ισοπροπανόλη), κετόνες (π.χ. ακετόνη, μέθυλ- αίθυλ- κετόνη), εστέρες (π.χ. οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοπροπυλεστέρας), αλδεΐδες (π.χ. ακεταλδεΐδη, φορμαλδεΐδη), αιθέρες (π.χ. διαιθυλαιθέρας, ισοπροπυλικός αιθέρας), γλυκόλες (π.χ. αιθυλενογλυκόλη),
- αλογονομένοι διαλύτες που περιέχουν αλογόνα, όπως χλώριο, φθόριο, βρώμιο και ιώδιο (π.χ. τετραχλωράνθρακας, χλωροφόρμιο),
- Νιτροϋδρογονάνθρακες, διαλύτες (που περιέχουν και άζωτο και οξυγόνο) π.χ. νιτροαιθάνιο, νιτρομεθάνιο.

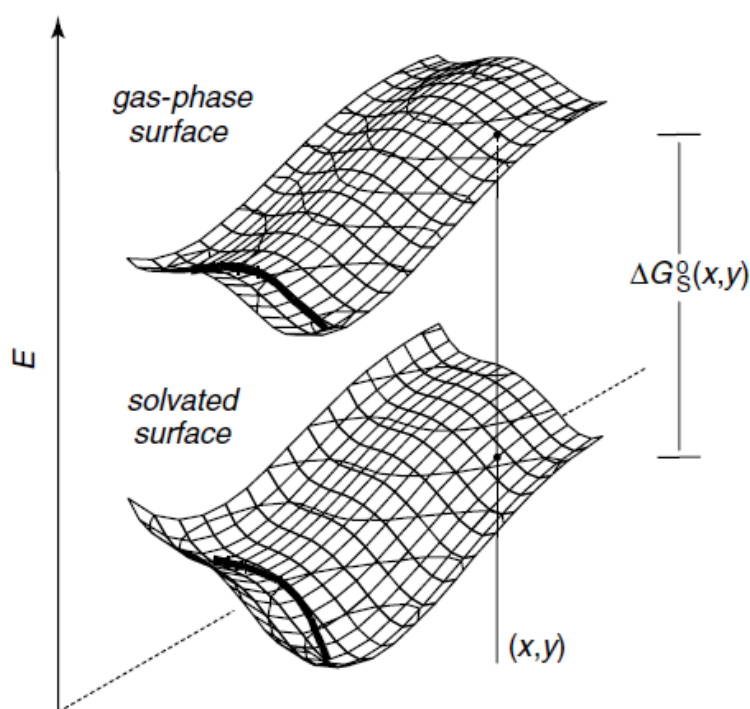
Οι διαλύτες διαφορετικών χημικών ομάδων μπορεί να διαφέρουν στα χαρακτηριστικά τους, ενώ εντός κάθε ομάδας οι ιδιότητες των διαλυτών δεν αλλάζουν κατά πολύ με την αύξηση του μοριακού βάρους του διαλύτη.

Στην παρούσα εργασία της φωτοχημικής μελέτης του τολουολίου, ενδιαφερόμαστε να διερευνήσουμε τον ρόλο ενός διαλύτη (π.χ., ακετονιτρίλιο, **CH<sub>3</sub>CN**) επί των ενεργειακών καταστάσεων του μορίου και κατά συνέπεια της ίδιας της δραστηριότητάς του. Αυτό διότι ενώ οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί έχουν γίνει στην αέρια φάση, οι πειραματικές μέθοδοι διεξάγονται συνήθως σε διαλύτες και στην περίπτωση μας σε ακετονιτρίλιο. Για αυτό παρακάτω θα παρουσιάσουμε διάφορα



μοντέλα που περιγράφουν το φαινόμενο της επιδιалύτωσης και τέλος την μέθοδο **SCRf (self consistent reaction field)** που χρησιμοποιήσαμε για να υπολογίσουμε τις ενέργειες στα διάφορα κρίσιμα σημεία.

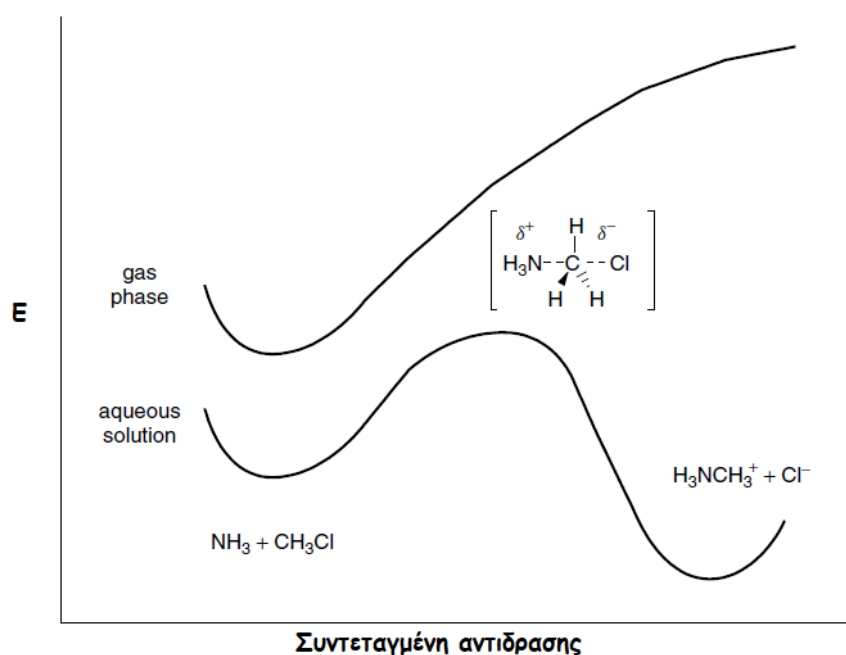
Στο πλαίσιο της απεικόνισης της επίδρασης του διαλύτη σε μια δομή διαλυόμενης ουσίας είναι χρήσιμο να εξεταστούν οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας προσθέτοντας την ελεύθερη ενέργεια διαλυτοποίησης κάθε σημείου της αέριας φάσης όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 1.7:** Δισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας PES (*potencial energie surface*) αέριας φάσης και η αντίστοιχη PES που προέρχεται από την προσθήκη της ελεύθερης ενέργειας της διαλυτοποίησης σε κάθε σημείο της αέριας φάσης. Αυτή η διαδικασία απεικονίζεται για το σημείο  $(x, y)$ . Οι έντονες-σκούρες γραμμές στις δύο επιφάνειες δείχνουν κάποια χημική αντίδραση από τη μια δομή ελάχιστης ενέργειας στην άλλη.<sup>42</sup>

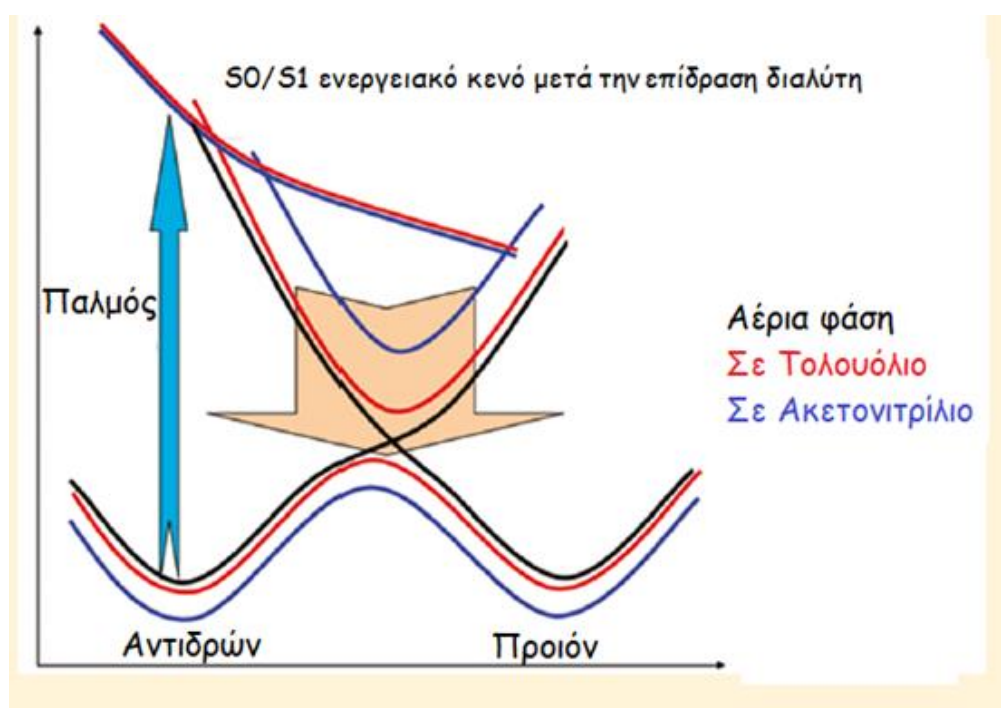
Το παραπάνω σχήμα απεικονίζει διάφορες κρίσιμες έννοιες που σχετίζονται με την διαλυτοποίηση. Για αρχή σημειώνουμε ότι η διαδικασία αντίδρασης που απεικονίζεται στην αέρια φάση ενώνει δύο ελάχιστα με περίπου ίση ενέργεια, ενώ

αυτή στην κάτω επιφάνεια (παρουσία διαλύτη) διαφοροποιείται και είναι αρκετά εξώθερμη. Το παραπάνω γεγονός φανερώνει την διαφορετική σταθερά ισορροπίας στο διάλυμα σε σχέση με την αέρια φάση. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στα οποία παρατηρείται διαφοροποίηση της αέριας φάσης σε σχέση με αυτήν του διαλύματος. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της ιστορικής αντίδρασης **Menschutkin**, όπου τα αποτελέσματα της αντίδρασης της αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) και του μεθυλοχλωριδίου ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) είναι διαφορετικά στην αέρια φάση σε σχέση με την διεξαγωγή σε υγρή φάση (διαλυτοποιημένα). Τα αποτελέσματα αυτής της διαφοροποίησης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα, όπου είναι φανερό ότι στην αέρια φάση η αντίδραση των δύο ουσιών δεν πραγματοποιείται, ενώ αντιθέτως παρουσία του διαλύτη είναι εφικτή και μάλιστα εξώθερμη.



**Εικόνα 1.8:** Η γνωστή αντίδραση Menschutkin μεταξύ αμμωνίας και χλωρομεθανίου. Στην αέρια φάση η αντίδραση μεταξύ των δεν επιτυγχάνεται, ενώ μέσα σε διάλυμα νερού είναι δυνατή και μάλιστα εξώθερμη.<sup>42</sup>

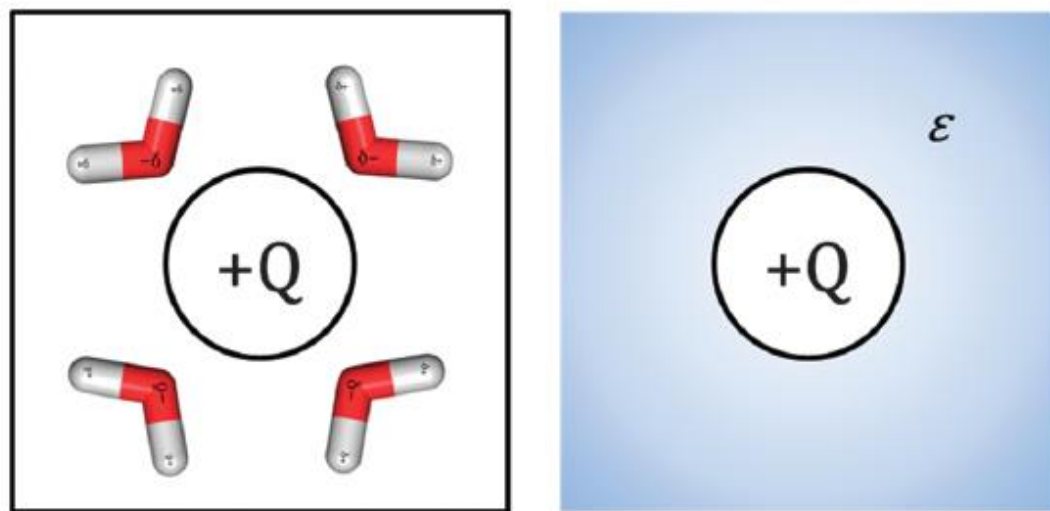
Και η φωτοχημεία επηρεάζεται από την παρουσία διαλυτών. Για την περίπτωση της παρούσας διατριβής, σημασία έχει η εργασία των ερευνητικών ομάδων των *Stathis et al.*<sup>43</sup> και των *Kahan et al.*<sup>44</sup>, που αναδεικνύουν την επίδραση των διαλυτών στις φωτοχημικές πορείες προς την διάσπαση δεσμών. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το σημείο της κωνικής τομής: η επίδραση του διαλύτη θα μπορούσε να αλλοιώσει τις θέσεις και ενέργειες των δυναμικών υπερεπιφανειών με ενδεχόμενη ενεργειακή απομάκρυνση των δυναμικών γραμμών  $S_0/S_1$  και τελικό αποτέλεσμα την κατάργηση της κωνικής τομής και τη διαμόρφωση συνθηκών *αποφυγής διασταύρωσης (avoided crossing)*. Στην Εικόνα 2.5 φαίνεται η μετατροπή μιάς κωνικής τομής (μαύρη γραμμή: αέρια φάση) σε αποφυγή διασταύρωσης (τολουόλιο ή ακετονιτρίλιο).



**Εικόνα 1.9** Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε την επίδραση του διαλύτη στην κωνική τομή που υπήρχε όσο βρισκόμασταν σε αέρια φάση.<sup>44</sup>

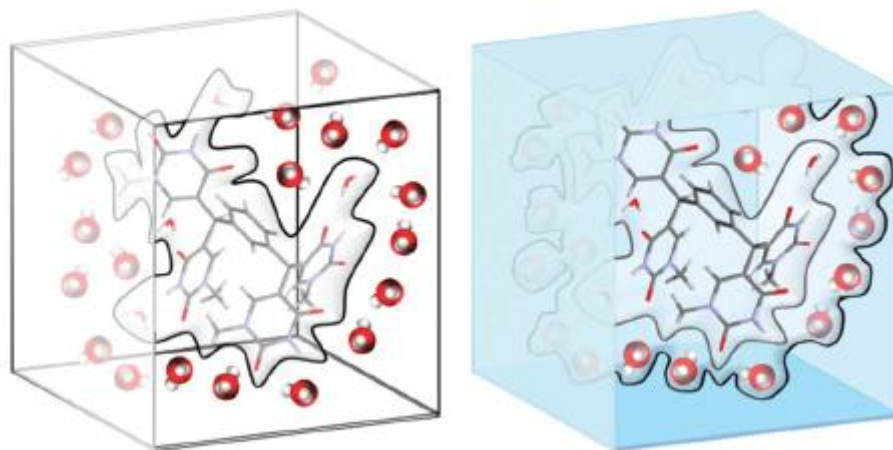
Ας δούμε αρχικά τα θεωρητικά-υπολογιστικά μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν το φαινόμενο της επιδιάλυτωσης. Αυτά χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τις προσεγγίσεις στις οποίες προβαίνουν, δύο είναι οι σημαντικότερες:

- Το μοντέλο του *συνεχούς διαλυτικού μέσου* (*Implicit method, continuum solvation model*), που προσεγγίζει το διαλύτη ως αποτέλεσμα μιάς συνολικής συνεχούς διπολικής ροπής (*συνεχής διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon$*  του μέσου) που επιδρά πάνω στη διαλυόμενη ουσία εν είδει *δρώντος πεδίου* (*reaction field*).



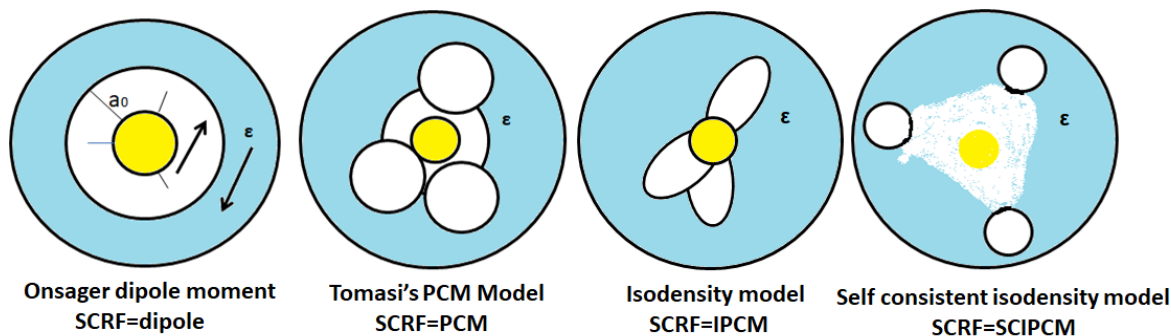
**Εικόνα 1.10:** (Αριστερά) Φαίνονται τα μόρια του νερού που επαναπροσανατολίζονται δείχνοντας προτίμηση του αρνητικού άκρου του διπόλου τους προς το θετικό φορτίο της διαλυμένης ουσίας (+ Q), δημιουργώντας έτσι το πολωτικό πεδίο του μέσου σε μοριακό επίπεδο. Το όλο σύστημα μοντελοποιείται (δεξιά) σε ένα συνεχές πολωτικό πεδίο του διαλυτικού μέσου (**δρών πεδίο, reaction field**), που αντιστοιχεί στην πολωσιμότητα του μέσου και εκφράζεται μέσω της διηλεκτρικής του σταθεράς  $\epsilon$ .

- Το μοντέλο *διακριτού διαλυτικού μέσου*, που παίρνει υπόψιν του το κάθε μόριο διαλύτη ξεχωριστά μελετώντας την αλληλεπίδραση του με την διαλυόμενη ουσία σε μοριακό επίπεδο (*Explicit method*).  
Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται σχηματικά οι παραπάνω προσεγγίσεις:



**Εικόνα 1.11:** Αριστερά παρουσιάζεται ένα μοντέλο διπλής στοιβάδας, όπου στην πρώτη τα μόρια της διαλυμένης ουσίας και λίγα μόρια νερού εντός του ορίου της μαύρης γραμμής αντιμετωπίζονται κβαντομηχανικά (**QM, quantum mechanics**) και το υπόλοιπο του διαλυτικού συστήματος περιγράφεται με μοριακή μηχανική (**MM, Molecular Mechanics**). Στην δεξιά τρισδιάστατη εικόνα βλέπουμε ένα μοντέλο τριπλής στοιβάδας, όπου η τρίτη επιπρόσθετη στοιβάδα (φάση) προσεγγίζεται ως **συνεχές διαλυτικό μέσο**.<sup>45</sup>

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε μεθόδους που σχετίζονται με την πρώτη προσέγγιση του συνεχούς.<sup>46</sup> Τα απλούστερα μοντέλα συστημάτων διαλυτοποίησης είναι αυτά που αναφέρονται ως **self-consistent reaction field (SCRf)**. Στις μεθόδους αυτές ο διαλύτης μοντελοποιείται ως μια συνεχή διηλεκτρική σταθερά του πεδίου. Η διαλυμένη ουσία τοποθετείται μέσα σε μια κοιλότητα (κυψελίδα) εντός του διαλύτη. Οι προσεγγίσεις αυτού του τύπου διαφέρουν στον τρόπο με τον οποίο καθορίζουν τις κοιλότητες και το δρών πεδίο. Η απλούστερη μέθοδος είναι το μοντέλο των **Kirkwood and Onsager (Onsager-SCRf)**. Το μοντέλο αυτό είναι συμβατό με όλες τις εκδόσεις του κβαντοχημικού υπολογιστικού πακέτου **Gaussian** και είναι γενικά εύκολο στην χρήση του. Το μοντέλο **Onsager** αποτελεί την απλούστερη μορφή της προσέγγισης **MPE (multipole expansion)**. Η διαλυτοποίηση σε αυτή την περίπτωση περιγράφεται με όρους μιάς διπολικής ροπής της διαλυμένης ουσίας που υπολογίζεται με επαναληπτικό τρόπο μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών υπολογισμούς **QM** (Εικόνα 1.11) εντός σφαιρικής κυψελίδας του διαλύτη ακτίνας  $a_0$ .



**Εικόνα 1.11:** Τα επαγόμενα δίπολα του διαλύτη δημιουργούν το δρών πεδίο που αλληλεπιδρά με τα δίπολα ης διαλυμένης ουσίας οδηγώντας σε σταθεροποίηση του όλου συστήματος

Η μέθοδος όμως δεν είναι επαρκής για ακριβείς υπολογισμούς και προτείνεται ως μια πρώτη υπόθεση για την κατανομή φορτίου μετά την διαλυτοποίηση, δηλαδή για μια ποιοτική προσέγγιση του φαινομένου, αποτυχαίνει δε όταν η διπολική ροπή της διαλυμένης ουσίας είναι 0 και τότε προβλέπει αποτελέσματα ταυτόσημα με την αέρια φάση. Το μοντέλο του **Tomassi (PCM model: polarized continuum model)** ορίζει την κοιλότητα ως μια αλληλεπίδραση ατομικών σφαιριδίων των οποίων η πολλαπλή αλληλεπίδραση αθροίζεται. Στην μέθοδο αυτή η κοιλότητα θεωρείται ότι έχει την ίδια πυκνότητα σε όλο το χώρο (ισοεπιφάνεια ηλεκτρονιακής πυκνότητας). Βελτίωση αποτελεί το **Isodensity PCM** μοντέλο (**IPCM**), όπου η κυψελίδα αντιστοιχεί σε μία βελτιστοποιημένη ισοεπιφάνεια ηλεκτρονιακής πυκνότητας (επαναληπτικοί κύκλοι SCF). Τέλος μια ποιό πλήρης προσέγγιση είναι η **self consistent isodensity PCM (SCI-PCM)**, όπου στους υπολογισμούς συμπεριλαμβάνεται και η πλήρης σύζευξη μεταξύ κυψελίδας και ηλεκτρονιακής πυκνότητας της διαλυμένης ένωσης. Βρίσκουμε την πυκνότητα ηλεκτρονίων που ελαχιστοποιεί την ενέργεια συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας διαλυτοποίησης, η οποία εξαρτάται από την κοιλότητα, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων.

Η έκφραση της πολυπολικής επέκτασης για το δυναμικό της κατανομής φορτίων  $V(r)$ , στην περίπτωση μιάς σφαίρας ακτίνας  $a$  που είναι βυθισμένη σε ένα συνεχές διηλεκτρικό μέσο σταθεράς  $\epsilon$ . Αναφέρουμε την έκφραση που δόθηκε για το δυναμικό μέσα στην κοιλότητα από τον **Bottcher**:

$$V(r) = V_M + V_r = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{r^{l+1}} \sum_{m=-l}^l M_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) + \sum_{l=0}^{\infty} f_l r_l \sum_{m=-l}^l M_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (0.24)$$

Όπου οι συντελεστές  $f_l$  ονομάζονται συντελεστές δρώντος πεδίου και έχουν την εξής μορφή:

$$f_l = \frac{(l+1)(\varepsilon-1)}{l+(l+1)\varepsilon} \frac{1}{a^{2l+1}} \quad (0.25)$$

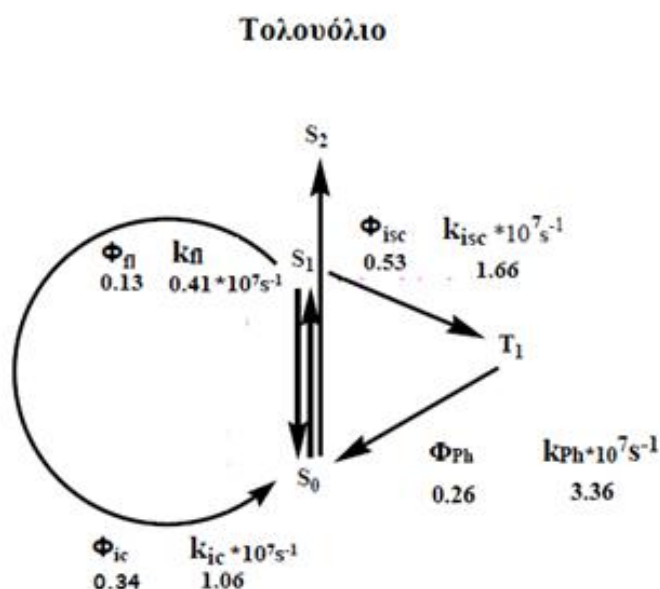
ενώ οι  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  είναι οι σφαιρικές αρμονικές και το  $M_l^m$  είναι το πολυπολικό στιγμιότυπο για την συγκεκριμένη κατανομή φορτίου. Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (1.24) αντιπροσωπεύει το δυναμικό του διαλύτη στην αντίδραση που επενεργεί στο τμήμα του χώρου που καταλαμβάνει η διαλυμένη ουσία.

\

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

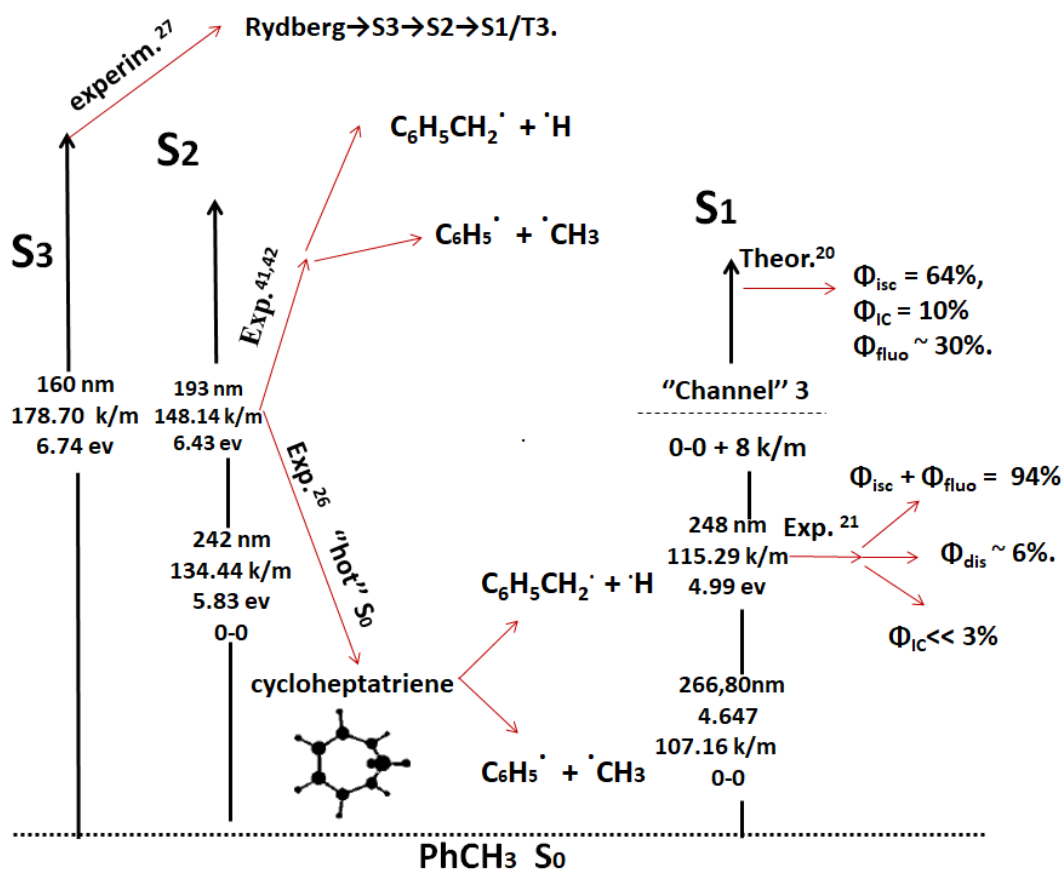
Μεγάλος όγκος δεδομένων έχει παραχθεί τα τελευταία χρόνια για το τολουόλιο PhCH<sub>3</sub> σε πειραματικό και θεωρητικό επίπεδο. Το τολουόλιο είναι ένα από τα απλούστερα υποκατεστημένα μονοκυκλικά αρωματικά μόρια (μια μεθυλομάδα στον βενζολικό δαχτύλιο). Θεωρείται μόριο κομβικής σημασίας λόγω της χρήσης του σε διάφορους κλάδους της χημείας (π.χ., στη σύνθεση, αλλά χρησιμοποιείται εκτενώς ως διαλύτης). Τα βασικά φωτοφυσικά δεδομένα έχουν περάσει στα κλασικά handbook των *Murov*<sup>47</sup> και *Montalti*<sup>48</sup> και συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα σε μορφή διαγράμματος Jaclonski.



**Εικόνα 2.1:** Διάγραμμα Jaclonski με τις τιμές των κβαντικών αποδόσεων  $\Phi$  και την σταθερά ταχύτητας  $k$  για την εσωτερική μετατροπή (IC, *internal conversion*), για τον φθορισμό, τη διασυστημική διαστάυρωση (ISC, *intersystem crossing*) και τον φωσφορισμό (*phosphorescence*) αντίστοιχα.

Όπως βλέπουμε με συμβατικές πηγές φωτός δεν παρατηρήθηκε άξια προσοχής φωτοχημεία ( $\lambda > 254 \text{ nm}$ ):  $\Phi_{fl} + \Phi_{isc} + \Phi_{ic} \approx 1$ . Η φωτοχημεία άρχισε να μελετάται με την είσοδο των laser και παρακάτω αναφέρονται μερικές βασικές μελέτες που συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα:



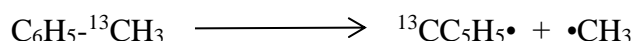
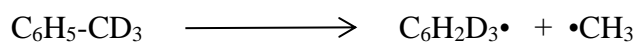


**Εικόνα 2.2:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης για τις  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  του τολουολίου ( $S_0$ :  $\tau_{fl}$ =27 ns,  $\tau_{IC}$ =32 ns για 0-0 διέγερση).<sup>17</sup> (Στο σχήμα συμβολίζουμε το kcal/mol με k/m).

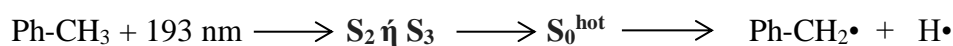
### Ακτινοβόληση στα 193 nm ( $S_2$ ):

Σε πειραματικό επίπεδο οι Lin et al.<sup>6,31</sup> μελετούν τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές πορείες για το μόριο του τολουολίου χρησιμοποιώντας laser **193 nm** και την τεχνική multimass ion images, όπου τα μόρια διεγείρονται στην  $S_2$  ηλεκτρονιακή κατάσταση. Ύστερα οδηγούνται μέσω εσωτερικής μετατροπής (**IC**) σε υψηλές δονητικές στάθμες της  $S_0$  (**μηχανισμός hot**) και στη συνέχεια αποδιεγείρονται μέσω δονητικής κατάρρευσης (**vibration relaxation- IVR**) ή ανταγωνιστικά διασπώνται σε ρίζες  $C_6H_5CH_2 \cdot + H \cdot$ . Στην διάρκεια αυτών των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν μεταθέσεις ανθράκων από την μεθυλική ομάδα προς τον βενζολικό δακτύλιο μετά την διάσπαση (**ring permutation**). Μπορούν να συμβούν τέτοιες ανταλλαγές ανθράκων και εντός του βενζολικού δακτυλίου όπως φαίνεται στη παρακάτω Εικόνα 2.3.





Στην εργασία των *Troe et al.*<sup>4</sup> αναφέρεται ότι μετά την ακτινοβόληση στα 193 nm το μόριο του τολουολίου οδηγείται στην **S<sub>2</sub>**. Μετά από γρήγορη εσωτερική μετατροπή (**IC**) προς την **S<sub>0</sub>** τα μόρια διασπώνται είτε στο δεσμό **C-C** είτε στον **C-H**. Συγκεκριμένα η διάσπαση γίνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό για το δεσμό **C-H**.<sup>4,50</sup> Την ίδια διαδικασία προτείνουν οι *Nakashima et al.*<sup>5</sup> όπου στην εργασία τους αναφέρουν την φωτοβόληση του τολουολίου στα 193 nm. Το μόριο οδηγείται στην κατάσταση **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>** όπου το μόριο παρουσιάζει διάσπαση:



Παρατηρείται μιά αργή διάσπαση με σταθ.ταχύτητας  $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  και μιά υπερταχεία ( $>10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδεται στην ισχυρή απορροφητικότητα της **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>** (μεγάλος μοριακός συντελεστής απορρόφησης  $\epsilon$  στο μήκος κύματος διέγερσης 193 nm). Για το λόγο αυτό η **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>** απορροφά ένα δεύτερο φωτόνιο και οδηγείται σε ταχύτερη διάσπαση.<sup>41,42</sup> Λιγότερο του 0.02% διασπάται μονοφωτονικά μέσω προδιασπαστικού μηχανισμού υψηλών διεγερμένων καταστάσεων. Οι *Yoshi-Ichi Suzuki et al.*<sup>51</sup> με την μέθοδο **TRPEI** (**time resolved photoelectron spectroscopy**) στην οποία χρησιμοποιούν 2 φωτόνια κατά την φωτοβόληση. Στην μελέτη τους, σε πρώτο επίπεδο μελετούν την διαδικασία της εσωτερικής μετατροπής (**IC**) του μορίου του τολουολίου που θεωρείται σημαντικός και βασικός μηχανισμός της αποδιέγερσης των υψηλών ενεργειακών καταστάσεων προς τις δονητικά διεγερμένες χαμηλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου, ενώ προσδιόρισαν και τον χρόνο ημιζωής για την κατάσταση **S<sub>2</sub>** του τολουολίου περίπου στα **62 fs**. Η εσωτερική μετατροπή είναι εξίσου σημαντικός μηχανισμός και για το βασικό μόριο του βενζολίου όπως αναδεικνύεται σε πειραματικό επίπεδο στις μελέτες των *W Radloff et al.*<sup>52</sup> και *Yoshi-Ichi Suzuki et al.*<sup>51</sup>. Αντίστοιχες τιμές, σε σχέση με το χρόνο ημιζωής για το τολουόλιο βλέπουμε στην εργασία των *Farmanara P et al.*<sup>53</sup> όπου στην διερεύνηση για την διαδικασία αποδιέγερσης **S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>** βρέθηκαν οι χρόνοι ημιζωής για την **S<sub>2</sub>** και **S<sub>1</sub>** στα **50 fs** και **4.3 ps** αντίστοιχα. Διεγέρσεις με ακόμη μεγαλύτερες ενέργειες και υψηλότερες διεγερμένες (**S<sub>n</sub>**) για το τολουόλιο δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Υπάρχουν όμως εξαιρέσεις, όπως οι εργασίες των *C. C. Papadopoulou, S. Kaziannisa and C. Kosmidis*<sup>33</sup> και η διδακτορική διατριβή της *Παπαδοπούλου*<sup>33</sup> για το τολουόλιο (~**160-nm**): Συμπεραίνουν ότι μετά την αρχική διέγερση του μορίου στις δύο υπερτιθέμενες καταστάσεις **Rydberg 4p** και **S<sub>3</sub>** ακολουθούνται δύο διαδικασίες αποδιέγερσης, οι **S<sub>3</sub>→S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>** και **Rydberg→S<sub>3</sub>→S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>**. Φαίνεται πως η μετάβαση **Rydberg→S<sub>3</sub>** περιλαμβάνει ένα φράγμα δυναμικού, ενώ η μετάβαση **S<sub>3</sub>→S<sub>2</sub>** συμβαίνει μέσω μίας εύκολα προσβάσιμης κωνικής διασταύρωσης. Στην μετάβαση **S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>** ο δακτύλιος παραμορφώνεται σχηματίζοντας δομή «μισής βάρκας» με το μεθύλιο να εξέχει εκτός επιπέδου. Και εδώ παρατηρήθηκε το φαινόμενο scrambling και η ισομερίωση στο τροπιλιδένιο δεν μπορεί να αποκλειστεί.

### **Ακτινοβόληση στα 248 nm (S<sub>1</sub>):**

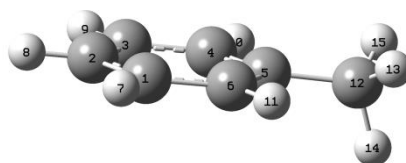
Η πειραματική ομάδα των *Toselli et al.*<sup>1</sup> μελετάει τη φωτοχημική πορεία του τολουόλιου μετά την φωτοβόληση με **248 nm**. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φωτοβόληση του τολουόλιου έγινε σε αέρια φάση, δηλαδή τη φάση όπου διεξήχθησαν και οι υπολογισμοί της παρούσας εργασίας. Η τεχνική που χρησιμοποίησαν ήταν η **IRF (Time-resolved infrared fluorescence)** ή **UVA (Ultraviolet absorption)** μέσω της φωτοβόλησης με μια φωτεινή πηγή (laser) **KrF** στα **248 nm**. Αυτοί συμπεραίνουν ότι το 6% των μορίων διασπώνται, ενώ το **94%** αυτών που δεν διασπάστηκαν οδηγούνται σε φθορισμό και σε διασυστημική διασταύρωση (**ISC**) **S<sub>1</sub>/T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>**.

Στο θεωρητικό επίπεδο αναφέρουμε την σημαντική εργασία των *Zilberg et al.*<sup>2</sup> που είναι και η μόνη που αναφέρει την δημιουργία προφουλβενικού **CoIn** στο **PhCH<sub>3</sub>**. Πιο συγκεκριμένα αναφέρουν την δημιουργία ενός τριπλού **CoIn** που συμπεριλαμβάνει τις **S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>**. Ένα μέρος της φωτοδιάσπασης του δεσμού **C-H** αποδίδεται στην διάσπαση μέσω της τριπλής **T<sub>1</sub> (υπερεπιφάνεια T<sub>1</sub>)**, ανταγωνιστικά με το μηχανισμό της **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>** κατάστασης του μορίου. Ερμηνεύονται έτσι οι κβαντικές αποδόσεις που πειραματικά προσδιόρισε ο Smalley κα συνεργάτες<sup>3</sup> για τις πορείες αποδιέγερσης οι οποίες είναι **Φ<sub>isc</sub> = 64%**, **Φ<sub>fluo</sub> = 30%** και **Φ<sub>ic</sub> ~ 10%**.

Στην διδακτορική διατριβή της Παπαδοπούλου <sup>33</sup> εξετάστηκε το τολουόλιο και δύο δευτεριωμένα παράγωγά του. Συμπεράνουν ότι στην αρχική διέγερση του μορίου στην S3 και των δύο υπερτιθέμενων καταστάσεων Rydberg 4p ακολουθούνται δύο διαδικασίες αποδιέγερσης, οι S3→S2→S1 και Rydberg→S3→S2→S1. Φαίνεται πως η μετάβαση Rydberg→S3 περιλαμβάνει φράγμα δυναμικού, ενώ η μετάβαση S3→S2 συμβαίνει μέσω μίας εύκολα προσβάσιμης κωνικής διασταύρωσης. Στην μετάβαση S2→S1 ο δακτύλιος παραμορφώνεται σχηματίζοντας δομή «μισής βάρκας» με το μεθύλιο να εξέχει εκτός επιπέδου, όπως βρέθηκε και στην παρούσα εργασία.

## 2.1 Κβαντοχημική μελέτη φωτοδιάσπασης του δεσμού C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub>

Η διατριβή πραγματεύεται τη φωτοχημεία του τολουολίου, μια οργανική ένωση με συντακτικό τύπο C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> ή PhCH<sub>3</sub>. Αποτελείται από έναν βενζολικό δακτύλιο (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) και μία μεθυλομάδα CH<sub>3</sub>, όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα:

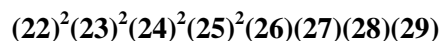


**Εικόνα 2.5:** Αναπαράσταση του τολουολίου (CASSCF/6-31G(d)).

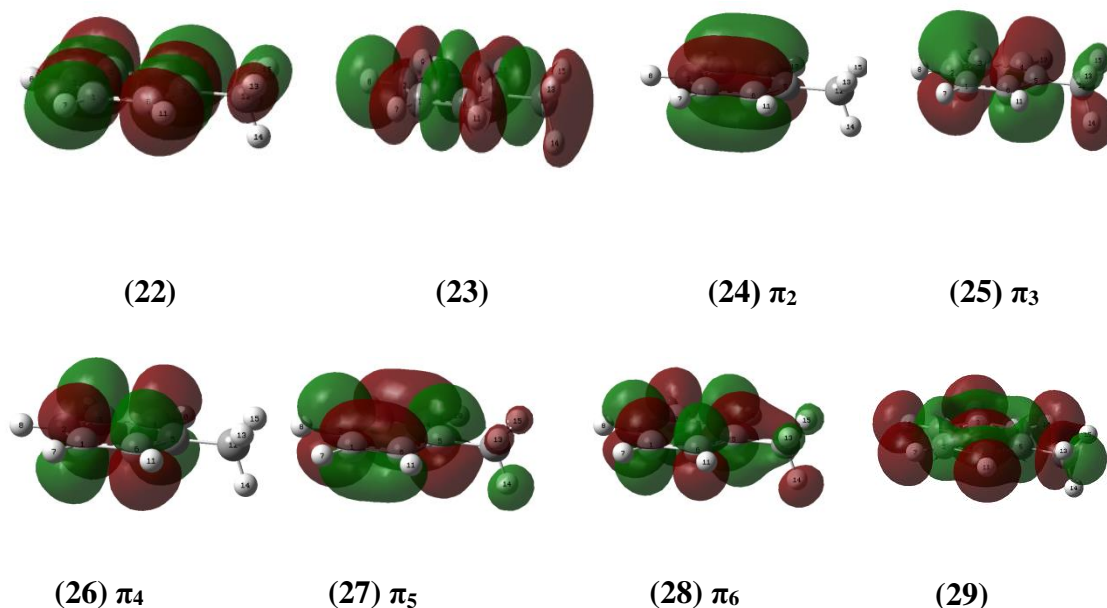
### 2.1.1 Βασική κατάσταση (S<sub>0</sub>)

Για τον προσδιορισμό των μοριακών γεωμετριών αλλά και για την εύρεση των ενεργειών τους, χρησιμοποιήσαμε τις μεθόδους CASSCF και CASPT2 ή CASMP2. Διερευνήθηκαν οι υπερεπιφάνειες της βασικής κατάστασης S<sub>0</sub> καθώς και των S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> διεγερμένων καταστάσεων. Στην παρούσα εργασία επιδιώξαμε την εύρεση της κωνικής τομής που συνδέει μη-αδιαβατικά τις δύο απλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις S<sub>1</sub> και S<sub>0</sub> και οδηγεί στο σχηματισμό πειραματικά διαπιστωμένων προϊόντων φωτοδιάσπασης, δηλαδή ελεύθερες ρίζες (**radicals**) ερμηνεύοντας έτσι τα αντίστοιχα πειράματα <sup>54</sup>. Οι υπολογισμοί προβλέπουν και άλλα μη-διαπιστωμένα, σε πειραματικό επίπεδο, κυκλοπροπανικά παράγωγα, προϊόντα φωτομετάθεσης (**photo-Fries**) αλλά και την επιστροφή του μορίου στην μητρική ένωση S<sub>0</sub><sup>min</sup> μέσω εσωτερικής μετατροπής (IC).

Ο αρχικός υπολογισμός σχετίζεται με την εύρεση της αρχικής γεωμετρίας για το μόριο του τολουολίου στην βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση  $S_0^{\text{min}}$ . Για να κατασκευάσουμε το μόριο του τολουολίου ( $C_7H_8$ ) σε μια αρχική γεωμετρική προσέγγιση χρησιμοποιούμε το μοριακό πακέτο μοντελοποίησης **GaussView**. Ο πρώτος υπολογισμός αφορά την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του μορίου και την εύρεση των συχνοτήτων χρησιμοποιώντας την ημιεμπειρική μέθοδο **AM1** <sup>[c1]</sup>. Για την εφαρμογή της μεθόδου θα χρειαστεί να ορίσουμε τον ενεργό χώρο (**active space**). Συνεχίζοντας βελτιώνουμε τον ενεργό χώρο δηλαδή τη μορφή των μοριακών τροχιακών, ξεκινώντας με έναν υπολογισμό **RHF** <sup>[c2]</sup> και τέλος ολοκληρώσαμε την εύρεση του ενεργού χώρου με έναν υπολογισμό **CAS(8,8)** <sup>[c3]</sup>. Η αρχική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για έναν **CAS(8,8)** με **STO-3G** υπολογισμό όπως εμφανίζεται στο **gauss view** είναι η εξής :



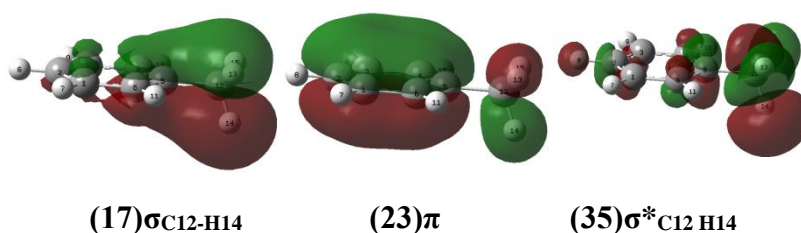
Τα οκτώ μοριακά τροχιακά (**Molecular orbitals-MOs**) παρουσιάζονται στην παρακάτω Εικόνα 2.6.



**Εικόνα 2.6** : Τα αρχικά μοριακά τροχιακά του τολουολίου, πριν την εκλογή του ενεργού χώρου, υπολογισμένα με την μέθοδο **RHF/STO-3G**.

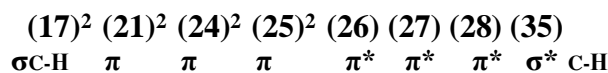
<sup>[c1]</sup> Όλοι οι κωδικοί που χρησιμοποιήθηκαν στα input αρχεία καθώς και τα ονόματα των αρχείων παρατίθενται στο παράρτημα Α και θα δηλώνονται ως δείκτες [c1],[c2],κτλ στον εκάστοτε υπολογισμό.

Στον ενεργό χώρο της παραπάνω εικόνας παρατηρούμε ότι δεν συμπεριλαμβάνονται όλα τα  $\pi$ -τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου (συμπεριλαμβάνονται τα 5 από τα 6) όπως επίσης και τα  $\sigma, \sigma^*$  τροχιακά του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$  της μεθυλικής ομάδας που αφορούν τη διάσπαση του δεσμού που σκοπεύουμε να μελετήσουμε. Για αυτό στη συνέχεια προχωρήσαμε στη εύρεση των κατάλληλων αυτών τροχιακών και την εισαγωγή τους στον ενεργό μας χώρο. Αφού επιλέξουμε τα κατάλληλα μοριακά τροχιακά (MOs) και ορίσουμε τον ενεργό χώρο (**active space**) θα εφαρμόσουμε την μέθοδο **Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)**, που περιγράψαμε στο Θεωρητικό Μέρος. Στα τροχιακά που βρέθηκαν από τον αρχικό υπολογισμό παρατηρούμε ότι τα (22), (23) και (29) (Εικόνα 2.7) δεν είναι τροχιακά που μας αφορούν μιας που δεν σχετίζονται με **τροχιακά  $\pi$**  του βενζολικού δακτυλίου ούτε με το  $\sigma, \sigma^*$  τροχιακό του δεσμού  $C-H$  όπως είπαμε παραπάνω. Τα παραπάνω μοριακά τροχιακά θα αντικατασταθούν<sup>[c4]</sup> με τα παρακάτω (17,21,35) κατά αντιστοιχία:



**Εικόνα 2.7:** Τα  $\sigma, \sigma^*$  μοριακά τροχιακά του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$  του τολουολίου και το  $\pi_1$  μοριακό τροχιακό που σχετίζεται με το βενζολικό δακτύλιο.

Συνεπώς οι προτεινόμενες αλλαγές είναι : (17)→(22) , (21)→(23) και (29)→(35), και ο τελικός ενεργός χώρος που προκύπτει κατ'αυτόν τον τρόπο έχει την μορφή:



Μετά την αντικατάσταση των μοριακών τροχιακών συνεχίσαμε με σκοπό την βελτιστοποίηση του ενεργού χώρου αλλά και της γεωμετρίας. Το πετύχαμε βελτιώνοντας σταδιακά το συναρτησιακό σύνολο βάσης (**basis set**). Στην αρχή με το συναρτησιακό σύνολο βάσης **STO-3G** προσδιορίσαμε τη γεωμετρία<sup>[c5]</sup> και τις συχνότητες<sup>[c6]</sup>. Στη συνέχεια έγινε ένας υπολογισμός **SPE**<sup>[c7]</sup> (*single point energy*) χρησιμοποιώντας την προηγούμενη μοριακή γεωμετρία του μορίου στη βάση **3-21G**. Ύστερα βελτιστοποιήσαμε την γεωμετρία<sup>[c8]</sup> και υπολογίσαμε<sup>[c9]</sup> τις συχνότητες δόνησης στην βάση **6-31G(d)**. Τέλος κάναμε έναν υπολογισμό **Moller Plesset expansion (MP2)** <sup>[c10,c11]</sup>. Οι υπολογισμοί συχνότητας δείχνουν ότι μια συγκεκριμένη

γεωμετρία αντιστοιχεί σε ελάχιστο σημείο μιας υπερεπιφάνειας (όλες οι συχνότητες ήταν θετικές).

Τα κριτήρια σύγκλισης ικανοποιήθηκαν και παρουσιάζονται παρακάτω:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000028	0.000450	YES
RMS Force	0.000009	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000900	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000259	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-2.604877D<sup>-08</sup>

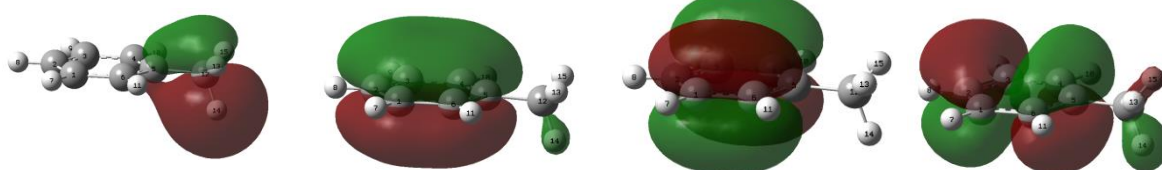
Optimization completed.

-- Stationary point found.

Συνεπώς η τελική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ενεργού χώρου και η μορφή τους μαζί με τις ηλεκτρονιακές καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:

(22) <sup>2</sup>	(23) <sup>2</sup>	(24) <sup>2</sup>	(25) <sup>2</sup>	(26)	(27)	(28)	(29)
$\sigma_{C-H}$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi^*$	$\pi^*$	$\pi^*$	$\sigma^*_{C-C}$

#### Δεσμικά



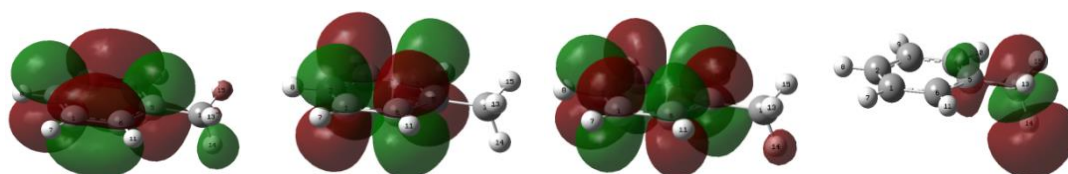
1.981e  
(22)  $\sigma_{C-H}$

1.959e  
(23)  $\pi_1$

1.898e  
(24)  $\pi_3$

1.898e  
(25)  $\pi_2$  HOMO

#### Αντιδεσμικά



0.102e  
(26)  $\pi_5$  LUMO

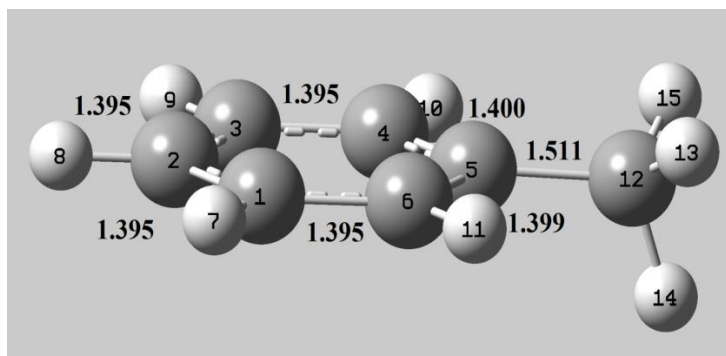
0.102e  
(27)  $\pi_4$

0.037e  
(28)  $\pi_6$

0.018e  
(29)  $\sigma^*_{C-H}$

**Εικόνα 2.8:** Τα  $\sigma$  (22) και  $\sigma^*$  (29) μοριακά τροχιακά του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$  καθώς και τα  $\pi$  και  $\pi^*$  μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου στον τελικό ενεργό χώρο μαζί με τις καταληψιμότητές τους.



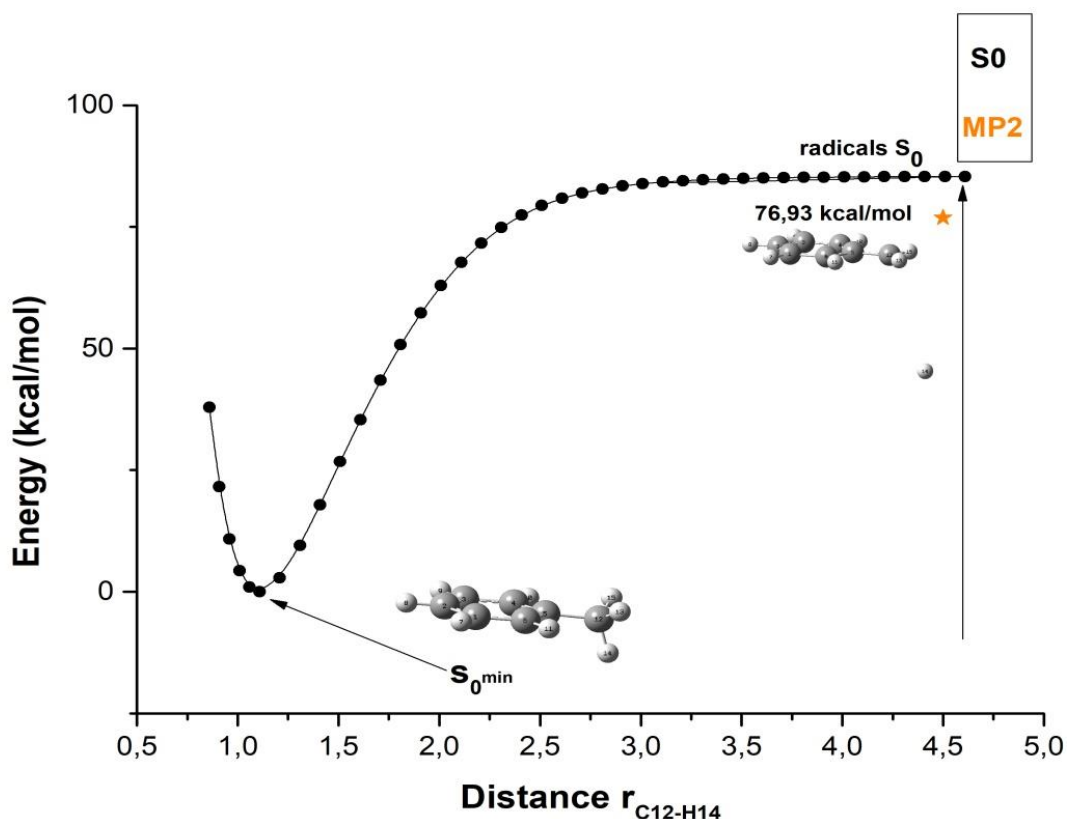


**Εικόνα 2.9:** Η μοριακή γεωμετρία του τοουολίου για την ( $S_0^{min}$ ). Τα μήκη δεσμών δίνονται σε angstroms (Å), τα άτομα **1-6, 12,14** παριστάνουν τα άτομα άνθρακα C ενώ τα υπόλοιπα είναι τα άτομα υδρογόνου H.

Οι τιμές της ενέργειας των παραπάνω υπολογισμών δίνονται παρακάτω :

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Τιμές ενέργειας της βασικής κατάστασης $S_0$					
	$E_e$	ZPE	$E_0$	Freq	M
CAS	-269.82952 h	0.134 h	-269.69551 h	28.5626 $\text{cm}^{-1}$	0.1918 D
MP2	-270.58597 h		-270.45197 h		

$E_e$ , είναι η CASSCF ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου (σε hartree), **ZPE (zero point energy, σε hartree)** η ενέργεια (δόνησης) μηδενικού σημείου,  $E_0$  το άθροισμα της  $E_e$  και ZPE, ενώ η **MP2** παριστάνει τη μέθοδο CASPT2. Επίσης παρουσιάζονται, η τιμή της συχνότητας δόνησης των ατόμων (**Freq**) καθώς και η τιμή της διπολικής ροπής ( $\mu$ ). Η CASSCF υπολογισμένη τιμή ZPE χρησιμοποιείται και στην μέθοδο MP2. Τέλος στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ , προς τις ρίζες  $PhCH_2^\bullet$  (βενζύλιο) και  $H^\bullet$  στην βασική κατάσταση  $S_0$ .



**Εικόνα 2.10:** Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ , στην  $S_0$  του τολουολίου. Διακρίνονται η ενέργεια της  $S_0^{min}$ , της βένζυλο ρίζας, όπως και η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{a1}$ .

Οι τιμές προκύψανε από τη σάρωση **RPES (Relaxed Potential Energy Surface Scan)**, που βελτιστοποιείται με τη μέθοδο **CASSCF** και εκφράζονται σε **kcal/mol**, όπου  $1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ kcal/mol}$ . Η καμπύλη έχει προσαρμοστεί με την μέθοδο των **cubic splines** στο πρόγραμμα **OriginPro 9.0**. Ο υπολογισμός (σάρωση) έγινε με βήμα  $0.1 \text{ \AA}$ , πρώτα για τη μείωση<sup>[c12]</sup> και μετά για την αύξηση<sup>[c13]</sup> του δεσμού μέχρι τα  $4.5 \text{ \AA}$ . Στη δομή που η απόσταση των  $C_{12}-H_{14}$  ήταν περίπου στα  $4.5 \text{ \AA}$ , όπου πρακτικά δεν αλληλεπιδρούν τα άτομα (απουσία επικάλυψης τροχιακών), δηλαδή ο δεσμός έχει σπάσει, έγινε ένας υπολογισμός **MP2**, ώστε να βρεθεί η ενέργεια διάσπασής του (**Bond Dissociation Energy, BDE**). Η τιμή **BDE** βρέθηκε να είναι ίση με  $76.21 \text{ kcal/mol}$  (πειραματική τιμή:  $82,7 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>55</sup>

### 2.1.2 Η Πρώτη Διεγερμένη Κατάσταση S<sub>1</sub>

Η κατακόρυφη ηλεκτρονιακή διέγερση **Franck-Condon** S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την γεωμετρία της θεμελιώδους S<sub>0</sub><sup>min</sup>. Ο υπολογισμός αυτός μας οδήγησε στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση όπου είναι και το αντικείμενο μελέτης της επόμενης ενότητας. Να σημειώσουμε εδώ ότι όταν υπολογίζουμε την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι σημαντικό να χρησιμοποιήσουμε την τιμή της ενέργειας η οποία έχει υπολογιστεί χρησιμοποιώντας αμετάβλητα τα τροχιακά που έχουν βελτιστοποιηθεί για την συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Έτσι έγινε ο υπολογισμός των ενεργειών **CAS**<sup>[c14]</sup>, **MP2**<sup>[c15]</sup> καθώς και της φανταστικής (αρνητικής) συχνότητας<sup>[c16]</sup>.

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

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 2.</b> Τιμές ενέργειας της κάθετης ηλεκτρονιακής διέγερσης FC (Hartree)				
	<b>E<sub>e</sub></b>	<b>ZPE</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>Freq (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>CAS</b>	-269.64722 h	0.13014 h	-269.51708 h	-87.665
<b>MP2</b>	-270.40168 h		-270.27154 h	

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

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 3.</b> Διαφορές ενέργειας μεταξύ FC και S <sub>0</sub> <sup>min</sup> (kcal/mol)		
	<b>ΔE<sub>e</sub>(FC<sub>S1</sub> – S<sub>0</sub><sup>min</sup>)</b>	<b>ΔE<sub>0</sub>(FC<sub>S1</sub> – S<sub>0</sub><sup>min</sup>)</b>
<b>CAS</b>	114.41 kcal/mol	111.96 kcal/mol
<b>MP2</b>	<b><u>115.64 kcal/mol</u></b>	113.22 kcal/mol

Εδώ θα πρέπει να αναφέρουμε ότι ενώ παρουσιάζονται όλοι οι συνδυασμοί ενεργειών που εμπεριέχουν τον υπολογισμό **ZPE**, για το σημείο **FC**, λαμβάνουμε υπόψη την διαφορά των ηλεκτρονιακών ενεργειών. Η ενεργειακή αυτή τιμή σε μήκος κύματος διέγερσης αντιστοιχεί σε **247.24 nm**. Πειραματική τιμή: **(266.63 nm)**.<sup>51</sup>

Για την αναζήτηση του ελάχιστου S<sub>1</sub><sup>min</sup> ξεκινήσαμε από το σημείο **FC**, συνεχίζουμε με τη χρήση της βάσης 6-31G(d).<sup>[c17,c18,c19]</sup> Το ελάχιστο στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας βρέθηκε σε μόλις 5 βήματα. Με έναν υπολογισμό συχνότητας

επιβεβαιώσαμε πως πρόκειται πράγματι για το ελάχιστο (όλες οι συχνότητες είναι θετικές).

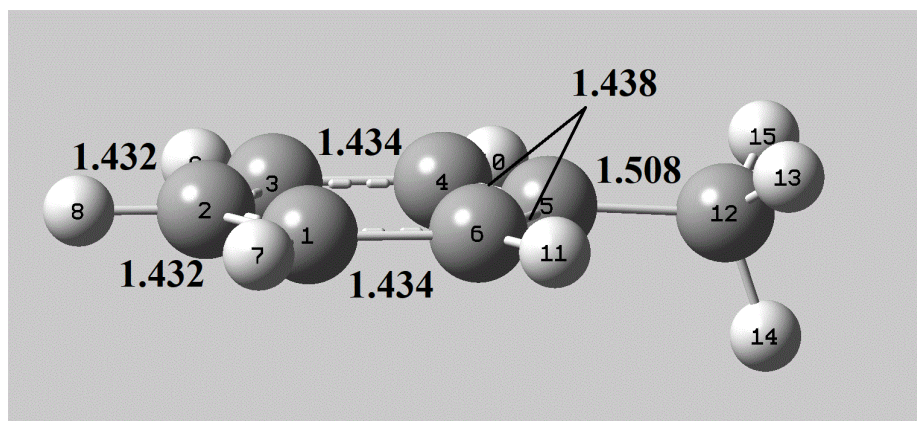
Τα αποτελέσματα που αφορούν τις τιμές της ενέργειας έχουν ως εξής:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Διαφορές ενέργειας μεταξύ FC και $S_0^{\min}$						
	$E_e$	ZPE	$E_0$	$\Delta E_0(S_1^{\min}-S_0^{\min})$	Freq	$\mu$
CAS	-269.65495 h	0.12885 h	-269.52611 h	106.30 kcal/mol	77.696 $\text{cm}^{-1}$	0.1241D
MP2	-270.40751 h		-270.27855 h	<b><u>108.75 kcal/mol</u></b>		

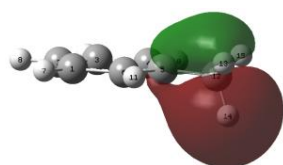
Η ενέργεια διέγερσης της  $S_1^{\min}$  αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των **262.91 nm**. Οι διαφορές ενέργειας του σημείου FC με την  $S_1^{\min}$  σε CAS και σε MP2 ενέργειες παρατίθενται παρακάτω:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5. Διαφορές ενέργειας μεταξύ FC και $S_1^{\min}$		
	$\Delta E_e(\text{FC}_{S_1} - S_1^{\min})$	$\Delta E_0(\text{FC}_{S_1} - S_1^{\min})$
CAS	4.85 kcal/mol	8.08 kcal/mol
MP2	<b><u>3.65 kcal/mol</u></b>	6.89 kcal/mol

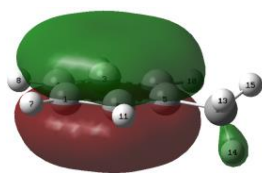
Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία στην  $S_1^{\min}$ :



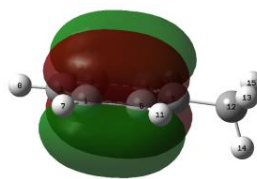
### Δεσμικά



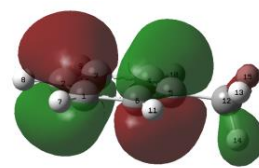
1.981e  
(22)  $\sigma_{C-C}$



1.844e  
(23)  $\pi_1$

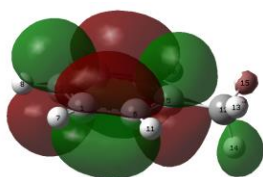


1.452e  
(24)  $\pi_3$

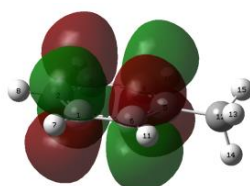


1.419  
(25)  $\pi_2$  HOMO

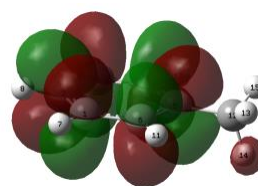
### Αντιδεσμικά



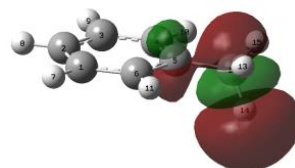
0.561e  
(26)  $\pi_5$  LUMO



0.594e  
(27)  $\pi_4$



0.127e  
(28)  $\pi_6$



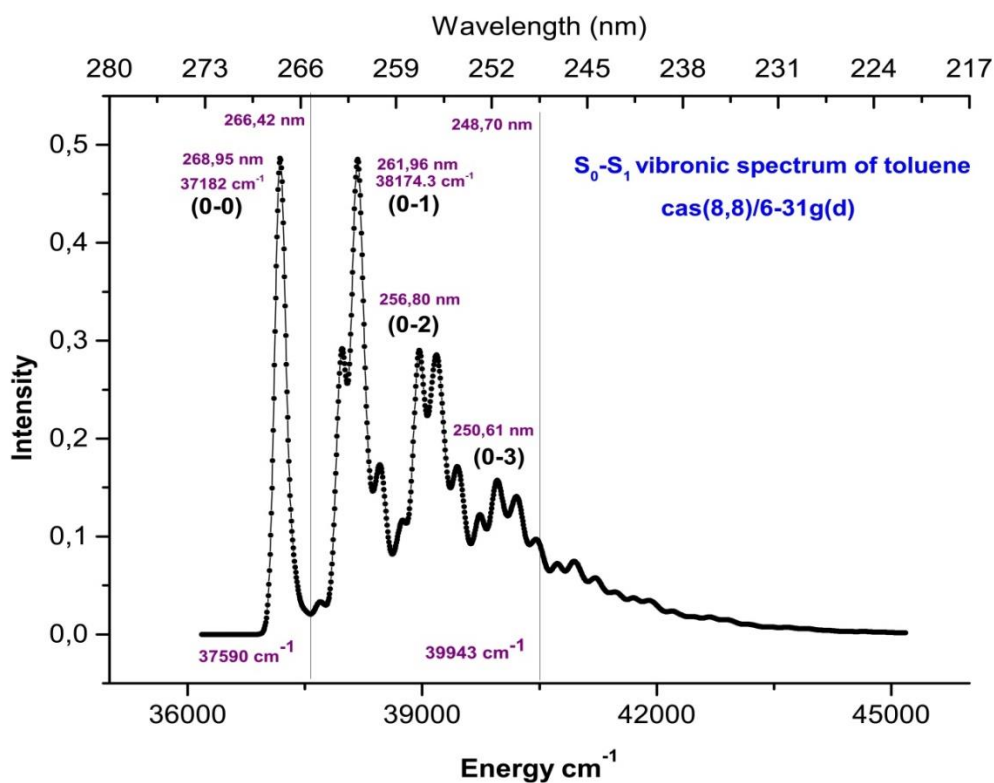
0.182e  
(29)  $\sigma^*_{C-C}$

**Εικόνα 2.11:** Η μοριακή γεωμετρία του τολουολίου στην  $S_1^{min}$  και μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση  $S_1$ .

Παρατηρείται η μείωση (περίπου 0.5e) της ηλεκτρονιακής καταληψιμότητας των τροχιακών **24,25** ενώ αντίθετα αυξάνεται στα τροχιακά **26,27** (περίπου 0.5 e).

	22	23	24	25	26	27	28	29
$S_0$	1.981e	1.981e	1.898e	1.898e	0.102e	0.102e	0.037e	0.018e
$S_1$	1.981e	1.844e	1.452e	1.419e	0.561e	0.594e	0.127e	0.182e

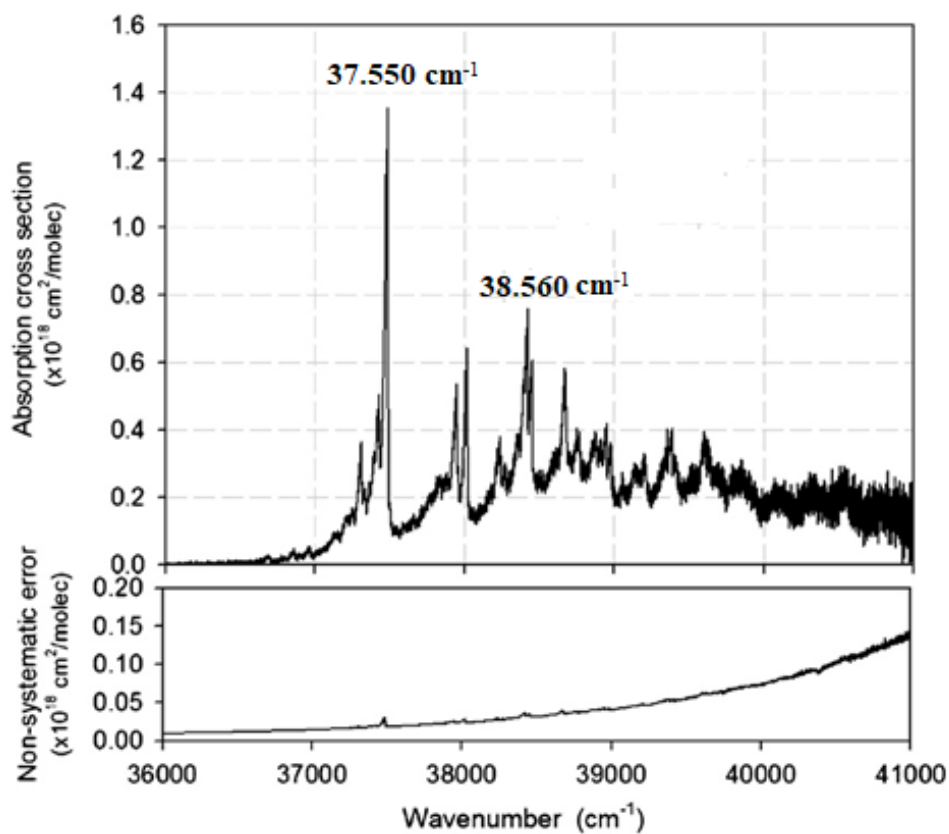
Οι δύο μοριακές γεωμετρίες του τολουολίου  $S_0^{min}$  και  $S_1^{min}$ , είναι όμοιες με μικρές παραλλαγές στις τιμές του μήκους των δεσμών (**3% φούσκωμα**), των γωνιών και των διεδρων. . Στη συνέχεια έγινε υπολογισμός<sup>[e20]</sup> του ηλεκτροδονητικού φάσματος (vibronic spectrum) μεταξύ των  $S_0$  και  $S_1$  χρησιμοποιώντας τα αρχεία των συχνοτήτων για τις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις.



**Εικόνα 2.12:** Υπολογισμένο ηλεκτροδονητικό φάσμα μεταξύ των καταστάσεων  $S_1^{min}$  και  $S_0$ .

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η μετάβαση, για τη διέγερση  $S_0 \rightarrow S_1$ , με την μεγαλύτερη ένταση, άρα και πιθανότερη είναι η  $v=0 \rightarrow v'=1$  (0-1). Επιβεβαιώνεται ότι η χρωμοφόρος ομάδα του μορίου μας είναι ο βενζολικός δακτύλιος από την ομοιότητα του παραπάνω φάσματος με το αντίστοιχο του βενζολίου<sup>48</sup>. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση των τιμών για τις διεγέρσεις (0-0) και (0-1) που προκύπτουν σε σχέση με τις πειραματικές των *Sophie Fally et al.*<sup>56</sup> (Εικόνα 2.13).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. Σύγκριση συχνοτήτων δόνησης της παρούσας εργασίας με τις τιμές απο του Fally et al. <sup>56</sup>				
	(0-0) S <sub>1</sub> <sup>min</sup>		(0-1) FC	
	Fally	παρούσα εργασία	Fally	παρούσα εργασία
cm <sup>-1</sup>	37550	37181	38560	38174
nm	266.31	268.95	259.34	261.96
kcal/mol	<b>107.36</b>	<b>106.30</b>	<b>110.25</b>	<b>109.14</b>
eV	4.65	4.60	4.78	4.73
266.83 nm (107.49 kcal/mol) δίνουν οι T. Imasaka et al. <sup>57</sup>				



**Εικόνα 2.13** Φάσμα Ηλεκτρονικής Διέγερσης (UV) του τολουολίου.<sup>56</sup>

Τέλος μέσω τη σχέσης των Strickler-Berg:<sup>58,59</sup>

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

όπου,  $M(Q_0)$  ο συντελεστής της μεταβατικής ηλεκτρονιακής διπολικής ροπής και  $E$  η ενέργεια της αυθόρμητης εκπομπής από μία υψηλή ενεργειακά κατάσταση σε μία χαμηλότερη (συνήθως είναι η  $S_0$ ), υπολογίστηκε ο ακτινοβόλος χρόνος ζωής του φθορισμού και κατ' επέκταση η σταθερά ταχύτητας φθορισμού  $k_f$ . Με τιμές όπου ο  $M(Q_0) = 0.3134$ , υπολογισμένη με **TD-DFT/B3LYP/6-31g(d)** και  $E = 0.18235 h$ , η ενέργεια **MP2** του σημείου **FC**, υπολογίστηκε η ταχύτητα φθορισμού και βρέθηκε ίση με  $k_f^0 = 6.97 \cdot 10^6 s^{-1}$  με πειραματική τιμή του τολουολίου να είναι  $4 \cdot 10^6 s^{-1}$ .<sup>60,61</sup>

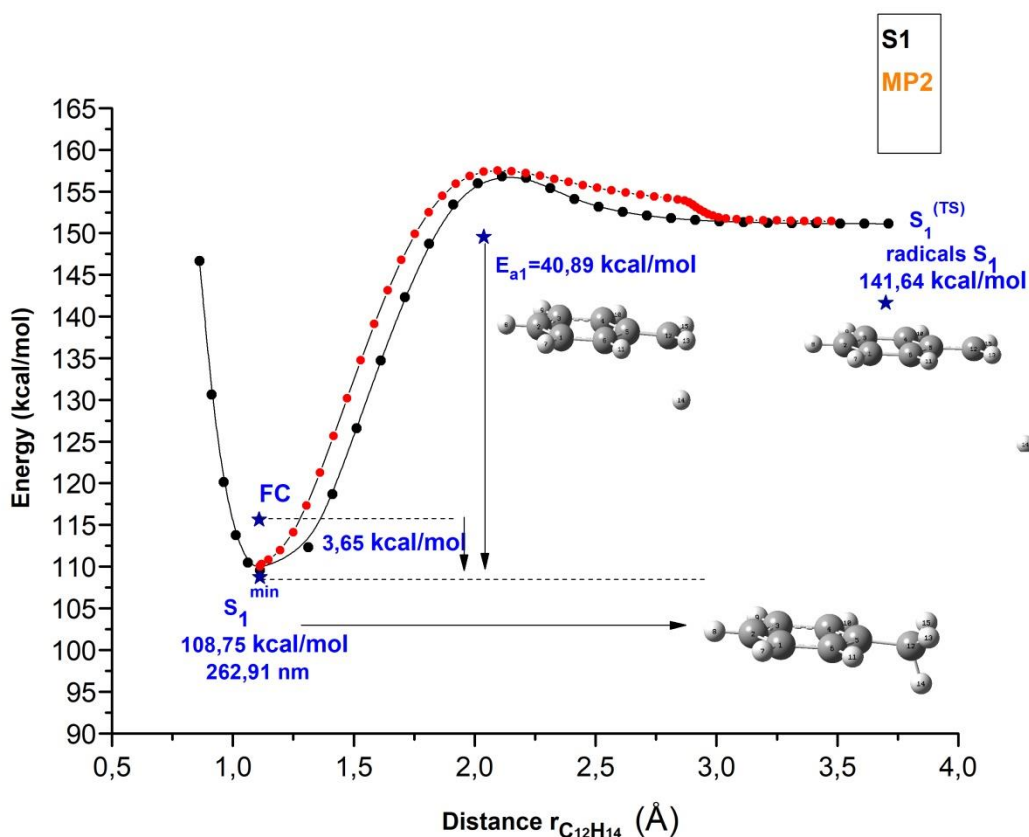
### 2.1.3 Η μεταβατική κατάσταση $S_1^{(TS)}$ της αδιαβατικής διάσπασης του δεσμού **C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub>**

Σκοπός της παρούσας παραγράφου είναι η μελέτη της φωτοχημικής διάσπασης



Για να εντοπίσουμε την μεταβατική  $S_1^{(TS)}$  που αντιστοιχεί στην διάσπαση του δεσμού C-H, ξεκινάμε από το ελάχιστο της  $S_1$  και επιμηκύνουμε τον υπό διάσπαση δεσμό. Για τον υπολογισμό<sup>[c21a,c21b]</sup> της καμπύλης δυναμικής ενέργειας  $S_1$  σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού C-H χρησιμοποιήσαμε το **RPES scan** όπως και πριν §2.1.1.





**Εικόνα 2.14:** Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του μήκους δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ , στην  $S_1$  του τολουολίου. Διακρίνονται η ενέργεια της  $S_1^{min}$ , η Franck-Condon (FC), η μεταβατική κατάσταση  $S_1^{(TS)}$ , η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{a1}$  και η διεγερμένη βένζυλο ρίζα.

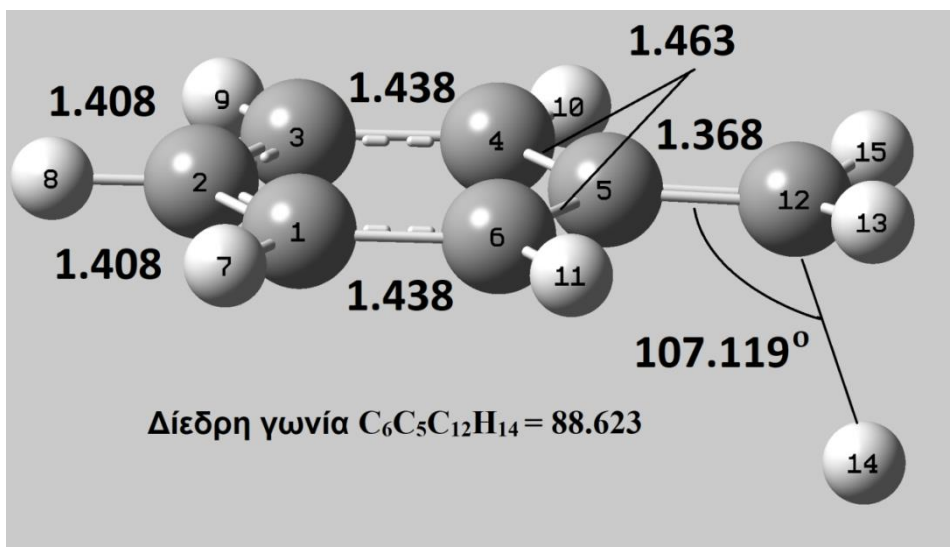
Ως αρχική γεωμετρία για την εύρεση<sup>[c22,c23,c24]</sup> της μεταβατικής κατάστασης  $S_1^{(TS)}$  χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία που είχε το μόριο στο μέγιστο της καμπύλης. Παρακάτω δίνονται τα χαρακτηριστικά της δομής ισορροπίας της  $S_1^{(TS)}$ :

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. Τιμές ενέργειας της μεταβατικής κατάστασης της $S_1$						
	$E_c$	ZPE	$E_0$	$\Delta E_0(S_1^{(TS)} - S_0^{min})$	Freq	$\mu$
CAS	-269.57961 h	0.11796 h	-269.46164 h	146.74 kcal/mol	-907.188 $cm^{-1}$	0.8635 D
MP2	-270.33159 h		-270.17948 h	<b>149.38 kcal/mol</b>		

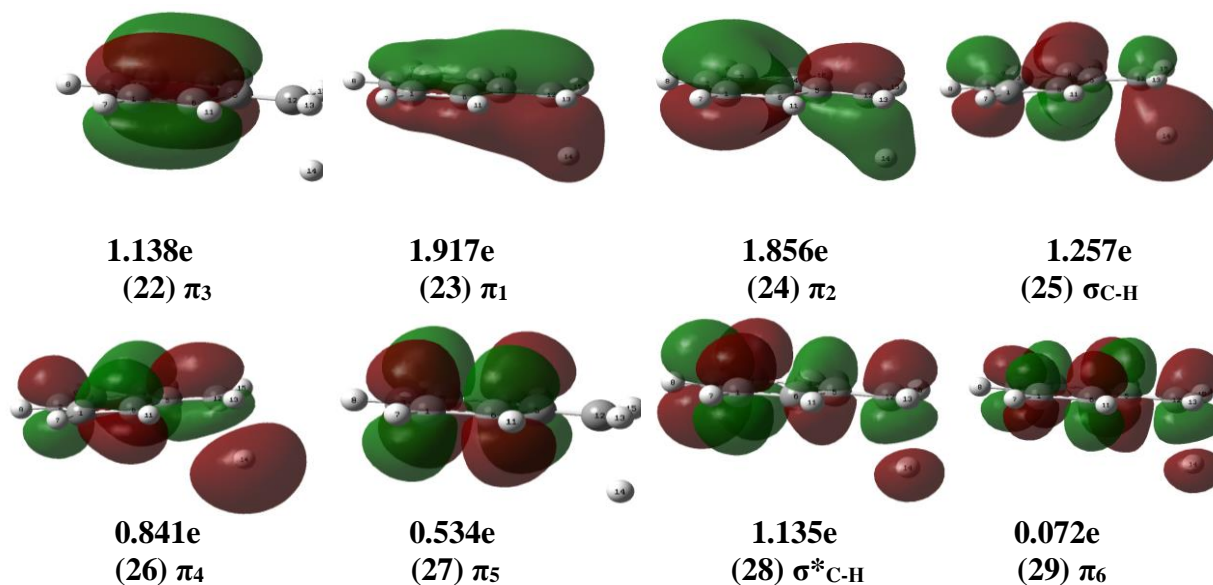
Η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{a1}$  για τη μετάβαση από το ελάχιστο της  $S_1$  στην  $S_1^{(TS)}$  είναι:

$$E_{a1} = 40.63 \text{ kcal/mol}$$

Η δομή του μορίου (Εικόνα 2.15) και τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με τις καταληψιμότητές τους (Εικόνα 2.16) απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες:

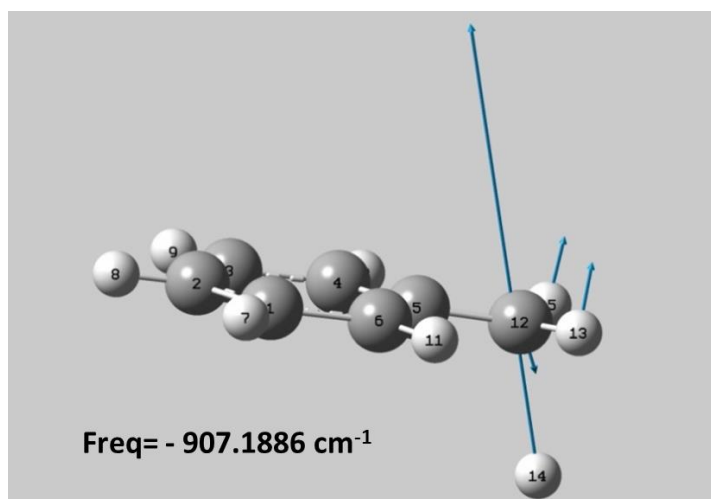


**Εικόνα 2.15:** Η μοριακή γεωμετρία της  $S_1^{(TS)}$  του τολουολίου κατά την αδιαβατική διάσπαση του δεσμού C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub>.



**Εικόνα 2.16:** Γεωμετρία και μοριακά τροχιακά ενεργού χώρου του τολουολίου στην  $S_1^{(TS)}$  μεταβατική κατάσταση.

Φαίνεται η αύξηση της καταληψιμότητας των δύο  $\pi$  αντιδεσμικών τροχιακών (26,29) που έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση. Ο υπολογισμός IRC<sup>[c26]</sup> που κάναμε (Εικόνα 2.14) κατέληξε στις αναμενόμενες γεωμετρίες και συνέδεσε τα δύο ξεχωριστά κομμάτια της αδιαβατικής πορείας. Παρακάτω απεικονίζονται οι διευθύνσεις των δονήσεων που αντιστοιχούν στη μιγαδική συχνότητα δόνησης.



**Εικόνα 2.17:** Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της  $S_1^{(TS)}$ .

Τα χαρακτηριστικά των διεγερμένων ριζών στην  $S_1$  παρουσιάζονται παρακάτω:

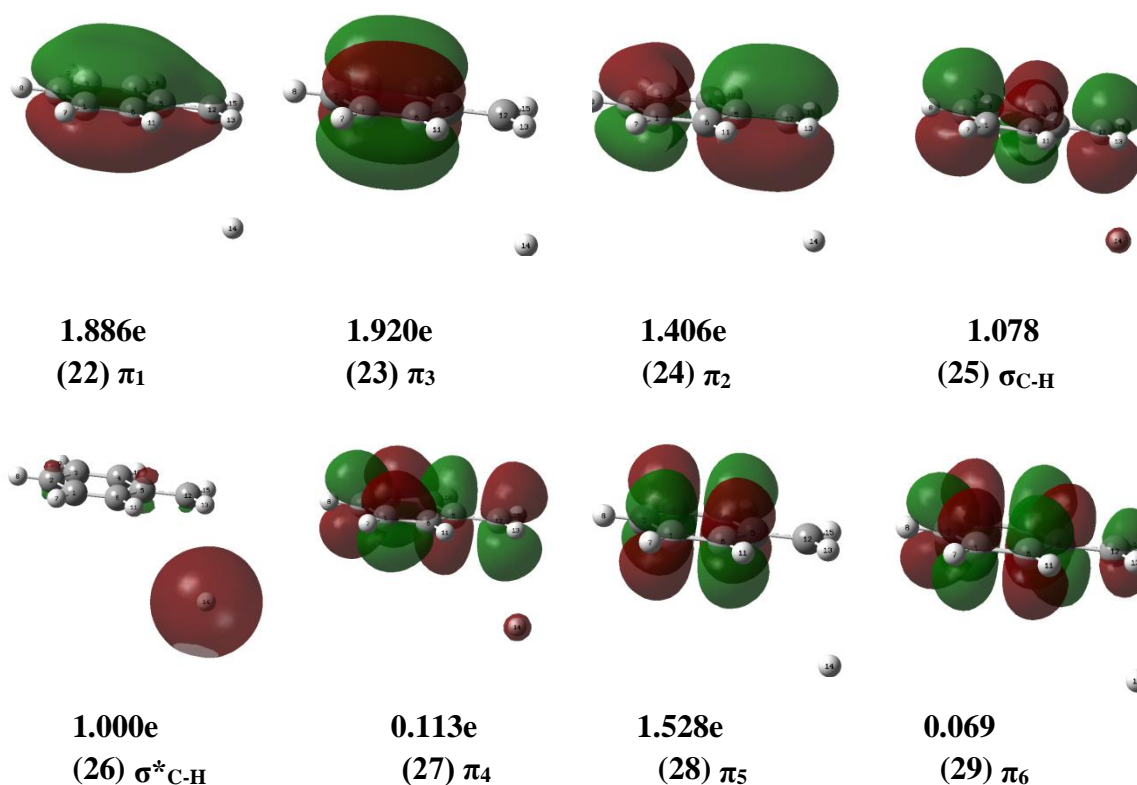
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. Τιμές ενέργειας των διεγερμένων ριζών στην $S_1$						
	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(\text{radicals } S_1-S_0^{\text{min}})$	Freq ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ (D)
<b>CAS</b>	-269.58866	0.11539	-269.47321	139.49 kcal/mol	19.3906	0.1547
<b>MP2</b>	-270.34163		-270.23163	<b>138.26 kcal/mol</b>		

Βρέθηκε ότι η θερμότητα αντίδρασης  $\Delta H_r$  για την παραγωγή των διεγερμένων ριζών της  $S_1$  είναι ίση με:

$$\Delta H_1(S_1) = E_{0,\text{MP2}}(\text{radicals } S_1) - E_{0,\text{MP2}}(S_1^{\text{min}}) = 29.51 \text{ kcal/mol}$$

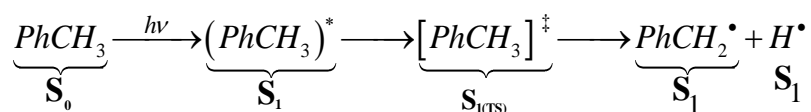
και χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη. Η ενεργειακή διαφορά των διεγερμένων ριζών με αυτών της βασικής, βρέθηκε να ισούται με **65.00 kcal/mol**, ενώ η πειραματική τιμή μέσω της 0-0 μετάβασης του φάσματος φθορισμού της βενζυλικής ρίζας ( $\text{PhCH}_2\cdot$ ) είναι **62.9 kcal/mol** (454.5 nm) *Melnikov et al.*<sup>62</sup>

Τα μοριακά τροχιακά, με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:



**Εικόνα 2.18:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος των ριζών στην  $S_1$  κατά την διάσπαση του  $C_{12}-H_{14}$ .

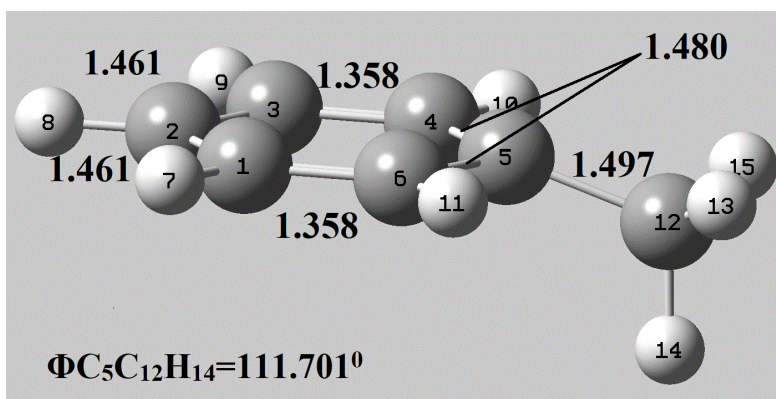
Από την παραπάνω εικόνα επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για ρίζες, αφού τα μοριακά τροχιακά δεν επικαλύπτονται και τα (25), (26) καταλαμβάνονται από περίπου 1e. Συνολικά η αδιαβατική φωτοδιάσπαση περιγράφεται από την ακόλουθη αλληλουχία διεργασιών:



### 2.1.4 Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση $T_1$

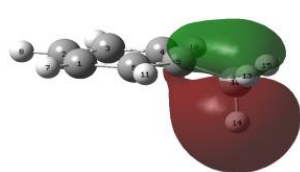
Η εύρεση του ελαχίστου της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης ( $T_1^{\min}$ ) επετεύχθηκε αφού πρώτα έγινε ο υπολογισμός της κατακόρυφης (Franck-Condon) ηλεκτρονιακής διέγερσης από την  $S_0$  προς την  $T_1$  [c26, c27, c28]. Ύστερα υπολογίσαμε τη γεωμετρία της  $T_1^{\min}$  με τη βάση 6-31G(d) [c29] και στη συνέχεια κάναμε τους υπολογισμούς **Freq** [c30] και **MP2** [c31]. Η εύρεση του ελαχίστου της  $T_1$  επιβεβαιώθηκε από τον υπολογισμό συχνοτήτων όπου δεν βρέθηκε καμία μιγαδική συχνότητα. Στην

παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η μοριακή γεωμετρία στην  $T_1^{min}$  και τα τροχιακά με τις καταληψιμότητες τους.

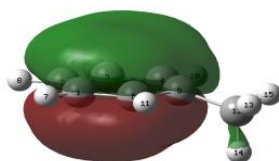


(22)<sup>2</sup> (23)<sup>2</sup> (24)<sup>2</sup> (25)<sup>1</sup> (26)<sup>1</sup> (27) (28)(29)

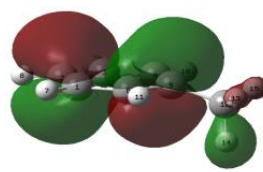
$\sigma_{C-H}$   $\pi_1$   $\pi_2$   $\pi_3$   $\pi^*_4$   $\pi^*_5$   $\pi^*_6$   $\sigma^*_{C-H}$



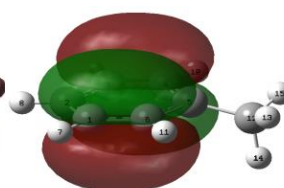
1.981  
(22)  $\sigma_{C-H}$



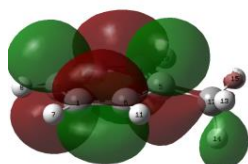
1.916 e  
(23)  $\pi_1$



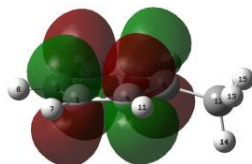
1.066 e  
(24)  $\pi_2$



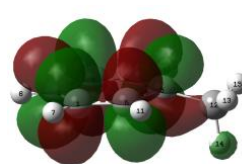
1.862 e  
(25)  $\pi$



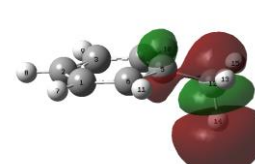
0.936e  
(26)  $\pi_4$



0.139 e  
(27)  $\pi_5$



0.079 e  
(28)  $\pi_6$



0.018e  
(29)  $\sigma^*_{C-H}$

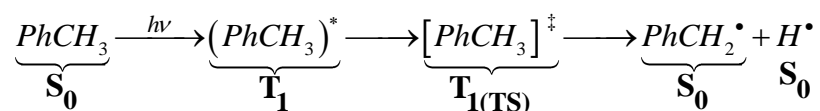
**Εικόνα 2.19** Η μοριακή γεωμετρία του τολουολίου στην  $T_1^{min}$  και τα μήκη των δεσμών που δίνονται σε Angstroms ( $\text{\AA}$ ). Τα μοριακά τροχιακά του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$   $\sigma$  (22) και  $\sigma^*$  (29) καθώς και τα  $\pi$  και  $\pi^*$  μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου στο τελικό ενεργό χώρο μαζί με τις καταληψιμότητές τους.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ενέργειες:

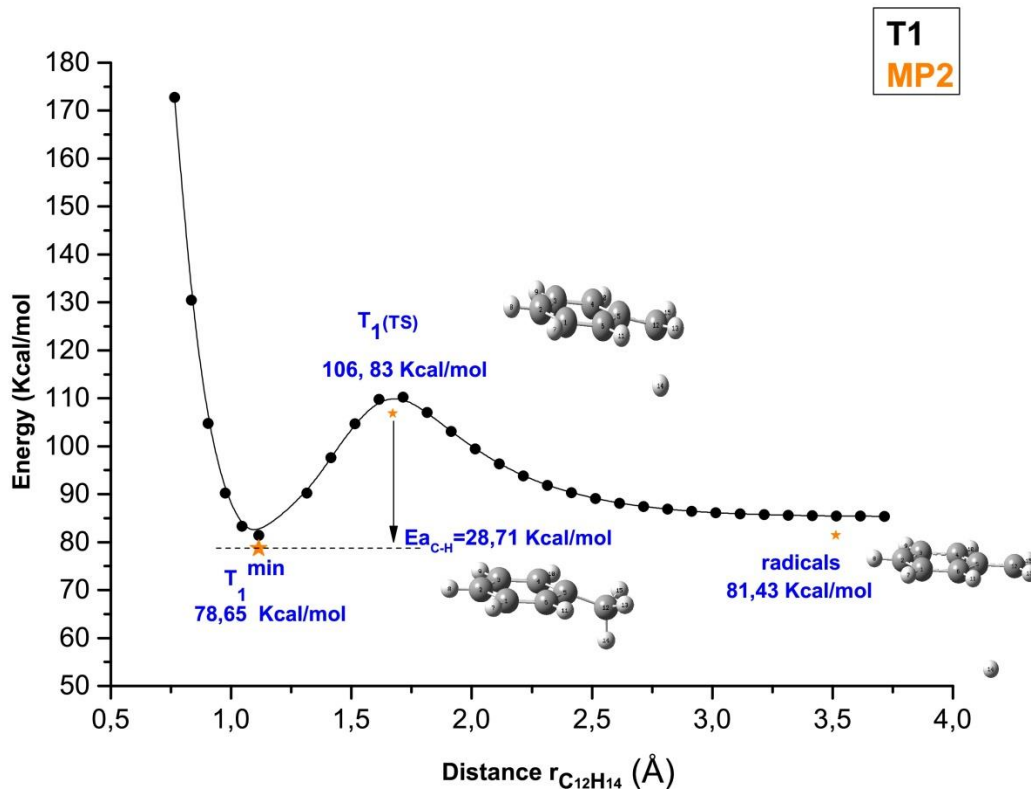
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 9.</b> Τιμές ενέργειας του ελάχιστου της T <sub>1</sub>						
	<b>E<sub>e</sub></b> (h)	<b>ZPE</b> (h)	<b>E<sub>0</sub></b> (h)	<b>ΔE<sub>0</sub>(T<sub>1</sub><sup>min</sup>-S<sub>0</sub><sup>min</sup>)</b>	<b>Freq</b> (cm <sup>-1</sup> )	<b>μ</b> (D)
<b>CAS</b>	-269.69979	0.12723	-269.57256	77.15 kcal/mol	41.141	0.1965
<b>MP2</b>	-270.45385	»	-270.32662	<b>73.89 kcal/mol</b>		0.1966

### 2.1.5 Η T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup> μεταβατική κατάσταση για τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub> στην T<sub>1</sub>

Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιαστεί η φωτοχημική διάσπαση του τολουολίου στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T<sub>1</sub>). Αυτή οδηγεί μέσω της μεταβατικής κατάστασης T<sub>1</sub>(TS) στο σχηματισμό της βενζυλικής και μεθυλικής ρίζας στην βασική τους κατάσταση (S<sub>0</sub>). Η συνολική αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Υπολογίσαμε και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας T<sub>1</sub> σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub> κάνοντας υπολογισμό **RPES scan**<sup>[c32,c33]</sup> όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:

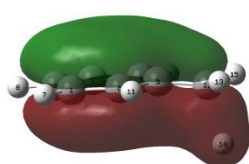
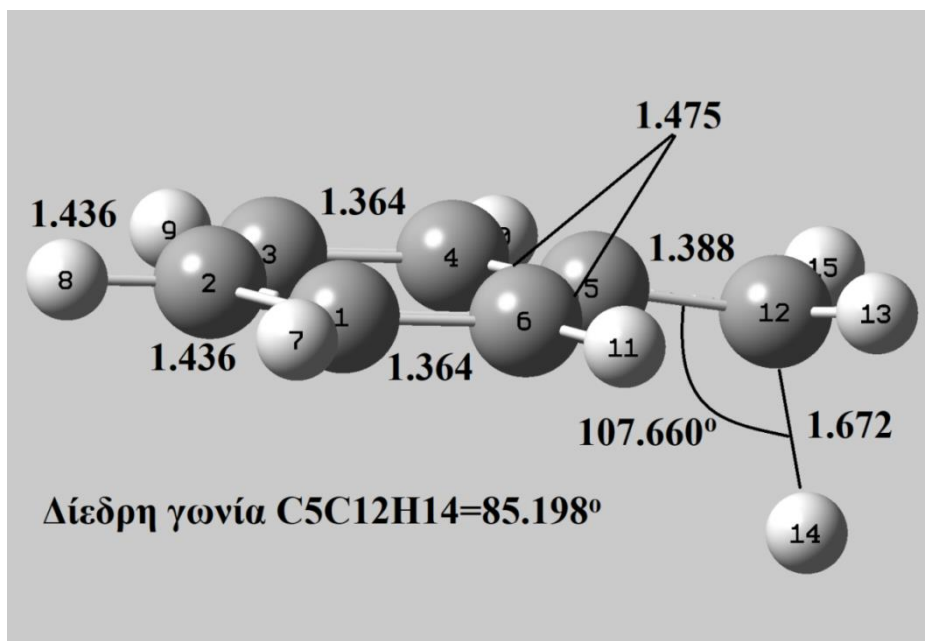


**Εικόνα 2.20:** Αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού  $C_{12}-H_{14}$  στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση  $T_1$  του τοουολίου. Διακρίνονται η ενέργεια της  $T_1^{min}$ , η μεταβατική κατάσταση  $T_1^{(TS)}$  και η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ .

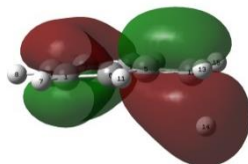
Για την εύρεση<sup>[c34,c35,c36]</sup>  $T_1^{(TS)}_{C-H}$  χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία που είχε το μόριο μας στο μέγιστο της καμπύλης. Τα χαρακτηριστικά της παρουσιάζονται παρακάτω:

ΠΙΝΑΚΑΣ 10. Τιμές ενέργειας της μεταβατικής κατάστασης της $T_1$						
	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(T_1^{(TS)}_{C-H}-S_0^{min}_{C-H})$	Freq ( $cm^{-1}$ )	$\mu$ (D)
CAS	-269.65308	0.121533	-269.53175	102.76 kcal/mol	-1960.71	0.7445
MP2	-270.40831	»	-270.28164	<b>106.83 kcal/mol</b>		0.7444

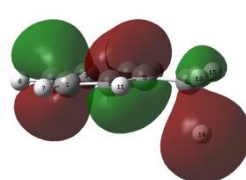
Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με  $E_a(T_1^{(TS)})= 28.71$  kcal/mol και η αντίστοιχη θερμότητα αντίδρασης είναι εξώθερμη. Η δομή του μορίου και τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με τις καταληψιμότητές τους απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες:



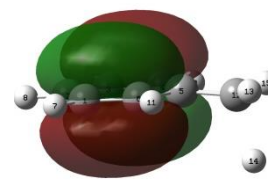
1.981e  
(22)  $\sigma_{\text{C-H}}$



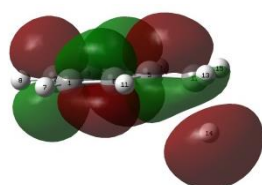
1.916e  
(23)  $\pi_1$



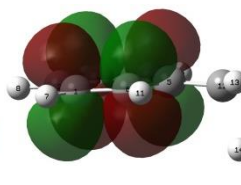
1.066e  
(24)  $\pi_2$



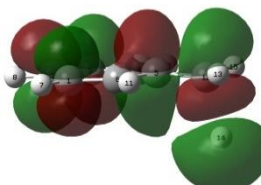
1.861e  
(25)  $\pi_3$



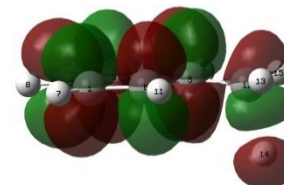
0.936e  
(26)  $\pi_4$



0.139e  
(27)  $\pi_5$



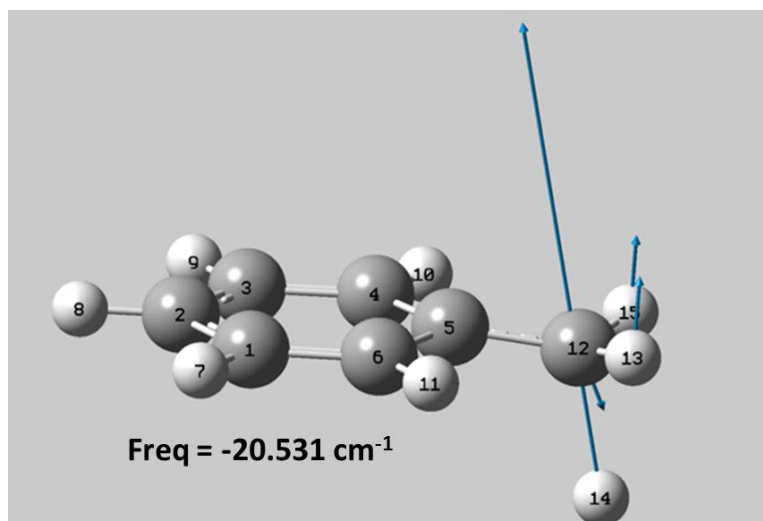
0.079e  
(28)  $\pi_6$



0.018e  
(29)  $\sigma^*_{\text{C-H}}$

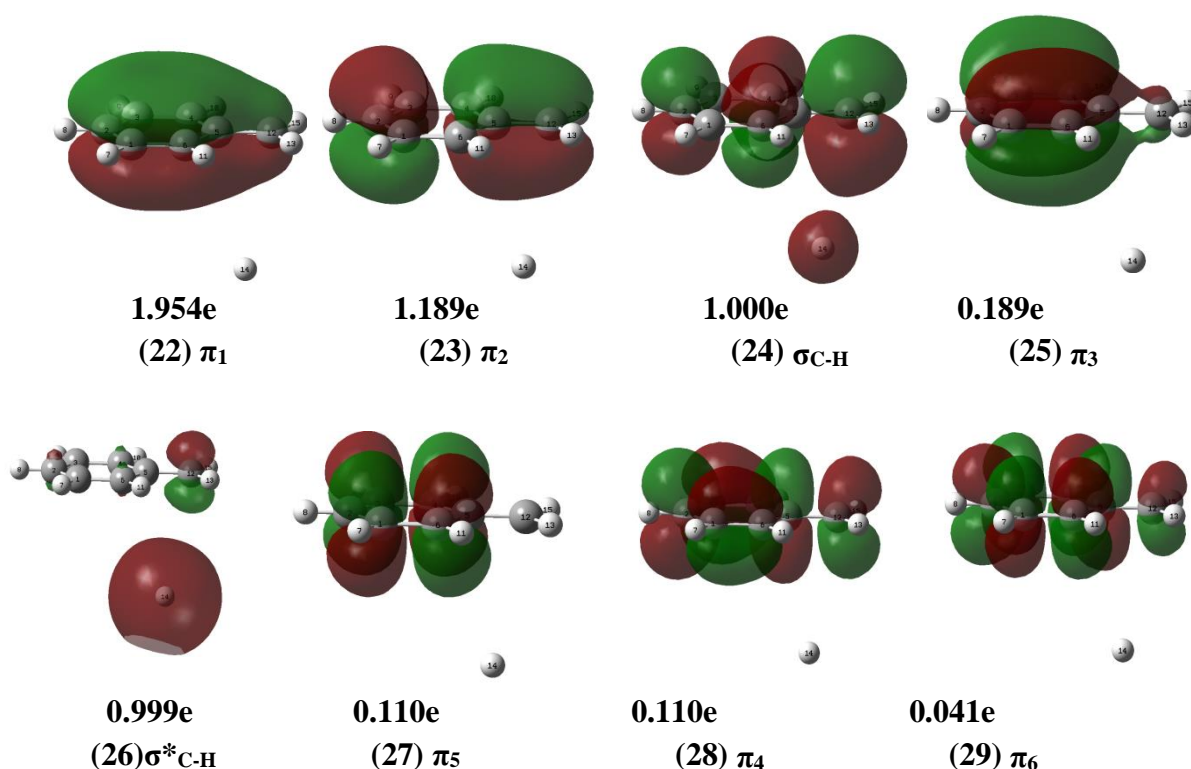
**Εικόνα 2.21:** Η μοριακή γεωμετρία του τολουολίου στην  $T_1^{(TS)}$ . Τα μήκη των δεσμών δίνονται σε Angstroms ( $\text{\AA}$ ). Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος.





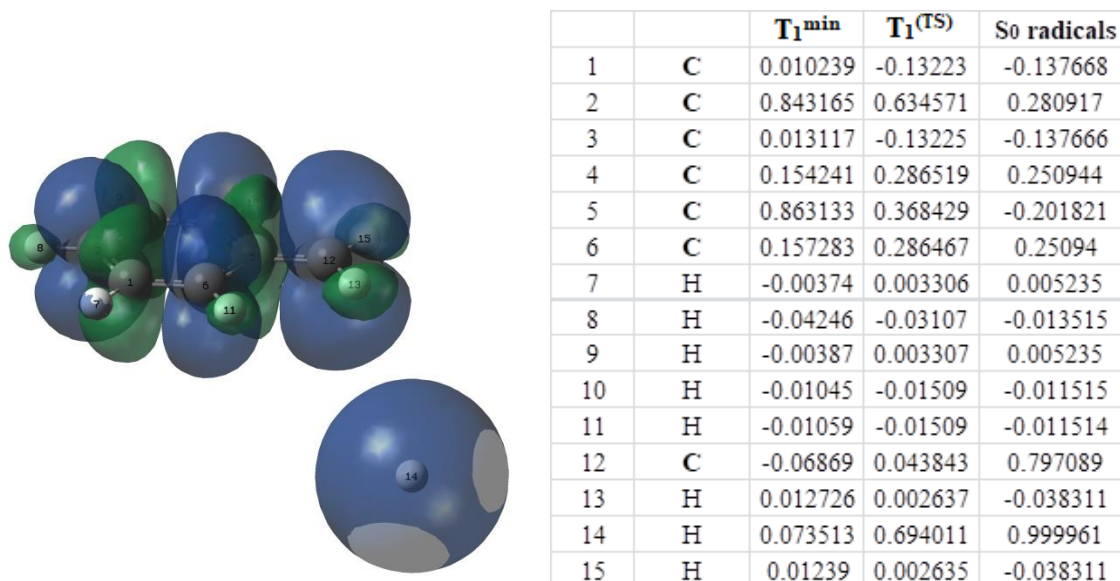
**Εικόνα 2.22:** Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της  $T_1^{(TS)}$ .

Στη συνέχεια, έγινε επιβεβαίωση της διάσπασης του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ , όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, όπου τα μοριακά τροχιακά των ριζών δεν επικαλύπτονται και η καταληψιμότητα των (24) και (26), που αντιστοιχούν στη βένζυλο ρίζα και υδρογόνο ρίζα, ισούται περίπου με 1e.



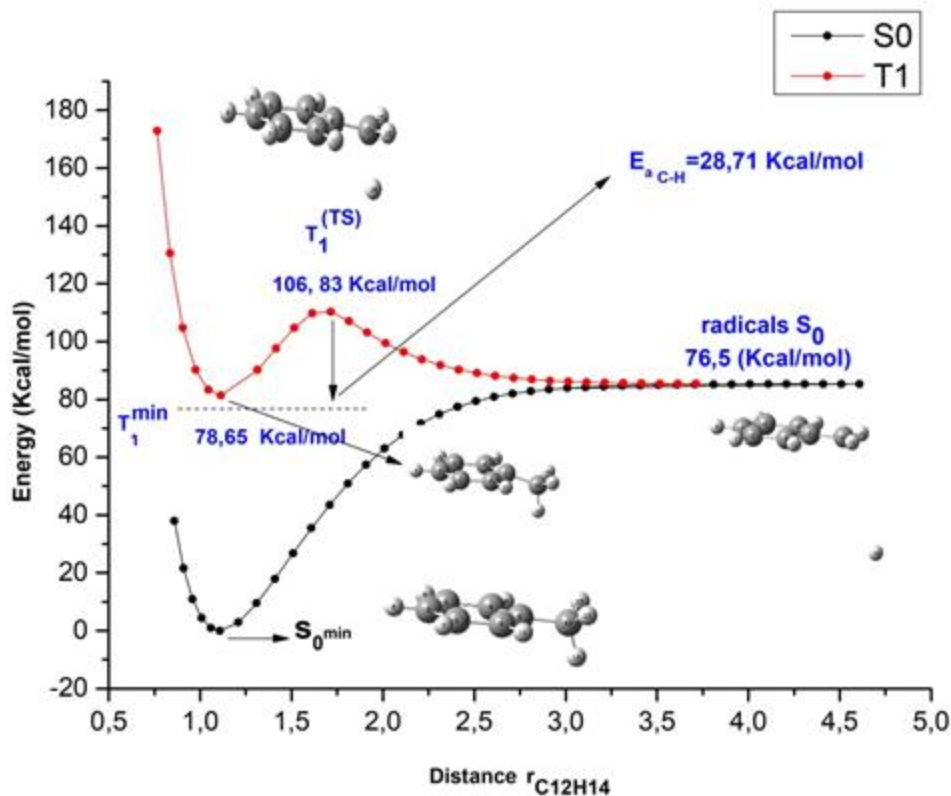
**Εικόνα 2.23:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία του συστήματος των ριζών στην  $S_1$ , κατά την διάσπαση του  $C_{12}-H_{14}$  στο τολουόλιο, στην απόσταση  $r_{C_{12}H_{14}} = 3.71 \text{ \AA}$ .

Τέλος έγινε υπολογισμός της πυκνότητας spin με τη **TDDFT** μέθοδο **UB3LYP**<sup>[c37s]</sup>.



**Εικόνα 2.24:** Γράφημα της πυκνότητας του spin μπλε= $\uparrow$  και πράσινη= $\downarrow$  για το σύστημα των ριζών (αριστερά). Οι ατομικές πυκνότητες spin για την  $T_1^{\min}$ ,  $T_1^{(TS)}$  και για το σύστημα ριζών (δεξιά). Το άθροισμα όλων των spin πυκνοτήτων ισούται με 2

Η απεικόνιση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας  $S_0$  και  $T_1$  για τη διάσπαση του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ , παρουσιάζεται παρακάτω:



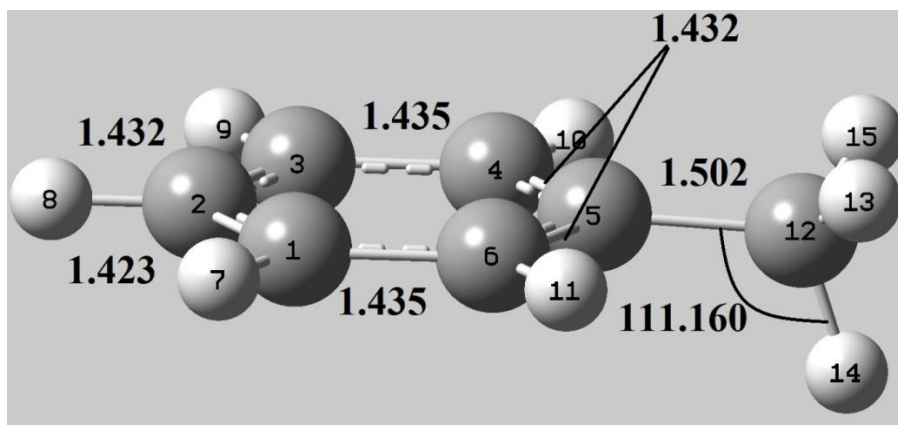
**Εικόνα 2.25:** Απεικόνιση των δύο καμπυλών δυναμικής ενέργειας για την φωτοδιάσπαση του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$  στις ηλεκτρονικές καταστάσεις  $S_0$  και  $T_1$ .

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

$$(\Delta H_r)E_{0,mp2} = E_{0,mp2}(\text{σύστημα ριζων}) - E_{0,mp2}(T_{1\min}) = -2,15 \text{ kcal/mol}$$

### 2.1.6 Η δεύτερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση $T_2$

Ακολουθώντας παρόμοια πορεία βρήκαμε το ελάχιστο της  $T_2^{\min}$ . Αρχικά κάναμε SPE<sup>[c38]</sup> και Opt<sup>[c39]</sup> χρησιμοποιώντας τη γεωμετρία της  $S_1^{\min}$  και στη συνέχεια στην ευρεθείσα γεωμετρία ( $T_2^{\min}$ ) κάναμε υπολογισμό freq<sup>[c40]</sup> και MP2<sup>[c41]</sup>. Η εύρεση του ελαχίστου ολοκληρώθηκε επιτυχώς. Η μοριακή γεωμετρία παρουσιάζεται παρακάτω:

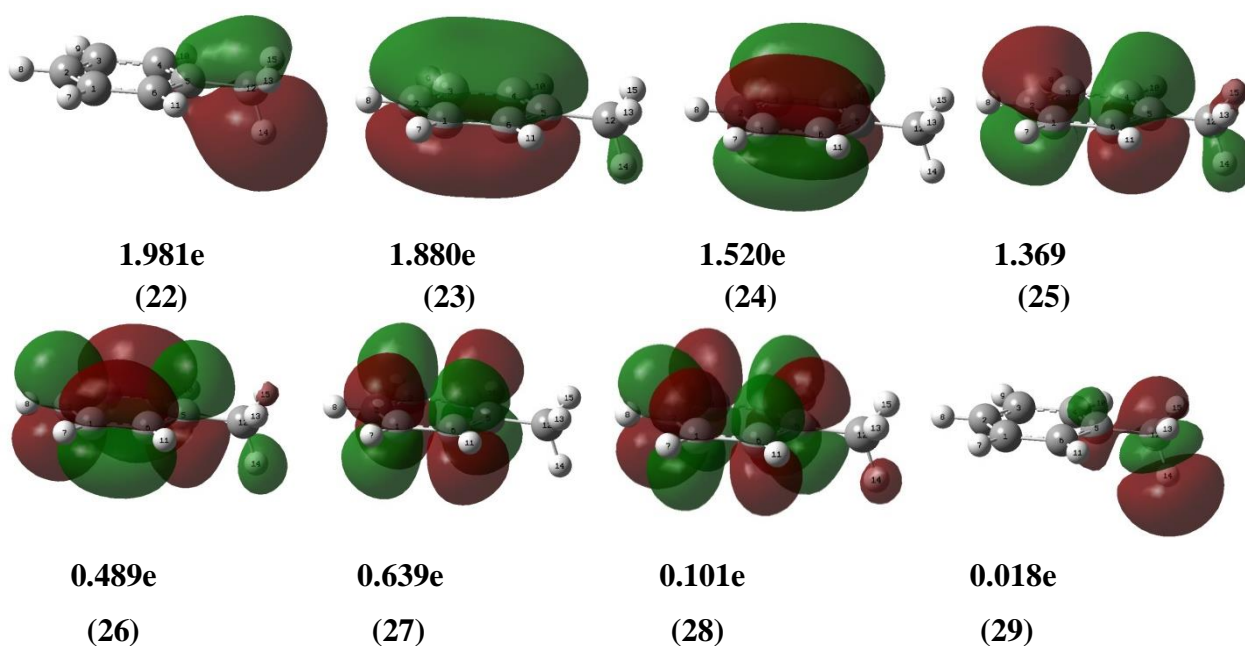


**Εικόνα 2.26:** Η δομή της  $T_2^{\min}$  του τολουολίου.

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 11. Τιμές ενέργειας για το ελάχιστο της $T_2$						
	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(T_2^{\min}-S_0^{\min})$	Freq ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ (D)
CAS	-269.65229	0.12958	-269.52271	118.43 kcal/mol	83.427	0.2067
MP2	-270.40501	»	-270.27543	<b>110.47kcal/mol</b>		»

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



**Εικόνα 2.27:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στη γεωμετρία ισορροπίας της  $T_2$  του τολουολίου.

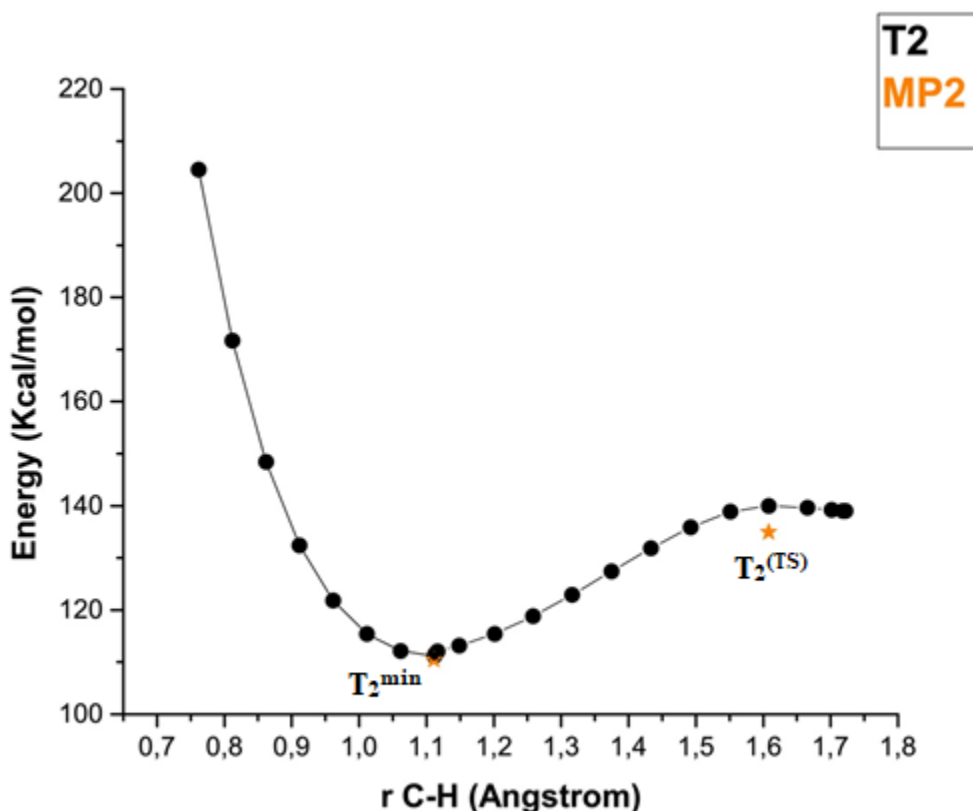
Διακρίνεται μια αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα **26**, **27** και **28** Μ.Ο. Σε επόμενο πίνακα θα αντιπαρατεθούν οι τιμές όλων των ενδιαμέσων σταδίων.

### 2.1.7 Η μεταβατική κατάσταση στην $T_2$ διεγερμένη

Ως αρχική γεωμετρία για την εύρεση<sup>[c42,c43]</sup> της μεταβατικής κατάστασης χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία στο μέγιστο της καμπύλης και από τον υπολογισμό συχνοτήτων προέκυψε μία μιγαδική συχνότητα. Τα χαρακτηριστικά της  $T_2^{(TS)}$  παρουσιάζονται παρακάτω:

ΠΙΝΑΚΑΣ 12. Τιμές ενέργειας της μεταβατικής κατάστασης της $T_2$						
	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(T_2^{(TS)}-S_0^{min})$	Freq (cm <sup>-1</sup> )	$\mu$ (D)
CAS	-269.60695	0.12010	-269.48685	130.93 kcal/mol	-2244.720	0.7165
MP2	-270.35840	»	-270.23739	<b>134.07 kcal/mol</b>		0.3336

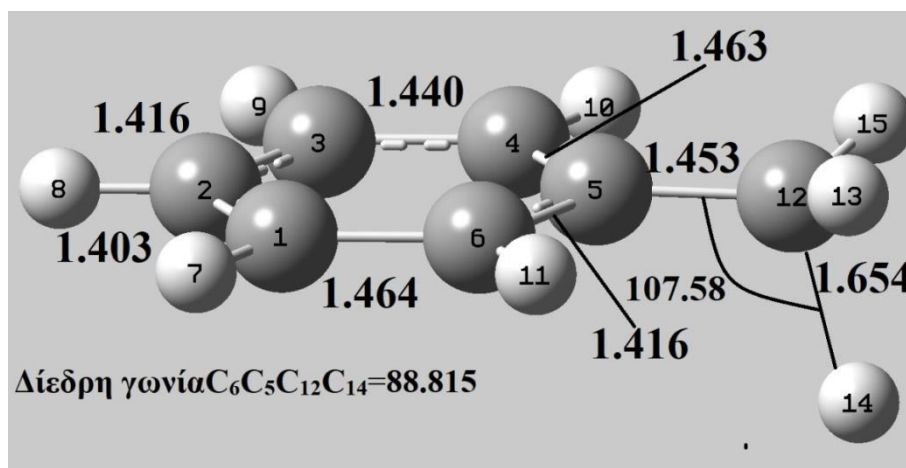
Υπολογίσαμε<sup>[c44a,c44b]</sup> και κατασκευάσαμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας  $T_2$  σε σχέση με τη διάσπαση του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$  κάνοντας υπολογισμό **RPES scan** όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



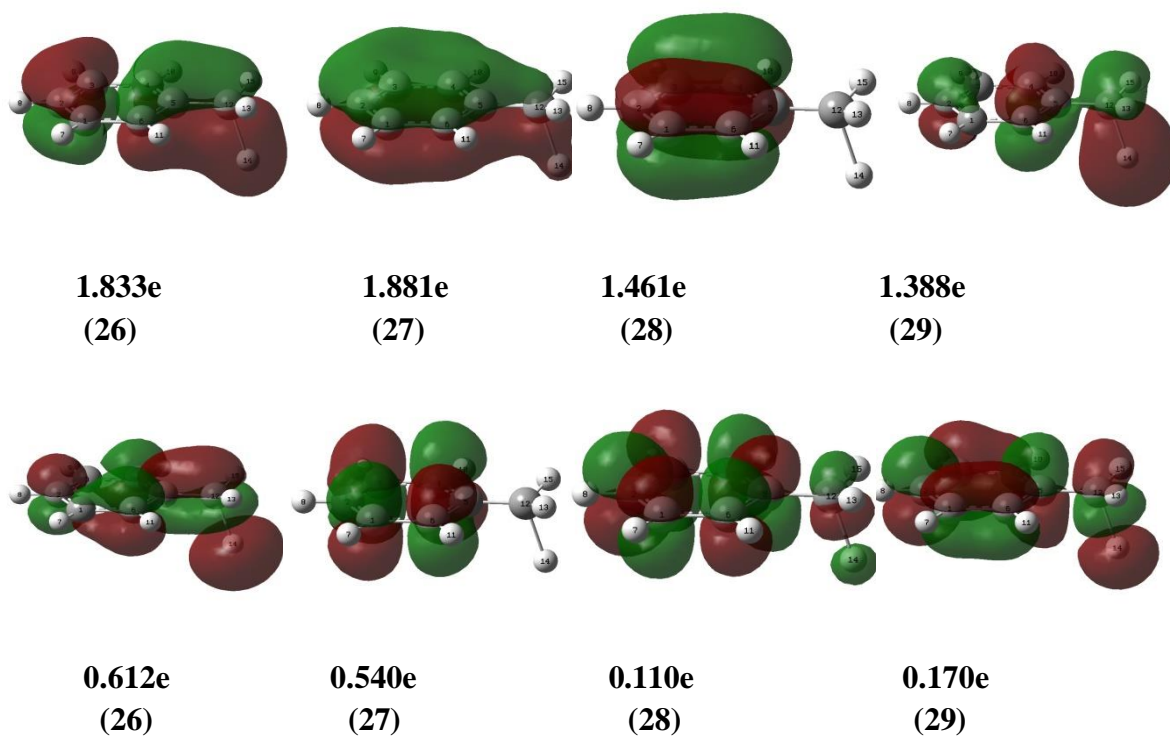
**Εικόνα 2.28:** Η αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ , στην  $T_2$  του τολουολίου. Διακρίνονται, η ενέργεια της

$T_2^{min}$ , η μεταβατική κατάσταση  $T_2^{(TS)}$ . Διακρίνονται με πορτοκαλί αστεράκι οι ενέργειες της  $T_2^{min}$  και της μεταβατικής κατάστασης  $T_2^{(TS)}$  με υπολογισμό MP2.

Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με  $Ea_2(T_2^{(TS)}) = 23.06 \text{ kcal/mol}$  και η γεωμετρία και τα τροχιακά του ενεργού χώρου απεικονίζονται παρακάτω:

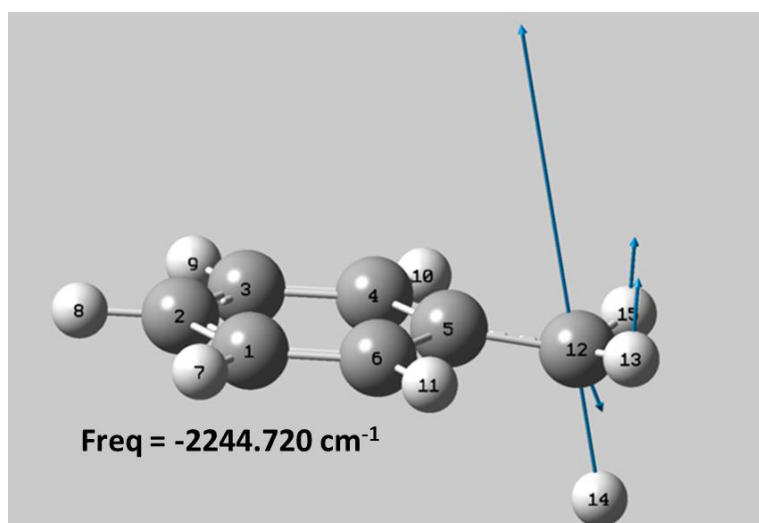


**Εικόνα 2.29:** Η δομή του τολουολίου  $T_2^{(TS)}$ .



**Εικόνα 2.30:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου μαζί με τις καταληψιμότητες τους στην  $T_2^{(TS)}$ .

Τέλος απεικονίζεται η μιγαδική συχνότητα δόνησης.



**Εικόνα 2.31:** Απεικόνιση της μιγαδικής συχνότητας δόνησης της  $T_2(TS)$ .

### 2.1.8 Δεύτερη διεγερμένη απλή κατάσταση $S_2$

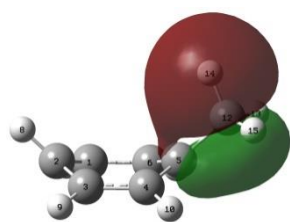
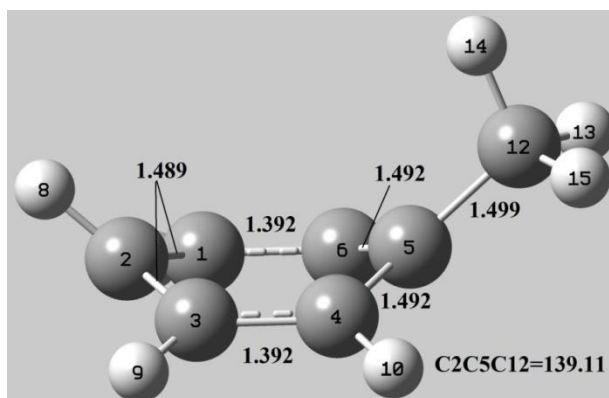
Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρήσαμε την εύρεση του ελαχίστου της δεύτερης απλής διεγερμένης κατάστασης  $S_2^{\min}$ . Για το σκοπό αυτό, ξεκινώντας από το σημείο  $S_0^{\min}$ , κάναμε έναν υπολογισμό κάθετης ηλεκτρονιακής διέγερσης (**FC**) στη βάση 6-31g(d) [c45]. Στη συνέχεια βελτιστοποιήσαμε το ελάχιστο της υπερεπιφάνειας  $S_2^{\min}$  χρησιμοποιώντας τα συναρτησιακά σύνολα βάσης **STO-3G**, **3-21G** και **6-31G** διαδοχικά [c46][c47][c48], απέτυχε όμως παρόλες τις προσπάθειες με την καθιερωμένη βάση 6-31g(d). Όμως με υπολογισμό συχνότητας, στην βάση **6-31g**, επιβεβαιώνουμε πως πρόκειται πράγματι για το ελάχιστο (όλες οι συχνότητες είναι θετικές). [c49] Παρόμοια αποτυχία αναφέρεται στην εργασία των *Stephansen et al.*<sup>63</sup> οι οποίοι δεν μπόρεσαν να προσδιορίσουν την δομή του τολουολίου στην  $S_2$  σε θεωρητικό επίπεδο με την βάση **aug-cc-pvdz**. Στην παρούσα εργασία μπορέσαμε παρόλα αυτά να υπολογίσουμε τις ηλεκτρονιακές ενέργειες, για το ελάχιστο της υπερεπιφάνειας στην βάση **6-31g(d)**, με έναν υπολογισμό **SPE** (single point energy) στην βάση **6-31g(d)** έτσι ώστε να είναι συγκρίσιμες με αυτές των προηγούμενων ενεργειακών καταστάσεων οι οποίες υπολογίστηκαν στην βάση 6-31g(d). Συνεπώς οι γεωμετρίες που θα παρουσιαστούν παρακάτω προέρχονται από τη βάση **6-31g** ενώ οι ενέργειες από την βάση **6-31g(d)**.

Τα αποτελέσματα που αφορούν τις τιμές της ενέργειας έχουν ως εξής:

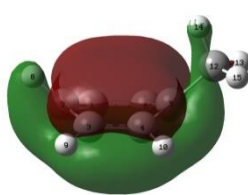
ΠΙΝΑΚΑΣ 13. Τιμές ενέργειας του ελάχιστου της $S_2$						
	$E_c$	ZPE	$E_0$	$\Delta E_0(S_2^{\min}-S_0^{\min})$	Freq	M
CAS	-269.47964 h	0.1276 h	-269.35204 h	157.39 kcal/mol	115.149 $\text{cm}^{-1}$	0.1918D
MP2	-279.94258 h		-269.81488 h	<b>146.68 kcal/mol</b>		

Η ενέργεια διέγερσης της  $S_2^{\min}$  αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των 194.9 nm. (πειραματική τιμή: 212.67 nm, 134.44 kcal/mol, 5.83 ev, Θεωρητικής: 213.03 nm, 134.21 kcal/mol, 5.82 ev).<sup>64</sup>

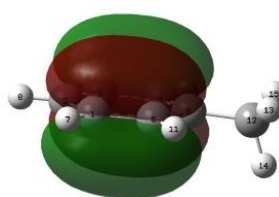
Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία στην  $S_2^{\min}$



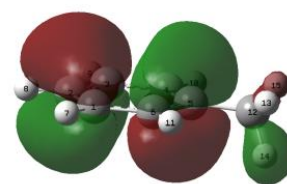
1.981e  
(22)  $\sigma_{C-C}$



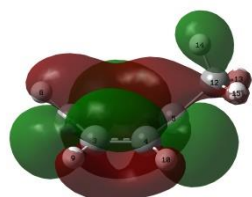
1.161e  
(23)



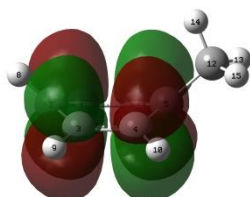
0.980e  
(24)



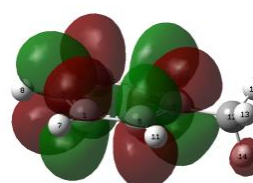
1.741  
(25)



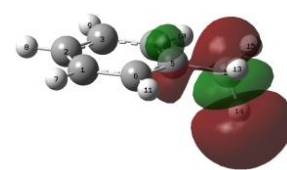
1.108e  
(22)  $\sigma_{C-C}$



0.241e  
(23)



0.312e  
(24)



0.018e  
(25)  $\sigma^*_{C-C}$

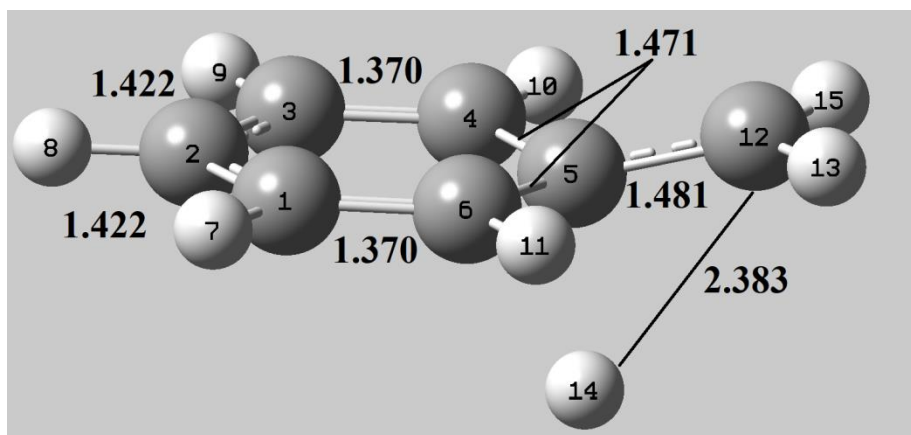


**Εικόνα 2.32:** Η μοριακή γεωμετρία του τολουολίου στην  $S_2^{min}$  και τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου στην διεγερμένη κατάσταση.

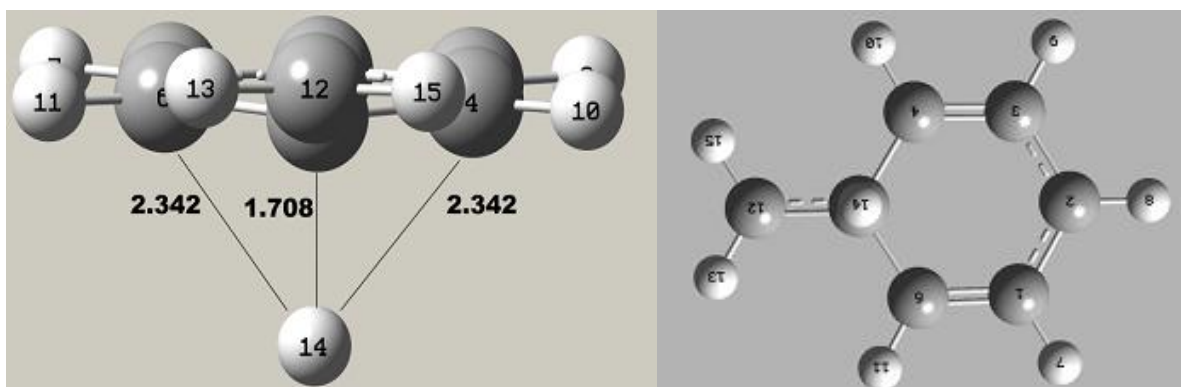
### 2.1.9 Εύρεση κωνικής τομής των καταστάσεων $S_0$ και $S_1$ , $\text{CoIn}(S_0/S_1)$

Το επόμενο βήμα στην εργασία μας είναι η εύρεση πιθανής κωνικής τομής (Conical Intersection, **CoIn**) που συνδέει μη-αδιαβατικά τις δύο απλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις  $S_1$  και  $S_0$ . Μεγάλη σημασία έχει ο εντοπισμός τέτοιων σημείων μη-αδιαβατικών μεταβάσεων για τη σωστή περιγραφή της φωτοχημείας και των πιθανών φωτοπροϊόντων.

Για την εύρεση της κωνικής τομής που μας ενδιαφέρει χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία του σημείου της  $S_1^{TS}$ . Ακολουθώντας τις μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας θα ανεβάσουμε σταδιακά τη βάση από STO-3G σε 4-31G και 6-31G(d)<sup>[c50]-[c53]</sup> μέχρι την πλήρη βελτιστοποίηση και τέλος κάναμε έναν υπολογισμό<sup>[c54]</sup> **MP2** για τον προσδιορισμό σωστότερης ενέργειας. Η μοριακή γεωμετρία παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα από τρεις διαφορετικές προοπτικές:



(α)



(β)

(γ)

**Εικόνα 2.33:** (α), (β), (γ) Διαφορετικές προοπτικές της βέλτιστης γεωμετρίας της  $CoIn$   $S_0/S_1$ . Τα μήκη των δεσμών δίνονται σε Angstroms (Å).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι γεωμετρικές παράμετροι της  $CoIn(S_0/S_1)$  για το τολουόλιο:

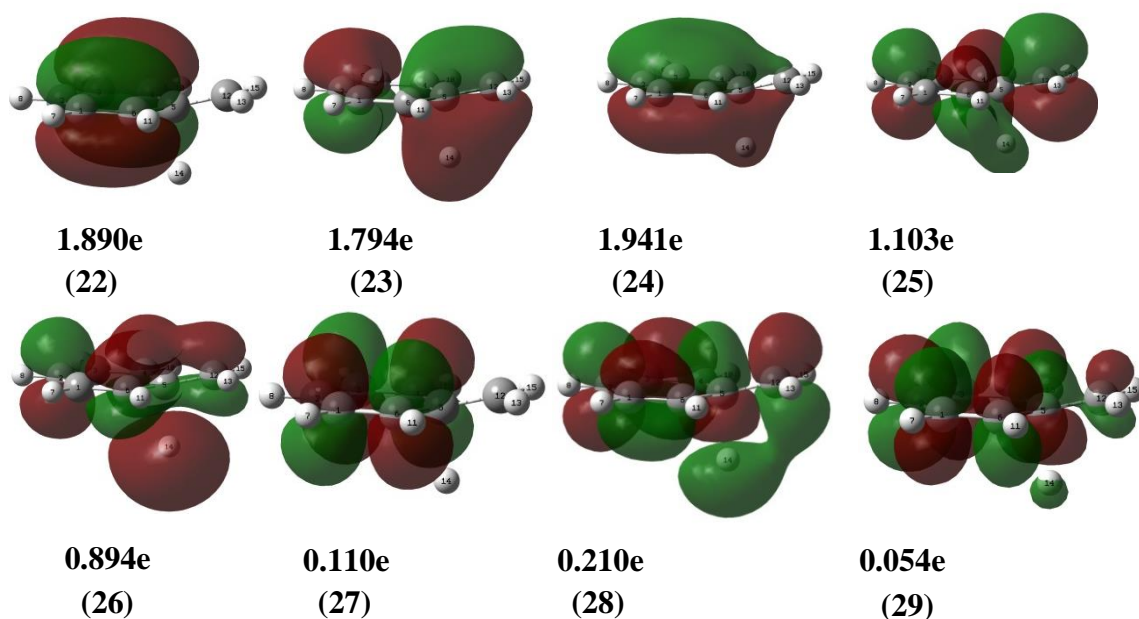
ΠΙΝΑΚΑΣ 14. Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι $r(\text{Å})$ , $\theta(^{\circ})$ και $\varphi(^{\circ})$ στο $CoInS_0/S_1$									
$r_{C1C2}$	$r_{C2C3}$	$r_{C3C4}$	$r_{C4C5}$	$r_{C5C6}$	$r_{C6C1}$	$r_{C6C15}$	$r_{C3C15}$	$r_{C3C12}$	$r_{C12C15}$
1.422	1.422	1.370	1.471	1.471	1.370	2.332	1.708	1.418	2.383
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,5,12}$	$\theta_{4,5,12}$	$\theta_{5,12,14}$	$\theta_{6,5,14}$	$\theta_{4,5,14}$
119.49	121.01	121.27	115.84	121.27	120.40	120.40	45.05	97.073	94.615
$\varphi_{1,6,5,12}$	$\varphi_{6,5,12,14}$	$\varphi_{4,3,12,15}$	$\varphi_{5,4,3,12}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{5,6,1,2}$		
163.075	100.773	-100.775	-163.075	1.041	-3.678	3.678	-1.429		

Οι ενέργειες της κωνικής τομής  $CoIn S_0/S_1$  παρουσιάζονται παρακάτω:

ΠΙΝΑΚΑΣ 15. Ενεργειακή διαφορά των $CoIn - S_0^{\min}$ , $CoIn - S_1^{\min}$ , $CoIn - FC$					
	$E_e$ (h)	$\Delta E_e(CoIn - S_0^{\min})$	$\Delta E_e(CoIn - S_1^{\min})$	$\Delta E_e(CoIn - FC)$	$\mu$ (D)
<b>CAS</b>	-269.63002	125.18 kcal/mol	12.55 kcal/mol	10.79 kcal/mol	0.3954
<b>MP2</b>	-270.38576	<b>125.63 kcal/mol</b>	<b>13.63 kcal/mol</b>	<b>9.98 kcal/mol</b>	0.4173

Για την επιβεβαίωση του σημείου τομής εξετάσαμε τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων **State 1**, **State 2** με  $\Delta E=0.03$  kcal/mol. Δηλαδή:  $\Delta E \approx 0$  kcal/mol ( $E_1=E_2= 269.63001h$ ). Η γωνία μεταξύ των δύο διανυσμάτων  $x_1$  και  $x_2$  είναι  $82.88^{\circ}$  και η τοπολογία του σημείου είναι peaked αφού  $G_1 \cdot G_2 < 0$  (όπου  $G_1, G_2$  είναι οι κλίσεις των δυο υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας αντίστοιχα) με γωνία μεταξύ τους ίση με **143,51** (βλ. Παράρτημα Β).

Τα μοριακά τροχιακά της **CoIn S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>** παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:



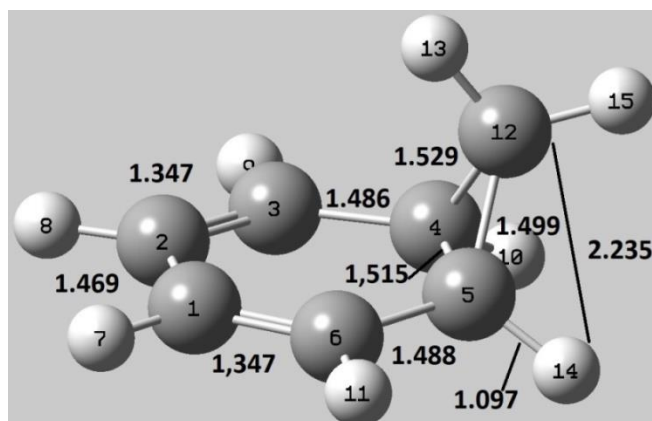
**Εικόνα 2.34:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου και η καταληψιμότητά τους στην **CoIn S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>**.

### 2.1.10 Εύρεση Πιθανών φωτοπροϊόντων

Στην προσπάθειά μας να προβλέψουμε τα δυνατά φωτοπροϊόντα από την ευρεθείσα **CoIn S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>**, χρησιμοποιήσαμε τις παρακάτω μεθόδους:

1. Αρχικά κάναμε απλή βελτιστοποίηση<sup>[c55a,b]</sup> χρησιμοποιώντας την γεωμετρία του σημείου κωνικής τομής χωρίς την παραμικρή αλλαγή της. Ο υπολογισμός έδωσε ένα προϊόν όπου ο **C<sub>12</sub>** έχει δημιουργήσει δεσμούς με τον ύπο- και τον όρθο-άνθρακα και το υδρογόνο να έχει δεσμό με τον ύπο-άνθρακα **C<sub>5</sub>**.

Η βέλτιστη δομή αυτής της δίκυκλο ένωσης **P<sub>1</sub>** παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:

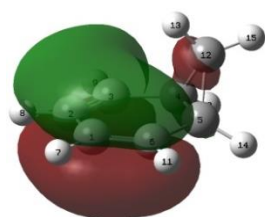


**Εικόνα 2.35:** Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία του φωτοπροϊόντος  $P_1$  (δίκυκλο [4,1,0] επτα-2,4-διένιο).

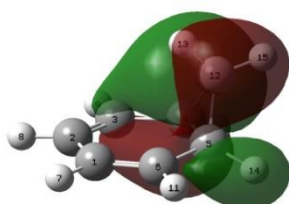
Οι γεωμετρικές παράμετροι και τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητές τους παρουσιάζονται παρακάτω:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 16.** Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι  $r$  (Å),  $\theta$  ( $^\circ$ ) και  $\phi$  ( $^\circ$ ) για το φωτοπροϊόν  $P_1$

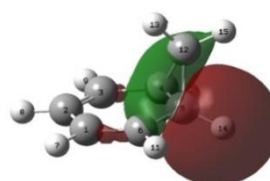
$r_{C1C2}$	$r_{C2C3}$	$r_{C3C4}$	$r_{C4C12}$	$r_{C4C13}$	$r_{C4C5}$	$r_{C5C6}$	$r_{C6C1}$	$r_{C5C14}$	$r_{C12C15}$
1.469	1.347	1.486	1.529	1.499	1.515	1.488	1.347	1.097	2.235
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{4,12,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{12,4,5}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,5,14}$	$\theta_{12,5,14}$	$\theta_{4,5,14}$	$\theta_{4,5,12}$
121.25	121.64	60.01	116.99	59.00	121.59	115.08	115.82	117.03	60.98
$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{2,3,4,12}$	$\phi_{3,4,12,5}$	$\phi_{4,12,5,6}$	$\phi_{4,12,5,14}$	$\phi_{12,5,14,6}$	$\phi_{4,5,6,1}$	$\phi_{14,5,6,1}$	$\phi_{4,12,3,15}$	
-4.395	-64.44	105.22	-106.09	108.00	147.69	4.260	-147.85	4.260	



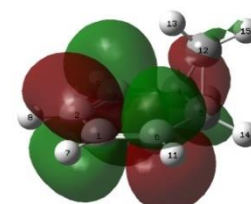
1.932e  
(22)



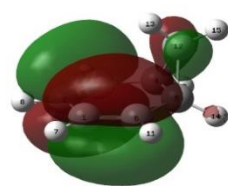
1.976e  
(23)



1.982e  
(24)



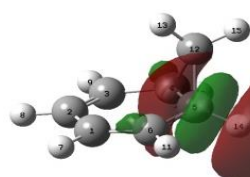
0.116e  
(25)



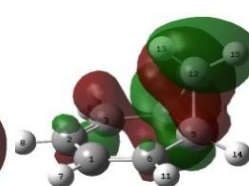
1.886e  
(26)



0.065e  
(27)



0.017e  
(28)



0.022e  
(29)

**Εικόνα 2.36:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις καταληψιμότητές τους για το φωτοπροϊόν  $P_1$ .

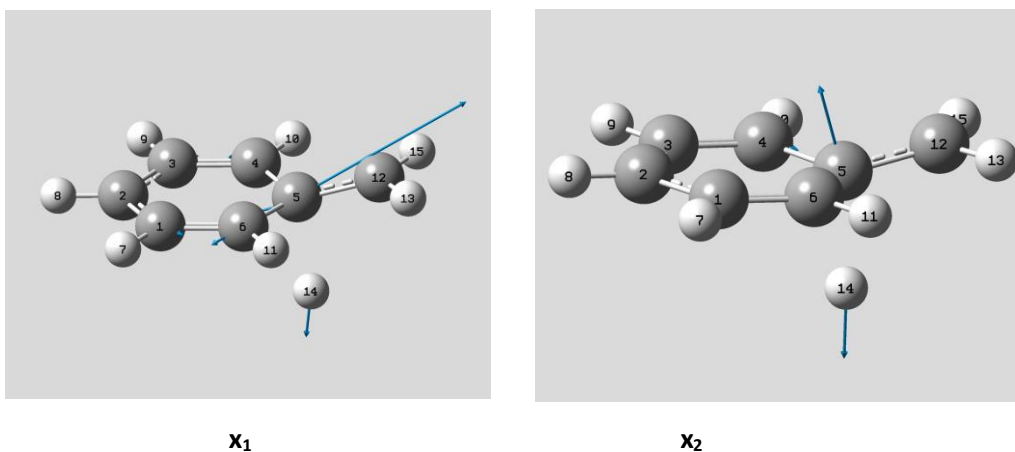
Τα χαρακτηριστικά του  $P_1$  παρουσιάζονται παρακάτω:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 17.** Ενεργειακή διαφορά του προϊόντος  $P_1$  και της  $S_0^{\min}$

	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(P_1-S_0^{\min})$	Freq ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ (D)
CAS	-269.76002	0.13479	-269.62523	44.10 kcal/mol	243.3829	0.2778
MP2	-270.53434	»	-270.39972	<b>32.91 kcal/mol</b>		0.2780

Να αναφέρουμε ότι το φωτοπροϊόν αυτό δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικά, πράγμα που διαπιστώσαμε κατά τη διερεύνηση που κάναμε στη μεγάλη χημική βάση της American Chemical Society **Science Finder**. Παράγωγα όμως του **P<sub>1</sub>** έχουν συντεθεί με κλασσικές μεθόδους συνθετικής χημείας.<sup>26</sup>

2. Μια διαφορετική τεχνική για να βρούμε πιθανά φωτοπροϊόντα ξεκινώντας από την κωνική τομή είναι να ακολουθήσουμε τα διανύσματα  $x_1$  (gradient difference) και  $x_2$  (derivative coupling) επί της  $S_0$  υπερεπιφάνειας, τα οποία ορίζουν τις καρτεσιανές συντεταγμένες περιγραφής του **CoIn**  $S_0/S_1$ . Τα διανύσματα αυτά υποδεικνύουν ενδεχομένως πορείες επί της  $S_0$  υπερεπιφάνειας που καταλήγουν στον σχηματισμό φωτοπροϊόντων. Για το σκοπό αυτό εξετάσαμε 4 πιθανές πορείες (2 φορές για κάθε διάνυσμα:  $+x_1, -x_1, +x_2, -x_2$ ). Τα διανύσματα τα λάβαμε με το λογισμικό **GaussView** υπό τη μορφή πινάκων. Για να εμφανίσουμε γραφικά τις τιμές των δύο διανυσμάτων, χρησιμοποιήσαμε τις συντεταγμένες των θέσεων των ατόμων (**Input orientation**) καθώς και τις δυνάμεις που δέχονται (**Forces**), από το output αρχείο της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας του σημείου της κωνικής τομής, ένα βήμα πριν από τη σύγκλιση (στα 3YES) και τους τοποθετήσαμε σε φόρμα αρχείου<sup>[c56]</sup> (**.out**) που έχει τροποποιηθεί κατάλληλα ώστε με το λογισμικό **GaussView** να εμφανιστούν στο χώρο όπως φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 2.37:** Η απεικόνιση των συντεταγμένων των διανυσμάτων  $x_1$  και  $x_2$  για κάθε άτομο στο σημείο της κωνικής τομής  $S_0/S_1$ .

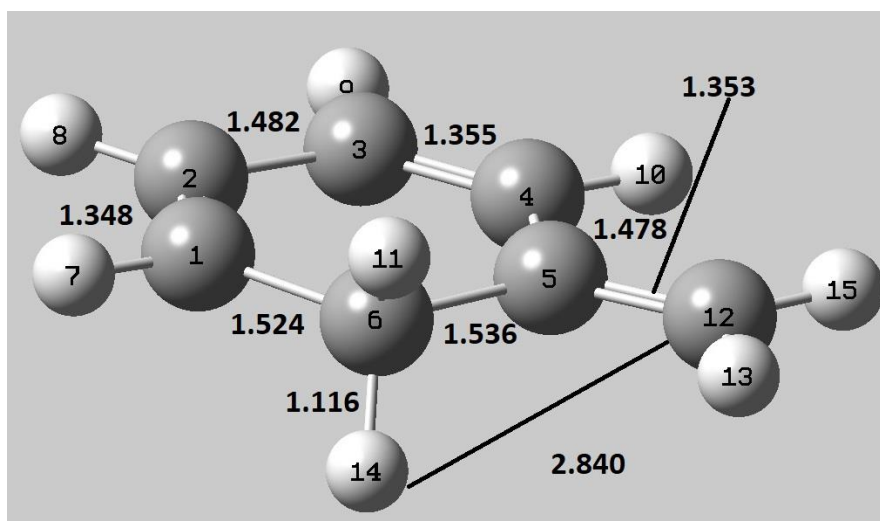
Στη συνέχεια τροποποιώντας την κατεύθυνση των δύο διανυσμάτων χειροκίνητα (manual displacement), λάβαμε τις 4 γεωμετρίες (**input**) που αντιστοιχούσαν στις 4 κατευθύνσεις τους ( $-x_1, +x_1, -x_2, +x_2$ ) και για κάθε μία γεωμετρία κάναμε 3

υπολογισμούς διαφορετικής βελτιστοποίησης (**Opt**, **Opt=CalcFC** και **Opt=CalcAll**) ώστε να αυξήσουμε τον αριθμό των πιθανών φωτοπροϊόντων. Και για τις τρεις περιπτώσεις ακολουθήσαμε την ίδια μεθοδολογία. Αρχικά το μόριο βελτιστοποιήθηκε, δηλαδή αφέθηκε να «κυλήσει» στην  $S_0$  υπερεπιφάνεια απομακρυνόμενο από το σημείο κωνικής τομής και λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις  $S_1$  και  $S_0$  (stateaverage) στη βάση **STO-3G**<sup>[c57]</sup>. Στη συνέχεια και αφού επιβεβαιώθηκε ότι έχει απομακρυνθεί από την κωνική τομή, ελέγχοντας την τιμή της ενεργειακής διαφοράς των καταστάσεων, βελτιστοποιήσαμε στη βάση **6-31G(d)**<sup>[c58a]</sup> (χωρίς state average), υπολογίσαμε την συχνότητα **freq**<sup>[c58b]</sup> και τέλος κάναμε υπολογισμό ενέργειας **MP2**<sup>[c59]</sup>. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα προϊόντα που λάβαμε από τις αντίστοιχες 4 μετατοπίσεις των διανυσμάτων, ανάλογα με την αντίστοιχα χρησιμοποιούμενη βελτιστοποίηση.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 18.</b> Τα προϊόντα στην $S_0$ κατάσταση συναρτήσει των διανυσμάτων				
	<b>-x<sub>1</sub></b>	<b>+x<sub>1</sub></b>	<b>-x<sub>2</sub></b>	<b>+x<sub>2</sub></b>
<b>Opt</b>	P <sub>1</sub>	S <sub>0</sub> <sup>min</sup>	P <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>
<b>Opt=CalcFC</b>	P <sub>1</sub>	S <sub>0</sub> <sup>min</sup>	P <sub>1</sub>	Ρίζες
<b>Opt=CalcAll</b>	P <sub>1</sub>	S <sub>0</sub> <sup>min</sup>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>

Εδώ να αναφέρουμε ότι είναι σημαντική και η πορεία, δηλαδή τα στάδια ή βήματα που διαμεσολαβούν στη βελτιστοποίηση (Read Intermediate Geometries Gaussian Optimizations Only) και όχι μόνο το τελικό αποτέλεσμα, μιας που θα μπορούσε το υδρογόνο να απομακρύνεται από την μεθυλομάδα τόσο ώστε να θεωρείται διάσπαση. Στην περίπτωση του τολουολίου αυτό δεν συνέβη παρόλο που διερευνηθηκε η περίπτωση αυτού του ενδεχόμενου. Σε όλες τις περιπτώσεις όπου η κατάληξη ήταν το **P<sub>1</sub>**, υπήρξε δημιουργία μιας ενδιάμεσης-μεταβατικής γεωμετρίας με χαρακτήρα δίρριζας **P<sub>1(TS)</sub>**, όπου ο υπολογισμός συχνοτήτων έδινε μία αρνητική τιμή, με εξαίρεση την περίπτωση του **-x<sub>1</sub>** με **Opt** όπου η συχνότητα ήταν θετική. Αυτό σήμαινε ότι ή θα ήταν ένα καινούργιο φωτοπροϊόν ή ότι εντοπίστηκε κάποιο μικρό τοπικό ελάχιστο στην υπερεπιφάνεια της  $S_0$ , τέτοιο που ίσως είναι στα όρια του σφάλματος της μεθόδου. Αυτό αποσαφηνίστηκε στους επόμενους υπολογισμούς. Με αυτή τη μέθοδο επίσης βρέθηκε το προϊόν **P<sub>2</sub>** (**ortho-photo Fries**). Ο υπολογισμός έδωσε ένα προϊόν όπου το υδρογόνο **H<sub>14</sub>** δημιουργεί δεσμό με τον όρθο-άνθρακα **C<sub>6</sub>**.

Η βελτιστοποιημένη δομή της **photo-fries** ένωσης **P<sub>2</sub>** παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 2.38:** Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία του φωτοπροϊόντος **P<sub>2</sub>**.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 19.** Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι  $r$  (Å),  $\theta$  (°) και  $\phi$  (°) για το φωτοπροϊόν **P<sub>2</sub>**

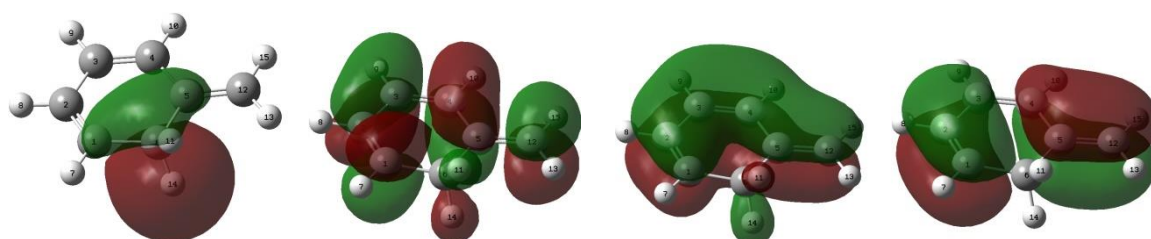
$r$ C1C2	$r$ C2C3	$r$ C3C4	$r$ C4C5	$r$ C5C12	$r$ C5C6	$r$ C6C1	$r$ C6H14	$r$ C12H14	$r$ C2H8
1.348	1.482	1.355	1.478	1.353	1.536	1.524	1.116	2.840	1.086
$\theta$ 1,2,3	$\theta$ 2,3,4	$\theta$ 3,4,5	$\theta$ 4,5,6	$\theta$ 5,6,1	$\theta$ 1,6,14	$\theta$ 5,6,14	$\theta$ 1,6,11	$\theta$ 14,6,11	
121.063	120.797	122.283	118.204	114.411	108.397	108.960	109.334	105.659	
$\phi$ 1,2,3,4	$\phi$ 2,3,4,5	$\phi$ 3,4,5,6	$\phi$ 4,5,6,1	$\phi$ 6,1,2,3	$\phi$ 1,6,5,12	$\phi$ 5,4,3,12	$\phi$ 2,1,6,14	$\phi$ 4,5,6,14	
-1.311	0.039	3.279	-5.041	-0.158	175.506	-177.270	-117.737	116.450	

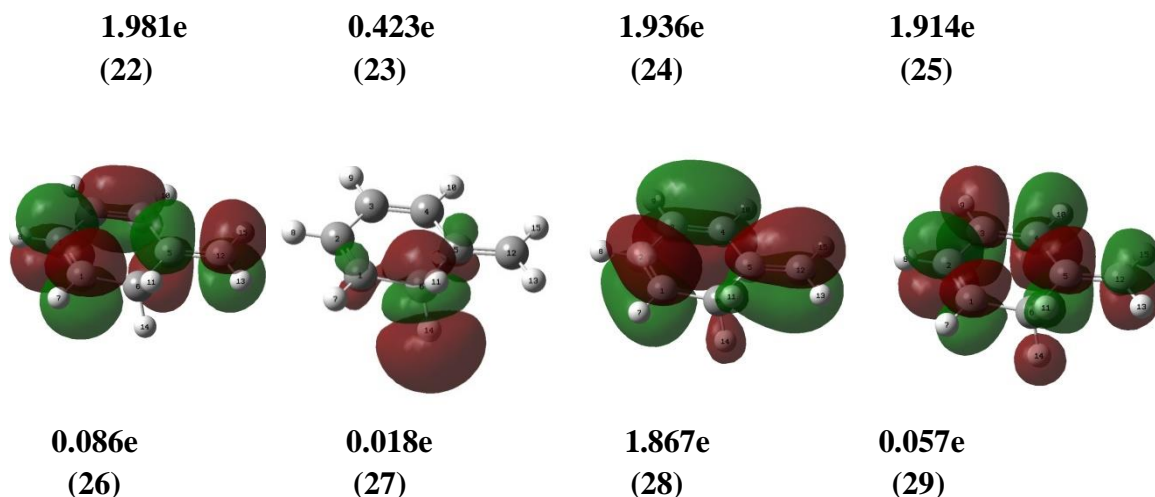
Τα χαρακτηριστικά του **P<sub>2</sub>** παρουσιάζονται παρακάτω:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 20.** Ενεργειακή διαφορά του προϊόντος **P<sub>2</sub>** και της  $S_0^{\min}$

	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(\text{P}_2-S_0^{\min})$	Freq (cm <sup>-1</sup> )	$\mu$ (D)
<b>CAS</b>	-269.78419	0.13786	-269.65212	27.22 kcal/mol	110.614	0.2690
<b>MP2</b>	-270.54123	»	-270.40920	<b>26.82 kcal/mol</b>	»	0.2690

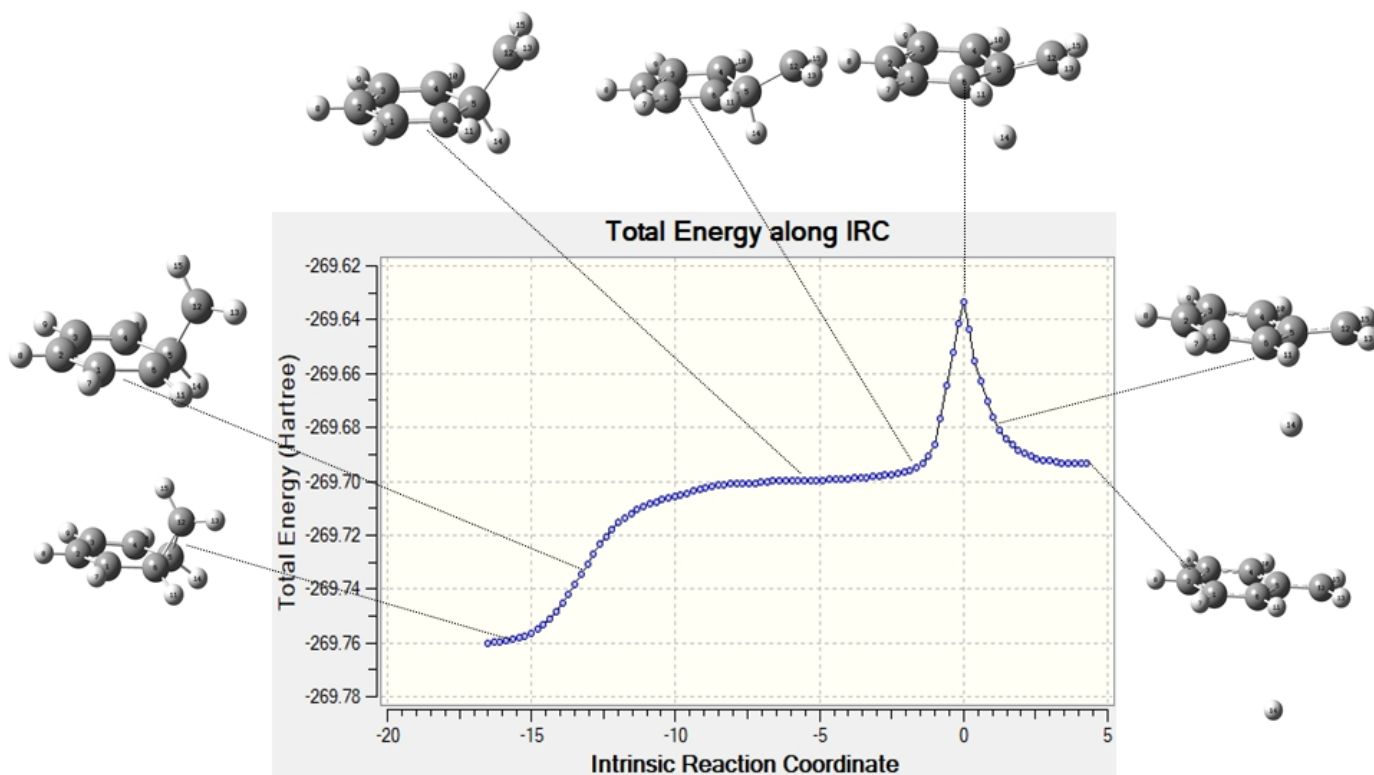
Τέλος στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά με τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες του **P<sub>2</sub>**





**Εικόνα 2.39:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με τις καταληψιμότητες τους για το φωτοπροϊόν  $P_2$ .

3. Ένας άλλος τρόπος ήταν να γίνει ένας υπολογισμός  $IRC^{[c60]}$  από την βέλτιστη γεωμετρία της κωνικής τομής, ο οποίος και κατέληξε στις ρίζες και στο κυκλοπροϊόν  $P_1$ . Στην πορεία προς το κυκλοπροϊόν φάνηκε ξεκάθαρα το πέρασμα του μορίου από την ενδιάμεση-μεταβατική γεωμετρία (δίρριζα) που αναφέρθηκε πιο πριν. Το αποτέλεσμα του υπολογισμού παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 2.40** Οι δύο πορείες ελάττωσης της ενέργειας του μορίου από το σημείο του

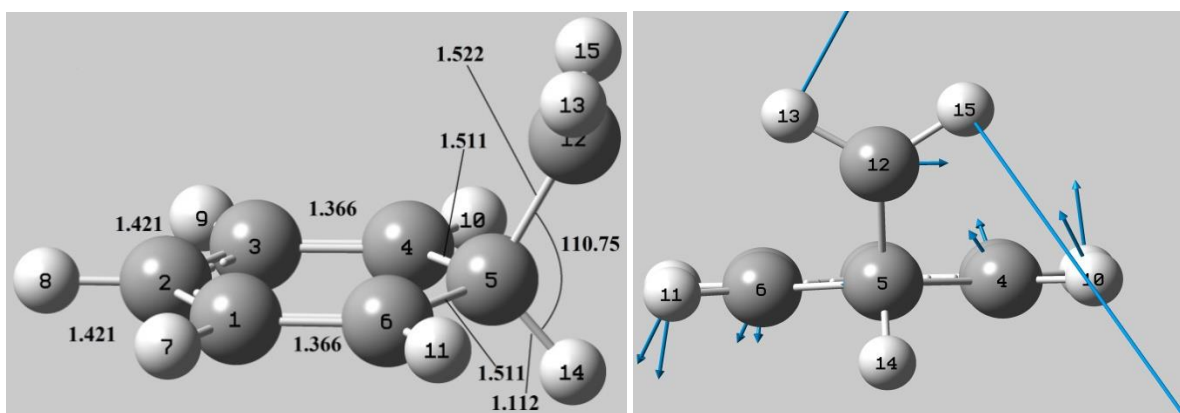


*CoIn S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub> συναρτήσει της IRC καθώς και μερικά στιγμιότυπα της γεωμετρικής σταδιακής μετατροπής του μορίου προς το P<sub>1</sub> από τη μια διεύθυνση και προς τις ρίζες απο την άλλη διεύθυνση.*

Το θετικό πρόσημο της IRC αντιστοιχεί στη θετική φορά του διανύσματος της μιγαδικής-αρνητικής συχνότητας δόνησης και το αρνητικό πρόσημο στην αρνητική φορά του. Για κάθε μία πορεία παρουσιάζονται ορισμένα στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου καθώς και τα τελικά προϊόντα που είναι οι ρίζες και βέβαια το κυκλοπροϊόν P<sub>1</sub>.

### **2.1.11 Η Διριζοειδής Μεταβατική Κατάσταση P<sub>1</sub><sup>(TS)</sup>**

Σε αυτή την ενότητα θα εξετάσουμε την γεωμετρία της διριζοειδούς δομής, η οποία εμφανίστηκε σε διάφορους υπολογισμούς ως ενδιάμεση μεταβατική κατάσταση των υπολογισμών μας. Έτσι, έγινε υπολογισμός<sup>[c56,c57]</sup> εύρεσης αυτής, όπου πράγματι πραγματοποιήθηκε σύγκλιση με μία αρνητική-μιγαδική συχνότητα δόνησης και με τη γεωμετρία του σημείου να είναι αυτή που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 2.41:** Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία και τα διανύσματα δόνησης της αρνητικής-μιγαδικής συχνότητας της P<sub>1</sub><sup>(TS)</sup>.

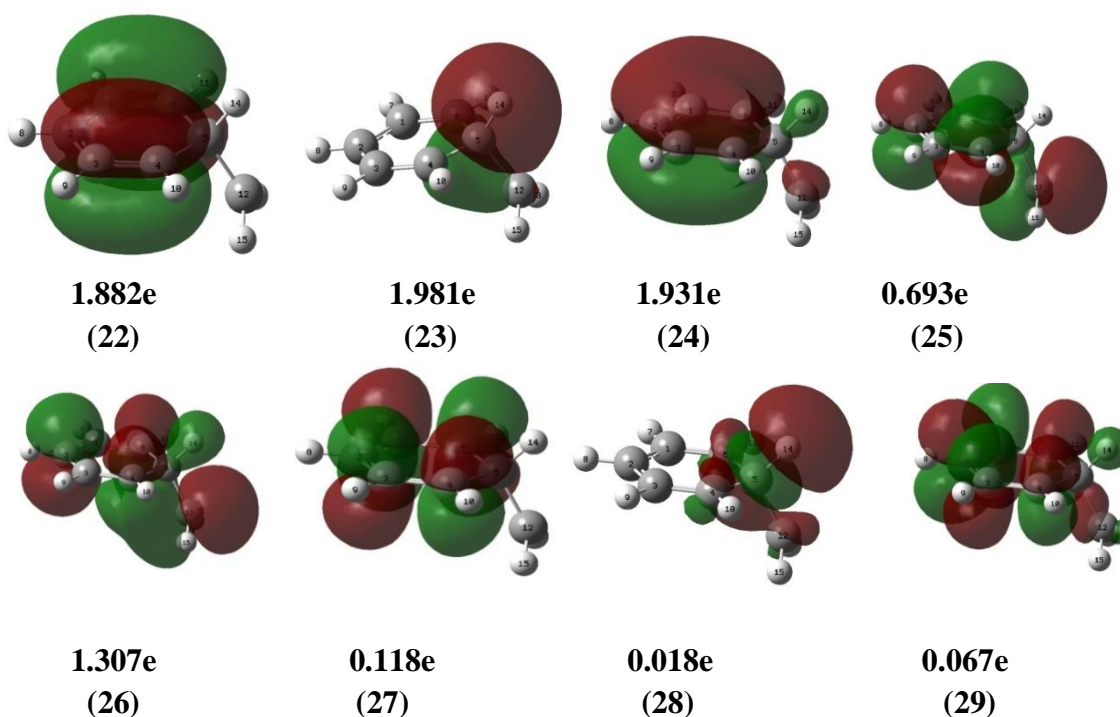
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 21.</b> Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι r (Å), θ (°) και φ (°) για το φωτοπροϊόν P <sub>1</sub> <sup>(TS)</sup>										
r C1C2	r C2C3	r C3C4	r C4C5	r C5C6	r C6C1	r C5C12	r C3H14	r C12H14		
1.421	1.421	1.366	1.511	1.511	1.366	1.523	1.562	2.174		
θ <sub>1,2,3</sub>	θ <sub>2,3,4</sub>	θ <sub>3,4,5</sub>	θ <sub>4,5,6</sub>	θ <sub>5,6,1</sub>	θ <sub>6,1,2</sub>	θ <sub>6,5,12</sub>	θ <sub>4,5,12</sub>	θ <sub>4,5,14</sub>	θ <sub>6,5,14</sub>	θ <sub>12,5,14</sub>
119.19	121.36	123.24	111.45	123.24	121.36	107.86	107.85	109.69	119.69	110.75
φ <sub>1,2,3,4</sub>	φ <sub>2,3,4,5</sub>	φ <sub>3,4,5,6</sub>	φ <sub>4,5,6,1</sub>	φ <sub>3,4,5,14</sub>	φ <sub>1,2,3,14</sub>	φ <sub>1,6,5,12</sub>	φ <sub>3,4,5,12</sub>	φ <sub>8,2,5,14</sub>	φ <sub>8,2,5,12</sub>	
0.282	-2.379	3.972	-3.971	125.65	-125.65	114.24	-114.24	179.98	-0.02	

Τα χαρακτηριστικά της  $P_1^{(TS)}$  παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 22. Ενεργειακή διαφορά του προϊόντος $P_1^{(TS)}$ και της $S_0^{min}$						
	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(P_1^{(TS)}-S_0^{min})$	Freq ( $cm^{-1}$ )	$\mu$ (D)
CAS	-269.70076	0.12841	-269.57235	77.28 kcal/mol	-262.763	0.2843
MP2	270.45902	»	-270.33061	<b>76.15 kcal/mol</b>	»	0.2843

Η ενέργεια ενεργοποίησης της δίριζας, δηλαδή η ενέργεια που χρειάζεται για να μεταβούμε από το ένα ισομερές κυκλοπροϊόν στο άλλο, βρέθηκε να είναι ίση με  $E_{a3}(P_1^{(TS)}) = 43.24 \text{ kcal/mol}$

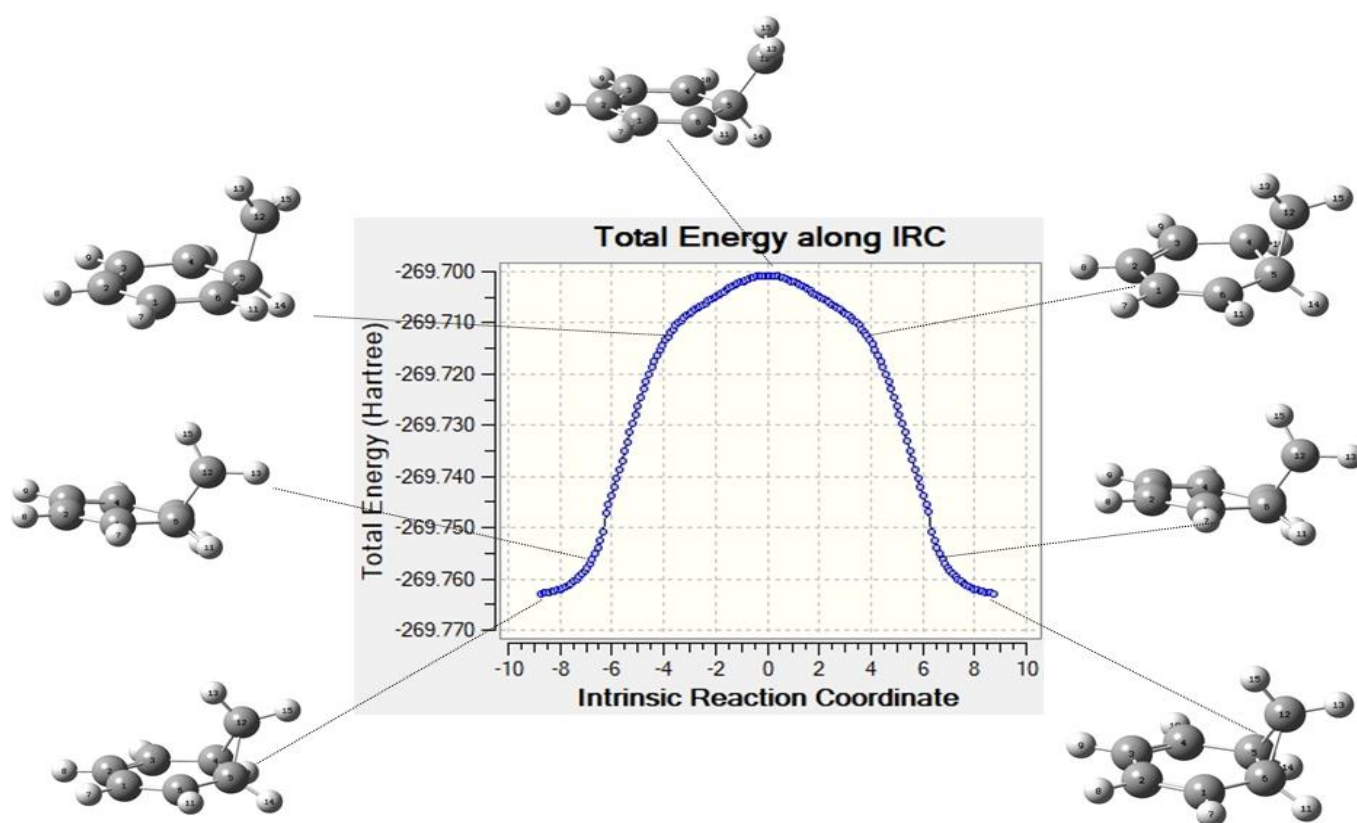
Παρακάτω παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά και οι καταληψιμότητες της  $P_1^{(TS)}$ :



**Εικόνα 2.42:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου για τη  $P_1^{(TS)}$ .

Στην συνέχεια πραγματοποιήσαμε έναν υπολογισμό<sup>[63]</sup> IRC στη γεωμετρία αυτής της μεταβατικής κατάστασης για να φανεί ποιες γεωμετρίες-προϊόντα συνδέει. Το αποτέλεσμα ήταν ‘δύο’ ταυτόσημα κυκλοπροϊόντα όπου ο άνθρακας  $C_{12}$  της μεθυλενομάδας συνδέεται στη μία περίπτωση με τον  $C_4$  και στην άλλη με τον  $C_2$  και στην ουσία πρόκειται για το ίδιο προϊόν  $P_1$ . Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το

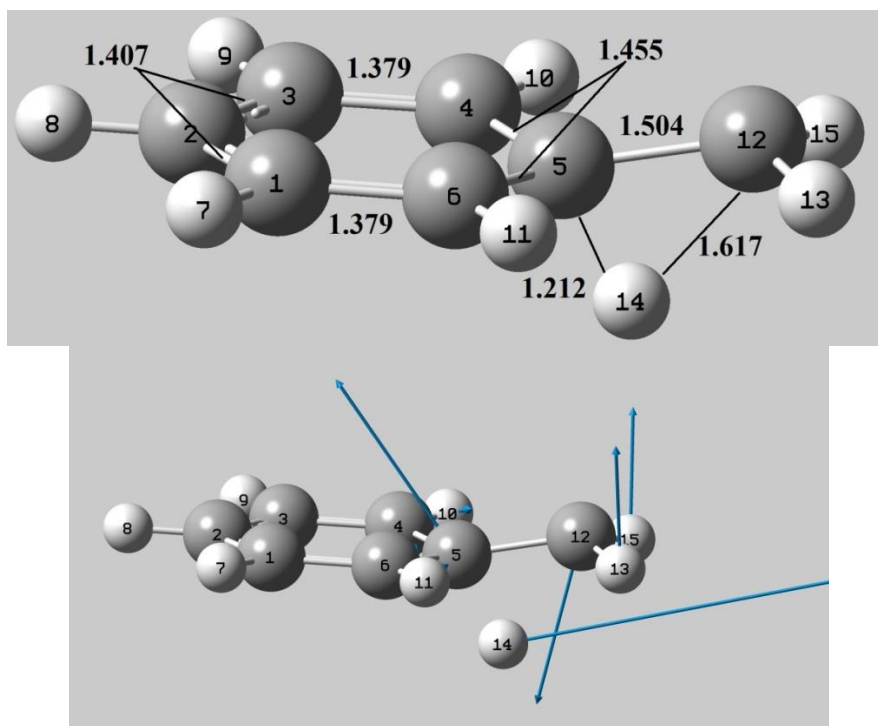
αποτέλεσμα του υπολογισμού **IRC** μαζί με κάποια στιγμιότυπα αλλαγής του μορίου.



**Εικόνα 2.43:** Ο υπολογισμός **IRC** από το σημείο  $P_{1(TS)}$ , τα δύο 'ισομερή' κυκλοπροϊόντα  $P_1$  και κάποια ενδιάμεσα στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου.

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

Έχοντας βρεί και προσδιορίσει τη γεωμετρία του κυκλοπροϊόντος, θελήσαμε να ερευνήσουμε τυχόν μεταβατική κατάσταση που να συνδέει το ελάχιστο της υπερπιφάνειας  $S_0$ , με το κυκλοπροϊόν  $P_1$ . Έτσι ξεκινήσαμε έναν υπολογισμό<sup>[c64]</sup> **QST2** όπου και έγινε σύγκλιση. Η γεωμετρία που βρέθηκε χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση<sup>[c65]-[c67]</sup> της μεταβατικής κατάστασης. Η τελική γεωμετρία μαζί με τα διανύσματα δόνησης της μοναδικής μιγαδικής-αρνητικής συχνότητας δόνησης παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα

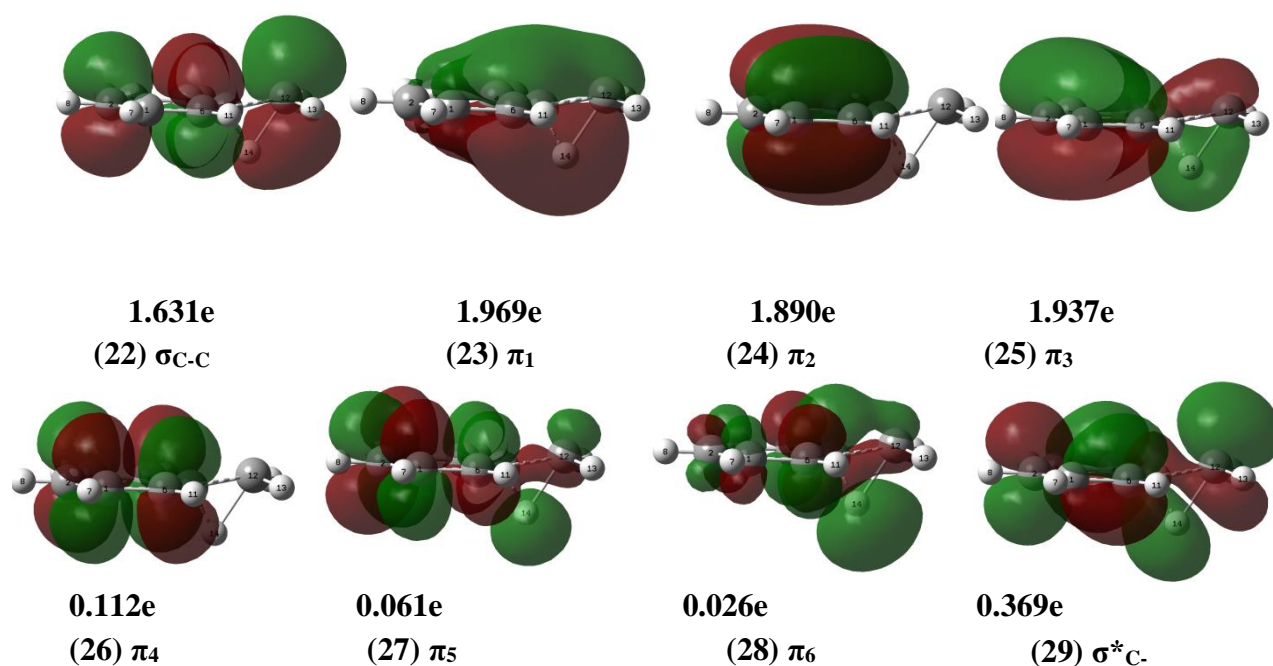


**Εικόνα 2.44:** Η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία και τα διανύσματα δόνησης της αρνητικής-μιγαδικής συχνότητας της μεταβατικής κατάστασης μεταξύ της  $S_0^{\min}$  και κυκλοπροϊόντος  $P_1$ .

**ΠΙΝΑΚΑΣ 23.** Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι  $r$  (Å),  $\theta$  ( $^\circ$ ) και  $\varphi$  ( $^\circ$ ) στη μεταβατική κατάσταση μεταξύ  $S_0^{\min}$  και κυκλοπροϊόντος  $P_1$ .

$r_{C1C2}$	$r_{C2C3}$	$r_{C3C4}$	$r_{C4C5}$	$r_{C5C6}$	$r_{C6C1}$	$r_{C6C14}$	$r_{C5C14}$	$r_{C5C12}$	$r_{C12C15}$
1.407	1.407	1.379	1.455	1.455	1.379	2.158	1.212	1.504	2.343
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,5,12}$	$\theta_{4,5,12}$	$\theta_{3,12,15}$		
118.91	121.27	121.48	115.35	121.48	120.80	120.81	45.54		
$\varphi_{1,6,5,12}$	$\varphi_{6,5,12,14}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{2,3,12,14}$	$\varphi_{4,3,12,13}$					
165.59	100.31	5.11	100.31	-100.26					

Τα μοριακά τροχιακά με τις καταληψιμότητες τους παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:



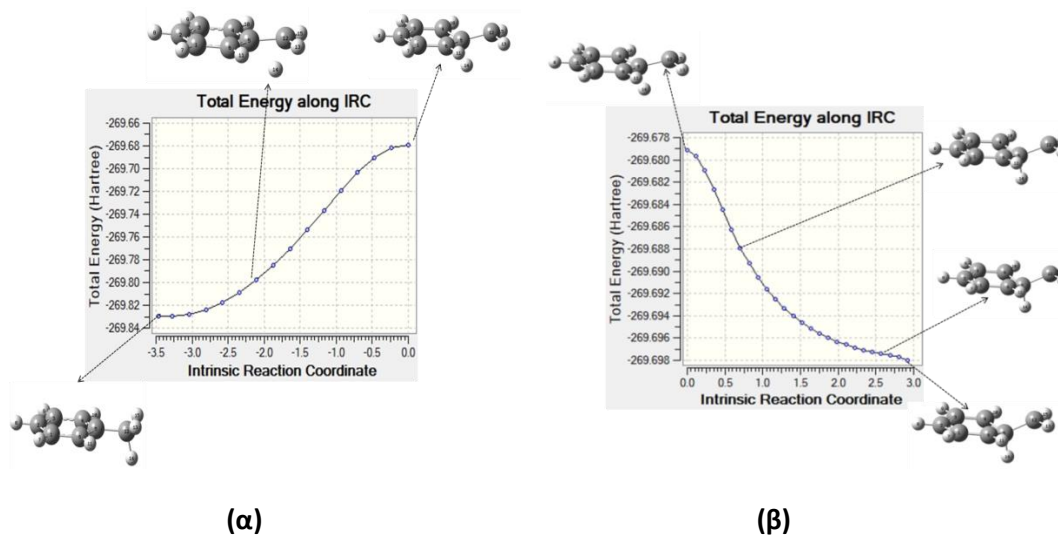
**Εικόνα 2.45:** Τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου της μεταβατικής κατάστασης μεταξύ  $S_0^{min}$  και κυκλοπροϊόντος  $P_1$  μαζί με τις καταληψιμότητες.

Διακρίνεται η μεταφορά περίπου **0.5e** από το  $\sigma_{c-c}$  (22), στο  $\sigma^*_{c-c}$  (29). Η μορφή του τροχιακού 29 δείχνει τη σύνδεση της μεθυλομάδας με τον ύψο-άνθρακα που έχει ως συνέπεια τη δημιουργία του  $P_1$ .

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

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 24.</b> Ενεργειακή διαφορά του προϊόντος $TS(S_0^{min}\&P_1)$ και της $S_0^{min}$						
	$E_e$ (h)	ZPE (h)	$E_0$ (h)	$\Delta E_0(TS(S_0^{min}\&P_1)-S_0^{min})$	Freq ( $cm^{-1}$ )	$\mu$ (D)
<b>CAS</b>	-269.67916	0.12650	-269.55266	90.00 kcal/mol	-1467.081	0.9922
<b>MP2</b>	-270.44157	»	-270.31507	<b>85.00 kcal/mol</b>	»	1.5996

Τέλος προχωρήσαμε σε δύο υπολογισμούς **IRC**<sup>[c63,c64]</sup> για να διερευνηθούν οι πορείες που ακολουθεί το μόριο στην υπερεπιφάνεια  $S_0$ . Τα αποτελέσματα των υπολογισμών μαζί με κάποια στιγμιότυπα της γεωμετρικής αλλαγής του μορίου παρουσιάζονται παρακάτω:



**Εικόνα 2.46:** (α) Ο υπολογισμός **IRC** από το σημείο της μεταβατικής κατάστασης προς το  $S_0^{min}$ . (β) Ο υπολογισμός **IRC** από το σημείο της μεταβατικής κατάστασης προς το  $P_1$ .

Παρατηρήθηκε ότι κατά τη μετάβαση προς το κυκλοπροϊόν  $P_1$  το μόριο περνάει από την ίδια μεταβατική διαμόρφωση με το χαρακτήρα δίρριζας που βρέθηκε και αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η δίρριζα είναι κομβικό σημείο των δύο διαδρομών, στη μία, με αφετηρία την κωνική τομή και στην άλλη με αφετηρία την παραπάνω μεταβατική.

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

### **2.1.13 Η επίδραση του διαλύτη MeCN (ακετονιτρίλιο) στα κρίσιμα σημεία των ενεργειακών καταστάσεων του τολουολίου.**

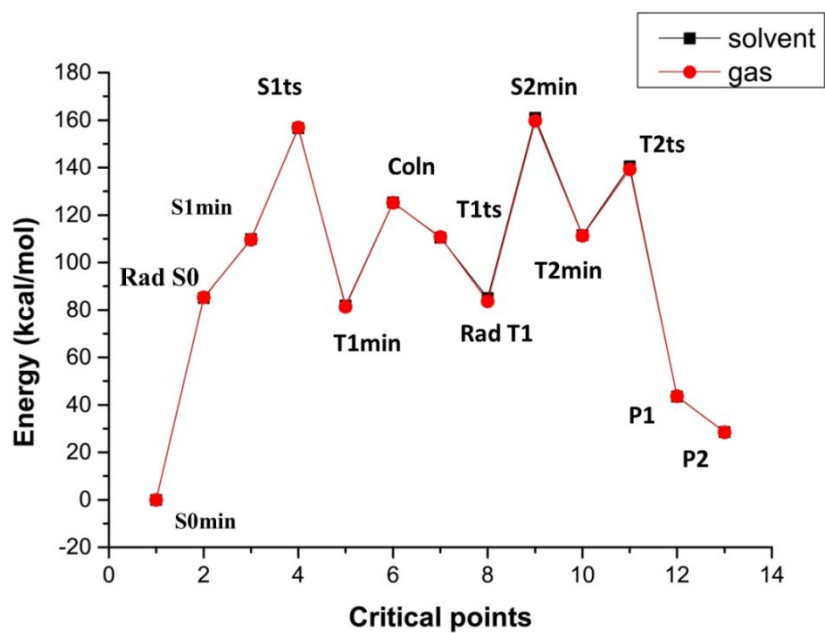
Οι προσομοιωτικοί κβαντοχημικοί υπολογισμοί που παρουσιάσαμε έγιναν στην αέρια φάση. Τα φωτοχημικά πειράματα γίνονται όμως σε διάλυμα, με κυρίαρχο διαλύτη το ακετονιτρίλιο (MeCN). Στο Θεωρητικό Μέρος δείξαμε την ενδεχόμενη δραστική αλλοίωση των δυναμικών των υπερεπιφανειών (Εικόνα 1.7-1.8) παρουσία διαλύτη. Για το λόγο αυτό, θελήσαμε να ελέγξουμε κατά πόσο τα αποτελέσματά μας (αέρια φάση) δεν επιφέρουν μεγάλες αλλαγές στις τιμές της ενέργειας σε σχέση με τα αντίστοιχες σε διάλυμα. Οι υπολογισμοί μας επικεντρώθηκαν κυρίως στον έλεγχο της ενέργειας των κρίσιμων σημείων των διάφορων επιφανειών δυναμικής ενέργειας. Ιδιαίτερα σημαντικό θεωρήθηκε το σημείο της κωνικής τομής, μιας που η επίδραση του διαλύτη θα μπορούσε να παίζει σημαντικό ρόλο στην ενεργειακή απομάκρυνση των δυναμικών γραμμών  $S_0$  και  $S_1$ , με αποτέλεσμα την κατάργηση της κωνικής τομής και τη διαμόρφωση συνθηκών *αποφυγής διασταύρωσης (avoided crossing)*. Το τελευταίο φαινόμενο περιέγραψαν οι Stathis et al.<sup>43</sup> και Kahan et al.<sup>44</sup> (δες λεπτομέρειες στο Θεωρητικό Μέρος §1.8, σελ 34).

Έτσι κάναμε SPE (single point energy) υπολογισμούς για τα κρίσιμα σημεία  $S_0$ , **radicals**  $S_0$ ,  $S_1^{\min}$ ,  $S_1^{(TS)}$ ,  $T_1^{\min}$ ,  $T_1^{(TS)}$ , **radicals**  $T_1$ ,  $T_2^{\min}$ ,  $T_2^{(TS)}$ ,  $S_2^{\min}$ , **CoIn** όπως και για τα προϊόντα  $P_1$ ,  $P_2$ .<sup>[c70-c82]</sup> Ο διαλύτης που χρησιμοποιήσαμε ήταν το ακετονιτρίλιο (MeCN). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως λόγω του σχετικά μή πολικού χαρακτήρα του δεσμού C-H αναμέναμε να μην υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των ενεργειών στην αέρια φάση και την υγρή φάση για το μόριο του τολουολίου. Αυτές μας οι υποθέσεις επιβεβαιώθηκαν και παρουσιάζονται παρακάτω σε μια προσπάθεια σύνοψης των αποτελεσμάτων μας:

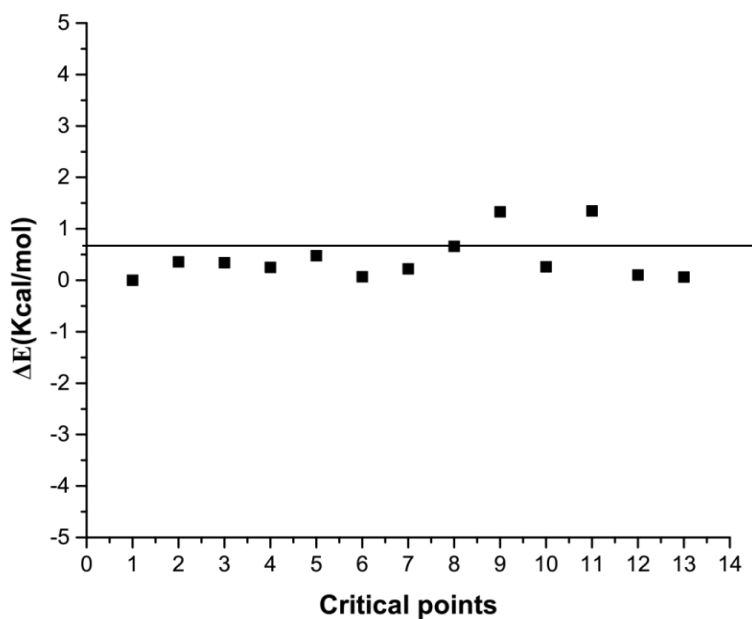
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 26.</b> Τιμές ενέργειας του τολουολίου στα κρίσιμα σημεία σε αέρια φάση και οι αντίστοιχες υπό την επίδραση διαλύτη (kcal/mol) και η ενεργειακή διαφορά ΔΕ μεταξύ τους			
<b>Μέθοδος</b>	<b>Solvent</b>	<b>Gas</b>	<b>ΔΕ</b>
<b>kcal/mol</b>			
$S_0^{\min}$	0	0	0
$\Delta E(\text{radicals } S_0^{\min} \text{C-H} - S_0^{\min} \text{C-H})$	85.00	85.36	0.36
$\Delta E(S_1^{\min} \text{C-H} - S_0^{\min} \text{C-H})$	109.88	109.54	0.34
$\Delta E(S_1^{(\text{TS})} \text{C-H} - S_0^{\min} \text{C-H})$	156.56	156.81	0.25
$\Delta E(T_1^{\min} \text{C-H} - S_0^{\min} \text{C-H})$	81.88	81.40	0.48
$\Delta E(\text{Conical}(S_0/S_1) \text{C-H} - S_0^{\min} \text{C-H})$	125.25	125.18	0.07
$\Delta E(T_1^{(\text{TS})} \text{C-H} - S_0^{\min} \text{C-H})$	110.49	110.71	0.22
$\Delta E(T_1 \text{ radicals} - S_0^{\min} \text{C-H})$	85.00	85.66	0.66
$\Delta E(S_2^{\min} - S_0^{\min} \text{C-H})$	161.00	159.67	1.33
$\Delta E(T_2^{\min} - S_0^{\min} \text{C-H})$	111.47	111.21	0.26
$\Delta E(T_2^{(\text{TS})} - S_0^{\min} \text{C-H})$	140.56	139.21	1.35
$\Delta E(\text{P1} - S_0^{\min} \text{C-H})$	43.51	43.61	0.10
$\Delta E(\text{P2} - S_0^{\min} \text{C-H})$	28.50	28.44	0.06

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 25.</b> Τιμές ενέργειας του τολουολίου στα κρίσιμα σημεία σε αέρια φάση και οι αντίστοιχες υπό την επίδραση διαλύτη (Hartree)			
<b>a/a</b>	<b>Solvent (Acetonitrile)</b>	<b>Gas</b>	<b>Points</b>
1	-269.83167	-269.82952	$S_0^{\min}$
2	-269.69622	-269.69348	<b><math>S_0</math> radicals</b>
3	-269.65656	-269.65495	$S_1^{\min}$
4	-269.58217	-269.57962	$S_1^{(\text{TS})}$
5	-269.70117	-269.69979	$T_1^{\min}$
6	-269.63206	-269.63002	<b>Conical</b>
7	-269.65559	-269.65308	$T_1^{(\text{TS})}$
8	-269.69622	-269.69619	<b><math>T_1</math> radicals</b>
9	-269.57509	-269.57509	$S_2^{\min}$
10	-269.65402	-269.65229	$T_2^{\min}$
11	-269.60766	-269.60766	$T_2^{(\text{TS})}$
12	-269.76233	-269.76002	<b>P1</b>
13	-269.78624	-269.78419	<b>P2</b>





(α)



(β)

**Εικόνα 2.47:** Σύγκριση των ηλεκτρονιακών ενεργειών στα κρίσιμα σημεία (αέρια φάση έναντι διαλύματος MeCN). (β) Διάγραμμα των διαφορών των ενεργειών  $\Delta E$  των παραπάνω σημείων.

Ιδιαίτερα στο κρίσιμο ερώτημα ενδεχόμενης μετατροπής της **κωνικής τομής CoIn(S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>)** σε συνθήκες *αποφυγής διασταύρωσης (avoided crossing)*, η απάντηση είναι ότι η διαφορά των ενεργειών των **S<sub>0</sub>** και **S<sub>1</sub>** στη γεωμετρία της κωνικής τομής είναι 0.037 kcal/mol στην αέρια φάση και 0.75 kcal/mol σε MeCN. Αυτό σημαίνει ότι οι δυναμικές υπερεπιφάνειες υφίστανται ασήμαντες μετατοπίσεις. Υπάρχει όμως μια επιφύλαξη διότι οι υπολογισμοί μας ήταν single point (αδιατάρακτης δομής) και όχι βελτιστοποίησης (opt).

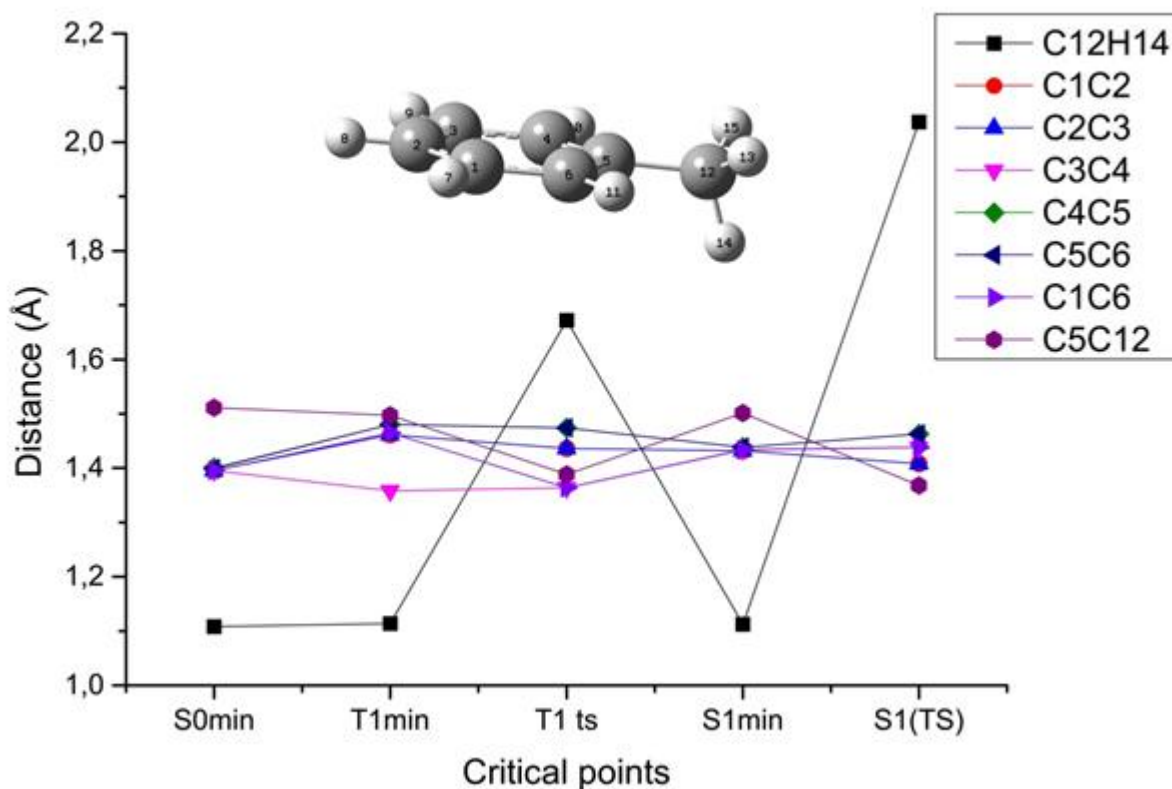
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 3.1 Αποτελέσματα για C-H

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται συνολικά οι τιμές των διαφόρων πυρηνικών συντεταγμένων  $r, \theta, \phi$  του αιθυλοβενζολίου για τη διάσπαση  $C_{12}-H_{14}$  και οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου σε όλες τις εξεταζόμενες ηλεκτρονιακές καταστάσεις που μελετήθηκαν.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 27.</b> Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι για το τολουόλιο στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Τα μήκη δεσμών $r$ σε angstroms (Å) και οι γωνίες $\theta$ και $\phi$ (δίεδρη) σε μοίρες ( $^{\circ}$ ).										
<b>Καταστάσεις για τη διάσπαση C-H</b>		<b>r<sub>C12H14</sub></b>	<b>r<sub>C1C2</sub></b>	<b>r<sub>C2C3</sub></b>	<b>r<sub>C3C4</sub></b>	<b>r<sub>C4C5</sub></b>	<b>r<sub>C5C6</sub></b>	<b>r<sub>C1C6</sub></b>	<b>r<sub>C5C12</sub></b>	
	<b>S<sub>0</sub><sup>min</sup></b>	1.108	1.395	1.395	1.395	1.400	1.399	1.395	1.511	
	<b>T<sub>1</sub><sup>min</sup></b>	1.114	1.461	1.461	1.358	1.480	1.480	1.358	1.497	
	<b>T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	1.672	1.436	1.436	1.364	1.474	1.474	1.364	1.388	
	<b>S<sub>1</sub><sup>min</sup></b>	1.112	1.432	1.432	1.434	1.438	1.438	1.433	1.501	
	<b>S<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	2.037	1.408	1.408	1.438	1.463	1.463	1.438	1.368	
	<b>T<sub>2</sub><sup>min</sup></b>	1.111	1.423	1.423	1.435	1.432	1.432	1.435	1.502	
	<b>T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	1.645	1.403	1.416	1.440	1.463	1.461	1.464	1.453	
	<b>S<sub>2</sub><sup>min</sup></b>	1.113	1.489	1.489	1.392	1.492	1.492	1.392	1.499	
		<b>θ<sub>C1C5C12</sub></b>	<b>θ<sub>C5C12H14</sub></b>	<b>θ<sub>C1C2C3</sub></b>	<b>θ<sub>C2C3C4</sub></b>					
	<b>S<sub>0</sub><sup>min</sup></b>	150.324	111.097	119.006	120.128					
	<b>T<sub>1</sub><sup>min</sup></b>	145.151	111.701	118.831	120.718					
	<b>T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	149.242	107.660	119.309	120.921					
	<b>S<sub>1</sub><sup>min</sup></b>	150.152	111.485	119.882	120.776					
	<b>S<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	151.042	107.119	120.146	120.802					
	<b>T<sub>2</sub><sup>min</sup></b>	150.061	111.160	120.903	119.475					
	<b>T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	151.648	107.586	120.366	117.965					
	<b>S<sub>2</sub><sup>min</sup></b>	136.488	111.456	117.193	116.362					
		<b>φ<sub>C6C5C12H14</sub></b>	<b>φ<sub>C1C6C5C12</sub></b>	<b>φ<sub>C3C4C5H12</sub></b>	<b>φ<sub>C4C5C12H14</sub></b>	<b>φ<sub>C4C5C12H13</sub></b>				
	<b>S<sub>0</sub><sup>min</sup></b>	90.633	-178.417	178.416	-87.756	-152.670				
<b>T<sub>1</sub><sup>min</sup></b>	79.202	-159.465	159.468	-79.661	-160.810					
<b>T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	85.198	-172.682	172.682	-85.200	-170.640					
<b>S<sub>1</sub><sup>min</sup></b>	89.119	-176.626	176.621	-86.669	-153.756					
<b>S<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	88.623	178.046	-178.046	-88.629	-173.774					
<b>T<sub>2</sub><sup>min</sup></b>	89.340	-177.088	177.092	-87.477	153.136					
<b>T<sub>1</sub><sup>(TS)</sup></b>	88.615	-177.599	177.685	-87.466	164.095					
<b>S<sub>2</sub><sup>min</sup></b>	80.669	-131.691	131.691	-80.669	160.039					

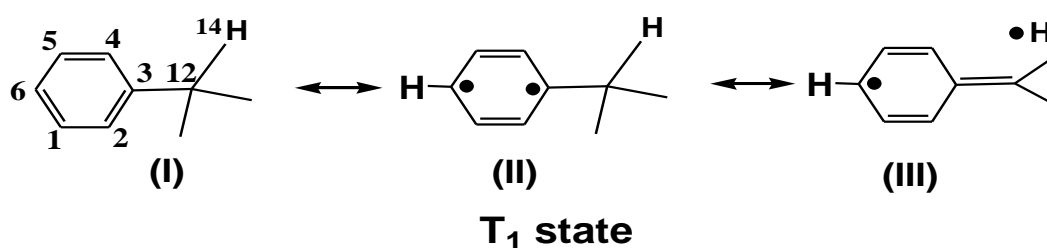
Για την καλύτερη αποτύπωση των γεωμετρικών μεταβολών των διαφόρων καταστάσεων του Πίνακα 3.1 και ειδικότερα των αποστάσεων, παραθέτουμε το παρακάτω διάγραμμα:



**Εικόνα 3.1:** Η μεταβολή των αποστάσεων στις διάφορες καταστάσεις για C-H.

Στον παραπάνω πίνακα όπως και στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι κατά τη μετάβαση  $S_0^{\min} \rightarrow S_1^{\min}$  η μοριακή γεωμετρία δεν αλλάζει αισθητά. Για παράδειγμα, στην διεδρη γωνία  $C_4C_5C_{12}H_{14}$  βλέπουμε ότι  $\Delta\phi \approx 1^\circ$  για τις δυο καταστάσεις, δηλαδή η γωνία διατηρείται και στις δύο καταστάσεις περίπου στις  $90^\circ$ . Επίσης όλα τα μήκη των δεσμών C-C του αρωματικού δακτυλίου αυξάνονται κατά ένα ποσοστό 3%. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη γνωρίζοντας την φασματοσκοπία του βενζολίου και αντιστοιχεί στη δόνηση ‘αναπνοής’ (**ring breathing mode**) την οποία παρατηρούμε μέσω του **gauss view** για το μόριό του. Σε αντίθεση το μήκος του δεσμού  $C_5-C_{12}$  μειώνεται ελαφρώς κατά  $0.01\text{Å}$  δείχνοντας τη συνεισφορά του υπερσυζυγιακού φαινομένου στην  $S_1^{\min}$ .

Στην  $T_1^{\text{min}}$  διεγερμένη κατάσταση οι διαφορές των τιμών του μήκους των δεσμών είναι μεγαλύτερες και έχουμε αντί για έναν, τρεις δεσμούς που το μήκος τους μειώνεται. Οι αποστάσεις των C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> και C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> μειώνονται κατά περίπου **0.03Å** και για τον δεσμό C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ισχύει  $r_{C_5C_{12}}(S_0^{\text{min}}) > r_{C_5C_{12}}(S_1^{\text{min}}) > r_{C_5C_{12}}(T_1^{\text{min}})$ . Επίσης ισχύει ότι  $|\varphi_{C_1C_6C_5C_{12}}(T_1^{\text{min}})| = \varphi_{C_3C_4C_5C_{12}}(T_1^{\text{min}}) = 159.465^\circ$  και  $|\varphi_{C_1C_6C_5C_{12}}(S_0^{\text{min}})| = \varphi_{C_3C_4C_5C_{12}}(S_0^{\text{min}}) = 178.417^\circ$ . Οι διαφορετικές τιμές δείχνουν, ότι ο C<sub>12</sub> δεν βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο που ορίζει ο βενζολικός δακτύλιος κι έτσι ενώ το μέτρο της απόκλισης ( $180^\circ - \varphi$ ) του δεσμού C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> από τη συνεπιπεδότητα με του βενζολικού δακτυλίου στην  $S_0^{\text{min}}$  είναι 1.58°, στην  $T_1^{\text{min}}$  είναι 20,5°. Οι μεταβολές δείχνουν τη



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

Σε συμφωνία με την παραπάνω εικόνα, οι συχνότητες δόνησης (Πίνακας 3.2), άρα και οι σταθερές δύναμης του δεσμού C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub> μειώνονται στις διεγερμένες καταστάσεις σε σχέση με τη βασική, με τη μικρότερη τιμή να αντιστοιχεί στην  $T_1^{\text{min}}$ .

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 28.</b> Οι συχνότητες δόνησης του δεσμού C <sub>12</sub> -H <sub>14</sub> για τα κρίσιμα σημεία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων					
Καταστάσεις	$S_0^{\text{min}}_{C-H}$	$T_1^{\text{min}}_{C-H}$	$T_1^{(TS)}_{C-H}$	$S_1^{\text{min}}_{C-H}$	$S_1^{(TS)}_{C-H}$
<b>Συχνότητα δόνησης του δεσμού C<sub>12</sub>-H<sub>14</sub> Freq (cm<sup>-1</sup>)</b>	2985.54	2910.79	-1960.71	2945.50	-907.d19

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα μοριακά τροχιακά των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών καταστάσεων, για τη διάσπαση C-H. Υπάρχει μεγάλη ομοιότητα στις ηλεκτρονιακές πυκνότητες του μορίου του τολουολίου σε συγκριση με αυτά του αιθυλοβενζολίου στην διάσπαση της μέθυλο-ομάδας και του υδρογόνου που μελετήθηκε στην μεταπτυχιακή εργασία του κ.Αναστασόπουλου Σωκράτη.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 29:</b> Οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες ανά μοριακό τροχιακό του ενεργού χώρου στα ελάχιστα και στις μεταβατικές καταστάσεις για κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση.						
<b>Καταστάσεις</b>		$S_0^{\min}_{C-H}$	$T_1^{\min}_{C-H}$	$T_1^{(TS)}_{C-H}$	$S_1^{\min}_{C-H}$	$S_1^{(TS)}_{C-H}$
<b>Ενεργός Χώρος (MOs)</b>	29 $\sigma^*_{C-H}$	0.018	0.018	0.062	0.018	0.070
	28 $\pi_6$	0.037	0.079	0.126	0.126	0.137
	27 $\pi_5$	0.102	0.139	0.125	0.592	0.534
	26 $\pi_4$	0.102	0.936	0.929	0.563	0.841
	25 $\pi_3$	1.899	1.066	1.072	1.422	1.245
	24 $\pi_2$	1.899	1.862	1.875	1.450	1.384
	23 $\pi_1$	1.959	1.916	1.932	1.844	1.856
	22 $\sigma_{C-H}$	1.981	1.981	1.876	1.981	1.917

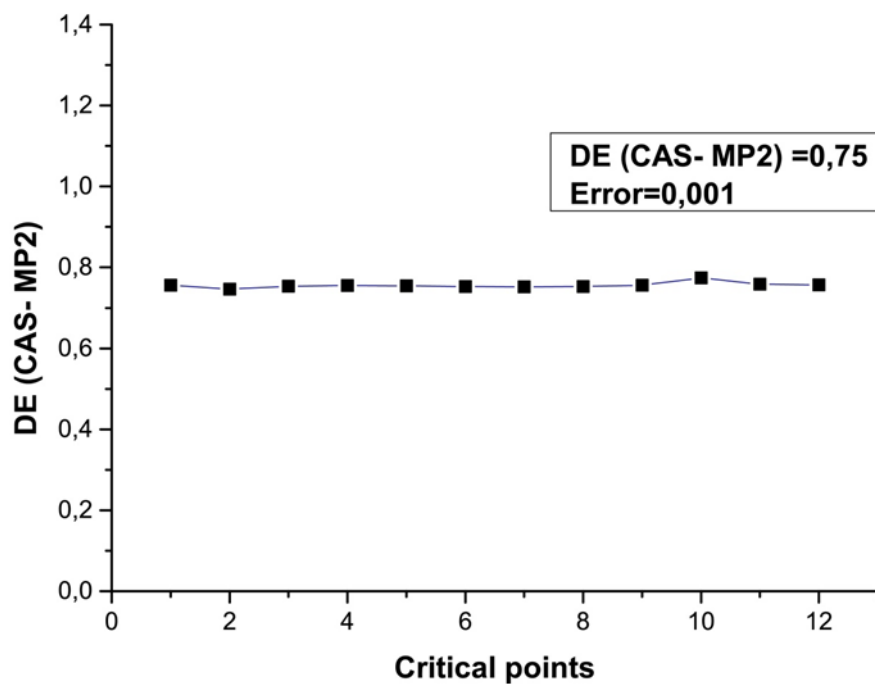
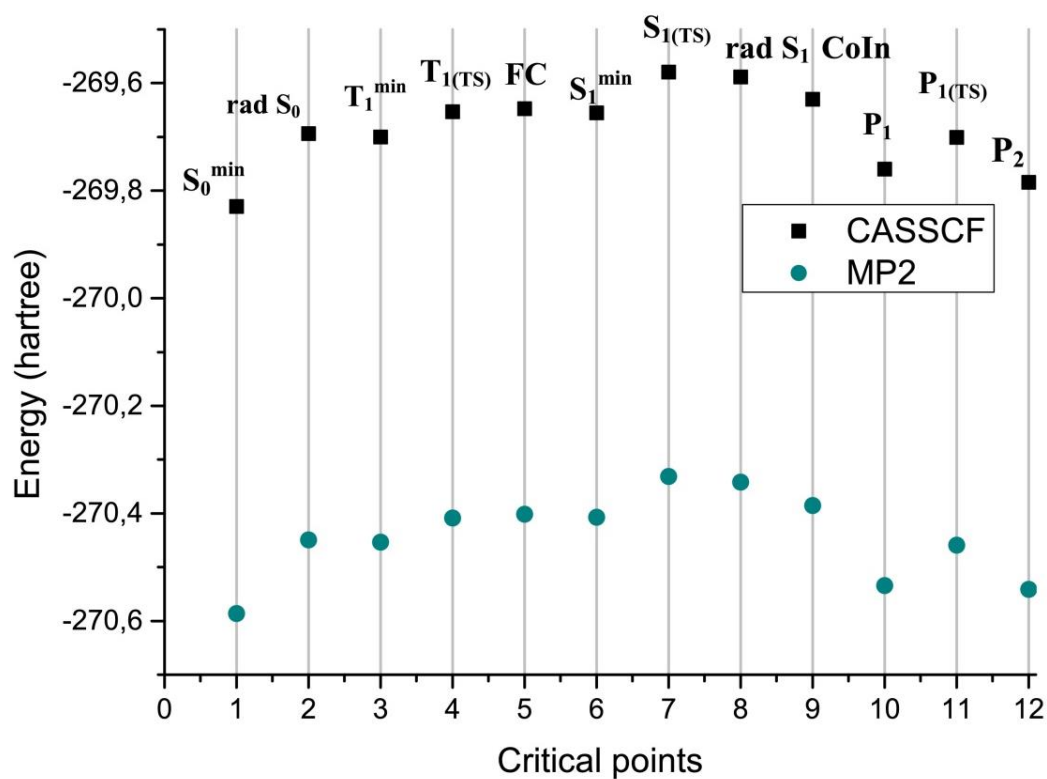
Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι κατά τη μετάβαση  $S_0^{\min} \rightarrow S_1^{\min}$  υπάρχει μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο **24** και στο **25** Μ.Ο. κατά **0.5e** και αντίστοιχη αύξηση στα **26** και **27**. Αυτό είναι άλλη μια επιβεβαίωση, πέρα από το ηλεκτροδονητικό (vibronic) φάσμα, ότι η μετάβαση είναι τύπου  $\pi-\pi^*$ .

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

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 30:</b> Οι ενέργειες για τα ενδιαφέροντα σημεία σε CASSCF/CASPT2, καθώς και οι ZPE.			
<b>Ενέργεια / hartree</b>	<b><math>E_{CASSCF}</math></b>	<b><math>E_{CASPT2}</math></b>	<b>ZPE</b>
$S_0^{\min}_{C-H}$	-269.82952	-270.58597	0.13400
<b>radicals</b> $S_{0C-H}$	-269.69348	-270.44945	0.12003
$T_1^{\min}_{C-H}$	-269.69979	-270.45385	0.12723
$T_1^{(TS)}_{C-H}$	-269.65308	-270.40831	0.12153
<b>FC</b> $_{C-H}$	-269.64722	-270.40168	0.13014
$S_1^{\min}_{C-H}$	-269.65495	-270.40751	0.12885
$S_1^{(TS)}_{C-H}$	-269.57962	-270.33159	0.11796
<b>radicals</b> $S_{1C-H}$	-269.58866	-270.34163	0.11539
<b>CoIn</b> ( $S_0/S_1$ ) $_{C-H}$	-269.63002	-270.38576	0.12085
$P_{1C-H}$	-269.76002	-270.53435	0.13497
$P_1^{(TS)}_{C-H}$	-269.70076	-270.45902	0.12841
$P_{2C-H}$	-269.78419	-270.54123	0.13786

Στο σημείο αυτό κρίνεται απαραίτητο να συγκρίνουμε τις ηλεκτρονιακές ενεργειακές διαφορές των **CASSCF** και **CASPT2**. Για να λάβουμε ασφαλή

συμπεράσματα από τις μεθόδους που εφαρμόσαμε θα πρέπει η διαφορά τους για κάθε ενεργειακή κατάσταση που μελετήθηκε να είναι σταθερή<sup>65</sup>. Έτσι κατασκευάσαμε τα παρακάτω διάγραμματα όπου φαίνεται αυτή η σταθερή διαφορά.



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

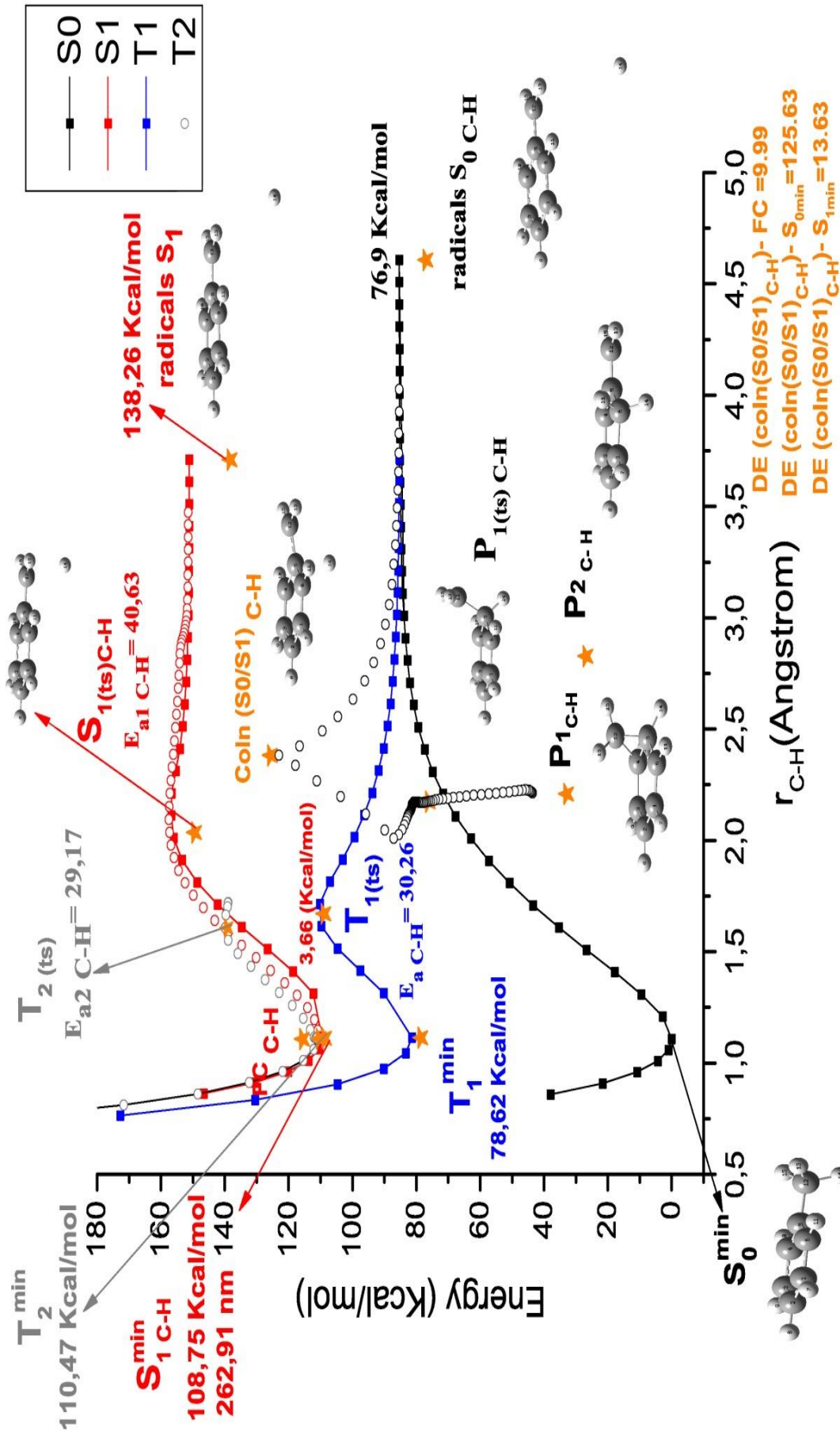
Τέλος στον παρακάτω πίνακα συγκεντρώσαμε τις ενεργειακές διαφορές των κρίσιμων σημείων από τη βασική κατάσταση και τις ενέργειες ενεργοποίησης των μεταβατικών καταστάσεων σε **kcal/mol** που αφορούν τη διάσπαση **C-H**.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 31:</b> Οι ενέργειες για τα κρίσιμα σημεία σε CASSCF/CASPT2, οι ZPE και οι συνδυασμοί τους σε kcal/mol. Με έντονο χρώμα οι αποδεκτές τιμές.				
<b>Μέθοδος</b>	<b>CASSCF</b>	<b>CASSCF+ZPE</b>	<b>CASPT2</b>	<b>CASPT2+ZPE</b>
<b><math>\Delta E(\text{radicalsS}_{0\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	87.36	72.82	85.62	<b>76.90</b>
<b><math>\Delta E(\text{T}_1^{\text{min}})</math></b>	81.40	77.15	79.83	<b>78.62</b>
<b><math>\Delta E(\text{S}_1^{\text{min}})</math></b>	109.54	106.30	111.98	<b>108.75</b>
<b><math>\Delta E(\text{radicalsS}_{1\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	152.43	139.49	153.53	<b>138.26</b>
<b><math>\Delta E(\text{radicalsS}_{1\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	42.89	33.46	39.29	<b>30.49</b>
<b><math>E_a(\text{T}_1^{\text{(TS)}})</math></b>	29.31	32.61	31.65	<b>30.26</b>
<b><math>E_{a1}(\text{S}_1^{\text{(TS)}})</math></b>	42.89	40.17	39.29	<b>40.63</b>
<b><math>\Delta E(\text{FC}_{\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	4.87	5.66	<b>3.66</b>	4.47
<b><math>\Delta E(\text{FC}_{\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	114.41	111.96	<b>115.64</b>	113.22
<b><math>\Delta E(\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	125.18	117.03	<b>125.63</b>	117.509
<b><math>\Delta E(\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H-S}})</math></b>	12.55	11.03	<b>13.63</b>	9.00
<b><math>\Delta E(\text{CoIn}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H-S}})</math></b>	10.77	5.07	<b>9.99</b>	4.2
<b><math>\Delta E(\text{P}_{1\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	43.61	43.10	32.40	<b>32.91</b>
<b><math>\Delta E(\text{P}_1^{\text{(TS)}})</math></b>	80.79	77.28	79.66	<b>76.15</b>
<b><math>E_{a3}(\text{P}_1^{\text{(TS)}})</math></b>	36.39	31.91	44.44	<b>39.95</b>
<b><math>\Delta E(\text{P}_{2\text{C-H-S}}^{\text{min}})</math></b>	28.44	27.22	28.07	<b>26.82</b>



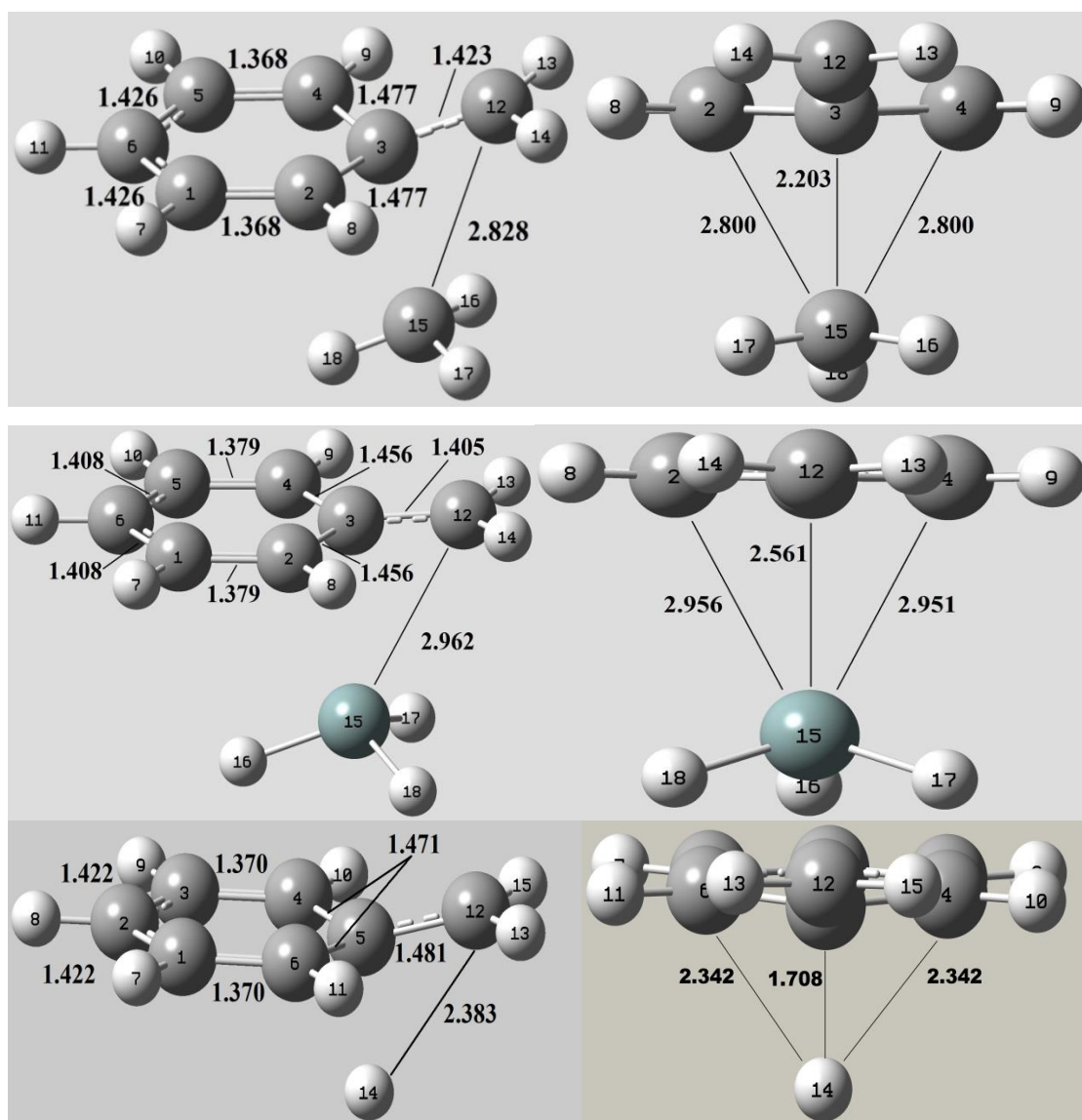
### **3.2 Συζήτηση**

Στις παρακάτω εικόνες συνοψίζονται όλα τα υπολογιστικά μας αποτελέσματα για τις δύο διασπάσεις που μελετήθηκαν, δηλαδή η αποτύπωση των υπερεπιφανειών των  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  και  $T_2$  καταστάσεων καθώς και για την κωνική τομή  $S_0/S_1$  κατά μήκος της συντεταγμένης της διάσπασης του δεσμού  $C_{12}-H_{14}$ .



Εικόνα 3.3: Απεικόνιση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας για την μεθυλένο C-H διάσπαση στις ηλεκτρονικές καταστάσεις  $S_0$ ,  $T_1$ ,  $S_1$  καθώς και τα σημεία  $S_{0\min}^{\text{C-H}}$ ,  $T_1^{\min}^{\text{C-H}}$ ,  $T_1^{\text{(TS)C-H}}$ ,  $S_{1\min}^{\text{C-H}}$ ,  $\text{FC}_{\text{C-H}}$ ,  $S_1^{\text{(TS)C-H}}$  radicals  $S_{1\text{C-H}}$   $\text{Coln}(\text{S}_0/\text{S}_1)_{\text{C-H}}$ ,  $P_{1\text{C-H}}$ ,  $P_1^{\text{(TS)C-H}}$ ,  $P_2^{\text{C-H}}$

Όπως έχουμε αναφέρει ο ένας από τους δύο στόχους μας ήταν η εύρεση και η σύγκριση της  $CoIns/S_0$  μεταξύ αιθυλοβενζολίου-βενζυλοσιλανίου-τολουολίου. Από την εικόνα αλλά και από τις αντίστοιχες γεωμετρικές παραμέτρους που παρουσιάζονται παρακάτω, είναι φανερή η δομική ομοιότητα των δύο κωνικών τομών, του αιθυλοβενζολίου και του βενζυλοσιλανίου. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες των παραπάνω μορίων και οι αντίστοιχες γεωμετρικές παράμετροι όπου γίνεται σαφής η δομική ομοιότητα των τριών κωνικών τομών του αιθυλοβενζολίου, του βενζυλοσιλανίου και του τολουολίου.



**Εικόνα 3.4:** Οι δύο  $CoIns(S_0/S_1)$  του αιθυλοβενζολίου για τη διάσπαση C-C, (πάνω) του βενζυλοσιλανίου (μέση) και του τολουολίου (κάτω).

Επιβεβαιώνεται δε η γενική παρατήρηση που έγινε στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων, ότι οι κωνικές τομές αυτού του είδους έχουν το σχήμα της τριγωνικής ισοσκελούς πυραμίδας. Παρατηρούμε ότι η γεωμετρία του βενζολικού δακτυλίου δε διαφέρει. Στο βενζυλοσιλάνιο η βενζυλική ομάδα είναι σχεδόν επίπεδη, ενώ στα μόρια του τολουολίου και στο μόριο του αιθυλοβενζόλιου η μεθυλενομάδα βρίσκεται πάνω από το επίπεδο που ορίζεται από τον βενζολικό δακτύλιο. Η απόσταση του υδρογόνου από τον ύψο-άνθρακα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο βενζυλοσιλάνιο αλλά και από το αιθυλοβενζόλιο. Αυτή η διαφορά μπορεί να είναι και ο λόγος που στο βενζυλοσιλάνιο, το αντίστοιχο δικυκλικό προϊόν **P1** δεν προκύπτει μέσω της αντίστοιχης κωνικής τομής (**CI<sub>5</sub>** διατριβή Βάρρα), αλλά από την **CI<sub>4</sub>**.<sup>9</sup>

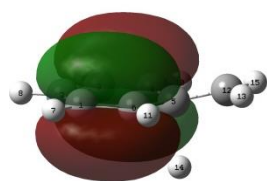
**ΠΙΝΑΚΑΣ 32:** Οι υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι  $r(\text{\AA})$ ,  $\theta(^{\circ})$  και  $\varphi(^{\circ})$  στο σημείο κωνικής τομής S0/S1 του τολουολίου, του αιθυλοβενζόλιου και του βενζυλοσιλανίου. Με  $\text{PhCH}_3$ ,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_3$ , και  $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$  συμβολίζονται οι προς μελέτη δεσμοί του τολουολίου, αιθυλοβενζόλιου και βενζυλοσιλανίου αντίστοιχα.

	$r_{C1C2}$	$r_{C2C3}$	$r_{C3C4}$	$r_{C4C5}$	$r_{C5C6}$	$r_{C6C1}$	$r_{C6C14}$	$r_{C5C14}$	$r_{C5C12}$	$r_{C12C14}$
$\text{PhCH}_3$	1.422	1.422	1.370	1.471	1.471	1.370	2.342	1.708	1.418	2.383
$\text{PhCH}_2\text{CH}_3$	<u>1.368</u>	<u>1.477</u>	<u>1.477</u>	<u>1.368</u>	<u>1.426</u>	<u>1.426</u>	<u>2.799</u>	<u>2.203</u>	<u>1.423</u>	<u>2.828</u>
$\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$	1.380	1.457	1.457	1.380	1.408	1.409	2.957	2.561	1.405	2.963
	$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,5,12}$	$\theta_{4,5,12}$	$\theta_{5,12,14}$	$\theta_{6,5,14}$	$\theta_{1,2,3}$
$\text{PhCH}_3$	119.49	121.01	121.27	115.82	121.27	120.40	120.40	45.05	94.614	119.49
$\text{PhCH}_2\text{CH}_3$	<u>121.53</u>	<u>115.34</u>	<u>121.52</u>	<u>121.03</u>	<u>119.39</u>	<u>119.34</u>	<u>119.36</u>	<u>50.08</u>	<u>97.073</u>	<u>97.093</u>
$\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$	121.52	115.48	121.52	121.19	119.08	122.22	122.23	59.80	90.44	90.12
	$\varphi_{1,6,5,12}$	$\varphi_{6,5,12,14}$	$\varphi_{4,5,12,14}$	$\varphi_{3,4,5,12}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{5,6,1,2}$		
$\text{PhCH}_3$	163.075	100.773	-100.775	-163.075	1.041	-3.678	3.678	-1.429		
$\text{PhCH}_2\text{CH}_3$	<u>157.144</u>	<u>104.194</u>	<u>-104.226</u>	<u>-157.154</u>	<u>4.463</u>	<u>1.523</u>	<u>1.743</u>	<u>-1.761</u>		
$\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$	176.05	91.71	91.42	176.03	1.01	0.60	0.08	0.05		

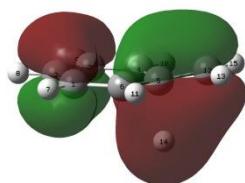
Το άτομο  $\text{H}_{14}$  του τολουολίου βρίσκεται πιο κοντά στον δακτύλιο σε σχέση με την απόσταση του ατόμου  $\text{C}_{14}$  του αιθυλοβενζόλιου και ακόμη περισσότερο του πυριτίου  $\text{Si}_{14}$  του βενζυλοσιλανίου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα ατομικά τροχιακά του υδρογόνου (**H**) είναι ενεργειακά χαμηλότερα και η ατομική ακτίνα του είναι μικρότερη (κύριος κβαντικός αριθμός  $n=1$ ) απ'ότι του άνθρακα (**n=2**), αλλά και

του βενζιλοσιλανίου ( $n=3$ ) έτσι για τα μήκη των  $\sigma$ -δεσμών στα σημεία ισορροπίας θα ισχύει ότι  $\sigma_{C-Si} > \sigma_{C-C} > \sigma_{C-H}$ . Συγκεκριμένα οι υπολογισμοί για την  $S_0^{\min}$  έδωσαν τιμή για την κινητική ενέργεια CAS για το μόριο του τολουολίου στο δεσμικού  $\sigma$ ,  $E\sigma_{C-C} = 0.98540h$  ενώ για το μόριο του αιθυλοβενζολίου είναι  $E\sigma_{C-C} = 1.33241h$  και τέλος την αντίστοιχη του βενζιλοσιλανίου να είναι ίση με  $E\sigma_{C-Si} = 1.37277h$ . Σύμφωνα με το θεώρημα **Virial**, τα παραπάνω δεδομένα έχουν ως συνέπεια το υδρογόνο στο μόριο του τολουολίου να τοποθετείται πιο κοντά στα υπόλοιπα άτομα του μορίου, σε σχέση με τη μεθυλομάδα στο αιθυλοβενζόλιο που τοποθετείται μακρύτερα και ακόμα πιο μακριά τοποθετείται το πυρίτιο στο μόριο του βενζιλοσιλανίου. Αντίστοιχα στο σημείο της κωνικής τομής θα μπορούσαμε να πούμε ότι υπάρχει κάποια αναλογία. Αυτός ίσως είναι και ένας λόγος που η κωνική τομή του βενζιλοσιλανίου βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από το  $S_1^{\min}$  ενώ στο τολουόλιο και στο αιθυλοβενζόλιο συμβαίνει το αντίθετο. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά, με τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές καταληψιμότητες τους στα σημεία των κωνικών τομών του τολουολίου, βενζιλοσιλανίου και αιθυλοβενζολίου.

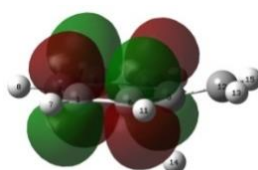
### Τολουόλιο



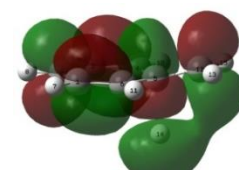
1.890e  
(22)



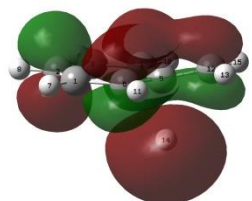
1.794e  
(23)



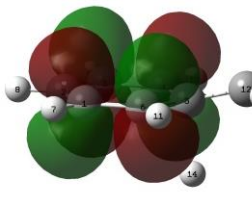
1.941e  
(24)



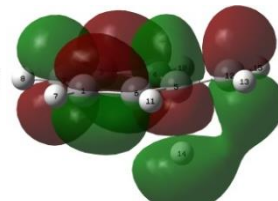
1.103e  
(25)



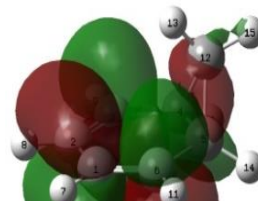
0.894e  
(26)



0.110e  
(27)

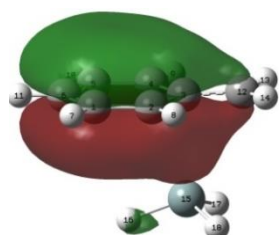


0.210e  
(28)

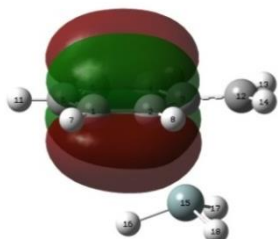


0.054e  
(29)

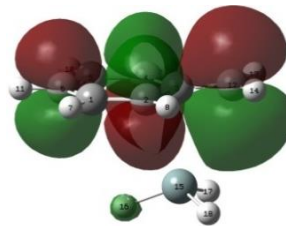
### Βενζυλοσιλάνιο



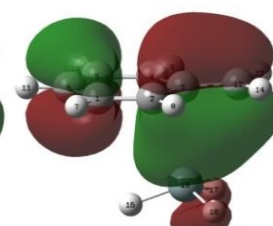
1.950e  
(30)



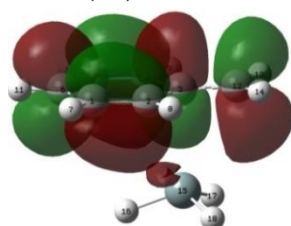
1.899e  
(31)



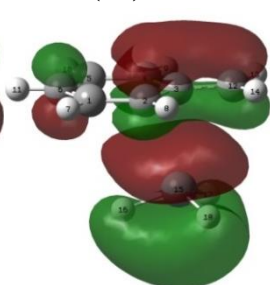
1.342e  
(32)



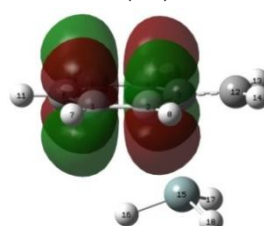
1.872e  
(33)



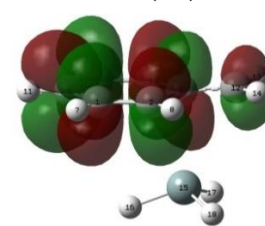
0.164e  
(34)



0.617e  
(35)

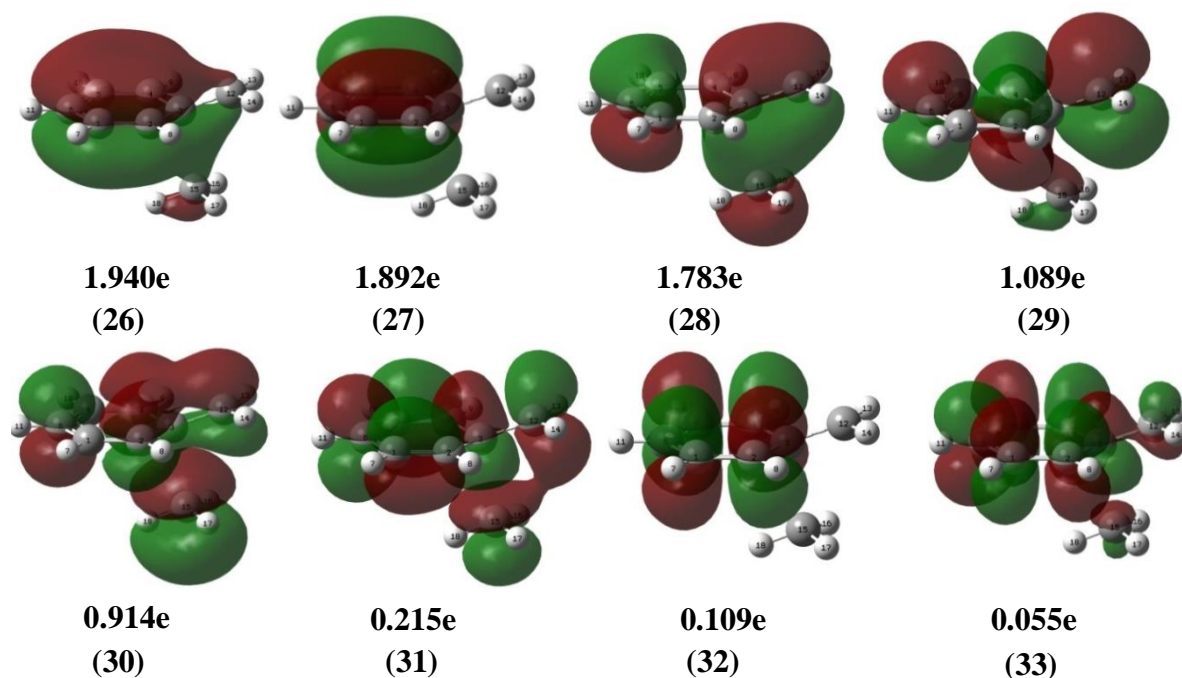


0.104e  
(36)



0.047e  
(37)

### Αιθυλοβενζόλιο



**Εικόνα 3.5:** Συγκριτική εικόνα των τριών  $CoIn$  ( $S_0/S_1$ ) του τολουόλιου (πάνω), του βενζυλοσιλανίου (μέση) και του αιθυλοβενζολίου (κάτω).

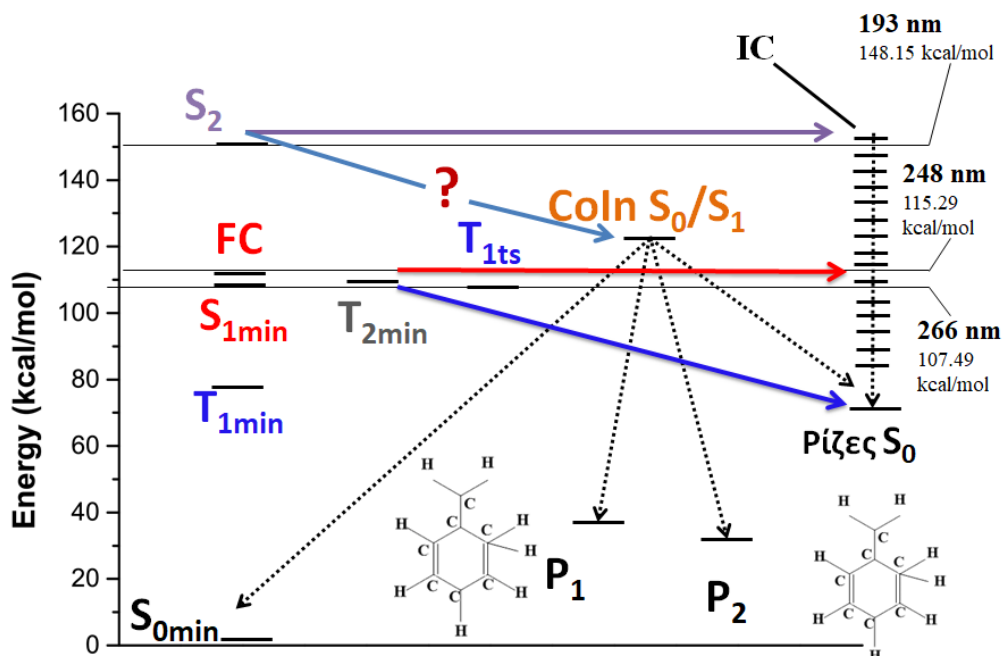
Από την παραπάνω εικόνα για το τολουόλιο παρατηρούμε ότι το δεσμικό  $\sigma_{C-C}$  που είχε τη θέση **22** στο σημείο της  $S_0^{min}$  έχει μεταφερθεί ενεργειακά 2 θέσεις υψηλότερα (θέση **25**) και θα μπορούσαμε να πούμε ότι σ' αυτό οφείλεται η δημιουργία του *ortho-photo*-Fries προϊόντος  $P_2$ . Σχηματικά επικαλύπτεται και με τα  $\pi$  **22,24** που αντίστοιχα δείχνουν την τάση για τη δημιουργία της μητρικής ένωσης. Την τάση για τη δημιουργία των ριζών, την αντιπροσωπεύει το **26** που είναι το  $\sigma^*_{C-C}$ , αντίστοιχο **29** στην  $S_0^{min}$ . Οι υπολογισμοί εύρεσης φωτοπροϊόντων έδωσαν και το δικυκλικό προϊόν  $P_1$  αρκετά συχνά, που πιθανόν να δικαιολογείται από την μεγάλη καταληψιμότητα του τροχιακού **23** (περίπου 2e). Αντίστοιχα στο βενζυλοσιλάνιο φαίνεται ότι το δεσμικό  $\sigma_{C-Si}$  που μεταφέρθηκε ενεργειακά δύο θέσεις υψηλότερα (**32**), δεν έχει τη μορφή του αντίστοιχου του αιθυλοβενζολίου **29** και ίσως αυτή η διαφορά να είναι ο λόγος που δεν προκύπτει το αντίστοιχο  $P_1$  μέσω της ανάλογης κωνικής τομής ( $CI_5$ ). Η δημιουργία του αντίστοιχου  $P_2$  αλλά και της μητρικής ένωσης θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την μεγάλη καταληψιμότητα του **33** (περίπου 2e).

Μελέτες των *Budyka, Zyubina, Zarkadis*<sup>25</sup> και κυρίως η διατριβή *Βάρρας*<sup>9</sup> έδειξαν την επέκταση της ισχύος των σχέσεων Evans-Polanyi και στις διεγερμένες καταστάσεις, δηλαδή ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$  με την θερμότητα της αντίδρασης  $\Delta H_r$  καθώς και της τελευταίας με την ενέργεια διασπάσεως του δεσμού  $D_0$  στη βασική κατάσταση. Μέσω της επέκτασης της σχέσης οδηγηθήκαμε στην εκτίμηση ότι, λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας διασπάσεως του δεσμού **C-H** σε σχέση με το **C-C** και **C-Si**, οι αντίστοιχες  $E_a$  θα είναι μεγαλύτερες. Η ίδια αναλογία ισχύει και στην περίπτωση που θεωρηθεί η κωνική τομή ως προϊόν, αφού για την  $E_a$  που αφορά την μετάβαση από την  $S_1^{\min}$  στην  $CoIn(S_0/S_1)$ , στην περίπτωση του βενζυλοσιλανίου βρέθηκε να είναι ίση με **9.80 kcal/mol** ενώ για το τολουολίο δεν κατορθώθηκε να προσδιοριστεί, αλλά υποθέτουμε ότι είναι μεγαλύτερη. Ο κανόνας επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας τις τιμές και για τη διάσπαση του **C-H**. Οι τιμές παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 33:</b> Οι ενέργειες των σημαντικών σημείων για $PhCH_2-SiH_3$ , $PhCH_2-CH_3$ και $PhCH_3$ προς σύγκριση			
<b>Διασπάσεις</b> <b>kcal/mol</b>	<b>C-Si<sup>9</sup></b>	<b>C-C<sup>20</sup></b>	<b>C-H(παρούσα</b> <b>διατριβή)</b>
$\Delta E(\text{radicals } S_0-S_0^{\min})$	66.58	70.21 (74.1)	76.93 (82.7) <sup>55</sup>
$\Delta E(T_1^{\min}-S_0^{\min})$	77.65	78.87 (82.69)	78.62 (82.69) <sup>55</sup>
$\Delta E(S_1^{\min}-S_0^{\min})$	109.22	108.86 (107.46)	108.75(107.3) <sup>51</sup>
$\Delta E(\text{radicals } S_1-S_0^{\min})$	130.92	135.13	138.26
$\Delta E(\text{radicals } S_1-S_1^{\min})$	21.7	26.27	30.49
$\Delta E(\text{radicals}(S_1-S_0))$	64.34	65.00	61.36
$E_a(T_1^{(TS)})$ dissociation	14.32	25.09	30.26
$E_{a1}(S_1^{(TS)})$ dissociation	28.18	37.45	40.63
$\Delta H_r(S_1)$	-42.64	-38.65	31.85 <sup>2</sup>
$\Delta H_r(T_1)$	-11.07	-8.66	-2.15
$\Delta E(FC-S_1^{\min})$	3.55	3.56	3.66
$\Delta E(FC-S_0^{\min})$	116.03	115.68	115.64(113.5) <sup>66</sup>
$\Delta E(CoIn(S_0/S_1)-S_0^{\min})$	100.03	120.52	125.63
$\Delta E(CoIn(S_0/S_1)-S_1^{\min})$	-12.44	8.41	13.63
$\Delta E(CoIn(S_0/S_1)-FC)$	-15.99	4.84	9.99
$\Delta E(P_1-S_0^{\min})$	30.62	28.77	32.40
$\Delta E(P_2-S_0^{\min})$	25.49	25.37	28.07

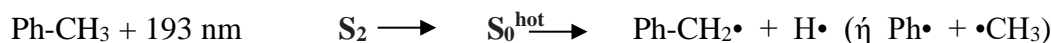


Το παρακάτω διάγραμμα αποδίδει συγκεντρωτικά τις ενεργειακές παραμέτρους της παρούσας μελέτης και οριοθετεί τον ρόλο της πυραμιδικής τομής η οποία περιγράφηκε εκτενώς.

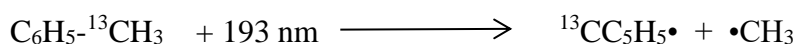
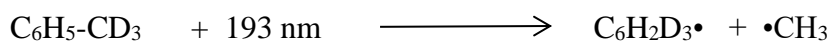


Η συγκεκριμένη κωνική τομή βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα κατά 10 και 13.6 kcal/mol αντιστοίχως από τα σημεία **FC**, **S<sub>1</sub><sup>min</sup>**, πράγμα που έχει ήδη διαπιστώσει και ο Αναστασόπουλος<sup>20</sup> στη μελέτη του για το αιθυλοβενζόλιο *PhCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>*. Αυτό είναι σε αντίθεση με την περίπτωση του ομολόγου *PhCH<sub>2</sub>-SiH<sub>3</sub>* που είναι χαμηλότερα κατά 16 και 12 kcal/mol, δίνοντας έτσι μία πιθανή ερμηνεία μη σχηματισμού προϊόντων *ortho*-ισοτολουολίου **P<sub>2</sub>** για τα *PhCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>* και *PhCH<sub>3</sub>*. Η φωτοχημεία/φωτοφυσική με χαμηλές ενέργειες διέγερσης 266-, 254-, 248-nm που περιγράφηκε εκτενώς στην Εισαγωγή (§2.1) και στην Εικόνα 2.1 και 2.2 δεν μπορεί να σχετίζεται με την πυραμιδική κωνική τομή **CoIn(S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>)**, διότι η τελευταία απαιτεί ενέργεια φωτονίων μεγαλύτερη των 227-nm. Υπό αυτές τις συνθήκες παρατηρούνται κυρίως φωτοφυσικά φαινόμενα ( $\Phi_{fl} + \Phi_{isc} + \Phi_{ic} \approx 1$ ) με τις διασπάσεις, φωτομεταθέσεις προφουλβενικού τύπου και ισομερειώσεις σθενοδεσμικής μορφής (valence-isomers: βενζβαλένιο, φουλβένιο, βενζόλιο Dewar κλπ.) να είναι ασήμαντες. Οι Toselli et al.<sup>1</sup> συμπεραίνουν πειραματικά ότι το 6% των μορίων του τολουόλιου διασπώνται με φωτοβόληση 248-nm και οι Zilberg et al.<sup>2</sup> συζητούν σε θεωρητικό επίπεδο την διαμεσολάβηση ενός τριπλού **CoIn** που συμπεριλαμβάνει και τις τρεις καταστάσεις **S<sub>0</sub>/T<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>**. Αντίθετα, οι Chi-Kung Ni et al.<sup>6</sup> αναφέρουν ρητά την απουσία

φωτοδιάσπασης με 248-nm. Διαφορετική είναι η εικόνα χρησιμοποιώντας φωτόνια **193-nm**, δηλαδή κατά 30-40 kcal/mol μεγαλύτερης ενέργειας απ' ότι στις παραπάνω μελέτες.

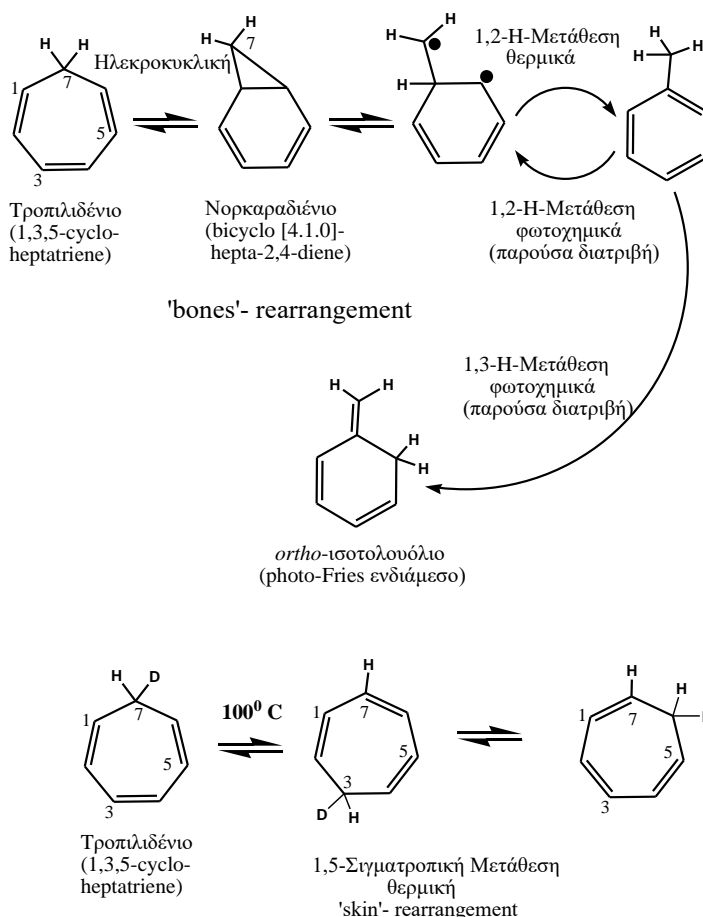


Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, όλες οι πειραματικές εργασίες (Troe, Nakashima, Chi-Kung Ni, Bersohn, R. I. Fröchtenicht)<sup>4-8</sup>, συγκλίνουν σε ένα ενιαίο μηχανισμό, που περιλαμβάνει αρχικά διέγερση στην **S<sub>2</sub>** κατάσταση και μέσω ταχύτατης εσωτερικής μετατροπής (**ic**) εποικισμού υψηλών δονητικών σταθμών της θεμελιώδους (**S<sub>0</sub><sup>hot</sup>**). Παρασκευάζεται έτσι η λεγομένη θερμή θεμελιώδης κατάσταση **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>**. Εικάζεται εδώ η διαμεσολάβηση μιάς κωνικής τομής **CoIn(S<sub>2</sub>/S<sub>0</sub>)** που μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί. Η **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>** υφίσταται στη συνέχεια διασπάσεις, κυρίως C-H και λιγότερο C-CH<sub>3</sub>, δεδομένου του εποικισμού υψηλών δονητικών σταθμών, ίσως στην περιοχή του πλατώ διάσπασης. Αργότερα όμως παρατηρήθηκαν (με την τεχνική *multimass ion images*) ChiKung Ni<sup>6,31</sup> παράξενα φαινόμενα, όπως η εκτεταμένη '**ανάδευση**' (*scrambling*) ισοτόπων D ή <sup>13</sup>C από την μεθυλική στην φαινυλική ομάδα και αντιστρόφως, αλλά και **μετατόπιση** των ανθράκων εντός του δακτυλίου (*ring permutation* ή *phototransposition*), π.χ.:



Για την ερμηνεία αυτών των φαινομένων οι πρώτοι ερευνητές υπέθεσαν την μετατροπή του τολουολίου σε τροπιλιδένιο και αντιστρόφως στη διάρκεια της ζωής της **S<sub>0</sub><sup>hot</sup>**. Οι Troe και συνεργάτες (H. Hillper, V. Schubert, J. Troe, H. J. Wendelken)<sup>4</sup> μετέτρεψαν φωτοχημικά (248-nm) το τροπιλιδένιο σε θερμό τολουόλιο που με τη σειρά του ακολουθεί το ίδιο γνωστό διασπαστικό σχήμα. Σε μικρότερα μήκη κύματος (259 ή 267-nm) διαπιστώθηκε 1,7-H-σιγματροπική μετάθεση, επιτρεπόμενη σύμφωνα με τους κανόνες Woodward-Hoffmann S. A. Trushin, S. Diemer, W. Fuß, K. L. Kompa<sup>67</sup> Οργανικοί χημικοί το είχαν πετύχει ήδη από το 1958 W.G. Woods<sup>68</sup> και έδειξαν (Joseph J. Gajewski, G. Maier)<sup>69,70</sup> ότι οι μεταθέσεις του παραπάνω σχήματος ('bones' και 'skin') είναι θερμικά δυνατές σύμφωνα με τους κανόνες Woodward-Hoffmann (R. Hoffmann)<sup>71</sup> Ο Chi-Kung Ni<sup>6</sup> και (Chien-Ming Tseng)<sup>72</sup> κάνοντας υπολογισμούς DFT, πρότεινε το ίδιο σχεδόν σχήμα (δες Εισαγωγή) για την ερμηνεία της ισοτοπικής '**φωτοανάδευσης**' που παρατήρησε πειραματικά (193-nm),

χωρίς να αναφέρει ότι γνωρίζει τις εργασίες των οργανικών χημικών. Διαπίστωσε όμως ένα κενό: δεν διαθέτει κάποιο στοιχείο, θεωρητικό ή πειραματικό, που να δείχνει την φωτοχημική μετατροπή του τολουολίου σε τροπιλιδένιο.



Η πυραμιδική κωνική τομή **CoIn(S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>)** οδηγεί όπως είδαμε στο κύριο φωτοπροϊόν που είναι το νορκαραδιένιο, ένωση-κλειδί στις αλληλομετατροπές που περιγράφηκαν στο παραπάνω σχήμα. Μήπως η διέγερση στην **S<sub>2</sub>** κατάσταση οδηγεί σε αυτήν την πυραμιδική κωνική τομή και έτσι θα μπορούσε να εξηγηθεί και το όλο πλεγμα των φωτοδιασπάσεων που μας απασχόλησε παραπάνω. Ένα στοιχείο που συνηγορεί σε μιά τέτοια σύνδεση, είναι η αδυναμία εύρεσης μεταβατικής κατάστασης μεταξύ **S<sub>1</sub><sup>min</sup>** και **CoIn(S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>)**, πράγμα που επαναλήφθηκε και στο αιθυλοβενζόλιο που μελέτησε ο Αναστασόπουλος και παρόλες τις επίμονες προσπάθειες που καταβλήθηκαν. Αντίθετα, τέτοιες μεταβατικές καταστάσεις είναι συνήθεις στα βενζυλοσιλάνια. Η εύρεση του ελαχίστου της **S<sub>2</sub>** του τολουολίου επετεύχθει με το συναρτησιακό σύνολο

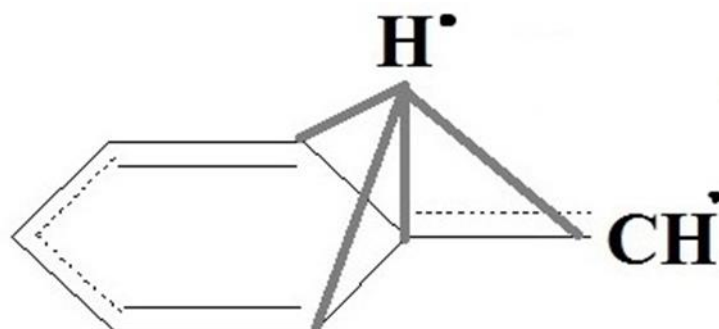
βάσης **6-31g** όπως παρουσιάστηκε παραπάνω και επίσης πήραμε πληροφορίες για την δομή της. Δυστυχώς όμως δεν μπορέσαμε να προσδιορίσουμε την επίμαχη κωνική τομή  $S_2/S_0$ , που εντούτοις παραμένει στους μελλοντικούς σχεδιασμούς μας.

Με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται οι 4 πορείες που θα ακολουθήσουν τα μόρια αφού περάσουν μέσω της ευρεθείσας  $CoIn(S_0/S_1)$ . Οι πορείες οδήγησαν προς τη μητρική ένωση  $S_0^{min}$ , το δικυκλοπροϊόν  $P_1$  (νορκαραδιένιο), ή στο *ortho-photo-Fries* προϊόν  $P_2$  (*ortho*-ισοτολουόλιο) ή στις ρίζες της βασικής  $S_0$  ( $PhCH_2\cdot + \cdot H$ ).

### 3.3 Γενικά Συμπεράσματα

1. Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί **CASSCF/CASPT2** είναι αξιόπιστες μέθοδοι για το πλαίσιο των ερωτημάτων που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή (βλ. αντιπαράθεση με πειραματικές τιμές στον Πίνακα 33, Εικόνες 3.2, 3.5)
2. Έγινε η πλήρης αποτύπωση των δυναμικών υπερεπιφανειών των  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  και  $T_2$  καταστάσεων κατά μήκος της συντεταγμένης της διάσπασης των δεσμών C-H και μερική αποτύπωση της δυναμικής υπερεπιφάνειας της  $S_2$  και προσδιορίστηκαν τα κρίσιμα σημεία των ελαχίστων, των μεταβατικών καταστάσεων (αδιαβατικά περάσματα) των  $S_0$ ,  $S_1$  και  $T_1$ , των κωνικών τομών  $S_1/S_0$  (μη-αδιαβατικά περάσματα), των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Πολλά από αυτά συσχετίστηκαν μεταξύ τους μέσω κλασικών υπολογισμών **IRC**.
3. Επιβεβαιώθηκε ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$  με την θερμότητα της αντίδρασης  $\Delta H_r$  καθώς και της τελευταίας με την ενέργεια διασπάσεως του δεσμού  $D_0$  στη βασική αλλά και στις διεγερμένες καταστάσεις (βλ. Πίνακα 33).
4. Δόθηκε ερμηνεία για το πειραματικό δεδομένο μη σχηματισμού προϊόντων φωτομετάθεσης τύπου *photo-Fries* για το τολουόλιο, σε αντίθεση με το ομόλογο του αιθυλοβενζολίου και του βενζυλοσιλανίου: η υπεύθυνη κωνική τομή  $CoIn(S_0/S_1)$  είναι ενεργειακά υψηλότερη απ'ότι οι στάθμες των **FC** και  $S_1^{min}$ .
5. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κωνικές τομές που φαίνεται να έχουν μια γενικευμένη μορφή στα βένζυλο συστήματα που όπως φάνηκε στην *διατριβή Αναστασόπουλου*<sup>20</sup> και τη *διατριβή Βάρρα*<sup>9</sup> η ομάδα του μορίου που υπόκειται σε διάσπαση/μετάθεση τοποθετείται σχεδόν κάθετα στον ύψο-άνθρακα, στη κορυφή μιας ισοσκελούς τριγωνικής πυραμίδας που ορίζεται από τους δύο όρθο-

άνθρακες του βενζολικού δακτυλίου και του γειτονικού άνθρακα του υδρογόνου όπως μπορεί να φανεί στην παρακάτω εικόνα:



6. Οι υπολογισμοί που διεξάγαμε σε υγρή φάση, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, έχουν πολύ καλή αναλογία με την αέρια φάση. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το διάγραμμα Εικόνα 2.47 στο οποίο συγκρίνονται οι ενέργειες με και χωρίς διαλύτη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρουσία του διαλύτη δεν επηρεάζει τις ενέργειες στα κρίσιμα σημεία και η κωνική τομή μένει επίσης σχεδόν ανεπηρέαστη διατηρώντας τον χαρακτήρα της.
7. Η δομή της  $S_2$  προσδιορίστηκε στην βάση **6-31g**, δεν συνέκλινε όμως στην **6-31g(d)**. Στην Εικόνα 2.32 είδαμε την διριζοειδή δομή σε σχήμα βάρκας(**quinonoid boat**).
8. Μια πιθανή συσχέτιση με τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάστηκε στο συγκεντρωτικό-συγκριτικό διάγραμμα της Εικόνας 3.6, όπου διατυπώθηκε η υπόθεση, το δικυκλικό φωτοπροϊόν νορκαραδιένιο να είναι το ενδιάμεσο κλειδί ερμηνείας των φαινομένων ισοτοπικής ανάμιξης (scrambling, permutation) κατά την διάσπαση των δεσμών.

### 3.4 Επίλογος

Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί **CASSCF/CASPT2** συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα: η φωτόλυση του τολουολίου σε χαμηλές ενέργειες (>248-nm) οδηγεί σε φωτοφυσικά φαινόμενα, ενώ σε μεγάλες ενέργειες (193-nm) η φωτοδιάσπαση του δεσμού **C-H** της μεθυλομάδας είναι κυρίαρχη. Σε αντίθεση με το ομόλογό του βενζυλοσιλάνιο, η υπεύθυνη πυραμιδική κωνική τομή **CoIn(S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>)** για σχηματισμό προϊόντων φωτομετάθεσης τύπου *photo-Fries* για το μόριο του τολουολίου είναι ενεργειακά υψηλότερη απ'ότι οι στάθμες των **FC** και **S<sub>1</sub><sup>min</sup>** δυσχεραίνοντας έτσι τη δημιουργία τέτοιων φωτοπροϊόντων.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

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

### C-H

- c1: *Αρχεία:* SEMI\_EMPIRICAL\_AM1\_TOLOUOLIO\_opt\_freq  
*Εντολές:* # am1 nosymm geom=connectivity opt freq
- c2: *Αρχεία:* tolouolio\_rhf\_sto3g  
*Εντολές:* #P rhf/sto-3g nosymm geom=check guess=read
- c3: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_sto3g  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/sto-3g nosymm guess=read geom=check
- c4: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_change\_17\_22\_29\_35  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/STO-3G nosymm guess=(read,alter) geom=check  
0,1  
17,22  
29,35
- c5: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_sto3g\_opt  
*Εντολές:* cas(8,8)/sto-3g opt nosymm guess=read geom=check scfcon=6
- c6: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_sto3g\_freq\_s0  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) freq=savenormalmodes nosymm guess=read pop=full  
geom=check scfcon=7
- c7: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_321G\_spe  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/3-21g nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- c8: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_tight  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm opt=tight guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- c9: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_freq\_snm  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm freq=savenormalmodes guess=read pop=full geom=check  
scfcon=7
- c10: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_mp2\_s0  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) MP2 nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=6
- c11: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_mp2\_s0  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm mp2 guess=read geom=check scfcon=7
- c12: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_scan\_c-H\_simpiesi  
*Εντολές:* #p opt=modredundant casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity  
B 12 14 S 5 -0.0500000
- c13: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_SCAN\_S0\_APOMACRINSI  
*Εντολές:* #p opt=modredundant casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity  
B 12 14 S 35 0.100000
- c14: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_fc\_s0\_s1  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- c15: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_fc\_s0\_s1\_mp2  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) mp2 nosymm guess=read geom=connectivity pop=full  
scfcon=7
- c16: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_fc\_s0\_s1\_freq  
*Εντολές:* #p cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) freq nosymm guess=read geom=check scfcon=7
- c17: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) opt nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7
- C18: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_freq\_snm  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) freq=(savenm) nosymm guess=read geom=check  
scfcon=7
- c19: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_mp2\_s1  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) MP2 nosymm guess=read pop=full geom=check  
scfcon=7

c20: *Αρχεία:* tolouolio\_s0s1\_Vibr\_Spec  
*Εντολές:* # Freq=(ReadFC,FC,SaveNM,ReadFCHT) Geom=Check guess=read nosymm  
 tolouolio\_s0s1\_Vibr\_Spec\_s1.chk

c21a: *Αρχεία:* 4\_tolouolio\_6-31G(d)\_opt\_s1\_scan\_C-H\_simpiesi  
*Εντολές:* #p opt=modredundant casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read  
 geom=connectivity

c21b: *Αρχεία:* 5\_tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_scan\_apomacrinsi  
*Εντολές:* #p opt=modredundant casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read  
 geom=connectivity

c22: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_ts  
*Εντολές:* #P opt=(ts,calcf,ts, noeigentest) casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read  
 geom=connectivity

c23: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_ts\_freq  
*Εντολές:* #P casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) freq nosymm guess=read geom=check

c24: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_ts\_mp2  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) mp2 nosymm guess=read geom=connectivity

c25: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_ts\_freq\_irc  
*Εντολές:* # casscf(8,8,nroot=2)/6-31G(d) irc=(stepsize=20,maxpoints=100,maxcycles=120,calcf)  
 nosymm geom=check guess=read

c26: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_FC\_S0\_T1  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7 {0 3}

c27: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_FC\_S0\_T1\_mp2  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) mp2 nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7 {0 3}

c28: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_fc\_s0\_s1\_freq  
*Εντολές:* #p cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) freq nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c29: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm opt guess=read pop=full geom=check scfcon=7 {0 3}

c30: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_freq\_T1  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm freq guess=read pop=full geom=check scfcon=7 {0 3}

c31: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_mp2  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) mp2 nosymm guess=read geom=check scfcon=7 {0 3}

c32: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_scan\_apomacrinsi  
*Εντολές:* #p opt=modredundant casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity  
 {0 3}

c33: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_scan\_simpiesi  
*Εντολές:* #p opt=modredundant casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read  
 geom=connectivity

c34: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_ts {0 3}  
*Εντολές:* #p opt=(calcf,ts,maxcycles=100, noeigentest)casscf(8,8)/6-31g(d)osymm guess=read  
 geom=connectivity {0 3}

c35: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_T1\_tsi\_freq  
*Εντολές:* #p freq casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check {0 3}

c36: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_ts\_mp2  
*Εντολές:* #p mp2 casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity {0 3}

c37s: *Αρχεία:* toluene\_TD-DFT\_6-31G(d)\_S0\_Radicals\_SpinDensity  
*Εντολές:* # ub3lyp/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=7 {0 3}

c38: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_FC\_S1\_T2  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=6  
 {0 3}

c39: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_T2  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) opt nosymm guess=read pop=full geom=check scfcon=7  
 {0 3}

c40: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_freq\_T2  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm freq guess=read pop=full geom=check  
 scfcon=7 {0 3}

c41: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_mp2\_T2



*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) mp2 nosymm guess=read geom=check scfcon=6{0 3}

c42: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_t2\_ts  
*Εντολές:* #p opt=(calcf,ts,noeigentest) casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read  
geom=connectivity scfcon=6{0 3}

c43: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_mp2\_t2\_ts\_6-31g(d)  
*Εντολές:* #p mp2 casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6{0 3}

c44a: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_t2\_ts\_6-31g(d)\_irc  
*Εντολές:* #casscf(8,8,nroot=2,fulldiag)/631G(d)irc=(calcAll,maxpoints=130,maxcycles=200,StepSize=1  
0) nosymm guess=read geom=check scfcon=6

c44b: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_t2\_ts\_6-31g(d)\_freq\_irc\_reverse  
*Εντολές:* #Pcasscf(8,8,nroot=2,fulldiag,stateaverage)/6-31g(d)  
irc=(reverse,maxpoints=100,recorrect=never,calcall,lqa) nosymm guess=read geom=check scfcon=6

c45: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_fc\_s2  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=3,stateaverage,fulldiag)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check  
scfcon=7

c46: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_STO-3G\_fc\_s2\_opt  
*Εντολές:* #P CAS(8,8,nroot=3,FullDiag)/STO-3G Opt=CalcAll nosymm guess=read  
geom=check

c47: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_3-21g\_s2\_opt  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=3,STATEAVERAGE,fulldiag)/3-21g opt=calcf nosymm guess=read  
geom=check

c48: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g\_s2\_opt  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=3,fulldiag,stateaverage)/6-31g opt=calcall nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6

c49: *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g\_s2\_freq  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=3,fulldiag,stateaverage)/6-31g freq nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6

c50: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_6-31G(d)\_conical\_sto-3g  
*Εντολές:* #p opt=conical casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/STO-3G nosymm guess=read  
geom=connectivity scfcon=7

c51: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_6-31G(d)\_conical\_321g  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/3-21g nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6  
0.5 0.5

c52: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_conical\_6-31G(d)  
*Εντολές:* #p casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/6-31g(d) opt=conical nosymm guess=read  
geom=connectivity scfcon=6

c53: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_conical\_6-31G(d)\_beltitopoiisi  
*Εντολές:* #p opt=conical casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/6-31g(d) nosymm guess=read  
geom=connectivity scfcon=7

c54: *Αρχεία:* tolouolio\_S1S0\_CoIn\_caspt2(8\_8)\_631g(d)\_stavg  
*Εντολές:* #P CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/6-31G(d) MP2 nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6  
0.5 0.5

c55a: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_conical\_631g\_to\_product  
*Εντολές:* # Opt casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read

c55b: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_conical\_631g\_to\_product\_freq  
*Εντολές:* # freq casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read

c56: *Αρχεία:* toluene\_CAS88\_6-31G(d)\_S1\_Opt\_Conical-X1 and X2 VECTORS

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

c57: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_sto3g\_conical\_conical\_toproduct(-X1)  
*Εντολές:* # opt casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/sto-3g nosymm geom=connectivity guess=read  
iop(5/17=41000200,5/97=100,10/10=700007,10/97=100) scfcon=6

c58a: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_6-31g(d)\_conical\_toproduct(-X1)  
*Εντολές:* # opt casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6

c58b: *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_6-31g(d)\_conical\_toproduct(-X1)

*Εντολές:* # freq casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6  
**c59:** *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_opt\_cas88\_6-31g(d)\_conical\_toproduct(-X1)\_mp2  
*Εντολές:* # mp2 casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity scfcon=6  
**c60:** *Αρχεία:* tolouolio\_S1\_cas88\_conical\_6-31G(d)\_irc  
*Εντολές:* # irc=(calcall,recorrect=never,maxpoints=130) casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm  
guess=read geom=connectivity scfcon=6  
**c61:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_P1\_ts  
*Εντολές:* #p opt=(calcf,ts,noeigentest) casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d)\_nosymm guess=read  
geom=connectivity scfcon=6  
**c62:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_freq\_P1\_ts  
*Εντολές:* #p freq casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6  
  
**c63:** *Αρχεία:* 53E\_toluolio\_opt\_S1\_cas88\_conical\_6-31g(d)(+x2)\_irc\_cycloproduct  
*Εντολές:* # irc=(restart,calcall,recorrect=never,maxpoints=130) casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm  
guess=read geom=connectivity scfcon=6  
**c64:** *Αρχεία:* toluene\_cycloproion\_CAS88\_6\_31G(d)\_QST2  
*Εντολές:* #p opt=(restart,calcAll,QST2) casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read  
geom=connectivity scfcon=7  
**c65:** *Αρχεία:* toluene\_cycloproion\_CAS88\_6\_31G(d)\_QST2\_TS  
*Εντολές:* #p opt=(ts,noeigentest,calcf) freq casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6  
**c66:** *Αρχεία:* toluene\_cycloproion\_CAS88\_6\_31G(d)\_QST2\_TS\_mp2  
*Εντολές:* #p mp2 casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6  
**c67:** *Αρχεία:* toluene\_cycloproion\_CAS88\_6\_31G(d)\_QST2\_TS\_freq  
*Εντολές:* #p mp2 casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6  
**c68:** *Αρχεία:* toluene\_cycloproion\_CAS88\_6\_31G(d)\_QST2\_TS\_irc  
*Εντολές:* #p irc=(maxpoints=100,maxcycles=120,rcfc) casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6  
**c69:** *Αρχεία:* toluene\_cycloproion\_CAS88\_6\_31G(d)\_QST2\_TS\_irc\_reverse  
*Εντολές:* #p irc=(maxpoints=100,maxcycles=120,rcfc) casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read  
geom=check scfcon=6  
**c70:** *Αρχεία:* TOLOUOLIO\_CAS88\_6-31G(D)\_SCAN\_S0\_radicals\_spe\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm SCRF=(solvent=acetonitrile) guess=read geom=check  
scfcon=6  
**c71:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_solv\_S0\_IEF  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm opt SCRF=(IEF,solvent=acetonitrile) guess=read geom=check  
scfcon=6  
**c72:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) opt SCRF=(IEF,solvent=acetonitrile) nosymm guess=read  
pop=full geom=check scfcon=7  
**c73:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_s1\_ts\_solvent  
*Εντολές:* #P casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) SCRF=(solvent=acetonitrile) nosymm guess=read  
geom=check  
**c74:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm SCRF=(solvent=acetonitrile) guess=read geom=check scfcon=7  
{0 3}  
**c75:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_T1\_ts\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm SCRF=(solvent=acetonitrile) guess=read geom=check scfcon=7  
{0 3}  
**c76:** *Αρχεία:* toluene\_cas88\_6-31g(d)\_opt\_t1\_rad\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8)/6-31g(d) nosymm SCRF=(solvent=acetonitrile) guess=read geom=check scfcon=6  
{0 3}  
**c77:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_t2\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) opt SCRF=(solvent=acetonitrile) nosymm guess=read  
geom=check scfcon=7  
{0 3}  
**c78:** *Αρχεία:* tolouolio\_cas88\_6-31G(d)\_opt\_t2\_ts\_solv  
*Εντολές:* #P cas(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm SCRF=(solvent=acetonitrile) guess=read geom=check

```

scfcon=6
{0 3}
c79: Αρχεία: toluolio_cas88_6-31g(d)_s2_spe_solv
Εντολές #p casscf(8,8,nroot=3,fulldiag,stateaverage)/6-31g(d) SCRF=(IEF,solvent=acetonitrile)
nosymm guess=readgeom=check
c80: Αρχεία: toluolio_S1_cas88_conical_6-31G(d)_solvent
Εντολές #p casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/6-31g(d) SCRF=(solvent=acetonitrile) nosymm
guess=read geom=check scfcon=7
c81: Αρχεία: toluolio_S1_cas88_conical_631g(d)_to_product_solv
Εντολές # casscf(8,8)/6-31G(d) nosymm geom=check guess=read SCRF=(solvent=acetonitrile)
scfcon=6
c82: Αρχεία: Toluolio_S1_opt_CAS88_6-31g(d)_S1_Conical-toProduct(+X2)_calcall_solv
Εντολές# casscf(8,8)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=check scfcon=6
SCRF=(IEF,solvent=acetonitrile)

```

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

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

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

κλίσεων υπολογίζεται μέσω του τύπου του εσωτερικού γινομένου

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} = |\vec{\alpha}| \cdot |\vec{\beta}| \cos \theta$$

Έτσι,

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

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

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Beatriz M. Toselli, Jerrell D. Brenner, Murthy L. Yerram, William E. Chin, Keith D. King, and John R. Barker, “Vibrational relaxation of highly excited toluene”, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 176-188.
2. Semyon Cogan, Yehuda Haas, Shmuel Zilberg, “Intersystem crossing at singlet conical intersections”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry* **2007**, 190, 200-206.
3. T.G. Dietz, M. A. D., R.E. Smalley, “Time evolution studies of triplet toluene by two-color photoionization” *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1227–1232.
4. U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, and J. Troe, “C-C and C-H Bond Splits of Laser-Excited Aromatic Molecules” *J. Phys. Chem. A*, **1990**, 94, 6317.
5. Nobuaki Nakashima, Noriaki Ikeda, and Keitaro Yoshihara, “Hot Toluene as an Intermediate of UV Multiphoton Dissociation”. *J. Am. Chem. Soc* **1987**, 4389-4396.
6. Chi-Kung Ni, Cheng-Ming Tseng, Ming-Fu Lin, and Yuri A. Dyakov, “Photodissociation Dynamics of Small Aromatic Molecules Studied by Multimass Ion Imaging”, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 12631-12642.
7. Park, J., Bersohn, R., & Oref, I., “Unimolecular decomposition of methylsubstituted benzenes into benzyl radicals and hydrogen atoms”, *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 93, 5700–5708.
8. Fröchtenicht, R., “The photodissociation of toluene studied by forward photofragment translational spectroscopy”, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 102, 4850–4859.
9. Βάρρας, Π., Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2010**.
10. P. C. Varras and A. K. Zarkadis, “Ground- and Triplet Excited-State Properties Correlation: A Computational CASSCF/CASPT2 Approach Based on the Photodissociation of Allylsilanes”, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 1425.
11. Γεωργακίλας, Β., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **1998**
12. Τάσης, Δ., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2001**
13. Τριανταφύλλου, Α., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2003**
14. Γκάρας, Σ., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2004**
15. Περδικομάτης, Γ., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2004**
16. Κ.Α. Τσίπης, “Εισαγωγή στην κβαντική χημεία, Τόμος Ι, Αρχές Κβαντικής Χημείας”, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη **1996**
17. Γκριτζάκης, Π., Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2014**
18. Αράβια, Μ., Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2015**
19. Ασβός, Ξ., Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2015**
20. Αναστασόπουλος Σ., Μεταπτυχιακή δίπλωμα ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2018**.
21. Λάμπογλου, Ν., Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2018**
22. Μπίκας, Β., Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2018**
23. J. Van Houten, “A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes”, “1967: Eigen, Norrish, and Porter”, *Journal of Chemical Education*, **2002**, 79
24. C. Wan, M. Gupta, J. S. Baskin, Z. H. Kim, and A. H. Zewail, “Caging phenomena in reactions: Femtosecond observation of coherent, collisional confinement”, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 4353-4356.
25. Budyka M. F, Zyubina T. S, Zarkadis A. K, “Quantum chemical study of the Si-C bond photodissociation in benzylsilane derivatives: a specific “excited-state” silicon effect”, *J. Mol. Struct* **2004**, 668, 1-11.
26. Βάση δεδομένων: SciFinder, American Chemical Society, **2016**.

27. Antonios K. Zarkadis, V. G., Gerasimos P. Perdikomatis, Anton Trifonov, Gagik G. Gurzadyan, Stavroula Skoulika and Michael G. Siskos, “Triplet- vs. singlet-state imposed photochemistry. The role of substituent effects on the photo-Fries and photodissociation reaction of triphenylmethyl silanes”, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 469-480.
28. Andrei G. Kutateladze, “*Computational Methods in Photochemistry*”, Taylor&Francis Group, CRC Florida, United States, **2005**.
29. Joseph J W McDouall, “*Computational Quantum Chemistry, Molecular Structure and Properties in Silico*”, *The Royal Society of Chemistry*, **2013**.
30. Turro N, “*Modern molecular photochemistry of organic molecules*”, *University Science books*, Kalifornia, United States, **2007**.
31. Chih-Kai Lin, Cheng-Liang Huang, Jyh-Chiang Jiang, A. H. H. Chang, Yuan T. Lee, S. H. Lin, and ChiKung Ni “*Photoisomerization and Photodissociation of Toluene in Molecular Beam*”, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4068–4075.
32. Anne B. Stephansen, “*Distortion dependent intersystem crossing: A femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy study of benzene, toluene, and p-xylene*”, *Struct. Dyn.* **2017**, 4, 044008.
33. C. C. Papadopoulou, S. Kaziannis and C. Kosmidis, “*Probing the dynamics of highly excited toluene on the fs timescale*”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 31727-31734.
34. P. W. Atkins, “*Φυσικοχημεία Τομος ΙΙ*”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, **2009**.
35. Prof. W. F. Schneider, “*Exploring Potential Energy Surfaces*”, Lecture 5, Computational Chemistry University of Notre Dame Fall, **2007**.  
[http://www.crc.nd.edu/~wschnei/courses/CBE\\_547/Lectures/Lecture5/Lecture5.pdf](http://www.crc.nd.edu/~wschnei/courses/CBE_547/Lectures/Lecture5/Lecture5.pdf),
36. Pemberton, R. P., Hong, Y. J., & Tantillo, D. J., “*Inherent dynamical preferences in carbocation rearrangements leading to terpene natural products*”, *Pure and Applied Chemistry*, **2013**, 85, 1949–1957.
37. M. Klessinger, J. Michl, “*Intersections and the Mechanism of Singlet Photoreactions*”, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 549-551.
38. Martial Boggio-Pasqua, “*Computational mechanistic photochemistry: The central role of conical intersections*”, *Université Toulouse III*, **2015**.  
[https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01184241/file/hdr\\_boggio\\_final.pdf](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01184241/file/hdr_boggio_final.pdf),
39. Fernando Bernardi, Massimo Olivucci and Michael A. Robb, “*Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry*”, *chemical society reviews*, **1996**, 25, 321.
40. Aleksandr O. Lykhin, Danil S. Kaliakin, Gwen E. dePolo, Alexander A. Kuzubov and Sergey A. Varganov, “*Nonadiabatic Transition State Theory: Application to Intersystem Crossings in the Active Sites of Metal-Sulfur Proteins*”, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2016**, 750–761.
41. Jacopo Tomasi, Benedetta Mennucci, and Roberto Cammi, “*Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*”, *Chem. Rev.*, **2005**, 36, 292.
42. Gramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. “*Department of Chemistry and Supercomputing Institute*”, *University of Minnesota, USA, John Wiley and Sons, Ltd*, **2004**, 389-393.
43. Alexa A. Stathis, Todd J. Martinez., and Tara F. Kahan. “*Photolysis Kinetics of Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes at Ice Surfaces*”. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 6693-6697.
44. Anat Kahan, Amir Wand, Sanford Ruhman, Shmuel Zilberg, and Yehuda Haas “*Solvent Tuning of a Conical Intersection: Direct Experimental Verification of a Theoretical Prediction*”, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 10854-10861.

45. R. E. Skyner,<sup>a</sup> J. L. McDonagh,<sup>a</sup> C. R. Groom,<sup>b</sup> T. van Mourika and J. B. O. Mitchell. "A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution" *Royal Society of Chemistry* **2015**, 17, 6174.
46. Foresman, J. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", *Gaussian Inc. Pittsburgh, PA*, **1994**.
47. Steven L. Murov, Ian Carmichael, Gordon L. Hug, "Handbook of photochemistry" Marcel Dekkel, New York, **2019**.
48. Marco Montalti, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi, "Handbook of photochemistry third edition", Taylor and Francis group, Boca Raton **2006**.
49. Cheng-Liang Huang, Jyh-Chiang Jiang, Sheng Hsien Lin, Yuan T. Lee, and Chi-Kung Ni, "Photodissociation of ethylbenzene at 248 nm", *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 7779.
50. H. Hippler, Ch. Riehn, J. Troe, and K.M. Weitzel, "The photodissociation of toluene studied by forward photofragment translational spectroscopy", *J. Phys. Chem. A* **1990**, 94, 6321-6326.
51. Yoshi-Ichi Suzuki, T. H., Takao Fuji, and Toshinori Suzuki, "Time-resolved photoelectron imaging of S<sub>2</sub> → S<sub>1</sub> internal conversion in benzene and toluene". *The journal of chemical physics*, **2011**, 134, 184313
52. W Radloff, V. S., Th Freudenberg, I.V Hertel C. Jouvét C. Dedonder-Lardeux, D. Solgadi, "Internal conversion in highly excited benzene and benzene dimer: femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy", *Chemical Physics Letters* **1997**, 281, 20-26.
53. P. Farmanara, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert, and W. Radloff, "Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses". *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 6264.
54. Noriaki Ikeda, Nobuaki Nakashima, and Keitaro Yoshihara, "Photochemistry of toluene vapor at 193 nm. Direct measurements of formation of hot toluene and the dissociation rate to benzyl radical" *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5285-5286.
55. Yu-Ran, L. "Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds", *CRC*, Boca Raton **2002**.
56. Sophie Fally, Michel Carleer, Ann C. Vandaele, "UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene", *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2009**, 110, 766-782.
57. Totaro Imasaka, D. S. Moore and T. Vo-Dinh, "Critical assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis" *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 975-998.
58. S. J. Strickler and Robert A. Berg, "Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules", *The Journal of Chemical Physics*, **1962**, 37, 814.
59. M. Olivucci, "Theoretical and Computational Chemistry", Elsevier **2005**, 67.
60. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug., "handbook of photochemistry, third edition", Taylor & Francis Group, **1993**.
61. Κοσμίδης, Κ. Ε. "Φασματοσκοπία διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων των πικολινών", **1987**, 74.
62. Melnikov Smirnov, "Handbook of Photochemistry of Organic Radicals" *Begell House, NY* **1996**, 50.
63. Anne B. Stephansen, "Distortion dependent intersystem crossing: A femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy study of benzene, toluene, and p-xylene", *Struct. Dyn.* **2017**, 4, 044008.
64. A. Bolovinos, E. Pantos, P. Tsekeris, and G. Andritsopoulos, "The Methylbenzenes vis- & vis Benzene" *journal of molecular spectroscopy*, **1982**, 94, 61.

65. Leticia González, Daniel Escudero, and Luis Serrano-Andrés, “Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States”, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 28-51.
66. L. Thompson and Todd J. Martinez, “ Time-resolved photoelectron spectroscopy from first principles: Excited state dynamics of benzene”, *Faraday Discussions*, **2011**, *150*, 293.
67. Fröchtenicht, R, “The photodissociation of toluene studied by forward photofragment translational spectroscopy”, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 4850–4859.
68. S A. Trushin, S. D., W Fu, K L. Kompa and W E. Schmid “ Femtosecond dynamics of hydrogen migration and internal conversion in cycloheptatriene and derivatives studied by intense-field dissociative ionization”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1431-1440.
69. Woods, W. “ Mechanism of the Thermal Isomerization of Bicycloheptadiene”, *J. Org. Chem* **1958**, 110–112.
70. Gajewski, J. J. “Hydrocarbon Thermal Isomerizations”, 2nd Edition **2004**, Elsevier, Amsterdam 2004, 176.
71. Maier, “Das Norcaradien-Problem” *Chem. Internat* **1967**, *6*, 402.
72. Hoffmann, R. “The norcaradiene - Cycloheptatriene Equilibrium” *Tetrah.Lett* **1970**, *33*, 2907-2909.
73. Tseng, C.-M., Dyakov, Y. A., Huang, C.-L., Lee, Y. T., Lin, S.-H., & Ni, C.-K, “The Role of Seven-Membered Ring in the Photoisomerization and Photodissociation of Small Aromatic Molecules” *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2006**, *53*, 33-40.

## Βιογραφικό σημείωμα

Ονομάζομαι Παναγιώτης Μακρής του Κων/νου και της Ελένης και γεννηθηκα στη Σπάρτη στις 14/04/1988. Σπούδασα στα Γιάννενα και τελείωσα το Φυσικό Τμήμα. Η πτυχιακή μου εργασία αφορούσε την πυρηνική φυσική με τίτλο “Ραδονιομέτρηση σε υπόγειους χώρους σπιτιών με CR39”. Συνέχισα τις μεταπτυχιακές μου σπουδές στο Τμήμα Χημείας, στο πεδίο της κβαντοχημικής υπολογιστικής Φωτοχημείας και Φωτοφυσικής. Μέρος της μεταπτυχιακής διατριβής παρουσιάστηκε σε δυο συνέδρια χημείας.