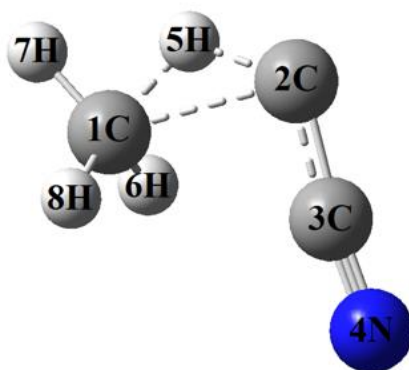


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας



Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Τμήματος Χημείας
Χημεία, Φυσικοχημεία και Τεχνολογία των Υλικών-Επιστημολογία

«Η κατάρριψη του μύθου της άνευ ενεργειακού φράγματος αντίδρασης μεταξύ της μη ατομικής ελεύθερης ρίζας $\bullet\text{CCN}$ και του CH_4 »



Αθανάσιος Παντελίδης
Χημικός

Διπλωματική Εργασία υποβληθείσα στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2024

Περιεχόμενα	
2 Θεωρητικό μέρος	5
2.1 Κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων	5
2.1.1 Συμβολισμός	5
2.1.2 Εξίσωση Schrodinger	6
2.1.3 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ BORN-OPPENHEIMER	7
2.1.4 Αρχή αντισυμμετρίας-Απαγορευτική αρχή του Pauli	7
2.1.5 Γινόμενα Hartree	8
2.1.6 Ορίζουσες Slater	9
2.2 Θεωρία Hartree - Fock	10
2.2.1 Εξισώσεις Roothan - Hall	13
2.3 Αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (Configuration Interaction, CI)	15
2.4 Μέθοδος των συζευγμένων ομάδων (coupled-cluster, CC method)	18
2.5 Density Functional Theory (DFT)	21
2.5.1 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα	21
2.5.2 Θεωρήματα Hohenburg-Kohn	21
2.5.3 Το συναρτησιοειδές της ενέργειας	22
2.5.4 Η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας LDA (Local Density Approach)	25
2.5.5 General Gradient Approximation GGA	26
2.5.6 Υβριδικά συναρτησιοειδή ανταλλαγής	26
2.6 Σύνολα βάσης (Basis Sets)	27
2.6.1 Σύνολα βάσης cc-pVDZ και cc-pVTZ	28
3 Συζήτηση των αποτελεσμάτων	30
3.1 Εισαγωγή-Εξέταση της μεταβατικής κατάστασης tsR_2	30
1 ^η Υποαντίδραση: $R \rightarrow tsR_2com \rightarrow 2com$ (R1)	30
3.2 Σχηματισμός προϊόντων $HCN + C_2H_3$, p3	44
2 ^η Υποαντίδραση: $4acom \rightarrow ts4a_p3 \rightarrow p3$ (R2)	44
3 ^η Υποαντίδραση: $4bcom \rightarrow ts4b_p3 \rightarrow p3$ (R3)	52
3.3 Σχηματισμός προϊόντων $HNC + C_2H_3$, p5	59
4 ^η Υποαντίδραση: $5com \rightarrow ts5_p5 \rightarrow p5$ (R4)	59
3.4 Σχηματισμός των προϊόντων $C_2H_2 + trans-HCNH$, p7 μέσω του 7acom	68
5 ^η Υποαντίδραση: $5com \rightarrow ts5_7b \rightarrow 7bcom$ (R5)	68
6 ^η Υποαντίδραση: $7bcom \rightarrow ts7b_7a \rightarrow 7acom$ (R6)	74
7 ^η υποαντίδραση: $7acom \rightarrow ts7a_p7 \rightarrow p7$ (R7)	80
3.5 Σχηματισμός των προϊόντων $C_2H_2 + trans-HCNH$, p7, μέσω του ενδιάμεσου 7ecom	86
8 ^η Υποαντίδραση: $7a \rightarrow ts7a_7e \rightarrow 7e$ (R8)	86
9 ^η Υποαντίδραση: $7e \rightarrow ts7e_p7 \rightarrow p7$ (R9)	92
3.6 Σχηματισμός των προϊόντων $C_2H_2 + cis-HCNH$, p7'	96
10 ^η Υποαντίδραση: $7a \rightarrow ts7a_7c \rightarrow 7c$ (R10)	96
11 ^η Υποαντίδραση: $7c \rightarrow ts7c_p7' \rightarrow p7'$ (R11)	102
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109

Περίληψη	112
Abstract.....	113
Βιβλιογραφία.....	114

Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή αποτελείται από δύο μέρη: Το θεωρητικό μέρος όπου και παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες και θεωρίες της κβαντικής χημείας, με σκοπό να γίνουν κατανοητές ποιοτικά οι μεθοδολογίες CCSD(full)/cc-pVTZ και M06-HF/cc-pVDZ που επιλέξαμε για τη μελέτη της αντίδρασης.

Στο δεύτερο μέρος γίνεται μια σύντομη περιγραφή των μέχρι τώρα γνωστών αποτελεσμάτων, από προηγούμενη εργασία [1], για την πορεία της αντίδρασης και αμέσως παρουσιάζονται τα νέα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Πρώτα όμως θα ήθελα να κάνω μια μικρή παρέκβαση προκειμένου να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και τις σκέψεις μου για την περίοδο μελέτης και συγγραφής αυτής της εργασίας.

Πρώτο και μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ.Βασίλειο Μελισσά. Χωρίς την καθοδήγηση του, τις ώρες που αφιέρωσε σε μένα προφανώς και θα ήταν αδύνατη η εκπόνηση αυτής της εργασίας. Ωστόσο οι συζητήσεις μας ποτέ δεν περιορίζονταν στο αντικείμενο έρευνας μας. Πάντα θα ξέφευγαν και πάντα θα περιλάμβαναν με κάποιο τρόπο από φιλοσοφικά θέματα μέχρι καθημερινά. Η περίοδος ενασχόλησης με αυτήν την εργασία δε θα μείνει στη μνήμη μου ως μια στεία ενασχόληση σε ένα πολύ εξειδικευμένο θέμα. Τώρα αν εδώ κλείνει η περίοδος μου στα Ιωάννινα κι ίσως και η ενασχόληση μου με τη χημεία η σχέση αυτή μου είναι πολύτιμη και δε νομίζω ότι θα τελειώσει και αυτή εδώ.

Κάπου εδώ τελείωσε και τυπικά «η ζωή μου των Ιωαννίνων» και θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου Αλέξη, Γεωργία, Σταμάτη και στο γείτονα Τάσο που σας γνώρισα. Πέρασαν κάπως γρήγορα τα φοιτητικά μας χρόνια αλλά δεν χαθήκαμε και δε πιστεύω ότι θα χαθούμε. Πάντα θα παρακολουθώ με περηφάνεια την πορεία σας και πάντα θα ανυπομονώ για την επόμενη συνάντησή μας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου που σε όλες τις προσπάθειες και αναζητήσεις μου, είτε πρόκειται για τις σπουδές μου στη χημεία είτε στη φιλοσοφία αυτοί είναι πίσω μου και με στηρίζουν. Ακόμη ευχαριστώ τον αδερφό μου που παρακολουθεί την περίεργη πορεία μου από μακριά. Τελειώνω την εργασία αυτή και θα τα πούμε από κοντά.

Αθανάσιος Παντελίδης
Απρίλιος, 2024

2 Θεωρητικό μέρος

Στην εργασία αυτή οι υπολογισμοί έγιναν σε δύο επίπεδα θεωρίας, δηλαδή στα M06-HF/cc-pVDZ και στο CCSD(full)-pVTZ επίπεδα. Στο σημείο αυτό θα γίνει η προσπάθεια να αναδειχθεί η διαδρομή από το πρόβλημα της επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger στις θεωρίες της Coupled Cluster και Density Functional theory και πως αυτές βοηθούν στην επίλυση του προβλήματος.

2.1 Κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων

2.1.1 Συμβολισμός

Στο σημείο αυτό θα κάνουμε μια μικρή παρέκβαση για να μιλήσουμε για το συμβολισμό του Dirac που θα χρησιμοποιηθεί στην παρουσίαση αυτή. Ο συμβολισμός αυτό θα καταστεί χρήσιμος κατά τη σύντμηση των μακρυτενών εξισώσεων που θα παρουσιαστούν [2]. Αρχικά, θα δούμε πως εκφράζονται με αυτόν τον τρόπο διανύσματα N-διαστάσεων. Έστω ότι έχουμε μια N βάση διανυσμάτων που συμβολίζουμε με $|i\rangle = 1, 2, \dots, N$, τα οποία λέγονται ket διανύσματα. Υποθέτουμε ότι αυτή η βάση είναι πλήρης και άρα κάθε ket διάνυσμα $|\alpha\rangle$ μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i \quad (1)$$

Αφού προσδιορίσουμε τη βάση μπορούμε να περιγράψουμε πλήρως το διάνυσμα μας $|\alpha\rangle$ αναφέροντας τις συνιστώσες του a_i , όπου $i = 1, 2, \dots, N$, σε σχέση με την βάση $|i\rangle$. Αυτές οι συνιστώσες μπορούν να παρασταθούν στη μορφή ενός πίνακα στήλης α

$$\alpha = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (2)$$

Τώρα ο αντίστροφος του πίνακα α είναι ένας πίνακας γραμμής και γράφεται ως εξής:

$$\alpha^\dagger = (\alpha_1^* \quad \dots \quad \alpha_N^*) \quad (3)$$

όπου α_1^* είναι ο συζυγής αριθμός του a_1 . Εισάγουμε τώρα το bra διάνυσμα $\langle\alpha|$, το οποίο αναπαρίσταται από τον πίνακα γραμμής $\alpha^\dagger$. Το εσωτερικό γινόμενο μεταξύ ενός bra $\langle\alpha|$ και ενός ket $|\beta\rangle$ ορίζεται ως εξής:

$$\langle\alpha||\beta\rangle \equiv \langle\alpha|\beta\rangle = \alpha^\dagger \beta = (\alpha_1^* \quad \dots \quad \alpha_N^*) \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N \alpha_i^* \beta_i \quad (4)$$

Εδώ τώρα μπορεί να εξηγηθεί αυτή η περίεργη ονομασία των bra και ket για αυτό τον συμβολισμό. Βλέπουμε ότι το εσωτερικό γινόμενο μοιάζει με ένα bra-c-ket, δηλαδή αγκύλη, εξού και η ονομασία.

Στην παρουσίαση μας αυτή δεν έχουμε να κάνουμε με αφηρημένα διανύσματα αλλά με κυματοσυναρτήσεις $\psi(x)$. Ακριβώς εδώ έγκειται και η δυναμική του συμβολισμού Dirac, όπου μπορεί κανείς με τον ίδιο τρόπο να χειριστεί διανύσματα και συναρτήσεις. Μπορούμε να συμβολίσουμε συναρτήσεις με τον εξής τρόπο:

$$\alpha(x) \equiv |\alpha\rangle \quad (5.1)$$

$$\alpha^*(x) \equiv \langle \alpha | \quad (5.2)$$

και το εσωτερικό γινόμενο δύο συναρτήσεων εκφράζεται ως:

$$\int dx \alpha^*(x) \beta(x) = \langle \alpha | \beta \rangle \quad (6)$$

2.1.2 Εξίσωση Schrodinger

Οι υπολογισμοί των γεωμετριών των μορίων και των ενεργειακών φραγμάτων προϋποθέτουν την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger, η οποία μπορεί να γραφεί συντόμως ως εξής

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (7)$$

όπου, $\hat{H}$ ο τελεστής Hamilton, $|\Psi\rangle$ η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την φυσική κατάσταση ενός συστήματος και E η τιμή της ενέργειας του συστήματος.

Η εξίσωση Schrödinger, με τη μορφή που δόθηκε παραπάνω, αποτελεί μια χρονοανεξάρτητη εξίσωση ιδιοτιμών, μια εξίσωση δηλαδή στην οποία ο τελεστής επιδρά στην κυματοσυνάρτηση και προκύπτει ένα πολλαπλάσιο της κυματοσυνάρτησης ως αποτέλεσμα. Η εξίσωση δίνει τις δυνατές ιδιοτιμές της ενέργειας $E_1, E_2, \dots, E_n$, για τις αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις $\Psi_1(x), \Psi_2(x), \dots, \Psi_n(x)$. Πιο συγκεκριμένα η φυσική κατάσταση που περιγράφεται από μια ιδιοσυνάρτηση, $\Psi_n(x)$, έχει απόλυτα καθορισμένη ενέργεια, E_n , όπως αυτή δίνεται από την λύση της εξίσωσης Schrödinger [3].

Ο τελεστής Hamilton του προαναφερθέντος συστήματος σε ατομικές μονάδες είναι:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

Στην εξίσωση (2), τα A και B αναφέρονται στους M πυρήνες και τα i και j στα N ηλεκτρόνια του συστήματος. Τα Z_A και Z_B δηλώνουν τον ατομικό αριθμό των πυρήνων A και B, M_A ο λόγος της μάζας του πυρήνα A προς τη μάζα των ηλεκτρονίων, r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j, $r_{i,A}$ η απόσταση του ηλεκτρονίου i από τον πυρήνα A και R_{AB} είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων A και B.

Οι Λαπλασιανοί τελεστές ∇_i^2 και ∇_A^2 αφορούν την παραγωγή ως προς τις συντεταγμένες του i-οστού ηλεκτρονίου και του A-οστού πυρήνα.

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (9)$$

Ο πρώτος όρος στην εξίσωση (2), είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος όρος είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των πυρήνων, ο τρίτος όρος είναι η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, ο τέταρτος και ο πέμπτος όρος αντιστοιχούν στην άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων και μεταξύ των πυρήνων, αντίστοιχα. Οπότε ο τελεστής Hamilton μπορεί να γραφεί ως εξής

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (10)$$

όπου $\hat{T}_e$, $\hat{T}_N$ είναι οι τελεστές της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και των πυρήνων και $\hat{V}_{Ne}$, $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{NN}$ οι τελεστές δυναμικής ενέργειας των ηλεκτροστατικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ πυρήνα-ηλεκτρονίου, απωστικών ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και πυρήνα-πυρήνα.

2.1.3 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ BORN-ORPENHEIMER

Μια εκ των πολλών προσεγγίσεων για την επίλυση της εξίσωσης του Schrodinger είναι αυτή των Born-Oppenheimer [4]. Απλοποιεί το γενικό μοριακό πρόβλημα διαχωρίζοντας τις κινήσεις του πυρήνα και των ηλεκτρονίων, επειδή η μάζα των πυρήνων είναι πολύ μεγαλύτερη από την μάζα των ηλεκτρονίων (περίπου 1836 φορές). Οι πυρήνες κινούνται πολύ πιο αργά σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια αντιδρούν ουσιαστικά ακαριαία στην αλλαγή θέσης του πυρήνα. Έτσι, η συνεισφορά του ηλεκτρονίου σε ένα μοριακό σύστημα εξαρτάται από τις θέσεις των πυρήνων και όχι από την ταχύτητά τους. Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο κινούνται σε ένα «πεδίο» ακινητοποιημένων πυρήνων. Οπότε από τον τελεστή Hamilton, χωρίς ιδιαίτερο σφάλμα, παραλείπονται ο όρος που αναφέρεται στην κινητική ενέργεια των πυρήνων (θεωρείται μηδενική) και ο όρος που αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρήνων (αποτελούν πλέον μια πρόσθετη σταθερά που δεν επηρεάζει την επίλυση της εξίσωσης). Οι όροι που απομένουν, αποτελούν τον «ηλεκτρονιακό τελεστή Hamilton» που περιγράφει την κίνηση N ηλεκτρονίων σε πεδίο M σημειακών φορτίων των ακίνητων πυρήνων.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (11)$$

Συνεπώς, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger που σχετίζεται με τον ηλεκτρονιακό τελεστή έχει αναχθεί στην εύρεση της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης, Ψ_e , που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων και εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες, αλλά και παραμετρικά από τις συντεταγμένες του πυρήνα.

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (12)$$

2.1.4 Αρχή αντισυμμετρίας-Απαγορευτική αρχή του Pauli

Ο ηλεκτρονιακός τελεστής Hamilton εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες χώρου των ηλεκτρονίων. Για να περιγραφεί ένα ηλεκτρόνιο είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί και το spin του.

Για να προσδιοριστεί το spin του ηλεκτρονίου εισάγονται δυο συναρτήσεις spin $\alpha(\omega)$ και $\beta(\omega)$, που αντιστοιχούν σε spin προς τα πάνω ($\uparrow$) (η τιμή της προβολής του στον άξονα z είναι +1/2) και προς τα κάτω ($\downarrow$) (η τιμή της προβολής του στον άξονα z είναι -1/2). Οι δυο συναρτήσεις οφείλουν να είναι ορθοκανονικές, οπότε ισχύουν τα παρακάτω:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \quad (13.a)$$

που μπορεί να γραφεί επίσης με το συμβολισμό του Dirac

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (13. \beta)$$

και

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 0 \quad (14. \alpha)$$

και ξανά εδώ με το συμβολισμό του Dirac

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 0 \quad (14. \beta)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ένα ηλεκτρόνιο περιγράφεται από τις τρεις συντεταγμένες χώρου, r , και από το spin, ω .

$$\chi = \{r, \omega\} \quad (15)$$

Πολλαπλασιάζοντας το τροχιακό χώρο με τις συναρτήσεις spin α και β μπορούν να προκύψουν από ένα τροχιακό χώρο $\psi(r)$, δυο τροχιακά spin, ένα για spin προς τα πάνω ($\uparrow$) και ένα για spin προς τα κάτω ($\downarrow$). Τα τροχιακά spin περιγράφουν ένα ηλεκτρόνιο ως:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (16)$$

Αν τα τροχιακά χώρου είναι ορθοκανονικά, τότε και τα τροχιακά spin είναι ορθοκανονικά. Οπότε και θα ισχύει ότι:

$$\int dx \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (17)$$

2.1.5 Γινόμενα Hartree

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το τροχιακό spin είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει ένα ηλεκτρόνιο. Πριν να πραγματευθούμε ένα πολυηλεκτρονιακό σύστημα, όπου τα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν πλήρως μεταξύ τους, θεωρούμε ένα απλούστερο σύστημα που περιλαμβάνει μη-αλληλοεπιδρώντα ηλεκτρόνια. Τότε ο τελεστής του συστήματος Hamilton θα είναι

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (18)$$

όπου h_i είναι ο τελεστής που περιγράφει την κινητική και την δυναμική ενέργεια (έλξη του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα) ενός i ηλεκτρονίου. Σ' αυτόν τον τελεστή Hamilton αγνοούμε τις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Ο τελεστής h_i θα έχει ένα σύνολο ιδιοσυναρτήσεων το οποίο θεωρούμε ότι είναι ένα σύνολο τροχιακών spin $\{\chi_i\}$

$$h_i \chi_j(x_i) = \epsilon_j \chi_j(x_i) \quad (19)$$

Άρα η ιδιοσυνάρτηση του τελεστή Hamilton είναι το γινόμενο των κυματοσυναρτήσεων τροχιακών spin καθενός ηλεκτρονίου.

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (20)$$

και το πρόβλημα των ιδιοτιμών παίρνει τη μορφή

$$\hat{H} \Psi^{HP} = E \Psi^{HP} \quad (21)$$

όπου E είναι η ιδιοτιμή του $\hat{H}$ και είναι το άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών spin κάθε ηλεκτρονίου κάθε τροχιακού spin που υπάρχει στην Ψ^{HP}

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots \varepsilon_k \quad (22)$$

Μια τέτοια κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων λέγεται γινόμενο Hartree (Hartree Product). Είναι μια μη συσχετιζόμενη (uncorrelated) ή ανεξάρτητη των ηλεκτρονίων κυματοσυνάρτηση και συνεπώς, το τετράγωνό της είναι ίσο με το γινόμενο των τετραγώνων των τροχιακών spin

$$|\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N = |\chi_i(x_1)|^2 dx_1 |\chi_j(x_2)|^2 dx_2 \dots |\chi_k(x_N)|^2 dx_N \quad (23)$$

Όταν χρησιμοποιείται γινόμενο Hartree η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο 1 σε ορισμένο σημείο του χώρου είναι ανεξάρτητη από τη θέση του ηλεκτρονίου 2. Αντιθέτως, στην πραγματικότητα οι απώσεις coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων 1 και 2 επηρεάζουν τις πιθανότητες να βρεθούν κοντά στο χώρο και άρα τα δύο ηλεκτρόνια είναι συσχετισμένα (correlated). Ένα ακόμα ελάττωμα του γινόμενου Hartree είναι ότι δεν λαμβάνει υπόψη του την μη διακρισιμότητα των ηλεκτρονίων, εφόσον διακρίνει ότι το ηλεκτρόνιο 1 καταλαμβάνει το τροχιακό χ_i , το ηλεκτρόνιο 2 καταλαμβάνει το spin τροχιακό χ_j και ούτω καθεξής. Τέλος, δεν ισχύει η αρχή της αντισυμμετρίας εφόσον δεν ισχύει ότι αν ανταλλάξουμε δύο ηλεκτρόνια στα spin τροχιακά τους δεν θα πάρουμε μια σχέση του τύπου

$$\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) = -\chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (24)$$

2.1.6 Ορίζουσες Slater

Τα γινόμενα Hartree δεν ικανοποιούν την αρχή αντισυμμετρίας, όπως είπαμε. Ωστόσο μπορούμε να αποκτήσουμε αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις με τον παρακάτω τρόπο.

Φτιάχνουμε δύο κυματοσυναρτήσεις Ψ_{12}^{HP} και Ψ_{21}^{HP} , όπου κάθε ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει και από ένα τροχιακό spin.

$$\Psi_{12}^{HP} = (x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (25.a)$$

$$\Psi_{21}^{HP} = (x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (25.β)$$

Στις δύο αυτές κυματοσυναρτήσεις τα ηλεκτρόνια μπορούν να διακριθούν. Ωστόσο μπορούμε να φτιάξουμε μια κυματοσυνάρτηση, στην οποία ισχύει τόσο η μη διακρισιμότητα των ηλεκτρονίων όσο και η αρχή της αντισυμμετρικότητας, παίρνοντας τον κατάλληλο γραμμικό συνδυασμό των δύο προηγούμενων.

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)] \quad (26)$$

Ο όρος $2^{-1/2}$ είναι ο παράγοντας κανονικοποίησης. Η κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική οπότε ισχύει

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (27)$$

Αν τα δυο ηλεκτρόνια κατέχουν το ίδιο τροχιακό spin (δηλ. $i = j$) τότε $\Psi = 0$, οπότε ισχύει η απαγορευτική αρχή του Pauli, ότι δηλαδή ένα τροχιακό spin μπορεί να κατέχεται μόνο από ένα ηλεκτρόνιο.

Τις αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις μπορούμε να τις γράψουμε με τη μορφή ορίζουσας, που είναι γνωστή ως ορίζουσα Slater.

Για 2 ηλεκτρόνια:

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (28)$$

Και για N ηλεκτρόνια

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \dots & \chi_j(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (29)$$

Στην ορίζουσα αυτή ο παράγοντας $(1/\sqrt{N!})$ είναι η σταθερά κανονικοποίησης, τα διάφορα τροχιακά spin, x_N , εμφανίζονται σε στήλες της ορίζουσας, ενώ τα ηλεκτρόνια x_i σε σειρές. Η ανταλλαγή δυο ηλεκτρονίων οποιουδήποτε ζεύγους ισοδυναμεί με την ανταλλαγή δυο στηλών στην ορίζουσα Slater, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του πρόσημου της ορίζουσας. Συνεπώς, η ορίζουσα Slater ικανοποιεί την αρχή της αντισυμμετρίας. Αν δυο ηλεκτρόνια που έχουν το ίδιο spin καταλάβουν το ίδιο τροχιακό, οι δυο σειρές της ορίζουσας θα είναι ίδιες οπότε η ορίζουσα θα είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι δυνατό δυο ηλεκτρόνια με παράλληλα spin να καταλάβουν το ίδιο τροχιακό (απαγορευτική αρχή του Pauli). Τέλος, η ορίζουσα Slater τηρεί την αρχή της μη διακρισιμότητας των σωματιδίων εφόσον όλα τα ηλεκτρόνια σχετίζονται με όλα τα spin τροχιακά.

Η ορίζουσα Slater γράφεται και με τους παρακάτω απλοποιημένους τρόπους, δηλαδή με το συμβολισμό του Dirac, όπου παραλείπεται η σταθερά κανονικοποίησης και παρουσιάζονται μόνο τα διαγώνια στοιχεία της μήτρας :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N)\rangle \quad (30)$$

και αν επιλέξουμε τους δείκτες των ηλεκτρονίων να είναι σε σειρά $x_1, x_2, \dots, x_N$, τότε η (20) γράφεται με τον ακόμα πιο σύντομο τρόπο

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle \quad (31)$$

2.2 Θεωρία Hartree - Fock

Αρκούμεστε στην παρουσίαση θεωρίας Hartree-Fock ως μια θεωρίας μίας ορίζουσας (όχι πολλαπλών) και συνεπώς αναζητούμε τα κατάλληλα spin τροχιακά τέτοια ώστε η μοναδική ορίζουσα, που περιγράφει τη θεμελιώδη κατάσταση, να σχηματίζεται από αυτά

$$\Psi_0 = |\chi_i\chi_j \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_k\rangle \quad (32)$$

Η προς ελαχιστοποίηση συνάρτηση είναι η αναμενόμενη τιμή της ηλεκτρονιακής ενέργειας της βασικής κατάστασης του συστήματος

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | b \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ba \rangle$$

$$= \sum_a \langle a|h|b \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa|bb] - [ab|ba] \quad (33)$$

όπου $\hat{H}$ είναι ο πλήρης ηλεκτρονιακός τελεστής Hamilton και Ψ_0 είναι η καλύτερη δυνατή προσέγγιση της βασικής κατάστασης συστήματος N ηλεκτρονίων. Σημειώνουμε ότι χρησιμοποιούμε το φορμαλισμό του Dirac για να περιγράψουμε την επίδραση του μονοηλεκτρονιακού τελεστή h_i , ο οποίος περιγράφει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και την έλξη του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα

$$\langle a|h|b \rangle = \int dx_1 \chi_a^*(x_1) h(x_1) \chi_b(x_1) \quad (34)$$

και τον τελεστή για δύο ηλεκτρόνια r_{12}^{-1} , ο οποίος παραλείπεται στο συμβολισμό Dirac

$$\langle ab|cd \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(x_1) \chi_b^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_1) \chi_d(x_2) \quad (35)$$

Είναι δυνατόν, με τη βοήθεια της μεθόδου των απροσδιόριστων πολλαπλασιαστών Lagrange απ, να ελαχιστοποιήσουμε την ενέργεια E_0 , αλλάζοντας συστηματικά τα τροχιακά spin $\{\chi_a\}$, λαμβάνοντας υπόψη το μοναδικό περιορισμό να παραμένουν ορθοκανονικά, δηλαδή

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (36)$$

Η διαδικασία της ελαχιστοποίησης δεν θα μας απασχολήσει εδώ. Λαμβάνοντας κατευθείαν τα αποτελέσματα οδηγούμαστε στην ακόλουθη εξίσωση:

$$h(1) \chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left| \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right| \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left| \int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right| \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (37)$$

όπου λαμβάνουμε τα βέλτιστα spin τροχιακά, δηλαδή αυτά που μας δίνουν την ελάχιστη ενέργεια E_0 . Επίσης, επιλέγουμε για λόγους συντομίας να συμβολίσουμε τα $x_1, x_2, \dots, x_N$ ως $1, 2, \dots, N$.

Ο τελεστής $h(1)$ αφορά την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και την έλξη τους από το σταθερό πυρήνα

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (38)$$

Τα αθροίσματα στην σχέση (27) αφορούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Το πρώτο άθροισμα είναι ο όρος coulomb, και περιγράφει την απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ηλεκτρονίων. Η διαφορά της Hartree-Fock με την κλασσική coulomb άπωση είναι πως εδώ το δυναμικό που αισθάνεται το ηλεκτρόνιο 1 στο spin τροχιακό χ_a άμεσα από το ηλεκτρόνιο 2 στο spin τροχιακό χ_b αντικαθίσταται από ένα δυναμικό ενός ηλεκτρονίου που λαμβάνεται από το μέσο όρο των αλληλεπιδράσεων r_{12}^{-1} μεταξύ των ηλεκτρονίων 1 και 2, σε όλες τις χωρικές και spin συντεταγμένες x_2 , πολλαπλασιασμένο από την πιθανότητα $dx_2 |\chi_b(2)|^2$ να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο 2 στο στοιχειώδη όγκο dx_2 . Αθροίζοντας για όλα τα $b \neq a$, λαμβάνεται το συνολικό

μέσο πεδίο που προκύπτει από τα $N-1$ ηλεκτρόνια, και τα οποία δρουν πάνω στο ηλεκτρόνιο του τροχιακού χ_a . Ο τελεστής coulomb συμβολίζεται ως εξής:

$$J_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (39)$$

και αναπαριστά το μέσο τοπικό πεδίο στο x_1 , το οποίο προκύπτει από ένα ηλεκτρόνιο στο χ_b

Ο δεύτερος όρος της ανταλλαγής (exchange) δεν επιδέχεται κλασσικής ερμηνείας και προκύπτει από την αντισυμμετρικότητα της ορίζουσας Slater. Μπορούμε να τον αναπαραστήσουμε ως εξής

$$K_b(1) = \int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \quad (40)$$

Μπορούμε να καταλάβουμε τη λειτουργία του τελεστή από την επίδραση του στο spin τροχιακό $\chi_a(1)$

$$K_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (41)$$

και συγκρίνουμε με την επίδραση του τελεστή coulomb πάνω στο spin τροχιακό $\chi_a(1)$

$$J_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_a(1) \quad (42)$$

όπου και βλέπουμε πως η επίδραση του τελεστή $K_b(1)$ πάνω στο $\chi_a(1)$ περιλαμβάνει μια «ανταλλαγή» του ηλεκτρονίου 1 και του ηλεκτρονίου 2 στα δεξιά του r_{12}^{-1} . Επίσης, σε αντίθεση με τον τελεστή coulomb, η επίδραση του $K_b(1)$ στο $\chi_a(1)$ εξαρτάται από την τιμή του χ_a spin τροχιακού σε όλο το χώρο, εφόσον πλέον το χ_a σχετίζεται πλέον με τις μεταβλητές x_2 , πάνω στις οποίες ολοκληρώνουμε.

Η σχέση (37) γράφεται σε μορφή εξίσωσης ιδιοτιμών:

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (43)$$

Συνεπώς, μπορούμε να ορίσουμε τους τρεις όρους αυτούς ως έναν τελεστή που θα τον αποκαλούμε τελεστή Fock

$$f(1) = h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \quad (44)$$

Αποβάλλουμε τον περιορισμό $b \neq a$ αφού για $b=a$ λαμβάνουμε $J_a = K_a$ και συνεπώς αλληλοακυρώνονται. Ο τελεστής Fock μπορεί να γραφεί ως εξής

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (45)$$

οπότε και η εξίσωση Hartree-Fock περιέρχεται στη μορφή

$$f|\chi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\chi_\alpha\rangle \quad (46)$$

δηλαδή ως εξίσωση ιδιοτιμών με ιδιοσυναρτήσεις τα spin τροχιακά και ιδιοτιμές τις ενέργειες των τροχιακών. Πρόκειται προφανώς για ψευδο-πρόβλημα ιδιοτιμών εφόσον ο τελεστής Fock εξαρτάται ο ίδιος, δηλαδή οι τελεστές coulomb και ανταλλαγής, από τις λύσεις $\{\chi_\alpha\}$. Συνεπώς, οι Hartree-Fock εξισώσεις είναι μη γραμμικές και λύση τους απαιτεί επαναληπτικές διαδικασίες [5].

2.2.1 Εξισώσεις Roothan - Hall

Παρόλο που οι εξισώσεις Hartree-Fock αποτελούν μια απλούστερη αλγεβρική έκφραση της εξίσωσης Schrödinger, αυτό δεν σημαίνει ότι η λύση τους είναι απλή. Η συμβολή του Roothan [6] ήταν, εισάγοντας ένα σύνολο γνωστών χωρικών συναρτήσεων βάσης, να μετασχηματίσει και να ανάγει το πρόβλημα στην επίλυση ομάδων αλγεβρικών εξισώσεων που μπορούν να λυθούν μέσω γραμμικής άλγεβρας.

Έτσι εισήγαγε ένα σύνολο K γνωστών συναρτήσεων βάσης $\{\varphi_\mu(r) \mid \mu=1,2, \dots, K\}$ με ανάπτυγμα

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (47)$$

όπου $C_{\mu i}$ είναι οι συντελεστές που ορίζουν το ποσοστό συμμετοχής της κάθε συνάρτησης στην έκφραση του τροχιακού, φ_μ είναι οι συναρτήσεις βάσης και i είναι το πλήθος των συναρτήσεων βάσης που απαρτίζουν τον γραμμικό συνδυασμό.

Αν το σύνολο ήταν πλήρες, τότε θα είχαμε ένα ακριβές ανάπτυγμα, όμως για λόγους υπολογιστικούς το σύνολο είναι πεπερασμένο. Φαίνεται λοιπόν πόσο σημαντικό είναι να επιλεγεί σωστά το σύνολο βάσης, το οποίο με τη σειρά του θα μας παρέχει το ακριβέστερο δυνατό ανάπτυγμα για τα συγκεκριμένα Μοριακά Τροχιακά (Molecular Orbitals, MO) $\{\psi_i\}$, ιδιαίτερα, για τα μοριακά τροχιακά $\{\psi_a\}$, που είναι κατειλημμένα στην Ψ_0 και καθορίζουν την ενέργεια E_0 της βασικής κατάστασης.

Συνεπώς, το πρόβλημα υπολογισμού των μοριακών τροχιακών της Hartree-Fock ανάγεται σε πρόβλημα υπολογισμού των συντελεστών του αναπτύγματος, $C_{\mu i}$.

Με βάση την σχέση που δίνει τις συναρτήσεις βάσεις και την εξίσωση HF

$$f(r_i)\psi(r_i) = \varepsilon_i\psi(r_i) \quad (48)$$

προκύπτουν οι αλγεβρικές εξισώσεις Roothan-Hall

$$f(1) \sum_v C_{vi} \varphi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \varphi_v(1) \quad (49)$$

Πολλαπλασιάζουμε με φ_μ^* από τα αριστερά και ολοκληρώνουμε

$$\sum_v C_{vi} \int dr_1 \varphi_\mu^*(1) f(1) \varphi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int dr_1 \varphi_\mu^*(1) \varphi_v(1) \quad (50)$$

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτουν δυο μήτρες, η μήτρα αλληλοεπικάλυψης S , η οποία είναι μια $K \times K$ ερμιτιανή μήτρα με στοιχεία μήτρας $S_{\mu\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) \quad (51)$$

και η μήτρα Fock, F , η οποία είναι επίσης μια $K \times K$ ερμιτιανή μήτρα, με στοιχεία μήτρας $F_{\mu\nu}$

$$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \varphi_{\mu}^*(1) f(1) \varphi_{\nu}(1) \quad (52)$$

οπότε και η εξίσωση Hartree-Fock γράφεται ως εξής:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, i = 1, 2, 3, \dots, K \quad (53)$$

Οι εξισώσεις Roothaan-Hall μπορούν να γραφούν και με τη μορφή των μητρών, οπότε και το πρόβλημα προσδιορισμού των μοριακών τροχιακών Hartree-Fock, $\{\psi_i\}$ και των ενεργειών των τροχιακών, ε_i , ανάγεται στο να λυθεί η εξίσωση των μητρών

$$FC = SC\varepsilon \quad (54)$$

Έτσι, ε είναι μια διαγώνια μήτρα, όπου κάθε ένα στοιχείο της μήτρας ε_i είναι η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου ενός μοριακού τροχιακού,

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (55)$$

και $C_{\nu i}$ είναι τα στοιχεία μιας τετραγωνικής μήτρας που δίνει τους συντελεστές

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (56)$$

2.3 Αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (Configuration Interaction, CI)

Η Hartree-Fock πράγματι καλύπτει ένα σημαντικό μέρος αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ατομικά και μοριακά συστήματα και σε γενικές γραμμές παρέχει καλά αποτελέσματα. Ωστόσο, αγνοεί παντελώς την άμεση αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και την αντιμετωπίζει όπως είδαμε στην εξίσωση (29) ως την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με το μέσο πεδίο που δημιουργούν τα υπόλοιπα. Επίσης, σε περιπτώσεις αντιδράσεων διάσπασης του μορίου, η περιγραφή του διασπασμένου μορίου από μία μοναδική ορίζουσα Slater κρίνεται ανεπαρκής. Λόγω των δύο παραπάνω παραγόντων προκύπτει μια διαφορά ενέργειας, η οποία μπορεί να εκφραστεί με τη μέθοδο των μεταβολών ως η διαφορά μεταξύ τη ακριβούς μη σχετικιστικής ενέργειας του συστήματος και της ενέργειας Hartree-Fock (εντός του ορίου δεδομένου σύνολου βάσης). Τη διαφορά αυτή την ονομάζουμε ενέργεια συσχετισμού E_{corr} και λαμβάνουμε την εξής σχέση

$$E_{corr} = E_0 - E_0 \text{ (57)}$$

Σε πρώτη φάση θα δούμε πως μπορεί να ληφθεί η ενέργεια συσχετισμού με τη μέθοδο της αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης (CI). Ξεκινάμε να περιγράψουμε τη νέα κυματοσυνάρτηση για ένα μόριο με ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων, του οποίου η βασική κατάσταση προσεγγίζεται επαρκώς από μία ορίζουσα Hartree-Fock. Εφόσον έχουν λυθεί η οι εξισώσεις Roothan εντός ενός πεπερασμένου συνόλου βάσης, λαμβάνουμε ένα σύνολο $2K$ spin τροχιακών χ_i . Η ορίζουσα που σχηματίζεται από τα N χαμηλότερα ενεργειακά spin τροχιακά είναι η Ψ_0 . Από τα $2K$ spin τροχιακά μπορούμε να φτιάξουμε και άλλες ορίζουσες. Αυτές μπορούμε να τις περιγράψουμε επαρκώς, καταδεικνύοντας πως διαφέρουν από την αρχική ορίζουσα Ψ_0 , όπου για παράδειγμα ένα κατειλημμένο ή κενό τροχιακό χ_a αντικαθίσταται από ένα κατειλημμένο ή εικονικό τροχιακό χ_r .

Έτσι η ορίζουσα της πρώτης διεγερμένης μπορεί να γραφεί, προωθώντας ένα ηλεκτρόνιο από το κατειλημμένο τροχιακό χ_a της θεμελιώδους κατάστασης Hartree-Fock σε ένα εικονικό τροχιακό χ_r

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_b \dots \chi_N\rangle \text{ (58.a)}$$

Αντίστοιχα η διπλά διεγερμένη ορίζουσα μπορεί να γραφεί, παίρνοντας 2 ηλεκτρόνια από τα spin τροχιακά χ_a και χ_b και διεγείροντας τα στα χ_r και χ_s

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_r\chi_s \dots \chi_N\rangle \text{ (58.b)}$$

Είναι δυνατόν έτσι να γράψουμε όλες τις δυνατές διεγερμένες καταστάσεις, δηλαδή έως τη διέγερση και των N ηλεκτρονίων, χρησιμοποιώντας ως αναφορά τη ορίζουσα Ψ_0 .

Η θεωρία της αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης χρησιμοποιεί όλες αυτές τις ορίζουσες, προκειμένου να περιγράψει την ακριβή κατάσταση του μορίου Φ_0 ως γραμμικό συνδυασμό τους.

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\ & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle \text{ (59)} \end{aligned}$$

Οι περιορισμοί που παρουσιάζονται στους δείκτες των αθροισμάτων (πχ $a < b$) εξασφαλίζουν ότι μια δεδομένη διέγερση θα ληφθεί υπόψιν μόνο μία φορά.

Από την (49) μπορούμε να βρούμε τις αντίστοιχες ενέργειες χρησιμοποιώντας τη γραμμική μέθοδο των μεταβολών. Αυτό προϋποθέτει να σχηματίσουμε το Χαμιλτωνιανό πίνακα στη βάση των N-ηλεκτρονιακών συναρτήσεων του αναπτύγματος (49) και μετά να βρούμε τις ιδιοτιμές. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται full-CI [7]. Η χαμηλότερη ιδιοτιμή θα είναι ένα άνω όριο στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος. Οι υψηλότερες ιδιοτιμές θα είναι άνω όρια στις διεγερμένες καταστάσεις του συστήματος. Εδώ θα ασχοληθούμε με τη χαμηλότερη ιδιοτιμή. Ως προς το σύνολο βάσης, εάν αυτό είναι πλήρες και κάνουμε έναν υπολογισμό full-CI τότε θα λάβουμε την ακριβή ενέργεια συσχέτισης E_{corr} . Ωστόσο τις περισσότερες φορές περιοριζόμαστε σε πεπερασμένα σύνολα βάσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις και πάλι η καλύτερη δυνατή μέθοδος είναι η full-CI και τα αποτελέσματα κάθε άλλης μεθόδου, στο ίδιο σύνολο βάσης, συγκρίνονται με αυτήν.

Προκειμένου να μελετήσουμε τη δομή του full-CI πίνακα είναι βολικό να γράψουμε ξανά το ανάπτυγμα της εξίσωσης (49) στην εξής βολική μορφή:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \dots \quad (60)$$

Όπου το $|S\rangle$ αναπαριστά τους όρους που περιλαμβάνουν απλές διεγέρσεις, $|D\rangle$ αναπαριστά όρους που περιλαμβάνουν διπλές διεγέρσεις και ούτω καθεξής.

Αφού έχουμε περιγράψει επαρκώς τον πίνακα full-CI, θα μελετήσουμε το φορμαλισμό CI με μεγαλύτερη λεπτομέρεια για τη θεμελιώδη κατάσταση. Όταν η Ψ_0 είναι μια εύλογη προσέγγιση της ακριβούς κυματοσυνάρτησης της θεμελιώδους κατάστασης Φ_0 , τότε ο συντελεστής c_0 στο ανάπτυγμα (59) θα είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από όλους τους άλλους. Είναι βολικό να γράψουμε τη στην Φ_0 ενδιάμεσα κανονικοποιημένη μορφή.

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_t^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \\ & + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} |\Psi_{cde}^{tuv}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e<f \\ t<u<v<w}} c_{cdef}^{tuvw} |\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle \quad (61) \end{aligned}$$

Εφόσον

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{ct} (c_c^t)^2 + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} (c_{cd}^{tu})^2 + \dots \quad (62)$$

αυτή η κυματοσυνάρτηση δεν είναι κανονικοποιημένη. Ωστόσο έχει την ιδιότητα ότι

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (63)$$

Εισάγουμε στην εξίσωση του Schrodinger την κυματοσυνάρτηση $|\Phi_0\rangle$

$$\hat{H}|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle \quad (64)$$

Πολλαπλασιάζουμε την εξίσωση με $\langle \Psi_0 |$, $\langle \Psi_a^r |$, και $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$. Ωστόσο, πριν προχωρήσουμε αφαιρούμε από την εξίσωση (64) τον όρο $E_0 |\Phi_0\rangle$

$$(\hat{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = (E_0 - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{corr} |\Phi_0\rangle \quad (65)$$

όπου E_{corr} είναι η ενέργεια συσχετισμού. Πολλαπλασιάζοντας και τις δύο μεριές τις εξίσωσης (65) με $|\Psi_0\rangle$ λαμβάνουμε

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{corr} \langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = E_{corr} \quad (66)$$

όπου και χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι η $|\Phi_0\rangle$ είναι ενδιάμεσα κανονικοποιημένη. Μέσω της (66) μπορούμε να εκφράσουμε την $|\Phi_0\rangle$ ως ανάπτυγμα και λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots \right) \\ &= \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \quad (67) \end{aligned}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το θεώρημα του Brillouin ($\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_c^t \rangle = 0$) και συνεπώς μηδενίζεται ο όρος σύζευξης της πρώτης διεγερμένης με τη θεμελιώδη κατάσταση. Επίσης, μηδενίζονται οι όροι σύζευξης τριπλών και τετραπλών διεγερμένων οριζουσών με τη θεμελιώδη διότι διαφέρουν κατά 3 και άνω spin τροχιακά. Συνδυάζοντας την (66) και την (67) λαμβάνουμε ακόλουθη έκφραση για την ενέργεια συσχέτισης.

$$E_{corr} = \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \quad (68)$$

Από την έκφραση φαίνεται η ενέργεια συσχέτισης να εξαρτάται μόνο από τους συντελεστές των διπλών διεγέρσεων. Ωστόσο μόνο φαινομενική είναι αυτή η εξάρτηση καθώς οι συντελεστές c_{cd}^{tu} επηρεάζονται από την παρουσία των υπόλοιπων διεγέρσεων. Αυτό αποδεικνύεται εύκολα αν πολλαπλασιάσουμε την (65) με $\langle \Psi_a^r |$ λαμβάνοντας

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{corr} \langle \Psi_a^r | \Phi_0 \rangle \quad (69)$$

Χρησιμοποιώντας το ανάπτυγμα (61) για την $|\Phi_0\rangle$ και το θεώρημα Brillouin λαμβάνουμε

$$\begin{aligned} \sum_{\psi\tau} c_c^t \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cde}^{tuv} \rangle \\ = E_{corr} c_a^r \quad (70) \end{aligned}$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί κάπως λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι η σύζευξη μεταξύ απλών και τριπλών διεγέρσεων είναι μη μηδενική μόνο εφόσον δεν θα διαφέρουν για περισσότερα από 2 spin τροχιακά, άρα το a θα ισούται με το c, το d, ή το e και το r θα ισούται με το t, το u, ή το v. Έτσι ξαναγράφουμε την εξίσωση (60) ως εξής

$$\sum_{\psi\tau} c_c^t \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{acd}^{rtu} \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \Psi_{acd}^{rtu} \rangle$$

$$= E_{corr} c_a^r \quad (71)$$

Από την παραπάνω εξίσωση καθίσταται εμφανής η αλληλεξάρτηση των συντελεστών των απλών, των διπλών και των τριπλών διεγέρσεων. Είναι δυνατόν να συνεχιστεί η ίδια διαδικασία πολλαπλασιάζοντας την (65) με $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$, με $\langle \Psi_{abc}^{rst} |$ και ούτως καθεξής, με συνέπεια να λάβουμε μια σειρά εξισώσεων, οι οποίες θα πρέπει να λυθούν ταυτόχρονα για να λάβουμε την ενέργεια συσχετισμού. Αν προσπαθήσουμε να συμπεριλάβουμε όλες τις διεγέρσεις, άρα έχουμε full-CI μέθοδο, ο αριθμός των εξισώσεων μεγαλώνει πολύ. Αυτό το πρόβλημα υπολογιστικού κόστους πρέπει να λυθεί με τη χρήση άλλων μεθόδων, ώστε το σύστημα άπειρων εξισώσεων να μετατραπεί σε ένα κλειστό σύστημα εξισώσεων.

2.4 Μέθοδος των συζευγμένων ομάδων (coupled-cluster, CC method)

Για τη διευκόλυνση της παρουσίασης μας γράφουμε την (61) χωρίς τους όρους της απλής διεγέρσης, της τριπλής διεγέρσης κτλ.

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (72)$$

Και συνεχίζεται το ανάπτυγμα στις εξαπλές διεγέρσεις και ούτω καθεξής. Όπως και προηγουμένως αντικαθιστούμε την (72) στην εξίσωση (65)

$$(H - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{corr}|\Phi_0\rangle \quad (73)$$

και στη συνέχεια πολλαπλασιάζουμε διαδοχικά με $\langle \Psi_0 |$, $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$, $\langle \Psi_{abcd}^{rstu} |$ κτλ. Για να λάβουμε τις εξής εξισώσεις:

$$\sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} = E_{corr} \quad (74a)$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle c_{abcd}^{rstu} = E_{corr} c_{ab}^{rs} \quad (74b)$$

Η επόμενη εξίσωση θα περιλαμβάνει τους συντελεστές των τετραπλών και των εξαπλών διεγέρσεων. Οι παραπάνω εξισώσεις δημιουργούν μια ιεραρχία εξισώσεων, στην οποία η ενέργεια συσχετισμού, E_{corr} , εξαρτάται από τους συντελεστές των διπλών διεγέρσεων, αυτοί με τη σειρά τους εξαρτώνται από τις τετραπλές και ούτω καθεξής. Πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος να αποξευχθεί αυτή η ιεραρχία των εξισώσεων. Μια προτεινόμενη απλή διαδικασία είναι αυτή της προσέγγισης των τετραπλών διεγέρσεων ως γινόμενα των συντελεστών των διπλών διεγέρσεων [8]. Έτσι γράφουμε

$$c_{abcd}^{rstu} \sim c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \quad (75)$$

Επισημαίνουμε πως αυτό αποτελεί προσέγγιση εφόσον δυο ζεύγη ηλεκτρονίων σε ένα πραγματικό σύστημα δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ και συνεπώς ούτε θα είναι ανεξάρτητοι και συντελεστές διέγερσης. Τονίζουμε πως η προσέγγιση μας δεν περιλαμβάνει ένα απλό γινόμενο των c_{ab}^{rs} και c_{cd}^{tu} , καθώς μπορούμε να λάβουμε μια τετραπλή διέγερση $rstu$ από τα spin τροχιακά $abcd$ με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα μπορεί η διέγερση να γίνει ως εξής $a \rightarrow r, b \rightarrow s, d \rightarrow u$ και $c \rightarrow t$ ή και με τον εξής τρόπο $a \rightarrow r, b \rightarrow t, d \rightarrow u$ και $c \rightarrow s$. Στην πρώτη περίπτωση εάν η $|\Psi_0\rangle$ είναι $|\dots abcd \dots\rangle$, θα λάβουμε τη διεγερμένη ορίζουσα $|\dots rstu \dots\rangle$ ενώ στη δεύτερη περίπτωση θα λάβουμε την $|\dots rt su \dots\rangle$. Αυτές οι ορίζουσες αναπαριστούν την ίδια τετραπλή διέγερση αλλά έχουν διαφορετικό πρόσημο. Εν τέλει, λαμβάνουμε 18 διαφορετικούς τρόπους που δίνουν την ίδια τετραπλή διέγερση και ο συντελεστής c_{abcd}^{rstu} είναι το άθροισμα όλων των πιθανών γινομένων αυτών των διπλών διεγέρσεων. Το αποτέλεσμα είναι το εξής:

$$\begin{aligned} c_{abcd}^{rstu} \sim c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} &= c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle \\ &= c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - c_{ac}^{rs} c_{bd}^{tu} + c_{ad}^{rs} c_{bc}^{tu} - c_{ab}^{rt} c_{cd}^{su} + c_{ac}^{rt} c_{bd}^{su} - c_{ad}^{rt} c_{bc}^{su} \\ &\quad + c_{ab}^{ru} c_{cd}^{st} - c_{ac}^{ru} c_{bd}^{st} + c_{ad}^{ru} c_{bc}^{st} + c_{ab}^{tu} c_{cd}^{rs} - c_{ac}^{tu} c_{bd}^{rs} + c_{ad}^{tu} c_{bc}^{rs} \\ &\quad - c_{ab}^{su} c_{cd}^{rt} + c_{ac}^{su} c_{bd}^{rt} - c_{ad}^{su} c_{bc}^{rt} + c_{ab}^{st} c_{cd}^{ru} - c_{ac}^{st} c_{bd}^{ru} + c_{ad}^{st} c_{bc}^{ru} \quad (76) \end{aligned}$$

Τα πρόσημα προκύπτουν από την αντισυμμετρικότητα των οριζουσών Slater. Αντικαθιστώντας αυτήν την εξίσωση (76) στην (74b) λαμβάνουμε

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \\ = \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} c_{ab}^{rs} \quad (77) \end{aligned}$$

Όπου χρησιμοποιήθηκε η (74a) για την E_{corr} . Ισχύει ότι [9]

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \quad (78)$$

όταν $ab \neq cd$ και $rs \neq tu$. Εφόσον το γινόμενο $c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu}$ μηδενίζεται όταν $ab = cd$ και $rs = tu$, η εξίσωση (64) γίνεται

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} - \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} \\ = \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} c_{ab}^{rs} \quad (79) \end{aligned}$$

όπου και χρησιμοποιήσαμε τη σχέση $c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} = c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle$. Ο όρος στα δεξιά μηδενίζεται με έναν στα αριστερά και λαμβάνουμε την εξής εξίσωση

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} - \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0 \quad (80)$$

Η εξίσωση (80) μαζί με τον ορισμό της μέσης τιμής του γινομένου $\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle$ στην (73) και την έκφραση για την ενέργεια συσχέτισης (73a) είναι οι εξισώσεις των συζευγμένων ομάδων [9]

.

2.5 Density Functional Theory (DFT)

Είναι άραγε αναγκαίο να λυθεί η εξίσωση του Schrödinger και να ορισθεί η 3N-διαστάσεων κυματοσυνάρτηση προκειμένου να υπολογισθεί η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης [10]

;

Ο χαμιλτωνιανός τελεστής αποτελείται από τελεστές που περιλαμβάνουν συντεταγμένες ενός (αλληλεπίδραση coulomb, τελεστής J) ή δύο (μη κλασσική αλληλεπίδραση ανταλλαγής, τελεστής K) ηλεκτρονίων και μόνο. Για να υπολογίσουμε τη συνολική ενέργεια του συστήματος θα χρειαστεί η γνώση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Αυτή είναι η βασική αρχή της DFT, να αποφύγει δηλαδή τις δυσκολίες εύρεσης της κυματοσυνάρτησης Ψ , η οποία είναι 3N διαστάσεων, χρησιμοποιώντας μια συνάρτηση 3 διαστάσεων, δηλαδή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\vec{r})$.

2.5.1 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα προκύπτει άμεσα από τη στατιστική ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης, όπου το τετράγωνο της απόλυτης τιμής της κυματοσυνάρτησης μας δίνει την πυκνότητα πιθανότητας, δηλαδή την πιθανότητα ανά μονάδα όγκου-να βρούμε το ηλεκτρόνιο σε μια περιοχή του χώρου

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (81)$$

Το πολλαπλό ολοκλήρωμα εδώ αναπαριστά την πιθανότητα ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο να βρεθεί εντός του στοιχειώδους όγκου $d\vec{r}_1$. Λόγω της μη διακρισιμότητας των ηλεκτρονίων, η πιθανότητα να βρεθεί οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο σε αυτή τη θέση είναι απλώς N φορές η πιθανότητα ενός ηλεκτρονίου να βρεθεί σε αυτή τη θέση. Δύο ακόμα σημαντικές ιδιότητες την ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι ότι μηδενίζεται στο άπειρο

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (82)$$

και δεύτερον το ολοκλήρωμα της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μας δίνει το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (83)$$

Οι δύο σχέσεις (82) και (83) αποτελούν τις οριακές συνθήκες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Ωστόσο παραμένει το ερώτημα συσχέτισης της γνώσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με τον υπολογισμό της ενέργειας τη θεμελιώδους κατάστασης και κατ' επέκταση με τον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων. Αυτή τη σύνδεση επιχειρούν να αποδείξουν τα θεωρήματα Hohenberg-Kohn, δηλαδή με άλλα λόγια ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καθορίζει μοναδικά τον χαμιλτωνιανό τελεστή και συνεπώς όλες τις ιδιότητες του συστήματος.

2.5.2 Θεωρήματα Hohenburg-Kohn

Το 1964 οι Hohenburg και Kohn [11]

απέδειξαν δύο θεωρήματα. Το πρώτο θεώρημα μπορεί να συμπυχθεί στην εξής πρόταση:

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\vec{r})$ της θεμελιώδους κατάστασης καθορίζει το εξωτερικό δυναμικό $V_{ext}(\vec{r})$ (εντός μιας σταθεράς).

Εξωτερικό δυναμικό $V_{ext}(\vec{r})$ αποκαλούμε το δυναμικό που δημιουργούν οι πυρήνες του συστήματος και εντός του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}}. \quad (72)$$

Από το θεώρημα προκύπτει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καθορίζει μονοσήμαντα το χαμιλτωνιανό τελεστή. Αυτό έπεται του γεγονότος ότι ο χαμιλτωνιανός τελεστής καθορίζεται από το εξωτερικό δυναμικό και το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων N , ο οποίος δύναται να υπολογισθεί με ολοκλήρωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε όλο το χώρο. Έτσι δεδομένης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ο χαμιλτωνιανός τελεστής θα μπορούσε να υπολογισθεί και συνακόλουθα η κυματοσυνάρτηση Ψ και οι ιδιότητες του συστήματος που μας ενδιαφέρουν. Άρα το πρώτο θεώρημα μας υποδεικνύει ότι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης αποτελεί συναρτησιοειδές της πυκνότητας θεμελιώδους κατάστασης, $E[\rho]$. Πως όμως γνωρίζουμε ποια είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης; Το δεύτερο θεώρημα τον Hohenburg και Kohn μας δείχνει το δρόμο.

Για κάθε θετική ορισμένη δοκιμαστική πυκνότητα, ρ_t , τέτοια ώστε

$$\int \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

τότε

$$E[\rho_t] \geq E_0[\rho_0] \quad (73)$$

δηλαδή, η ενέργεια που προκύπτει από το συναρτησιοειδές $E[\rho_t]$ θα αποτελεί ένα άνω όριο για την πραγματική ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Η απόδειξη του θεωρήματος κάνει χρήση της μεθόδου των μεταβολών. Το δεύτερο θεώρημα περιορίζει τη DFT στη μελέτη της θεμελιώδους κατάστασης. Αξίζει να σημειωθεί πως, με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι υπάρχει ένα καθολικό συναρτησιοειδές $E[\rho_t]$, το οποίο, εφόσον γνωρίζουμε τη μορφή του, θα μπορούσαμε να το εισάγουμε στην παραπάνω εξίσωση και με ελαχιστοποίηση να λάβουμε την ακριβή ενέργεια και πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Η αναζήτηση αυτού του συναρτησιοειδούς αποτελεί το κεντρικό πρόβλημα της DFT.

2.5.3 Το συναρτησιοειδές της ενέργειας

Από την εξίσωση του Schrödinger μπορούμε να καταλάβουμε ότι το συναρτησιοειδές της ενέργειας περιέχει τρεις όρους- την κινητική ενέργεια, την αλληλεπίδραση με το εξωτερικό πεδίο και την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Εφόσον η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης αποτελεί συναρτησιοειδές της πυκνότητας, το ίδιο θα ισχύει και για τους περιεχόμενους όρους της και συνεπώς μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (74)$$

όπου $T[\rho]$ είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, $V_{ext}[\rho]$ είναι το εξωτερικό δυναμικό, δηλαδή η έλξη από τον πυρήνα και $V_{ee}[\rho]$ είναι η απώσεις των ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση με το εξωτερικό πεδίο περιγράφεται ως εξής:

$$V_{ext}[\rho] = \int V_{ext}\rho(r)dr \quad (75)$$

Τα συναρτησιοειδή της κινητικής ενέργειας και αλληλεπίδρασης ηλεκτρο-νίου-ηλεκτρονίου είναι άγνωστα. Το ζήτημα είναι λοιπόν να βρεθούν καλές προσεγγίσεις για αυτά τα συναρτησιοειδή και μετά καθίσταται δυνατή η ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

Οι Kohn και Sham πρότειναν τον ακόλουθο τρόπο για να βρεθεί λύση στο πρόβλημα. Εισήγαγαν ένα τεχνητό σύστημα N μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, το οποίο περιγράφεται από μια ορίζουσα N «τροχιακών» φ_i . Σε αυτό το σύστημα η κινητική ενέργεια και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ποσότητες γνωστές από τα τροχιακά.

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (76)$$

Ο δείκτης υποδηλώνει πως δεν πρόκειται για την αληθινή κινητική ενέργεια, αλλά για αυτήν ενός συστήματος μη αλληλοεπιδρώντων ηλεκτρονίων, που όμως αναπαράγει της σωστή πυκνότητα τη θεμελιώδους κατάσταση.

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i|^2. \quad (77)$$

Με το να παράγουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα τροχιακά βεβαιωνόμαστε ότι είναι δόκιμη η πυκνότητα, δηλαδή παράγεται από αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση.

Μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε ένα σημαντικό μέρος της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, δηλαδή την κλασσική αλληλεπίδραση Coulomb (εδώ διατυπωμένη με όρους πυκνότητας).

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (78)$$

Συνεπώς, το συναρτησιοειδές της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (79)$$

όπου ξεχωρίσαμε τη γνωστή ποσότητα $J[\rho]$ από το μη κλασσικό όρο $E_{ncl}[\rho]$, εντός του οποίου περιέχονται όλες οι μη κλασσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων, δηλαδή η ανταλλαγή (που προκύπτει από την αντισυμμετρικότητα της ορίζουσας) και οι άμεσες απώσεις ενός ηλεκτρονίου με ένα άλλο.

Οι Kohn και Sham επαναδιατύπωσαν το συναρτησιοειδές της ενέργειας [12]

, χωρίζοντας του κλασσικούς και γνωστούς όρους της κινητικής ενέργειας, της έλξης των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα και τη κλασσικής ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων από έναν νέο όρο, ο οποίος περιέχει όλα τα μη κλασσικά φαινόμενα. Έτσι η (74) λαμβάνει πλέον την εξής μορφή:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (80)$$

όπου ο δείκτης του όρου $E_{XC}[\rho]$ σημαίνει ανταλλαγή-συσχέτιση (exchange-correlation) και εκφράζεται ως εξής:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]). \quad (81)$$

Το $E_{XC}[\rho]$ ισούται επομένως με το άθροισμα του σφάλματος που εισάγεται από την κινητική ενέργεια του αλληλοεπιδρώντος συστήματος και από το σφάλμα που εισάγει η προσέγγιση της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων όπως και στη Hartree-Fock, δηλαδή κάθε ηλεκτρόνιο αλληλοεπιδρά με το μέσο πεδίο και όχι άμεσα με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Αν διατυπώσουμε το συναρτησιοειδές (80) σε όρους πυκνότητας από μη αλληλοεπιδρώντα τροχιακά και αν εφαρμόσουμε τη μέθοδο των μεταβολών βρίσκουμε τα τροχιακά, που ελαχιστοποιούν την ενέργεια και ικανοποιούν το ακόλουθο σύνολο εξισώσεων:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r). \quad (81)$$

Εδώ ο όρος $V_{XC}(r)$ είναι το ένα τοπικό δυναμικό που ισούται με την παράγωγο $E_{XC}[\rho]$ του ως προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (82)$$

Το σύνολο των ανωτέρω μη γραμμικών εξισώσεων περιγράφει τη συμπεριφορά των μη αλληλοεπιδρώντων «ηλεκτρονίων» σε ένα τοπικό δυναμικό. Εάν ήταν γνωστό ακριβώς το συναρτησιοειδές, και συνεπώς το τοπικό δυναμικό, θα μπορούσαμε να βρούμε ακριβώς τα τροχιακά φ_i . Από αυτά με τη σειρά τους θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα την θεμελιώδους κατάστασης και τέλος να υπολογίσουμε την ακριβής ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης.

Αξίζει επίσης να συγκρίνουμε την εξίσωση με αυτήν της Hartree-Fock (43). Βλέπουμε πως το δυναμικό ανταλλαγής έχει αντικατασταθεί από το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης V_{XC} . Όλοι οι υπόλοιποι όροι δύνανται να υπολογισθούν ακριβώς. Όπως είπαμε και προηγουμένως, εντός του E_{XC} έχουμε εισάγει όλους εκείνους τους μη κλασσικούς όρους, τους οποίους δε γνωρίζουμε και θα πρέπει να βρούμε για αυτούς προσεγγιστικές εκφράσεις, σε αντίθεση με τη Hartree-Fock όπου εκεί τόσο ο όρος της ανταλλαγής όσο και ο όρος των απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων υπολογίζεται ακριβώς. Η εύρεση προσεγγιστικών εκφράσεων για το E_{XC} αποτελεί το κύριο ζήτημα για την DFT. Μια ακόμα διαφορά που πρέπει να επισημανθεί σε σχέση με τη Hartree-Fock είναι ότι εντός του νέου δυναμικού, εκτός των μη κλασσικών αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων, περιλαμβάνεται και η διόρθωση της κινητικής ενέργειας.

2.5.4 Η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας LDA (Local Density Approach)

Το μοντέλο LDA προκειμένου να προσεγγίσει το συναρτησιοειδές $E_{XC}[\rho]$ στηρίζεται στην έννοια του ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου, όπου το σύστημα των ηλεκτρονίων υπόκειται σε σταθερό θετικό εξωτερικό δυναμικό (αφού είναι σταθεροί οι πυρήνες) και συνεπώς η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παραμένει σταθερή. Το σύστημα επομένως χαρακτηρίζεται από τη σταθερή τιμή της πυκνότητας $\rho=N/V$.

$$\rho = \frac{N}{V}$$

όπου N εδώ εννοούμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων και V τον όγκο του υπό εξέταση συστήματος

Το κοντινότερο φυσικό παράδειγμα ενός τέτοιου περιβάλλοντος αποτελεί ένας τέλειος κρύσταλλος με ηλεκτρόνια σθένους και θετικούς πυρήνες. Κάτι τέτοιο απέχει πολύ από την περίπτωση χημικών συστημάτων με μόρια και άτομα, όπου η πυκνότητα αλλάζει δραστικά για μικρές μετατοπίσεις στο χώρο. Αυτός είναι ο λόγος που το ανωτέρω μοντέλο συνάντησε μεγαλύτερη επιτυχία στη φυσική στερεών παρά στη χημεία.

Ο λόγος που το μοντέλο LDA κατέχει εξέχουσα θέση στην DFT είναι η δυνατότητα ακριβούς υπολογισμού του όρου $E_{XC}[\rho]$. Μια τέτοια περίπτωση υπολογισμού του συναρτησιοειδούς λαμβάνει χώρα στο πλαίσιο της μεθόδου Thomas-Fermi-Dirac [13]. Βασική ιδέα του LDA είναι ότι το $E_{XC}[\rho]$ μπορεί να γραφεί στην εξής απλή μορφή:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (83)$$

Ο όρος $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ αποτελεί την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά σωματίδιο του ομογενούς αερίου πυκνότητας $\rho(\vec{r})$. Η ενέργεια ανά σωματίδιο σταθμίζεται με την πιθανότητα $\rho(\vec{r})$, δηλαδή την πιθανότητα όντως να υπάρχει ηλεκτρόνιο σε εκείνη την περιοχή. Η ποσότητα $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ μπορεί να διαχωριστεί περαιτέρω στους συντελεστές της ανταλλαγής και της συσχέτισης:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (84)$$

Το ε_X που αναπαριστά την ενέργεια ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, σύμφωνα με τον Dirac δίδεται από τη σχέση

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (85)$$

Ως προς το συναρτησιοειδές ε_C δεν υπάρχει ακριβής μορφή. Ωστόσο μπορούν να ληφθούν ακριβείς απαντήσεις με τη χρήση Monte-Carlo προσομοιώσεων. Κλείνοντας το σχολιασμό του μοντέλου LDA να σημειωθεί ότι παρέχει καλύτερα αποτελέσματα ως προς τη Hartree-Fock για περιπτώσεις υπολογισμού της γεωμετρίας του μορίου στη θέση ισορροπίας (αντιδρώντα, προϊόντα), καθώς και συχνοτήτων δόνησης. Ωστόσο αποτυγχάνει να δώσει καλά αποτελέσματα όπως ενεργειακούς όρους χημικών αντιδράσεων κλπ.

2.5.5 General Gradient Approximation GGA

Το μοντέλο LDA μπορεί να θεωρηθεί ως μια μηδενικής τάξεως προσέγγιση του αναπτύγματος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε όρους των παραγώγων της. Μια εύλογη αλλαγή θα ήταν η προσθήκη κλίσης $\nabla\rho(\vec{r})$ [14], [15], [16], προσπαθώντας έτσι να περιγράψουμε ένα χημικό περιβάλλον όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα δεν είναι σταθερή όπως στην ιδανική περίπτωση του ομογενούς αερίου. Η γενική μορφή του GGA συναρτησιοειδούς είναι:

$$E_{XC} \sim \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (86)$$

2.5.6 Υβριδικά συναρτησιοειδή ανταλλαγής

Η βασική ιδέα των υβριδικών συναρτησιοειδών είναι συνδέοντας το μη αλληλοεπιδρών σύστημα, το οποίο περιγράφεται από μια ορίζουσα τύπου Slater όπως αναφέραμε, με το πραγματικό σύστημα όπου εκεί αλληλοεπιδρούν πλήρως τα ηλεκτρόνια μεταξύ τους, προκειμένου να προσεγγίσουμε το $E_{XC}[\rho]$. Η ακριβής σύνδεση μεταξύ του μη αλληλοεπιδρώντος συστήματος ηλεκτρονιακής πυκνότητας και του πλήρως αλληλοεπιδρώντος συστήματος γίνεται μέσω της ολοκλήρωσης του έργου που παράγεται κατά τη σταδιακή συμπερίληψη όλων των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων:

$$E_{XC}[\rho] = \int_0^1 E_{ncl}^{\lambda} d\lambda$$

όπου λ είναι η σταθερά σύζευξης των δύο συστημάτων και παίρνει τιμές από 0 έως 1 ενώ ο E_{ncl}^{λ} είναι ο όρος που περιλαμβάνει τα μη κλασσικά φαινόμενα. Έτσι για $\lambda = 0$ λαμβάνουμε το μη αλληλοεπιδρών σύστημα, $E_{ncl}^{\lambda=0}$, όπου ο μόνος μη κλασσικός όρος που επιβιώνει είναι αυτός της ανταλλαγής που προκύπτει από την αντισυμμετρικότητα της ορίζουσας και μπορεί να υπολογιστεί ακριβώς, όπως έχουμε δει και στη μέθοδο Hartree-Fock. Για $\lambda = 1$ λαμβάνουμε το πλήρως αλληλοεπιδρών σύστημα, $E_{ncl}^{\lambda=1}$, όπου εδώ έχουμε τόσο τον όρο της ανταλλαγής όσο και της συσχέτισης των ηλεκτρονίων και μπορούμε να τον υπολογίσουμε μόνο με προσεγγίσεις (με τις μεθόδους LDA και GGA). Επιπλέον, δε γνωρίζουμε τίποτα για την τιμή του E_{ncl}^{λ} σε ενδιάμεσες τιμές του λ . Άρα θα καταφύγουμε σε προσεγγίσεις της εξίσωσης ().

Μια πρώτη προσέγγιση αποτελεί η έκφραση του E_{XC} ως γραμμικό συνδυασμό του μη αλληλοεπιδρώντος και του αλληλοεπιδρώντος συστήματος:

$$E_{XC} \sim aE_{Fock} + bE_{XC}^{GGA/LDA} \quad (89)$$

όπου οι συντελεστές a και b καθορίζονται από ένα σύστημα αναφοράς, για το οποίο το ακριβές αποτέλεσμα είναι γνωστό. Ο Becke ακολούθησε αυτήν την προσέγγιση [17] για τον προσδιορισμό του συναρτησιοειδούς διαλέγοντας συντελεστές, οι οποίοι να προκύπτουν από προσαρμογή ενεργειών ιονισμού, ηλεκτροθετικής συγγένειας και ατομικών ενεργειών για μια σειρά μικρών μορίων. Κατέληξε έτσι στο εξής συναρτησιοειδές της ενέργειας:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + 0,2(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + 0,72\Delta E_X^{B88} + 0,81\Delta E_C^{PW91} \quad (90)$$

όπου τα ΔE_X^{B88} και ΔE_C^{PW91} είναι διαδεδομένες GGA διορθώσεις στις LDA ενέργειες ανταλλαγής και συσχέτισης αντίστοιχα.

Τα υβριδικά συναρτησιοειδή αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται ευρέως για εφαρμογές στη χημεία με το B3LYP να είναι το πλέον πιο διαδεδομένο. Οι υπολογισμοί ενέργειας σχηματισμού δεσμού, γεωμετρίας και συχνοτήτων είναι συστηματικά πιο αξιόπιστες από αυτούς των καλύτερων GGA.

Στην εργασία χρησιμοποιήθηκε το υβριδικό συναρτησιοειδές M06-HF [18].

Το συναρτησιοειδές αυτό εμπεριέχει πλήρως τον όρο ανταλλαγής όπως προκύπτει από την Hartree-Fock, και ως εκ τούτου αναιρεί το φαινόμενο της αυτό-αλληλεπίδρασης (self-interaction) που προκύπτει από τα τοπικά συναρτησιοειδή (όπως αυτά των GGA). Πράγματι, τα αποτελέσματα για TDDFT (time-dependent-DFT) υπολογισμούς βελτιώνονται αρκετά και παρόλα αυτά διατηρείται καλύτερη επίδοση και για υπολογισμούς ενεργειών της θεμελιώδους κατάστασης σε σχέση με το διάσημο συναρτησιοειδές B3LYP [19]. Το M06-HF έχει την εξής μορφή:

$$E_{XC}^{M06-HF} = E_{XC}^{M06} + E_X^{HF} \quad (91)$$

όπου το E_{XC}^{M06} έχει την ίδια μορφή (αλλά με διαφορετικές τιμές στις παραμέτρους) όπως και το M06-L [20] ενώ το E_X^{HF} είναι η μη τοπική Hartree-Fock ενέργεια ανταλλαγής. Το M06-HF αποτελεί μια βελτίωση του προκάτοχου του M06-L.

2.6 Σύνολα βάσης (Basis Sets)

Τα σύνολα βάσης στην κβαντική χημεία είναι ένα σύνολο μη-ορθογώνιων μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων, από τα οποία κατασκευάζονται τα μοριακά τροχιακά του συστήματος. Θυμίζουμε ότι τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν από γραμμικούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών, τα οποία με τη σειρά τους προκύπτουν συνήθως από γραμμικούς συνδυασμούς είτε Gaussian τύπου τροχιακά (Gaussian-Type-Orbitals ή GTO's) είτε Slater τύπου τροχιακά (Slater-Type-Orbitals ή STO's). Επίσης, και στους δύο τύπους τροχιακών τα τροχιακά είναι κεντραρισμένα στον πυρήνα (R_A).

Τα τροχιακά τύπου 1s Slater μπορούν να περιγραφούν ως εξής

$$\varphi_{abc}^{STO}(\zeta, r - R_A) = N e^{-\zeta|r-R_A|} \quad (92)$$

όπου N είναι ο παράγοντας κανονικοποίησης, και ο εκθετικός παράγοντας ζ καθορίζει το πόσο γρήγορα αποσβένει η κυματοσυνάρτηση μακριά από τον πυρήνα (μεγάλα ζ δίνουν μια μικρή, πυκνή κυματοσυνάρτηση και μικρά ζ δίνουν μεγάλη, διάχυτη κυματοσυνάρτηση). Παρατηρούμε άμεσα ότι λείπουν οι κόμβοι (λείπουν τα πολώνυμα μπροστά από το εκθετικό που θα μηδένιζαν τη συνάρτηση) και άρα είναι αδύνατον να πάρω απλώς με ένα τροχιακό τύπου 1s Slater τροχιακά τύπου 2s ή 2p. Συνεπώς, αυτά μπορούν παραχθούν μόνο με ένα γραμμικό συνδυασμό τέτοιων τροχιακών. Το πλεονέκτημα των STO's είναι ότι περιγράφουν σωστά τη συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά στον πυρήνα όσο και το σωστό ρυθμό απόσβεσης της μακριά από τον πυρήνα.

Τα τροχιακά τύπου Gaussian περιγράφονται από τη γενική μορφή:

$$\varphi_{abc}^{GTO}(\alpha, r - R_A) = N e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (93)$$

όπου εδώ η διαφορά έγκειται στην τετραγωνική εξάρτηση της απόστασης $|r - R_A|$. Λαμβάνεται έτσι μια εντελώς λάθος περιγραφή εφόσον υποτιμάται κατά πολύ η τιμή της κυματοσυνάρτησης κοντά στον πυρήνα και δεύτερον έχουμε ταχύτερη απόσβεση της μακριά από τον πυρήνα.

Το πλεονέκτημα των GTO's έναντι των STO's έχει να κάνει με το υπολογιστικό κόστος. Σε υπολογισμούς απωστικών δυνάμεων coulomb για παράδειγμα, θα πρέπει κανείς να επιλύσει ολοκληρώματα του τύπου

$$\int dr_1 dr_2 \varphi_\mu^{A*}(r_1) \varphi_\nu^B(r_1) r_{12}^{-1} \varphi_\lambda^{C*}(r_2) \varphi_\sigma^D(r_2) \quad (94)$$

Η γενική μορφή αυτού του ολοκληρώματος περιλαμβάνει 4 διαφορετικά κέντρα: R_A, R_B, R_C και R_D . Ο υπολογισμός αυτού του ολοκληρώματος με 4 διαφορετικά κέντρα καθίσταται επίπονος με τη χρήση τροχιακών τύπου Slater. Με τη χρήση όμως τροχιακών τύπου Gaussian οι υπολογισμοί απλουστεύονται, διότι το γινόμενο δύο 1s τροχιακών Gaussian, όπου το κάθε ένα κατέχει διαφορετικό κέντρο, μας δίνει ως αποτέλεσμα ένα νέο τροχιακό σε ένα τρίτο κέντρο.

Η χρήση των GTO's είναι υπολογιστικά πιο εύχρηστη, όμως δε μας δίνουν τη σωστή περιγραφή. Το πρόβλημα αυτό δύναται να αντιμετωπιστεί είναι να κατασκευάσουμε τα ατομικά τροχιακά από ένα γραμμικό συνδυασμό πρωτογενών (primitive) GTO's ως συναρτήσεων βάσης. Αυτούς τους γραμμικούς συνδυασμούς τους ονομάζουμε συμπυκνώματα (contractions) και οι συμπυκνωμένες συναρτήσεις Gaussian φ_p^{CGF} (contracted Gaussian functions, CGF) εκφράζονται ως εξής

$$\varphi_\mu^{CGF}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \varphi_p^{GF}(a_{p\mu}, r - R_A) \quad (95)$$

όπου το L εκφράζει το μέγεθος της συμπύκνωσης (contraction length), $d_{p\mu}$ αποτελεί το συντελεστή συμπύκνωσης (contraction coefficient) και $a_{p\mu}$ είναι ο εκθέτης συμπύκνωσης (contraction exponents). Το p -οστο κανονικοποιημένο τροχιακό φ_p^{GF} στη συνάρτηση βάσης φ_p^{CGF} έχει παραμετρική εξάρτηση από το $a_{p\mu}$. Με την κατάλληλη επιλογή του μεγέθους συμπύκνωσης, των συντελεστών και των εκθετών συστολής, η συνεσταλμένη συνάρτηση Gaussian μπορεί να λάβει οποιαδήποτε συναρτησιακή μορφή σε συμφωνία με τις πρωτογενείς συναρτήσεις που χρησιμοποιήθηκαν.

Παρουσιάζουμε της κανονικοποιημένες πρωτογενείς συναρτήσεις Gaussian τύπου 1s, 2p και 3d

$$\varphi_{1s}(\alpha, r) = N e^{-\alpha r^2} \quad (96. a)$$

$$\varphi_{2p}(\alpha, r) = N x e^{-\alpha r^2} \quad (96. b)$$

$$\varphi_{3d_{xy}}(\alpha, r) = N x y e^{-\alpha r^2} \quad (96. c)$$

2.6.1 Σύνολα βάσης cc-pVDZ και cc-pVTZ

Μια πρώτη προσέγγιση θα είναι να εξηγήσουμε αναλυτικά το ακρωνύμιο cc-pVXZ, όπου $X=D, T, Q, 5, 6$. Το «cc» ή αλλιώς correlated-consistent μας υποδηλώνει τη βασική ιδέα πίσω από το σχεδιασμό αυτών των συνόλων βάσης του T. H. Dunning [21], που μας λέει ότι τα σύνολα βάσης εδώ είναι βελτιστοποιημένα με τη μέθοδο CI που αναλύσαμε πρωτότερα. Το δε «pV», δηλαδή polarized valence, μας λέει ότι για την περιγραφή ενός τροχιακού σθένους με γωνιακή στροφορμή 1 θα προσθέσουμε μια συνάρτηση βάσης με γωνιακή στροφορμή 1+1, δηλαδή για την περιγραφή

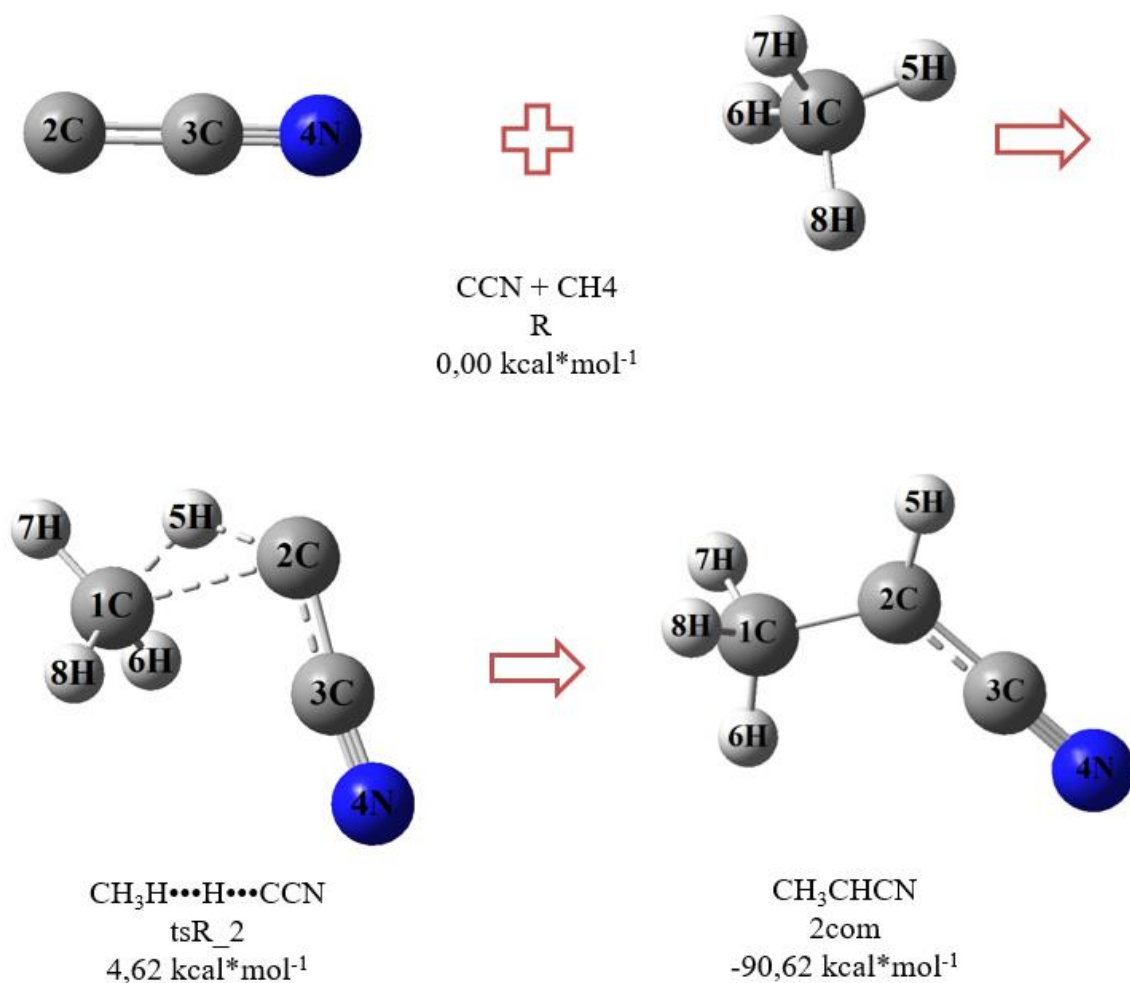
ενός τροχιακού 1s θα προσθέσουμε μια συνάρτηση βάσης 2p. Ο λόγος είναι ότι έτσι περιγράφεται καλύτερα η προσέγγιση ενός ατόμου από ένα άλλο, εφόσον πλέον τα ηλεκτρόνια έχουν ελεύθερο χώρο να απομακρυνθούν μεταξύ τους και αν ελαχιστοποιηθούν οι απώσεις. Τώρα το «XZ» μας λέει με πόσες συναρτήσεις βάσης θα περιγράψουμε κάθε ατομικό τροχιακό, δηλαδή για D (double-zeta) θα έχουμε δύο συναρτήσεις βάσης, για T (triple-zeta) θα έχουμε τρεις και ούτω καθεξής. Αυτό που δεν αναφέρεται στο ακρωνύμιο είναι πως πρόκειται για σύνολα βάσης split-valence, δηλαδή χρησιμοποιούμε επιπλέον συναρτήσεις βάσης μόνο για την περιγραφή των ατομικών τροχιακών σθένους. Έτσι πχ. για το άτομο του C η cc-pVDZ θα μας δώσει 3 s συναρτήσεις βάσης (ένα s τροχιακό για την περιγραφή του 1s και δύο s συναρτήσεις βάσης για την περιγραφή του 2s τροχιακού, το οποίο είναι τροχιακό σθένους), 2 p συναρτήσεις βάσης για την περιγραφή των 2p τροχιακών και τέλος προστίθεται η συνάρτηση βάσης για τα d τροχιακά, αφού όπως αναφέραμε τα τροχιακά σθένους πολώνονται σε αυτό το σύνολο βάσης. Αντίστοιχα με την cc-pVTZ λαμβάνουμε για το άτομο του άνθρακα 4s3p2d1f.

3 Συζήτηση των αποτελεσμάτων

3.1 Εισαγωγή-Εξέταση της μεταβατικής κατάστασης tsR_2

Η παρούσα διατριβή αποτελεί συνέχεια προηγούμενης μελέτης [1], η οποία αφορά τον μηχανισμό αντίδρασης της κυανομεθυλιδινό ρίζας, CCN, με το μεθάνιο, CH₄, στην αέρια φάση. Η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως αντίδραση προσθήκης με τη συμμετοχή ενεργειακού όρους κατά την εκκίνηση του. Η προσθήκη της κυανομεθυλιδινό ρίζας σε δεσμό του μεθανίου περνά μέσα από τη μεταβατική κατάσταση CH₃H...H...CCN, tsR_2, και οδηγεί στον σχηματισμό του ενδιάμεσου προϊόντος CH₃CHCN, 2com, από όπου και εκκινούν νέες διαδρομές προς τα επικρατέστερα προϊόντα, ήτοι τα CH₂CHCN και ατομικό υδρογόνο, H, με ονομασία p1, και H₂CCCN και μοριακό υδρογόνο, H₂, με ονομασία p2. Στην παρούσα μελέτη ερευνήθηκε η γεωμετρική δομή της μεταβατικής κατάστασης tsR_2 και υπολογίστηκε το ενεργειακό όρος της αντίδρασης σε επίπεδο θεωρίας CCSD(full) με το cc-pVTZ σύνολο βάσης.

1^ηΥποαντίδραση: R → tsR_2com → 2com (R1)



Σχήμα 1.1 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από τα αντιδρώντα CCN + CH₄, R στο ενδιάμεσο σύμπλοκο CH₃CHCN, 2com. Παρουσιάζονται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών V_a^G , σε kcal * mol⁻¹, στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ.

Η κυανομεθυλίδινα-ρίζα, CCN, παρουσιάζει συμμετρία $C_{\infty v}$ και το μεθάνιο, CH₄, T_d .

CCN	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,379	1,3810
R _{N(3)-C(2)}	1,188	1,1732
A _{N(3)-C(2)-C(1)}	180,00	180,00
CH ₄		CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{H(2,3,4)-C(1)}	1,098	1,0846
A _{HH}	109,47	109,47
D _{HH}	120,00	120,00

Πίνακας 3.1. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι των αντιδρώντων κυανομεθυλίδινο ρίζα, CCN, και μεθάνιο CH₄, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η μεταβατική κατάσταση $\text{CH}_3\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{CCN}$, tsR_2 παρουσιάζει συμμετρία C_s . Η απόσταση C(1)-C(2) λαμβάνει τιμή ίση με 2,099 Å. Το H(5) σχεδόν ισαπέχει από τους άνθρακες C(2) και C(1) με αποστάσεις C(2)-H(5) και C(1)-H(5) ίσες με 1,205 Å και 1,263 Å, αντίστοιχα. Παρατηρείται ήδη δηλαδή το H(5) να πλησιάζει τον άνθρακα C(2). Ο δεσμός C(2)-C(3) λαμβάνει τιμή ίση με 1,391 Å, δηλαδή γίνεται ίσως περίπου με έναν τυπικό απλό δεσμό C-C.

$\text{CH}_3\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{CCN}$ (tsR_2)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	2,155	2,099
$R_{\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	1,383	1,392
$R_{\text{N}(4)-\text{C}(3)}$	1,182	1,166
$R_{\text{H}(5)-\text{C}(2)}$	1,235	1,206
$R_{\text{H}(6)-\text{C}(1)}$	1,093	1,077
$R_{\text{H}(7)-\text{C}(1)}$	1,101	1,087
$R_{\text{H}(8)-\text{C}(1)}$	1,093	1,077
$A_{\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	90,98	89,88
$A_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	172,46	173,51
$A_{\text{H}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	123,02	122,46
$A_{\text{H}(6)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	97,80	98,18
$A_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	120,36	119,86
$A_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	97,80	98,18
$D_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	-179,99	180,00
$D_{\text{H}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(4)}$	179,99	180,00
$D_{\text{H}(6)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	-57,95	-58,17
$D_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	-179,99	-180,00
$D_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	57,95	58,17

Πίνακας 3.2. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης $\text{CH}_3\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{CCN}$, tsR_2 στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το ενδιάμεσο CH₃CHCN, 2com χαρακτηρίζεται από συμμετρία C_s.

CH ₃ CHCN(2com)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,484	1,487
R _{C(3)-C(2)}	1,389	1,389
R _{N(4)-C(3)}	1,176	1,164
R _{H(5)-C(2)}	1,095	1,074
R _{H(6)-C(1)}	1,098	1,084
R _{H(7)-C(1)}	1,104	1,089
R _{H(8)-C(1)}	1,104	1,089
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	122,76	122,58
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	179,50	179,57
A _{H(5)-C(2)-C(3)}	117,14	117,37
A _{H(6)-C(1)-C(2)}	111,77	111,44
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	110,97	110,51
A _{H(8)-C(1)-C(2)}	110,97	110,51
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	0,00	0,00
D _{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}	180,00	180,00
D _{H(6)-C(1)-C(2)-H(5)}	180,00	180,00
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	-121,17	-120,84
D _{H(8)-C(1)-C(2)-C(3)}	121,17	120,84

Πίνακας 3.3. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου συμπλόκου CH₃CHCN, 2com στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιου φράγματος ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, είναι ίση με 4,05 kcal mol⁻¹ και 98,99 kcal mol⁻¹ αντίστοιχα. Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ισούται με 4,62 kcal mol⁻¹ και 95,24 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, R₁, $\Delta_{4bcom \rightarrow p3} H_{298}^0$, είναι ίση με -91,94 kcal * mol⁻¹. Η αντίδραση αυτή είναι έντονα εξώθερμη και η μεγάλη αυτή ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνεται καθιστά δυνατές τις περαιτέρω αντιδράσεις.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
-0,85	-1,43	4,05	4,62
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
93,60	89,01	98,99	95,24
$\Delta_{R \rightarrow 2com} H_{298}^0$		$\Delta_{R \rightarrow 2com} H_{298}^0$	
-91,73		-91,94	

Πίνακας 3.4. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο, $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$ και οπίσθιο $\Delta V_{a,for}^G$ φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, οι διαφορές τους και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R₁, $\Delta_{R \rightarrow 2com} H_{298}^0$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CCN (C_{∞v})	<i>Π</i>	269	<i>Π</i>	285
	<i>Π</i>	406	<i>Π</i>	418
	<i>Σ_g</i>	1101	<i>Σ_g</i>	1054
	<i>Σ_g</i>	2077	<i>Σ_g</i>	2071
ZPE		5,51		5,47
CH₄(T_d)	<i>T₂</i>	1277	<i>T₂</i>	1366
		1277		1366
		1278		1366
		3179		3172
		3179		3172
		3180		3172
	<i>E</i>	1498	<i>E</i>	1596
		1498		1596
	<i>A₁</i>	3024	<i>A₁</i>	3070
ZPE		27,72		28,42

Πίνακας 3.5 Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) των αντιδρώντων κυανμεθυλιδινο-ρίζα, CCN, Και μεθάνιο, CH₄, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

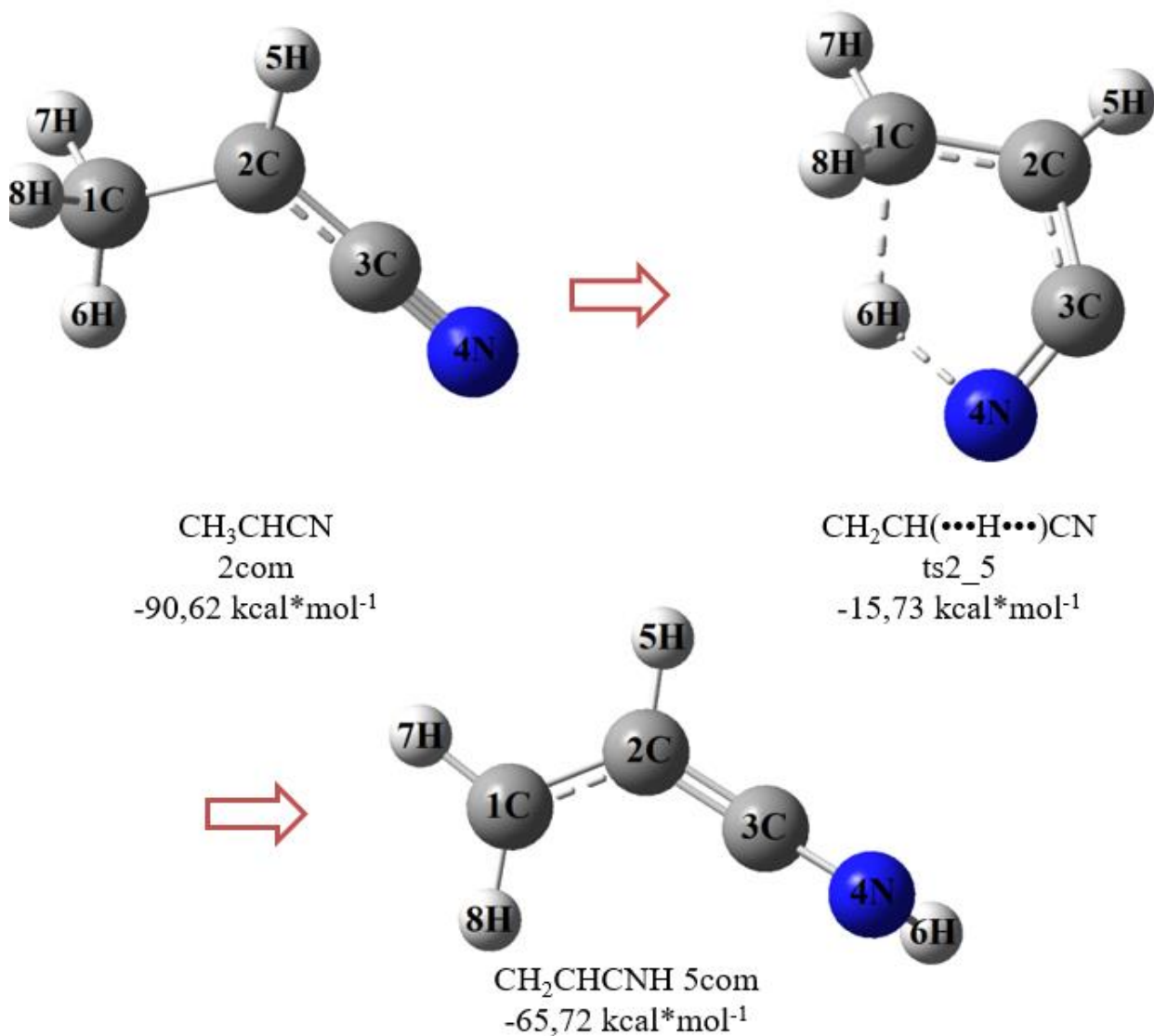
	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH ₃ H•••H•••CCN (tsR_2)	A'	-762	A'	-420
		180		199
		455		282
		720		533
		949		816
		1110		1064
		1198		1241
		1372		1340
		2087		1485
		2100		2154
		3048		2265
		3201		3105
				3222
	A''	117	A''	116
		258		282
		445		454
		985		1073
		1364		1478
		3249		3276
ZPE		32,66		34,47

Πίνακας 3.6 Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης CH₃H•••H•••CCN, tsR_2, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH₃CHCN (2com)(C_s)	A	216	A'	221
		575		570
		862		869
		1072		1117
		1141		1166
		1350		1414
		1364		1439
		1443		1526
		2166		2189
		3006		3064
		3143		3163
		3160		3249
	A''	100	A''	80
		423		429
		577		605
		964		1023
		1408		1508
		3079		3103
ZPE		37,25		38,23

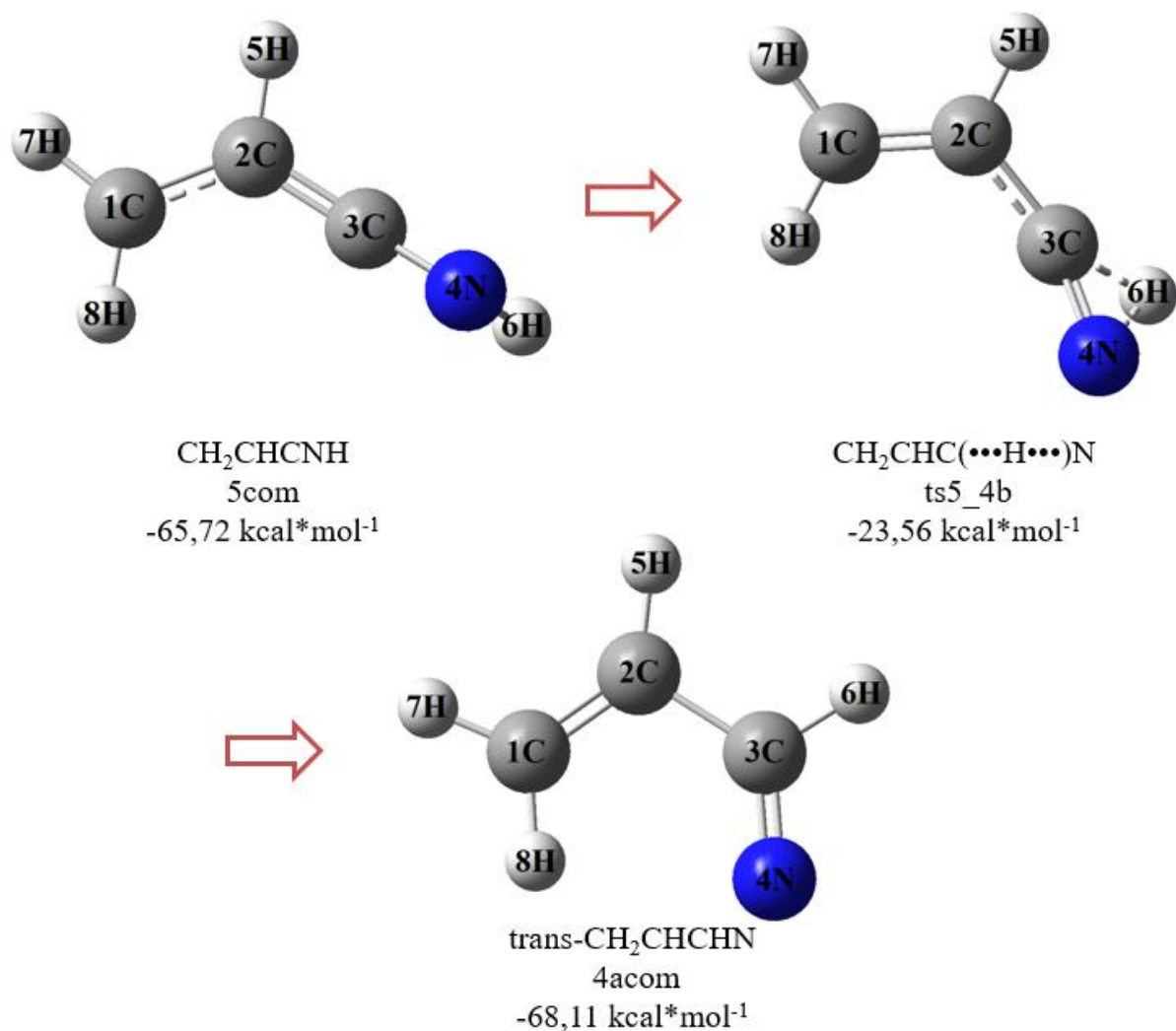
Πίνακας 3.7 Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου συμπλόκου CH₃CHCN, 2com στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

.Από το 2com είναι δυνατόν να σχηματιστεί το, 5com, με μετάθεση του H(6) από τον C(1) στο N(4). Η υποαντίδραση αυτή περνά από τη μεταβατική κατάσταση, ts2_5, όπου και σχηματίζεται ένας πενταμελής δακτύλιος μεταξύ των ατόμων C(1)-C(2)-C(3)-N(4)-H(6) . Οι στεरिकές παρεμποδίσεις που αναπτύσσονται σε αυτήν τη μεταβατική κατάσταση συνεπάγονται ένα ψηλό εμπρόσθιο φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_a^G = 74,89 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, καθιστώντας οποιαδήποτε διαδρομή που έπεται του 5com μη ευνοϊκή κινητικά.



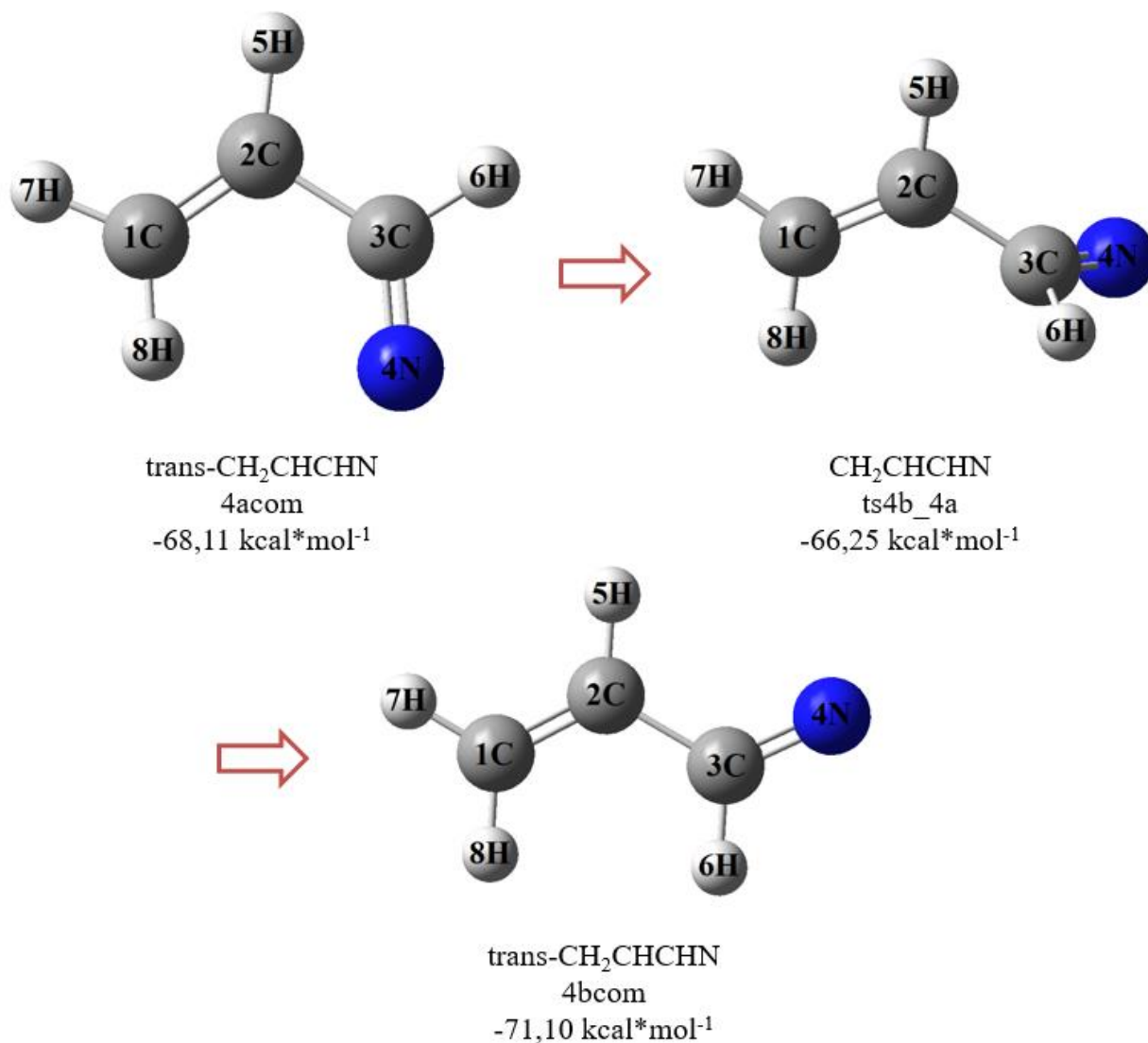
Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το CH₃CHCN, 2com στο ενδιάμεσο σύμπλοκο CH₂CHCNH, 5com. Παρουσιάζονται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών V_a^G , σε kcal · mol⁻¹, στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ.

Ο σχηματισμός του CH_2CHCNH , 5com, λειτουργεί ως εφαλτήριο προκειμένου να προχωρήσει ο σχηματισμός του ενδιάμεσου προϊόντος $\text{cis-CH}_2\text{CHCHN}$, 4bcom, με εσωτερική απόσπαση του H(6) από τον γειτονικό άνθρακα C(3). Η υποαντίδραση αυτή είναι επίσης απαιτητική κινητικά, καθώς το εμπρόσθιο φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, ΔV_a^G , ισούται με $42,16 \text{ kcal mol}^{-1}$.



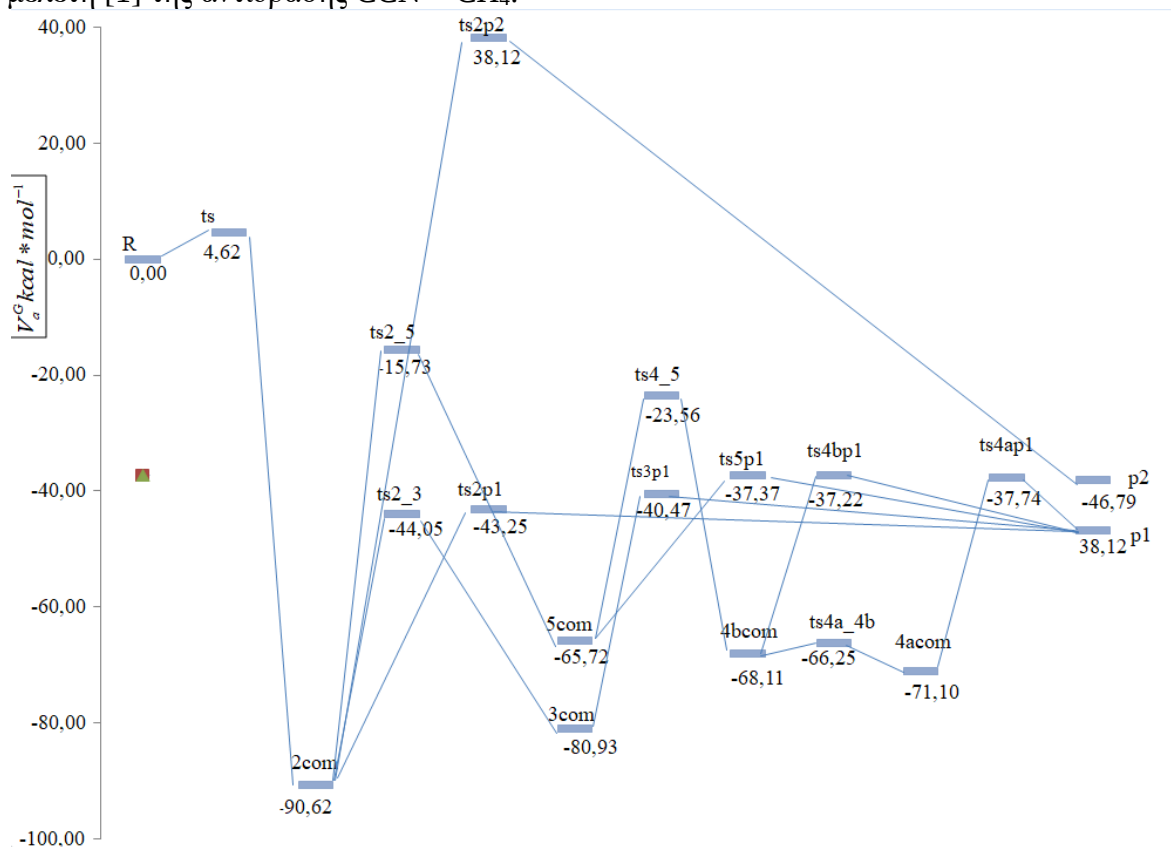
Σχήμα 1.3 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το CH_2CHCNH , 5com στο ενδιάμεσο σύμπλοκο $\text{trans-CH}_2\text{CHCHN}$, 4bcom. Παρουσιάζονται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών V_a^G , σε $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ.

Με αφετηρία το 4acom και με ισομερισμό προκύπτει το trans-CH₂CHCHN, 4bcom. Η υποαντίδραση χαρακτηρίζεται από τη μεταβατική κατάσταση ts4b_4a, όπου και εξελίσσεται η περιστροφή του τμήματος N(4)-C(3)-H(6) γύρω από το δεσμό C(3)-C(2).



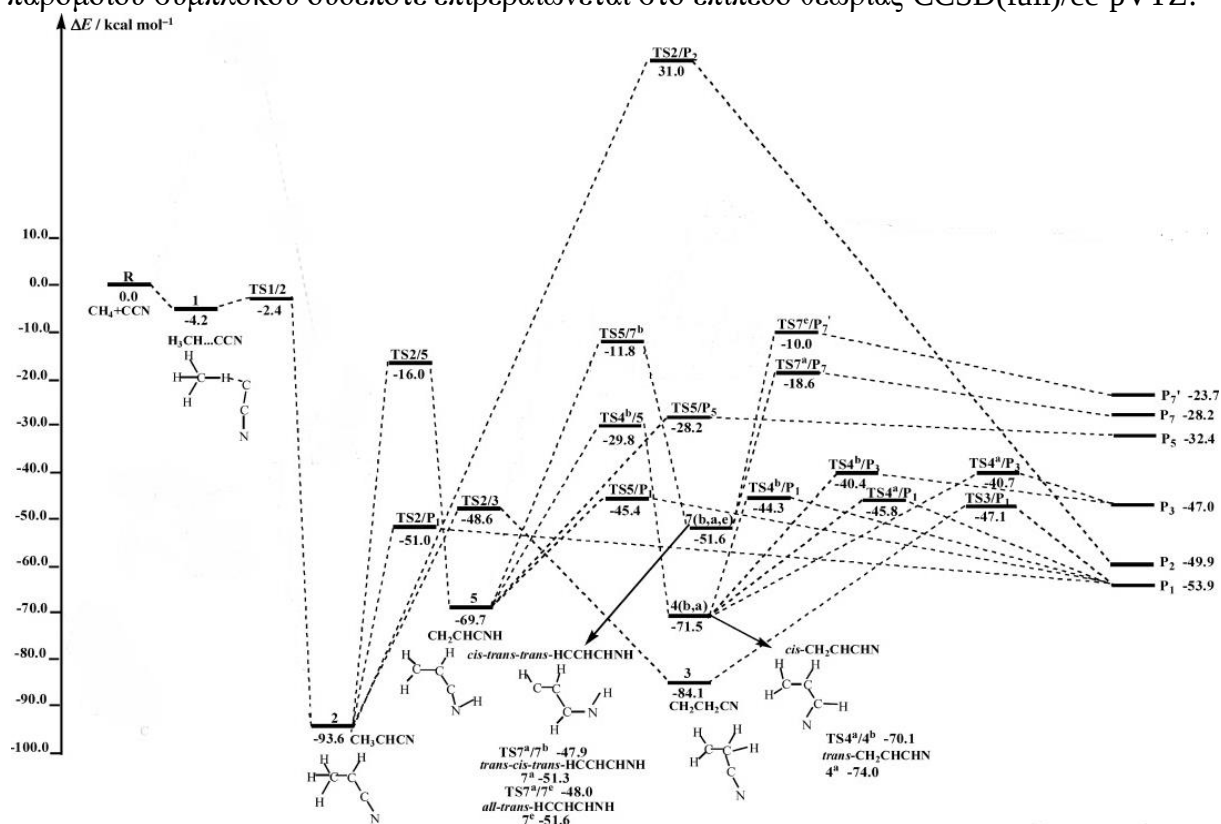
Σχήμα 1.4 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το trans-CH₂CHCHN, 4acom στο ενδιάμεσο σύμπλοκο trans-CH₂CHCHN, 4bcom. Παρουσιάζονται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών V_a^G , σε kcal * mol⁻¹, στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ.

Παρουσιάζεται εδώ το ενεργειακό διάγραμμα των πιθανών διαδρομών από την προηγούμενη μελέτη [1] της αντίδρασης $\text{CCN} + \text{CH}_4$.



Διάγραμμα 1.1 Δονητικά αδιαβατικό ενεργειακό, V_a^G , όλων των πιθανών διαδρομών που λαμβάνουν χώρα κατά την αντίδραση της CCN με CH_4 και καταλήγουν στα προϊόντα $\text{CH}_2\text{CHCN} + \text{H}$, p1 και $\text{H}_2\text{CCCN} + \text{H}_2$, p2, σε επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε πως η συμμετοχή μεταβατικής κατάστασης στην 1^η υποαντίδραση, R1, χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, λόγω προηγούμενης μελέτης [22] της αλληλεπίδρασης CH₄ και CCN σε επίπεδο B3LYP/6-311G(d,p), και η οποία αποδέχεται τον χαρακτηρισμό της ανωτέρω αντίδρασης ως προσθήκης αλλά απορρίπτει τη συμμετοχή παρεμβάλλοντος μεταβατικού σταδίου (barrierless). Η συγκεκριμένη ερευνητική δράση εδράζεται σε υπολογισμούς βελτιστοποίησης της γεωμετρίας και υπολογισμού δονητικών συχνοτήτων των συμμετεχόντων μορίων σε επίπεδο B3LYP/6-311G(d,p), σε συνδυασμό με απλούς ενεργειακούς υπολογισμούς σε επίπεδο CCSD(T)/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(d,p). Οι υπολογισμοί αυτοί προβλέπουν τον σχηματισμό συμπλόκου της μορφής H₃CH...CCN, με τη βοήθεια ενός ασθενή δεσμού υδρογόνου, το οποίο χαρακτηρίζεται ενεργειακά σταθερότερο των αντιδρώντων. Μετά την εμφάνιση του συμπλόκου λαμβάνει χώρα η αντίδραση προσθήκης μέσω της μεταβατικής κατάστασης TS1/2, η οποία ακολουθείται από τον σχηματισμό του ενδιάμεσου συμπλόκου CH₃CHCN, 2com. Η συνέχεια με την εμφάνιση των διαφόρων ενεργειακών διαδρομών είναι παρόμοια και για τις δύο μεθόδους. Εδώ πρέπει να τονίσουμε πως η ύπαρξη παρόμοιου συμπλόκου ουδέποτε επιβεβαιώνεται στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ!



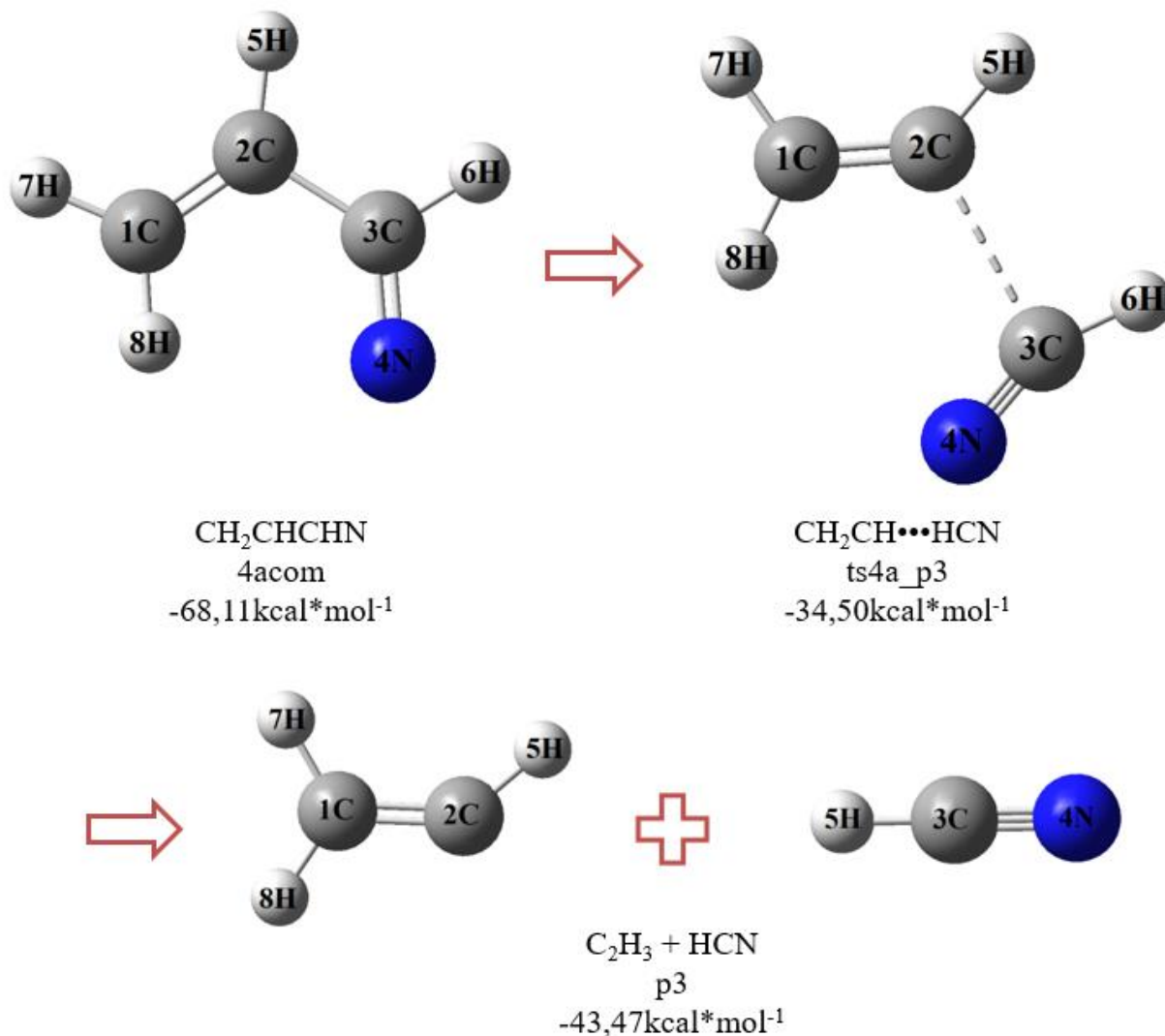
Διάγραμμα 1.2 Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης CCN + CH₄ σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPVE [22]

Στη συνέχεια αυτή της εργασίας θα διερευνήσουμε το σχηματισμό των πιθανών προϊόντων $\text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_3$, p3, προερχόμενα είτε από το 4bcom ενδιάμεσο σύμπλοκο, είτε από το ισομερές του 4acom. Επίσης θα διερευνηθεί και ο σχηματισμός των $\text{HNC} + \text{C}_2\text{H}_3$, p5, $\text{trans-HCNH} + \text{C}_2\text{H}_2$, p7, και $\text{cis-HCNH} + \text{C}_2\text{H}_2$, p7', ο σχηματισμός των οποίων εκκινούν από το ενδιάμεσο CH_2CHCNH , 5com.

3.2 Σχηματισμός προϊόντων HCN+•C₂H₃, p3

Τα προϊόντα υδροκυάνιο, HCN και αιθυλενική ρίζα, •C₂H₃, p3, προκύπτουν από τη διάσπαση του HCN από το cis-CH₂CHCHN, 4acom, ή από το trans-CH₂CHCHN, 4bcom, μέσω των μεταβατικών καταστάσεων CH₂CH•••HCN, ts4b_p3 και ts4a_p3 αντίστοιχα. Εξετάζονται οι δύο υποαντιδράσεις ξεχωριστά.

2^η Υποαντίδραση: 4acom → ts4a_p3 → p3 (R2)



Σχήμα 3.1 Παρουσίαση της υποαντίδρασης R₁ που οδηγεί από το ενδιάμεσο 4acom στα προϊόντα HCN και •C₂H₃, p3. Αναφέρονται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών, ΔV_a^G, ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol⁻¹.

Από την εξέταση της πορείας της αντίδρασης συμπεραίνουμε πως λαμβάνει χώρα η αποχώρηση του HCN ενώ σχηματίζεται η ρίζα •C₂H₃.

Το ενδιάμεσο προϊόν 4acom χαρακτηρίζεται από ομάδα σημείου C_1 . Η απόσταση C(1)-C(2) είναι ίση με 1,335 Å ενώ η απόσταση C(3)-C(2) είναι 1,482 Å. Αναφέρεται η γωνία H(5)-C(3)-N(4) ίση με 118,18°, η οποία θα μεταβληθεί αυξητικά στη μεταβατική κατάσταση.

cis-CH₂CH₂CN (4acom)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,335	1,324
R _{C(3)-C(2)}	1,479	1,482
R _{N(4)-C(3)}	1,256	1,247
R _{H(5)-C(3)}	1,112	1,090
R _{H(6)-C(2)}	1,095	1,076
R _{H(7)-C(1)}	1,092	1,076
R _{H(8)-C(1)}	1,095	1,077
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	122,90	123,11
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	125,76	124,84
A _{H(5)-C(3)-N(4)}	117,94	118,18
A _{H(6)-C(2)-C(3)}	116,21	116,02
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	121,48	121,00
A _{H(8)-C(1)-C(2)}	120,63	121,06
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	0,00	32,98
D _{H(5)-C(3)-C(2)-C(1)}	179,99	-147,37
D _{H(6)-C(2)-C(3)-N(4)}	179,99	-147,92
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	-179,99	-179,95
D _{H(8)-C(1)-C(2)-C(3)}	0,00	0,50

Πίνακας 3.1. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου CH₂CH₂CN, 4acom, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η μεταβατική κατάσταση $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{HCN}$, ts4a_p3, αποκτά συμμετρία C_s . Εδώ παρατηρείται να έχει σχεδόν διαμορφωθεί το επίπεδο μόριο $\bullet\text{C}_2\text{H}_3$, δηλαδή το ένα εκ των δύο προϊόντων p3. Ο δεσμός C(1)-C(2) βραχύνεται ελάχιστα στα 1,311 Å, όσο περίπου ένας τυπικός διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα. Η τιμή της απόστασης C(3)-C(2) έχει αυξηθεί δραστικά σε σχέση με το 4acom στα 2.186 Å, γεγονός που υποδεικνύει την επικείμενη αποχώρηση της ομάδας HCN από το ενδιάμεσο. Η γωνία H(5)-C(3)-N(4) υιοθετεί τιμή ίση με 155,62°, δηλαδή τείνει προς το σχηματισμό του γραμμικού μορίου HCN.

$\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{HCN}$ (ts4a_p3)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	1,311	1,308
$R_{\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	2,234	2,186
$R_{\text{N}(4)-\text{C}(3)}$	1,174	1,166
$R_{\text{H}(5)-\text{C}(3)}$	1,082	1,063
$R_{\text{H}(6)-\text{C}(2)}$	1,092	1,074
$R_{\text{H}(7)-\text{C}(1)}$	1,099	1,081
$R_{\text{H}(8)-\text{C}(1)}$	1,097	1,078
$A_{\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	113,11	114,47
$A_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	109,46	111,11
$A_{\text{H}(5)-\text{C}(3)-\text{N}(4)}$	158,51	155,62
$A_{\text{H}(6)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	111,35	111,24
$A_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	121,89	121,09
$A_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	120,65	120,63
$D_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	0,0	0,00
$D_{\text{H}(5)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	180,00	180,00
$D_{\text{H}(6)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(4)}$	180,00	180,00
$D_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	180,00	180,00
$D_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.2. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του συμπλόκου $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{HCN}$, ts4a_p3, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Τα προϊόντα υδροκυάνιο, HCN και αιθυλενική ρίζα $\bullet\text{C}_2\text{H}_3$, $p3$, χαρακτηρίζονται από συμμετρίες $C_{\infty v}$ και C_s αντίστοιχα. Τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

HCN	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(3)-N(4)}$	1,158	1,150
$R_{H(6)-C(3)}$	1,076	1,059
$A_{H(6)-C(3)-N(4)}$	180,00	180,00
$\bullet\text{C}_2\text{H}_3$	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(2)-C(1)}$	1,310	1,306
$R_{H(5)-C(2)}$	1,090	1,071
$R_{H(7)-C(1)}$	1,103	1,084
$R_{H(8)-C(2)}$	1,098	1,078
$A_{H(5)-C(2)-C(1)}$	137,38	137,61
$A_{H(7)-C(1)-C(2)}$	122,35	121,46
$A_{H(8)-C(3)-C(2)}$	121,88	121,75
$D_{H(7)-C(1)-C(2)-H(5)}$	0,00	0,00
$D_{H(8)-C(1)-C(2)-H(5)}$	180,00	180,00

Πίνακας 3.3. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι των προϊόντων HCN και $\bullet\text{C}_2\text{H}_3$, $p3$ στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιου φράγματος ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, είναι ίση με 37,11 kcal mol⁻¹ και 6,43 kcal mol⁻¹ αντίστοιχα. Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ισούται με 33,61 kcal mol⁻¹ και 8,97 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, R₁, $\Delta_{4bcom \rightarrow p3H_{298}^0}$, είναι ίση με 27,15 kcal * mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
36,50	33,30	37,11	33,61
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
1,41	2,48	6,43	8,97
$\Delta_{4acom \rightarrow p3H_{298}^0}$		$\Delta_{4acom \rightarrow p3H_{298}^0}$	
32,03		27,15	

Πίνακας 3.4. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο, $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$ και οπίσθιο $\Delta V_{a,for}^G$ φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, οι διαφορές τους και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R₁, $\Delta_{4bcom \rightarrow p3H_{298}^0}$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH₂CH₂CN (4acom) (C₁)	A	73	A	126
		282		277
		569		527
		590		673
		883		913
		923		940
		959		1031
		1007		1053
		1036		1095
		1205		1274
		1286		1348
		1376		1478
		1671		1739
		1730		1757
		2965		3056
		3130		3199
		3163		3224
		3243		3276
ZPE		37,31		38,59

Πίνακας 3.5. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου CH₂CH₂CN, 4acom, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH₂CH•••HCN (ts4a_p3) (C_s)	A'	-466	A'	-528
		175		177
		334		350
		756		785
		762		833
		1051		1130
		1323		1421
		1670		1682
		2035		2032
		3077		3153
		3178		3235
		3204		3262
		3345		3407
	A''	68	A''	53
		348		369
		766		765
		833		889
		928		994
ZPE		34,11		35,09

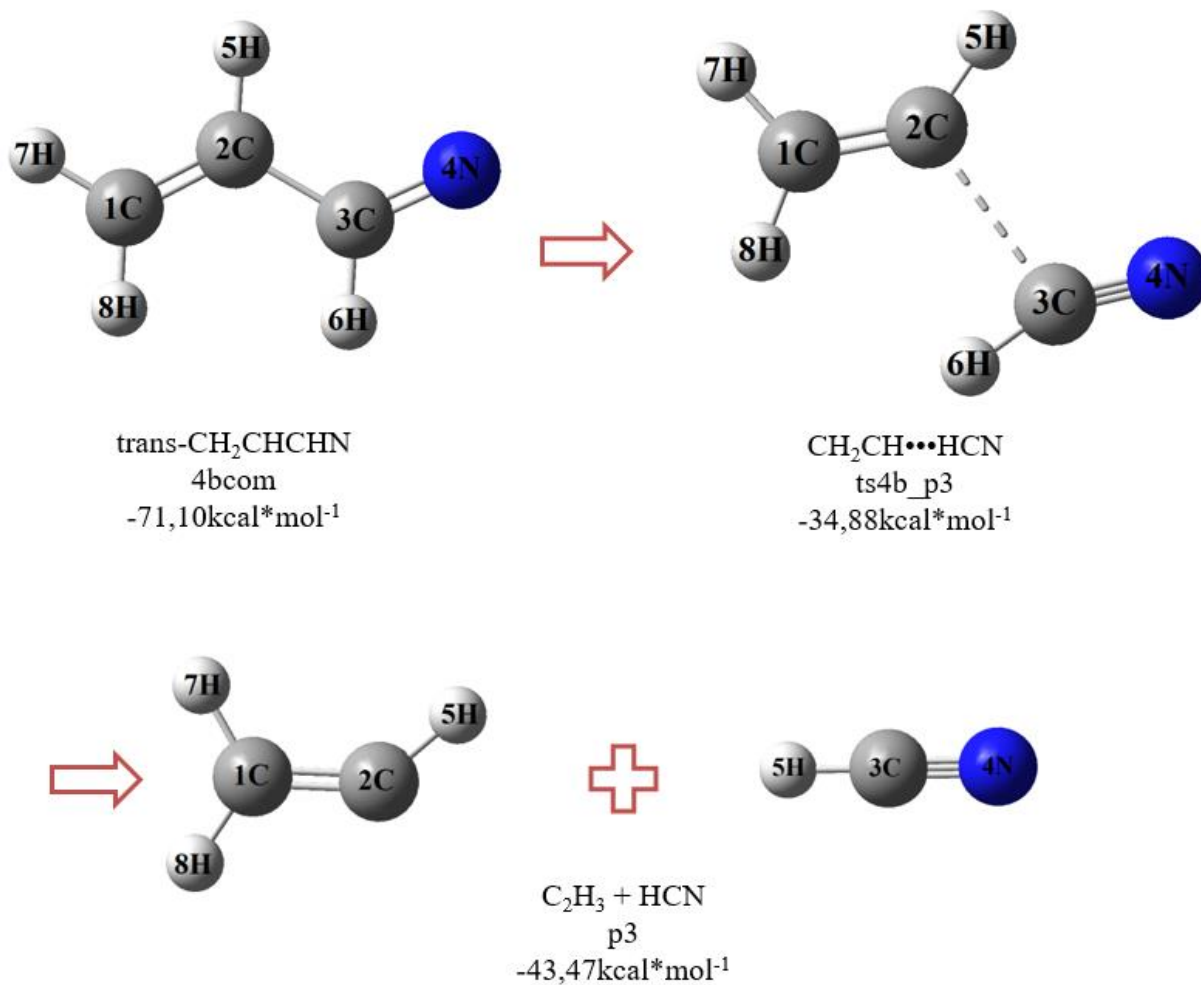
Πίνακας 3.6. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου CH₂CH•••HCN, ts4a_p3, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
C₂H₃ (p3) (C_s)	A'	686 1014 1338 1670 3053 3150 3234	A	736 1081 1424 1673 3119 3208 3295
	A''	813 900	A''	853 958
ZPE		22,68		23,38

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
HCN (p3) (C_{∞v})	Π	801 801	Π	752 752
	Σ _g	2193 3450	Σ _g	2191 3487
ZPE		10,20		10,27

Πίνακας 3.7. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) των προϊόντων C₂H₃+HCN, p3, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

3^η Υποαντίδραση: 4bcom $\rightarrow$ ts4b_p3 $\rightarrow$ p3 (R3)



Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο 4bcom στα προϊόντα HCN και C₂H₃, p3. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Εξετάζοντας την πορεία της αντίδρασης παρατηρείται και πάλι η απομάκρυνση της ομάδας HCN από το υπόλοιπο μόριο, δηλαδή από το trans-CH₂CHCHN, 4bcom.

Το trans-CH₂CHCHN, 4bcom, είναι γεωμετρικό ισομερές του cis-CH₂CHCHN, 4acom. Το N(4) σχηματίζει με τον C(1) δίεδρη γωνία D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)} ίση με 180,0 ° με αποτέλεσμα να έχει διαμόρφωση trans. Η συγκεκριμένη διαμόρφωση, λόγω της μείωσης των στερικών παρεμποδίσεων, οδηγεί σε επίπεδη συμμετρία, όπως καταδεικνύει και η ομάδα σημείου C_s. Οι διαφορές στα μήκη των δεσμών και στις υπόλοιπες γωνίες σε σχέση με το 4acom είναι ελάχιστες.

trans-CH₂CH₂CN (4bcom)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,335	1,324
R _{C(3)-C(2)}	1,467	1,472
R _{N(4)-C(3)}	1,256	1,247
R _{H(5)-C(2)}	1,094	1,075
R _{H(6)-C(3)}	1,113	1,090
R _{H(7)-C(1)}	1,092	1,076
R _{H(8)-C(1)}	1,095	1,078
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	121,98	121,80
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	125,03	124,55
A _{H(5)-C(2)-C(3)}	116,25	116,57
A _{H(6)-C(3)-C(2)}	115,88	116,61
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	121,74	121,44
A _{H(8)-C(1)-C(2)}	121,08	121,18
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	180,0	180,0
D _{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}	0,00	0,00
D _{H(6)-C(3)-C(2)-C(1)}	0,00	0,00
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	180,00	180,00
D _{H(8)-C(1)-C(2)-C(3)}	0,00	0,00

Πίνακας 3.8. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του συμπλόκου CH₂CH₂CN, 4acom, με τις μεθόδους M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η μεταβατική κατάσταση $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{HCN}$, ts4b_p3 υιοθετεί συμμετρία C_s . Ο δεσμός C(3)-C(2) επιμηκύνεται, σε σχέση με το 4bcom στα 2,1906 Å. Καθίσταται συνεπώς, εμφανής η τάση προς αποχώρηση του υδροκυανίου, HCN, από το υπόλοιπο μόριο.

$\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{HCN}$ (ts4b_p3)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	1,3117	1,3083
$R_{\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	2,2399	2,1906
$R_{\text{N}(4)-\text{C}(3)}$	1,1723	1,1648
$R_{\text{H}(5)-\text{C}(2)}$	1,0894	1,0713
$R_{\text{H}(6)-\text{C}(3)}$	1,0829	1,0638
$R_{\text{H}(7)-\text{C}(1)}$	1,1002	1,0814
$R_{\text{H}(8)-\text{C}(1)}$	1,0991	1,0800
$A_{\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	115,10	115,07
$A_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	111,39	112,65
$A_{\text{H}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	108,04	109,48
$A_{\text{H}(6)-\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	88,48	90,19
$A_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	122,07	121,38
$A_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	122,28	122,13
$D_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	180,0	180,0
$D_{\text{H}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(4)}$	0,00	0,00
$D_{\text{H}(6)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	0,00	0,00
$D_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	180,00	180,00
$D_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.8. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{HCN}$, ts4a_p3, με τις μεθόδους M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το εμπρόσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, $\Delta V_{MEP,for}$, ισούται με 39,47 kcal mol⁻¹ και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, ισούται με 6,23 kcal mol⁻¹. Η τιμή του εμπρόσθιου και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,for}^G$ και $\Delta V_{a,back}^G$ είναι ίσο με 36,22 kcal mol⁻¹ και 8,59 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Παρατηρείται και πάλι εδώ, όπως και με το trans-CH₂CH₂CN, 4acom προηγουμένως, το εμπρόσθιο φράγμα υιοθετεί αρκετά υψηλότερη τιμή από το οπίσθιο κατά 27,63 kcal mol⁻¹. Επίσης, είναι ενεργειακά ευνοϊκότερη η παραγωγή των HCN + C₂H₃, p3 μέσω του συμπλόκου 4bcom, κατά 3 kcal mol⁻¹, σε σχέση με τη διαδρομή μέσω του trans-CH₂CH₂CN, 4acom. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, $\Delta_{subreaction,4bcom \rightarrow p3H_{298}^0}$ είναι ίση με 29,53 kcal mol⁻¹

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
38,63	35,10	39,47	36,22
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
1,55	2,41	6,23	8,59
$\Delta_{4acom \rightarrow p3H_{298}^0}$		$\Delta_{4acom \rightarrow p3H_{298}^0}$	
34,01		29,53	

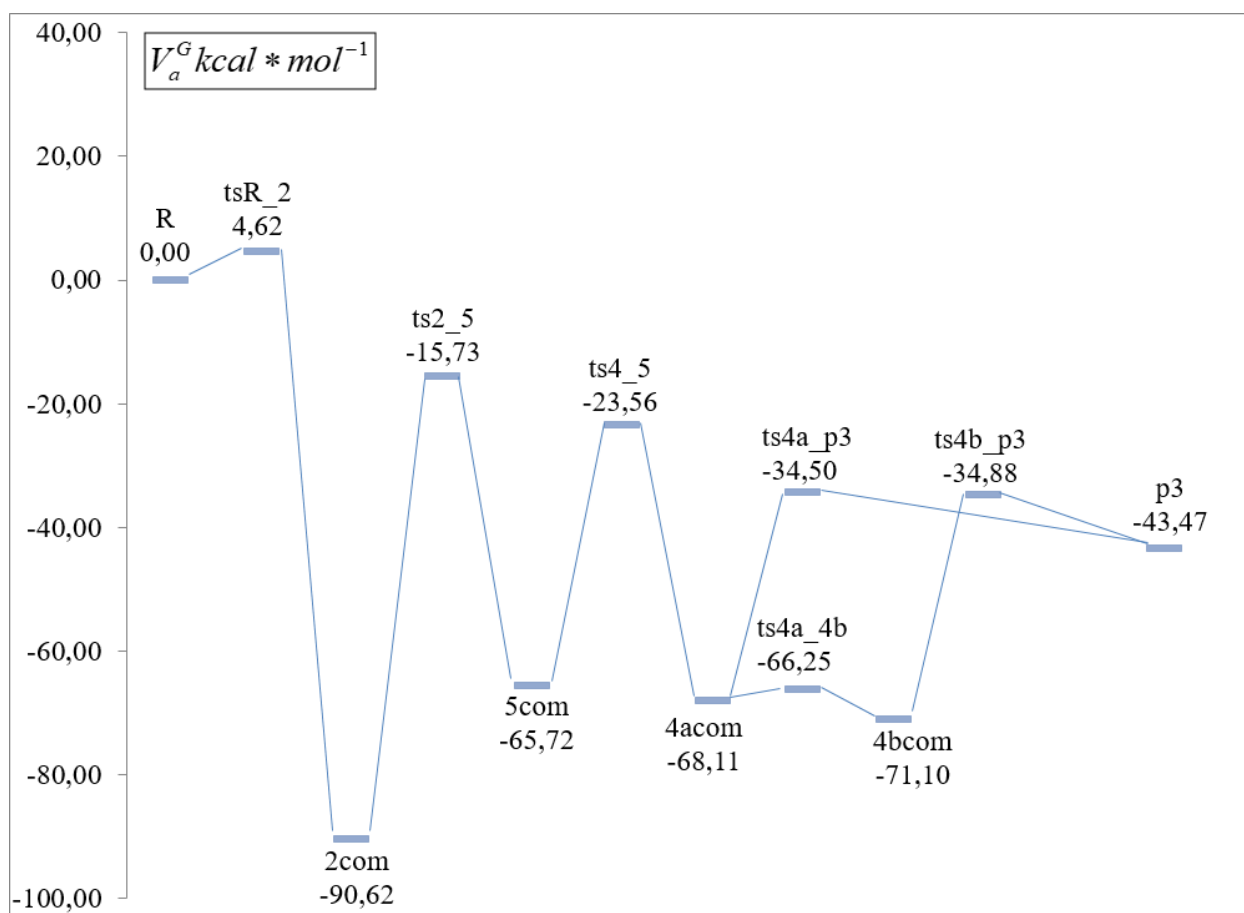
Πίνακας 3.9. Εμπρόσθιο και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας ΔV_{MEP} , εμπρόσθιο και οπίσθιο φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ΔV_a^G , οι διαφορές τους και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R₁, $\Delta_{4acom \rightarrow p3H_{298}^0}$, στα δυο επίπεδα θεωρίας (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹)

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH₂CH₂CN (4bcom) (C_s)	A'	304	A'	316
		505		522
		909		940
		1108		1152
		1193		1263
		1264		1333
		1387		1477
		1689		1720
		1714		1763
		2951		3054
		3126		3194
		3169		3241
		3237		3272
	A''	170	A''	163
		600		630
		888		947
		945		1024
		1010		1063
ZPE		37,42		38,71

Πίνακας 3.10. Θεωρητικά υπολογισμένες συχνότητες (cm⁻¹) και αρμονικές ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου CH₂CH₂CN, 4acom, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH ₂ CH...HCN (ts4b_p3) (C _s)	A'	429	A'	-501
		174		179
		281		294
		735		802
		785		813
		1029		1113
		1340		1432
		1663		1677
		2044		2040
		3065		3146
		3148		3202
		3240		3301
		3333		3397
	A''	57	A''	55
		286		318
		763		762
		855		906
		908		974
ZPE		33,90		34,91

Πίνακας 3.11. Θεωρητικά υπολογισμένες συχνότητες (cm⁻¹) και αρμονικές ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης CH₂CH...HCN, ts4a_p3, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

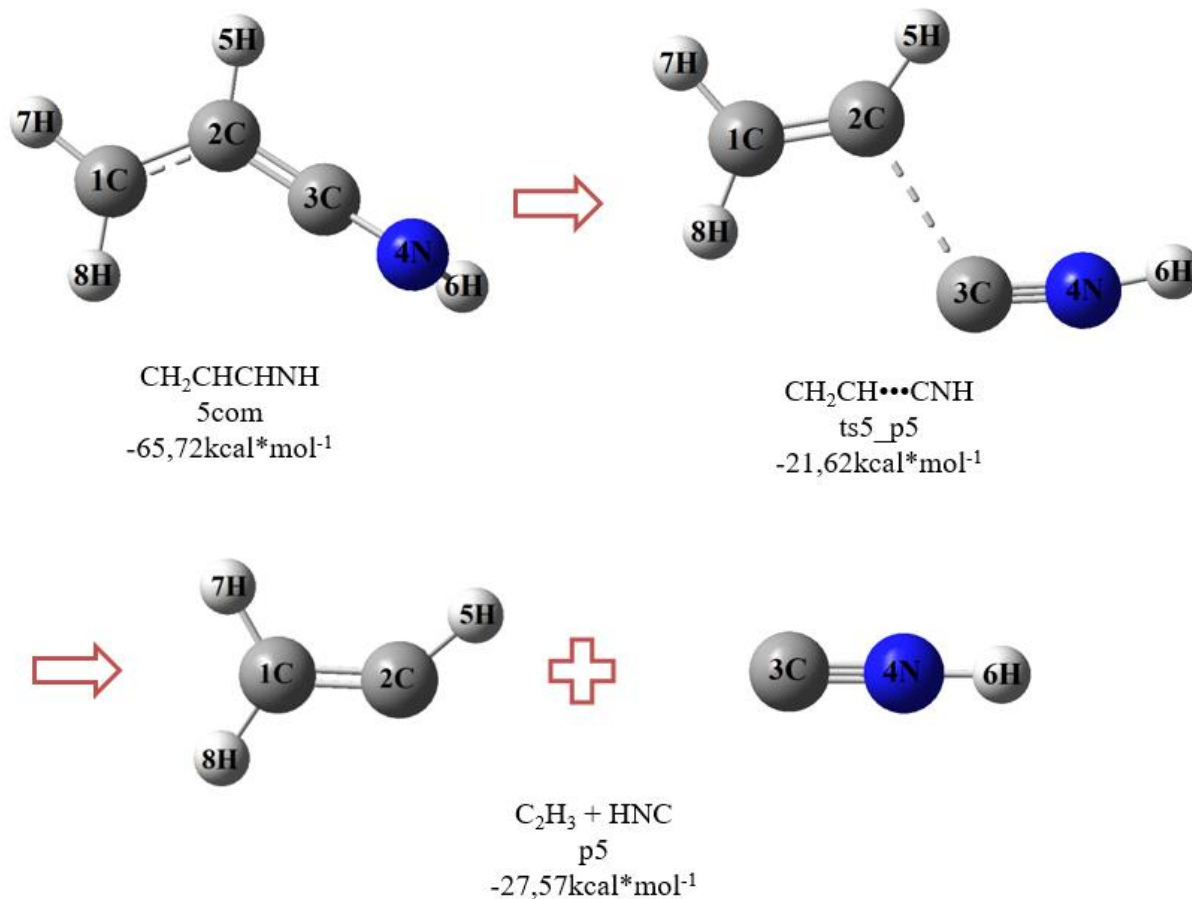


Διάγραμμα 3.1. Συνολική διαδρομή από τα αντιδρώντα $\text{CCN} + \text{CH}_4$, R έως τα προϊόντα $\text{HCN} + \bullet\text{C}_2\text{H}_3$, p3. Παρουσιάζονται οι τιμές V_a^G σε $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)-cc-pVTZ.

3.3 Σχηματισμός προϊόντων HNC+•C₂H₃, p5

Εξετάζεται η παραγωγή των προϊόντων του ισοκυανιούχου υδρογόνου, HNC και της αιθυλενικής ρίζας, •C₂H₃, με την κωδική ονομασία p5, και συγκεκριμένα η υποαντίδραση που λαμβάνει χώρα μετά το ενδιάμεσο προϊόν CH₂CHCNH, 5com.

4^η Υποαντίδραση: 5com → ts5_p5 → p5 (R4)



Σχήμα 1.4 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο 5bcom στα προϊόντα HNC + •C₂H₃, p5. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol⁻¹.

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει η αποχώρηση του HNC από το υπόλοιπο μόριο 5com.

Το ενδιάμεσο CH₂CHCNH, 5com, χαρακτηρίζεται από συμμετρία C₁. Χαρακτηριστική του μορίου είναι η δίδερη γωνία D_{C(1)-C(2)-C(3)-N(4)}, ίση με 91,35⁰, η οποία και υποδεικνύει την απόκλιση του N(4) εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν οι 3 άνθρακες. Τα υπόλοιπα άτομα του μορίου τείνουν προς μια επίπεδη διάταξη όπως μας δείχνουν οι δίδερές γωνίες D_{C(2)-C(3)-N(4)-H(6)} και D_{H(8)-C(1)-C(2)-C(3)} ίσες με 179,42⁰ και 1,97⁰ αντίστοιχα.

CH ₂ CHCNH (5com)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,395	1,395
R _{C(3)-C(2)}	1,352	1,341
R _{N(4)-C(3)}	1,226	1,221
R _{H(5)-C(2)}	1,097	1,077
R _{H(6)-N(4)}	1,032	1,017
R _{H(7)-C(1)}	1,090	1,073
R _{H(8)-C(1)}	1,092	1,0743
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	125,96	125,22
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	170,80	170,89
A _{H(5)-C(2)-C(3)}	114,34	115,14
A _{H(6)-N(4)-C(3)}	116,07	115,97
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	120,05	119,95
A _{H(8)-C(1)-C(2)}	121,33	121,24
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	-94,27	-91,35
D _{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}	87,81	90,53
D _{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}	-176,70	-179,42
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	-178,24	-178,38
D _{H(8)-C(1)-C(2)-C(3)}	2,07	1,97

Πίνακας 3.12. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου CH₂CHCNH, 5com, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η μεταβατική κατάσταση $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{CNH}$, ts5_p5, χαρακτηρίζεται από συμμετρία C_s . Η απόσταση C(3)-C(2) είναι ίση με 2,224 Å και καταδεικνύει την πορεία της αντίδρασης προς την αποχώρηση του HNC. Το μόριο HNC τείνει να γίνει γραμμικό καθώς εμφανίζει γωνία $\angle_{\text{C}(3)-\text{N}(4)-\text{H}(5)}$ ίση με 170,36°, ενώ παράλληλα ο δεσμός N(4)-C(3) βραχύνεται στα 1,1722 Å (από τα 1,226 Å) καθώς από διπλός εξελίσσεται σε τριπλός. Επίσης διαφαίνεται και ο σχηματισμός της ρίζας $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$. Ο δεσμός C(1)-C(2) βραχύνεται κατά 0,08 Å (1,3098 Å), δηλαδή οι άνθρακες αποκτούν sp^2 υβριδισμό.

$\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{CNH}$ (ts5_p5)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	1,313	1,310
$R_{\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	2,296	2,224
$R_{\text{N}(4)-\text{C}(3)}$	1,185	1,172
$R_{\text{H}(5)-\text{C}(2)}$	1,093	1,075
$R_{\text{H}(6)-\text{N}(4)}$	1,004	0,991
$R_{\text{H}(7)-\text{C}(1)}$	1,100	1,082
$R_{\text{H}(8)-\text{C}(1)}$	1,098	1,078
$\angle_{\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	111,50	112,26
$\angle_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	117,65	119,54
$\angle_{\text{H}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	113,78	114,32
$\angle_{\text{H}(6)-\text{N}(4)-\text{C}(3)}$	172,98	170,36
$\angle_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	122,59	121,82
$\angle_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)}$	120,52	120,57
$\angle_{\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)}$	180,00	180,00
$\angle_{\text{H}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(4)}$	0,00	0,00
$\angle_{\text{H}(6)-\text{N}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)}$	0,00	0,00
$\angle_{\text{H}(7)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	180,00	180,00
$\angle_{\text{H}(8)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.13. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{CNH}$, ts5_p5, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Τα προϊόντα αιθυλενική ρίζα, $\bullet\text{C}_2\text{H}_3$ και ισοκυανιούχο υδρογόνο HNC, p5, χαρακτηρίζονται από συμμετρία C_s και $C_{\infty V}$ αντίστοιχα.

HNC	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(3)-N(4)}$	1,179	1,164
$R_{H(6)-N(4)}$	1,005	0,990
$A_{H(6)-N(4)-C(3)}$	180,0	180,0

Πίνακας 3.13. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του προϊόντος HNC, δηλαδή του ενός εκ των δύο προϊόντων p5, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Βάσει των υπολογισμών, με τη CCSD(full)/cc-pVTZ, η πορεία της αντίδρασης χαρακτηρίζεται από εμπρόσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, $\Delta V_{MEP,for}$, ίσο με 47,31 kcal mol⁻¹ και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, ίσο με 4,99 kcal mol⁻¹. Η τιμή του εμπρόσθιου και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,for}^G$ και $\Delta V_{a,back}^G$ είναι 44,1 kcal mol⁻¹ και 5,95 kcal mol⁻¹, αντίστοιχα. Παρατηρείται εδώ και πάλι ότι το εμπρόσθιο φράγμα είναι κατά πολύ μεγαλύτερο του οπίσθιου. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, $\Delta_{5com \rightarrow p5} H_{298}^0$ είναι ίση με -39.50 kcal mol⁻¹, δηλαδή η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως εξώθερμη.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
49,56	46,26	47,31	44,1
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
0,36	0,41	4,99	5,95
$\Delta_{5com \rightarrow p5} H_{298}^0$		$\Delta_{5com \rightarrow p5} H_{298}^0$	
-47,17		-39,50	

Πίνακας 3.14. Εμπρόσθιο $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο, $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιο, $\Delta V_{a,back}^G$, φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ΔV_a^G , η ενθαλπία της υποαντίδρασης R3, $\Delta_{5com \rightarrow p5} H_{298}^0$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH₂CHCNH (5com) (C₁)	A	212	A	226
		264		278
		468		486
		587		609
		617		659
		640		696
		871		928
		908		939
		997		1042
		1072		1117
		1184		1191
		1359		1416
		1454		1530
		2079		2077
		3141		3215
		3144		3222
		3264		3303
		3358		3462
ZPE		36,64		37,74

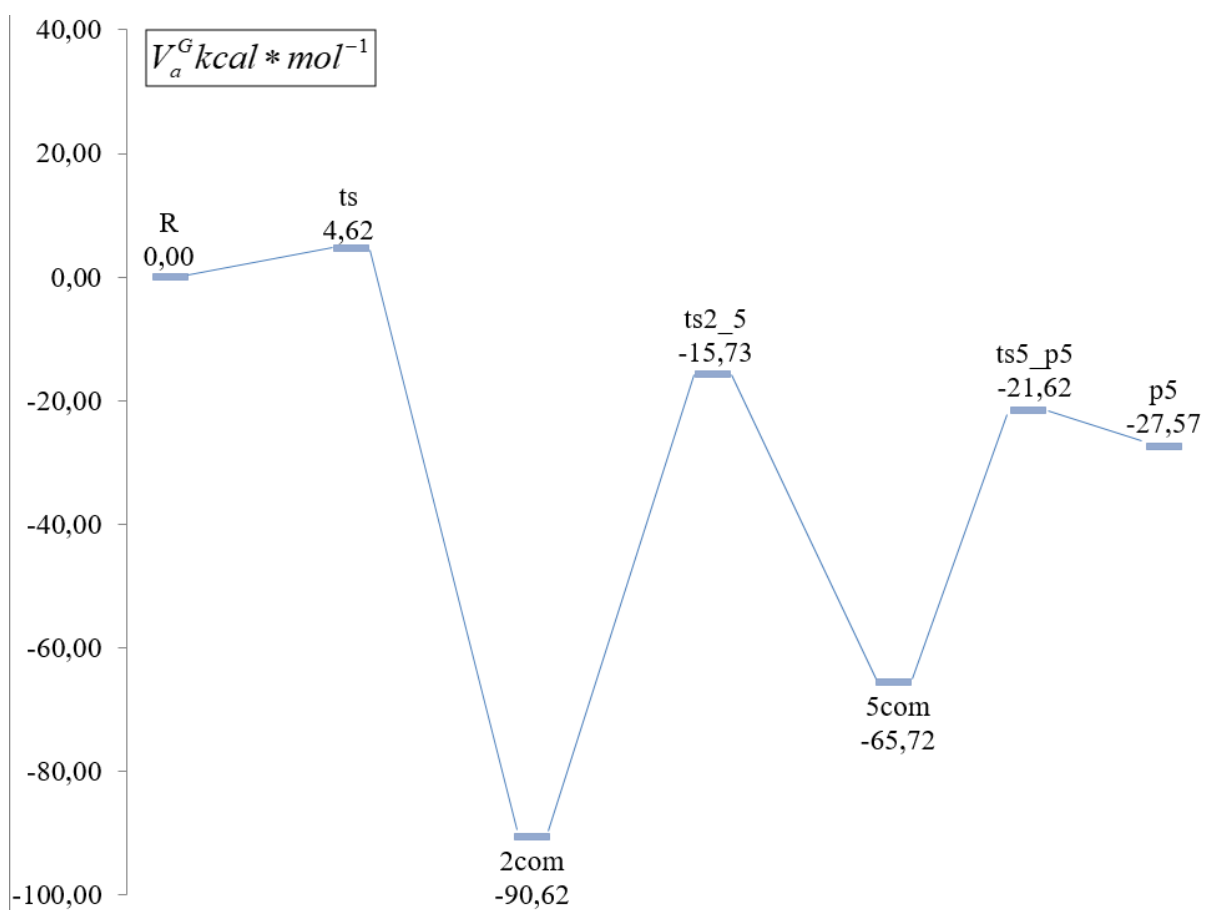
Πίνακας 3.15. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου CH₂CHCNH, 5acom, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
CH ₂ CH•••HN C (ts5b_p5) (Cs)	A'	-289 146 226 302 727 1037 1331 1667 2029 3065 3164 3199 3780	A'	-373 154 244 336 804 1115 1422 1677 2055 3143 3222 3253 3882
	A''	52 296 524 853 920	A''	59 331 566 908 987
ZPE		33,34		34,67

Πίνακας 3.16. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης CH₂CH•••HNC, ts5b_p5, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

ΜΟΡΙΟ	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
HNC (Cv)	Π	522 522	Π	550 550
	Σ _g	2096 3780	Σ _g	2131 3901
ZPE		9,89		10,19

Πίνακας 3.17. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του προϊόντος ισοκυανιούχο υδρογόνο, HNC, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ

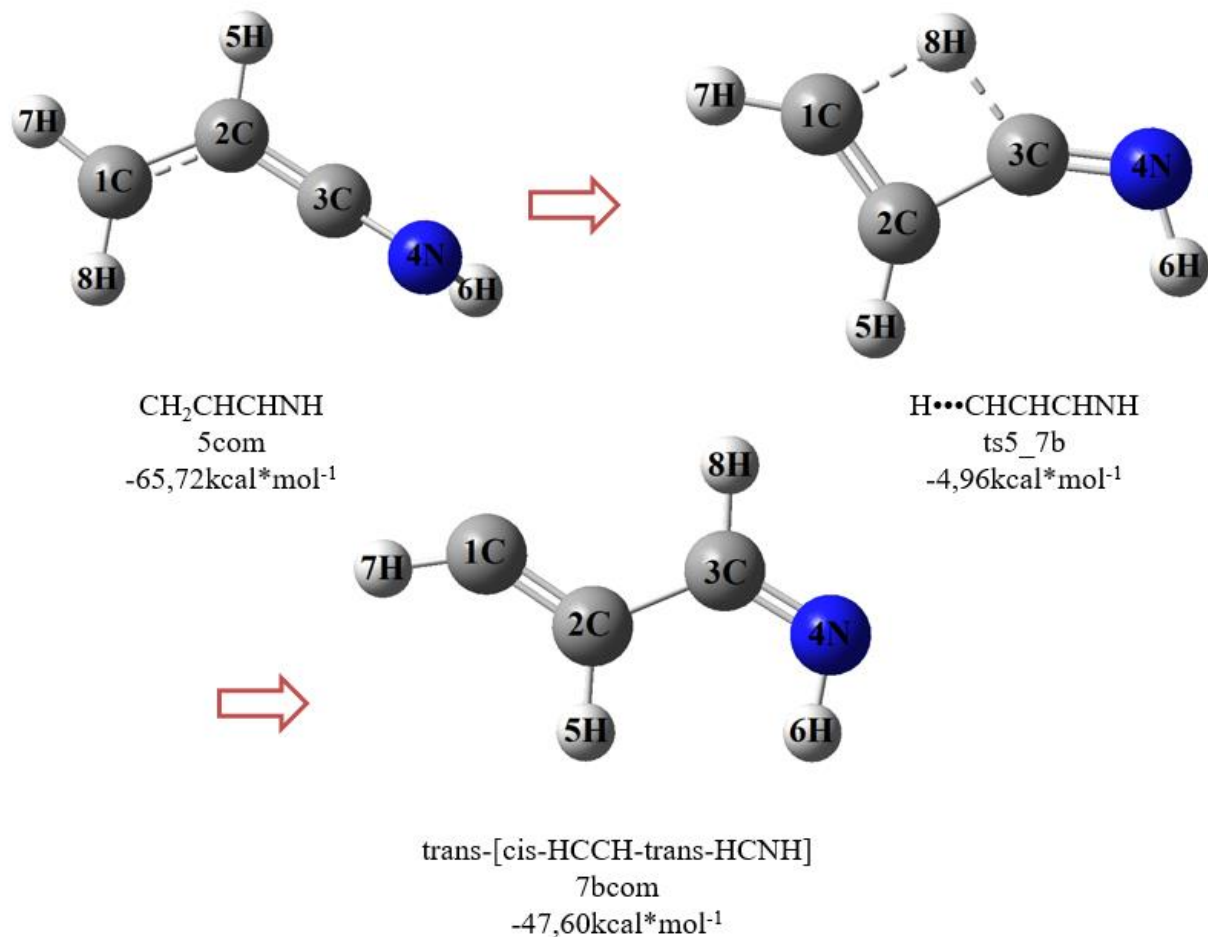


Σχήμα 3.5. Συνολική διαδρομή από τα αντιδρώντα $\text{CCN} + \text{CH}_4$, R έως τα προϊόντα $\text{HNC} + \bullet\text{C}_2\text{H}_3$, p5. Παρουσιάζονται οι τιμές V_a^G σε $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)-cc-pVTZ.

3.4 Σχηματισμός των προϊόντων $C_2H_2 + \text{trans-HCNH}$, p7 μέσω του 7acom

Εξετάζεται ο σχηματισμός των προϊόντων trans πρωτονιομένο υδροκυάνιο, trans-HCNH και αιθίνιο, C_2H_2 , p7, και συγκεκριμένα οι υποαντιδράσεις που ακολουθούν από το 5com. Τα προηγούμενα έχουν μελετηθεί ήδη.

5^η Υποαντίδραση: 5com $\rightarrow$ ts5_7b $\rightarrow$ 7bcom (R5)



Σχήμα 1.5 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο CH₂CHCHNH, 5com μέσω της μεταβατικής κατάστασης H...CHCHCHNH, ts5_7b στο ενδιάμεσο trans-[cisHCCH-trans-HCNH], 7bcom. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol⁻¹.

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει η μετάθεση υδρογόνου H(8) από τον C(1) στον C(3) μέσω μιας μεταβατικής δομής, όπου και σχηματίζεται ένας τετραμελής δακτύλιος μεταξύ των ατόμων C(1)-C(2)-C(3)-H(8).

Η μεταβατική κατάσταση $\text{H}\cdots\text{CHCHCHNH}$, ts5_7b χαρακτηρίζεται από συμμετρία C_s . Σχηματίζεται ένας τετραμελής δακτύλιος (C(1)-C(2)-C(3)-H(8)) με το H(8) να βρίσκεται ανάμεσα στους άνθρακες C(1) και C(2). Οι αποστάσεις C(1)-C(2) και C(2)-C(3) παίρνουν τιμές 1,336 Å και 1,460 Å, δηλαδή ο πρώτος δεσμός θα μετατραπεί από απλός σε διπλός και ο δεύτερος από διπλός θα γίνει απλός. Οι γωνίες που σχηματίζονται $A_{C(1)-C(2)-C(3)}$, και $A_{H(8)-C(3)-C(2)}$ ίσες με 97,59° και 84,41°. Υπό αυτή τη γεωμετρική διαμόρφωση οι άνθρακες C(1) και C(3) βρίσκονται αρκετά κοντά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρές στεरिकές παρεμποδίσεις. Το αποτέλεσμα αυτό αντικατοπτρίζεται άμεσα στο μεγάλο ενεργειακό φράγμα της υποαντίδρασης, όπως θα δούμε παρακάτω.

H $\cdots$ CHCHCHNH (ts5_7b)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,343	1,336
R _{C(3)-C(2)}	1,457	1,460
R _{N(4)-C(3)}	1,247	1,2385
R _{H(5)-C(2)}	1,095	1,0764
R _{H(6)-N(4)}	1,0320	1,019
R _{H(7)-C(1)}	1,098	1,077
R _{H(8)-C(3)}	1,389	1,385
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	98,16	97,59
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	146,65	145,62
A _{H(5)-C(2)-C(3)}	130,22	130,55
A _{H(6)-N(4)-C(3)}	112,76	112,82
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	134,36	135,35
A _{H(8)-C(3)-C(2)}	82,29	81,70
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	180,00	180,00
D _{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}	0,00	0,00
D _{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}	0,00	0,00
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	180,00	180,00
D _{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}	0,00	0,00

Πίνακας 3.18. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης $\text{CH}_2\text{CH}\cdots\text{CNH}$, ts5_p5, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το ενδιάμεσο cis-trans-trans-CHCHCHNH, 7b, χαρακτηρίζεται επίσης από συμμετρία C_s . Οι δεσμοί C(1)-C(2) και C(2)-C(3) έχουν τιμές 1.3084 Å και 1.4736 Å, δηλαδή σχηματίστηκαν ο διπλός και απλός δεσμός αντίστοιχα. Η γωνία $A_{C(1)-C(2)-C(3)}$ λαμβάνει τιμή 123.44° , δηλαδή αυξάνεται κατά 26° , δηλαδή έχει απομακρυνθεί ο άνθρακας C(1) από τον άνθρακα C(3) και συνεπώς μειώνονται οι στερικές παρεμποδίσεις. Τέλος σχηματίζεται ο δεσμός H(8)-C(3), ο οποίος είναι ίσος με 1.0816 Å.

cis-trans-trans-CHCHCHNH (7b)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(2)-C(1)}$	1,3190	1,3085
$R_{C(3)-C(2)}$	1,4709	1,4736
$R_{N(4)-C(3)}$	1,2736	1,2635
$R_{H(5)-C(2)}$	1,1054	1,0849
$R_{H(6)-N(4)}$	1,0310	1,0176
$R_{H(7)-C(1)}$	1,0889	1,0711
$R_{H(8)-C(3)}$	1,1036	1,0816
$A_{C(3)-C(2)-C(1)}$	123,56	123,44
$A_{N(4)-C(3)-C(2)}$	126,85	126,27
$A_{H(5)-C(2)-C(3)}$	116,02	116,55
$A_{H(6)-N(4)-C(3)}$	109,42	110,26
$A_{H(7)-C(1)-C(2)}$	137,77	138,09
$A_{H(8)-C(3)-C(2)}$	115,20	115,51
$D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}$	180,00	180,00
$D_{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}$	0,00	0,00
$D_{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}$	0,00	0,00
$D_{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}$	180,00	180,00
$D_{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.19. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου προϊόντος cis-trans-trans-CHCHCHNH, 7b, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η πορεία της αντίδρασης χαρακτηρίζεται από εμπρόσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, $\Delta V_{MEP,for}$, 63.34 kcal mol⁻¹ και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, 45.96 kcal mol⁻¹. Η τιμή του εμπρόσθιου και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,for}^G$ και $\Delta V_{a,back}^G$ είναι 60.76 kcal mol⁻¹ και 42.33 kcal mol⁻¹. Πρόκειται για ένα από τα μεγαλύτερα εμπρόσθια ενεργειακά φράγματα που υπολογίστηκαν σε αυτήν την εργασία και η αιτία δεν είναι άλλη παρά οι στερικές παρεμποδίσεις. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, $\Delta_{subreaction,5com \rightarrow 7b} H_{298}^0$, είναι ίση με 18.02 kcal mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
60,65	57,85	63,34	60,76
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
40,11	36,51	45,96	42,33
$\Delta_{5com \rightarrow 7b} H_{298}^0$		$\Delta_{5com \rightarrow 7b} H_{298}^0$	
21,21		18,02	

Πίνακας 3.20. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο $\Delta V_{MEP,back}$ φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιο $\Delta V_{a,back}^G$ φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ΔV_a^G , η ενθαλπία της υποαντίδρασης R4, $\Delta_{5com \rightarrow 7b} H_{298}^0$, στα δυο επίπεδα θεωρίας (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹)

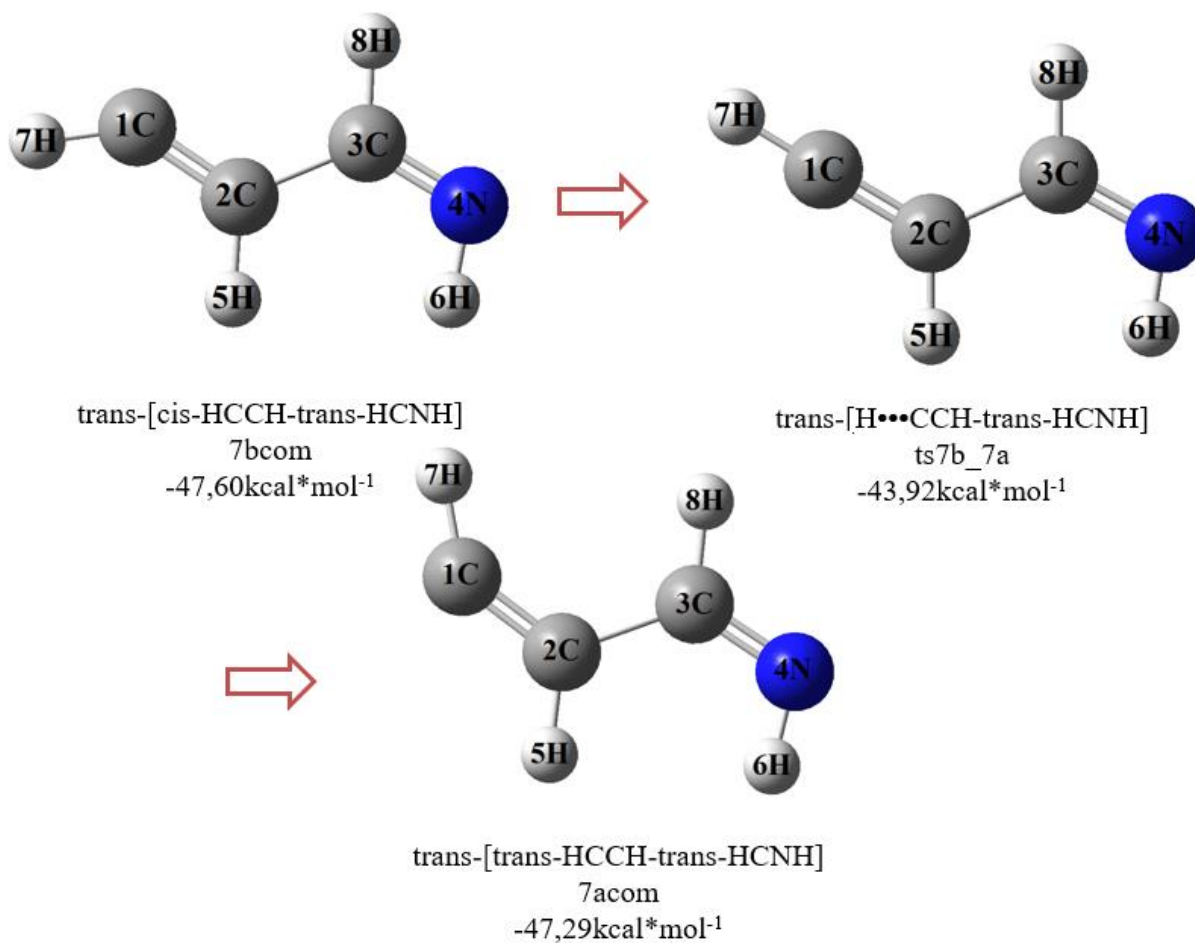
	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
H...CHCHCH (ts5_7b) (C _s)	A'	-2341	A'	-2370
		400		421
		636		662
		841		886
		952		1005
		1087		1152
		1214		1266
		1578		1618
		1831		1862
		1852		1918
		3129		3214
		3171		3254
		3381		3455
	A''	185	A''	217
		662		728
		777		838
		908		967
		1064		1125
ZPE		33,84		35,16

Πίνακας 3.21. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης ???, ts5_7b, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
cis-trans-trans-CHCHCHNH (7b) (C_s)	A'	300	A'	322
		546		559
		753		803
		1068		1089
		1181		1245
		1247		1307
		1377		1449
		1659		1680
		1716		1772
		3037		3112
		3067		3170
		3244		3305
		3406		3476
	A''	161	A''	152
		605		643
		814		863
		890		949
		1118		1184
ZPE		37,45		38,72

Πίνακας 3.22. Συχνότητες δόνησης (cm^{-1}) και ενέργειες μηδενικού σημείου ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) του ενδιάμεσου προϊόντος cis-trans-trans-CHCHCHNH, 7b, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

6^η Υποαντίδραση: 7bcom $\rightarrow$ ts7b_7a $\rightarrow$ 7acom (R6)



Σχήμα 1.6 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης R5 που οδηγεί από το ενδιάμεσο trans-[cis-HCCH-trans-HCNH], 7bcom στο ενδιάμεσο trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7acom. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol^{-1} .

Από τη μελέτη της αντίδρασης, βλέπουμε ότι πρόκειται για αντίδραση ισομερισμού και συγκεκριμένα για αλλαγή γεωμετρικής διαμόρφωσης. Ο C(1) λόγω του sp^3 υβριδισμού επιτρέπει τη στρέψη του H(7) και να λάβει το μόριο διαμόρφωση trans-[trans-HCCH-trans-HCNH].

Η μεταβατική κατάσταση $\text{trans-[HC}\cdots\text{CH-trans-HCNH]}$, ts7b_7a χαρακτηρίζεται από συμμετρία C_1 , με τις διεδρες γωνίες ελάχιστα να απέχουν από την επίπεδη γεωμετρία. Αξίζει να αναφερθεί η γωνία που σχηματίζει το υδρογόνο H(8) με τον άνθρακα C(3), $A_{\text{H(8)-C(1)-C(2)}}$, η οποία τείνει να γίνει γραμμική, ίση με 179.38° . Αυτή η γωνία υποδεικνύει την περιστροφή του H(8) γύρω από τον άξονα που ορίζει ο δεσμός C(1)-C(2). Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά ελάχιστα διαφέρουν σε σχέση με το 7bcom .

trans-[HC$\cdots$CH-trans-HCNH] (ts7b_7a)	M06-HF/cc- pVDZ	CCSD(full)/cc- pVTZ
$R_{\text{C(2)-C(1)}}$	1,310	1,297
$R_{\text{C(3)-C(2)}}$	1,480	1,483
$R_{\text{N(4)-C(3)}}$	1,273	1,263
$R_{\text{H(5)-C(2)}}$	1,109	1,086
$R_{\text{H(6)-N(4)}}$	1,031	1,018
$R_{\text{H(7)-C(1)}}$	1,076	1,060
$R_{\text{H(8)-C(3)}}$	1,104	1,082
$A_{\text{C(3)-C(2)-C(1)}}$	124,33	124,08
$A_{\text{N(4)-C(3)-C(2)}}$	126,58	125,95
$A_{\text{H(5)-C(2)-C(3)}}$	114,61	115,02
$A_{\text{H(6)-N(4)-C(3)}}$	109,50	110,25
$A_{\text{H(7)-C(1)-C(2)}}$	179,26	179,38
$A_{\text{H(8)-C(3)-C(2)}}$	115,20	115,62
$D_{\text{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}}$	179,99	179,99
$D_{\text{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}}$	0,00	0,00
$D_{\text{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}}$	0,00	0,00
$D_{\text{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}}$	-0,03	-0,002
$D_{\text{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.23. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης CHCHCHNH , ts7b_7a , στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το ενδιάμεσο trans-cis-trans-CHCHCHNH, 7a, επίσης φέρει συμμετρία C_s όπως και το 7b. Το H₍₈₎ σχηματίζει πλέον διεδρη γωνία D_{H(8)-C(1)-C(2)-C(3)} ίση με 180° έναντι με τη μηδενική διεδρη γωνία που σχημάτιζε στο 7b. Συνεπώς, έλαβε χώρα ο ισομερισμός. Τα υπόλοιπα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του 7a ελάχιστα διαφέρουν από το αυτά του 7b.

trans-[trans-HCCH- trans-HCNH] (7a)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,319	1,3087
R _{C(3)-C(2)}	1,476	1,4789
R _{N(4)-C(3)}	1,273	1,2632
R _{H(5)-C(2)}	1,102	1,0797
R _{H(6)-N(4)}	1,031	1,0174
R _{H(7)-C(1)}	1,091	1,0723
R _{H(8)-C(3)}	1,105	1,0824
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	123,34	123,06
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	126,96	126,29
A _{H(5)-C(2)-C(3)}	116,20	116,50
A _{H(6)-N(4)-C(3)}	109,64	110,32
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	136,25	0,00
A _{H(8)-C(3)-C(2)}	115,20	115,68
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	180,00	180,00
D _{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}	0,00	0,00
D _{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}	0,00	0,00
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	180,00	180,00
D _{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}	0,00	0,00

Πίνακας 3.24. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου προϊόντος trans-trans-trans-CHCHCHNH, 7a, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιου φράγματος ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, είναι ίση με -0,023 kcal mol⁻¹ και 0,00 kcal mol⁻¹ αντίστοιχα. Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,back}^G$, είναι 4,18 kcal mol⁻¹ και 4,49 kcal mol⁻¹. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, R₁, $\Delta_{7a \rightarrow p7} H_{298}^0$, είναι ίση με 0,32 kcal * mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
4,08	3,01	-0,23	3,68
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
4,04	2,87	0,00	4,49
$\Delta_{7b \rightarrow 7a} H_{298}^0$		$\Delta_{7b \rightarrow 7a} H_{298}^0$	
0,14		0,32	

Πίνακας 3.25. Εμπρόσθιο και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας ΔV_{MEP} , εμπρόσθιο και οπίσθιο φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ΔV_a^G , η ενθαλπία της υποαντίδρασης R₅, $\Delta_{7b \rightarrow 7a} H_{298}^0$, στα δυο επίπεδα θεωρίας (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹)

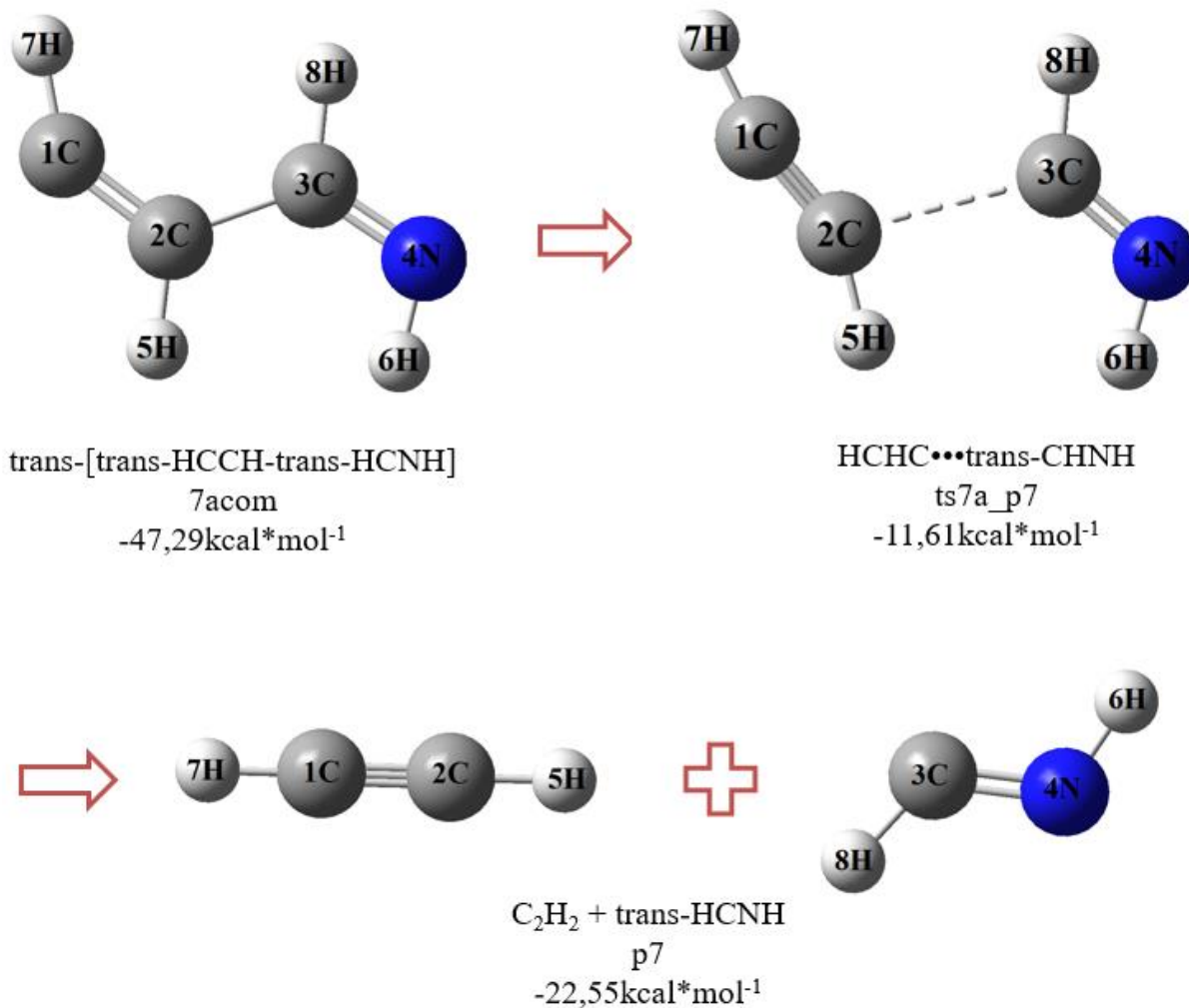
ΜΟΙΟ	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗ Σ	ΣΥΧΝΟΤΗΤ Α	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗ Σ	ΣΥΧΝΟΤΗΤ Α
trans-[HC...CH -trans-HCNH] (ts7b_7a) (C ₁)	A	-650	A	-744
		150		141
		311		331
		551		561
		693		711
		699		732
		888		949
		1025		1036
		1116		1181
		1160		1223
		1251		1314
		1368		1443
		1653		1676
		1708		1764
		2991		3087
		3061		3166
		3404		3451
		3410		3475
ZPE		36,38		

Πίνακας 3.26. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης CHCHCHNH??, ts7b_7a, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
trans-[trans-HCCH-trans-HCNH] (7a) (C _s)	A'	297 526 808 1053 1179 1248 1375 1657 1709 3056 3088 3221 3411	A'	310 534 854 1069 1234 1306 1449 1674 1761 3156 3181 3292 3480
	A''	150 635 820 909 1114	A''	142 676 871 967 1178
ZPE		37,54		38,80

Πίνακας 3.27. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου προϊόντος trans-trans-trans-CHCHCHNH, 7a, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

7^η υποαντίδραση: 7acom → ts7a_p7 → p7 (R7)



Σχήμα 1.7 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7acom στα προϊόντα C₂H₂ + trans-HCNH, p7. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol^{-1} .

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει η διάσπαση του trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7a στα προϊόντα αιθίνιο, C₂H₂ και trans πρωτονιομένο υδροκυάνιο, trans-HCNH, p7.

Η μεταβατική κατάσταση $\text{HCHC}\cdots\text{CHNH}$, ts7a_p7, έχει συμμετρία C_1 . Η μεγάλη απόσταση $\text{C}(2)\text{-C}(3)$ ίση με 2.2074 Å υποδεικνύει την επικείμενη διάσπαση του μορίου στα δύο προϊόντα. Αξίζει να αναφερθεί και το μήκος δεσμού $\text{C}(2)\text{-C}(1)$, το οποίο βραχύνεται στα 1.221 Å, τείνει δηλαδή το μήκος του τριπλού δεσμού. Η γωνία $\text{A}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)\text{-C}(2)}$ λαμβάνει τιμή ίση με 165.82° , δηλαδή τείνει στις 180° , αλλαγή που επίσης υποδεικνύει την τάση προς το σχηματισμό του γραμμικού μορίου του αιθινίου C_2H_2 .

HCHC$\cdots$trans-CHNH (ts7a-p7)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$\text{R}_{\text{C}(2)\text{-C}(1)}$	1,228	1,221
$\text{R}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)}$	2,290	2,207
$\text{R}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)}$	1,2398	1,236
$\text{R}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)}$	1,079	1,062
$\text{R}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)}$	1,0310	1,016
$\text{R}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)}$	1,0736	1,059
$\text{R}_{\text{H}(8)\text{-C}(3)}$	1,1061	1,083
$\text{A}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	115,00	115,94
$\text{A}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	124,90	124,60
$\text{A}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(3)}$	88,40	91,37
$\text{A}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)}$	115,52	115,23
$\text{A}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)\text{-C}(2)}$	170,12	165,82
$\text{A}_{\text{H}(8)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	109,72	109,60
$\text{D}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	179,98	179,99
$\text{D}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-N}(4)}$	-0,01	-0,01
$\text{D}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	0,01	0,00
$\text{D}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)}$	0,00	0,00
$\text{D}_{\text{H}(8)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	-0,01	-0,01

Πίνακας 3.28. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης CHCHCHNH , ts7a_p7, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το αιθίνιο, C₂H₂, χαρακτηρίζεται από συμμετρία $D_{\infty h}$. Το μόριο είναι γραμμικό. Το trans πρωτονιομένο υδροκυάνιο, trans-HCNH, χαρακτηρίζεται από συμμετρία C_s .

trans-HCNH (p7)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(3)-N(4)}	1,2370	1,232
R _{H(6)-N(4)}	1,0295	1,014
R _{H(8)-C(3)}	1,110	1,0850
A _{H(6)-N(4)-C(3)}	117,21	117,15
A _{H(8)-C(3)-N(4)}	124,14	125,77
D _{H(8)-C(3)-N(4)-H(6)}	180,00	180,00
C₂H₂ (p7)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,2092	1,199
R _{H(7)-C(1)}	1,0724	1,057
R _{H(5)-C(2)}	1,0724	1,0572
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	180,00	180,00
A _{H(5)-C(2)-C(1)}	180,00	180,00
D _{H(5)-C(2)-C(1)-H(7)}	180,00	180,00

Πίνακας 3.29. Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι των προϊόντων trans-HCNH+C₂H₂, p7, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιου φράγματος ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, είναι ίση με 40,26 kcal mol⁻¹ και 10,04 kcal mol⁻¹ αντίστοιχα. Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,back}^G$, είναι 35,99 kcal mol⁻¹ και 10,49 kcal mol⁻¹. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, R₁, $\Delta_{7a \rightarrow p7}H_{298}^0$, είναι ίση με 26,14 kcal * mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
39,63	35,62	40,26	35,99
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
3,83	4,32	10,04	10,49
$\Delta_{7a \rightarrow p7}H_{298}^0$		$\Delta_{7a \rightarrow p7}H_{298}^0$	
32,63		26,14	

Πίνακας 3.30. Εμπρόσθιο και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας ΔV_{MEP} , εμπρόσθιο και οπίσθιο φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας ΔV_a^G , η ενθαλπία της υποαντίδρασης R₆, $\Delta_{7a \rightarrow p7}H_{298}^0$, στα δυο επίπεδα θεωρίας (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹)

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
HCHC•••trans-CHNH (ts7a-p7) (C₁)	A	-402	A	-530
		30		25
		146		161
		272		306
		285		331
		506		535
		639		656
		774		782
		779		835
		947		1012
		998		1056
		1151		1219
		1779		1775
		1921		1907
		3033		3140
		3342		3383
		3383		3476
		3462		3497
ZPE		33.53		34.46

Πίνακας 3.31. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης HCHC•••trans-CHNH, ts7a_p7, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
C₂H₂ (p7) (D_{∞h})	Πg	666 666	Πg	633 633
	Πu	784 784	Πu	774 774
	Σ ⁺ g	2070 3515	Σ ⁺ g	2063 3558
	Σ ⁺ u	3407	Σ ⁺ u	3429
ZPE		17,00		16,97

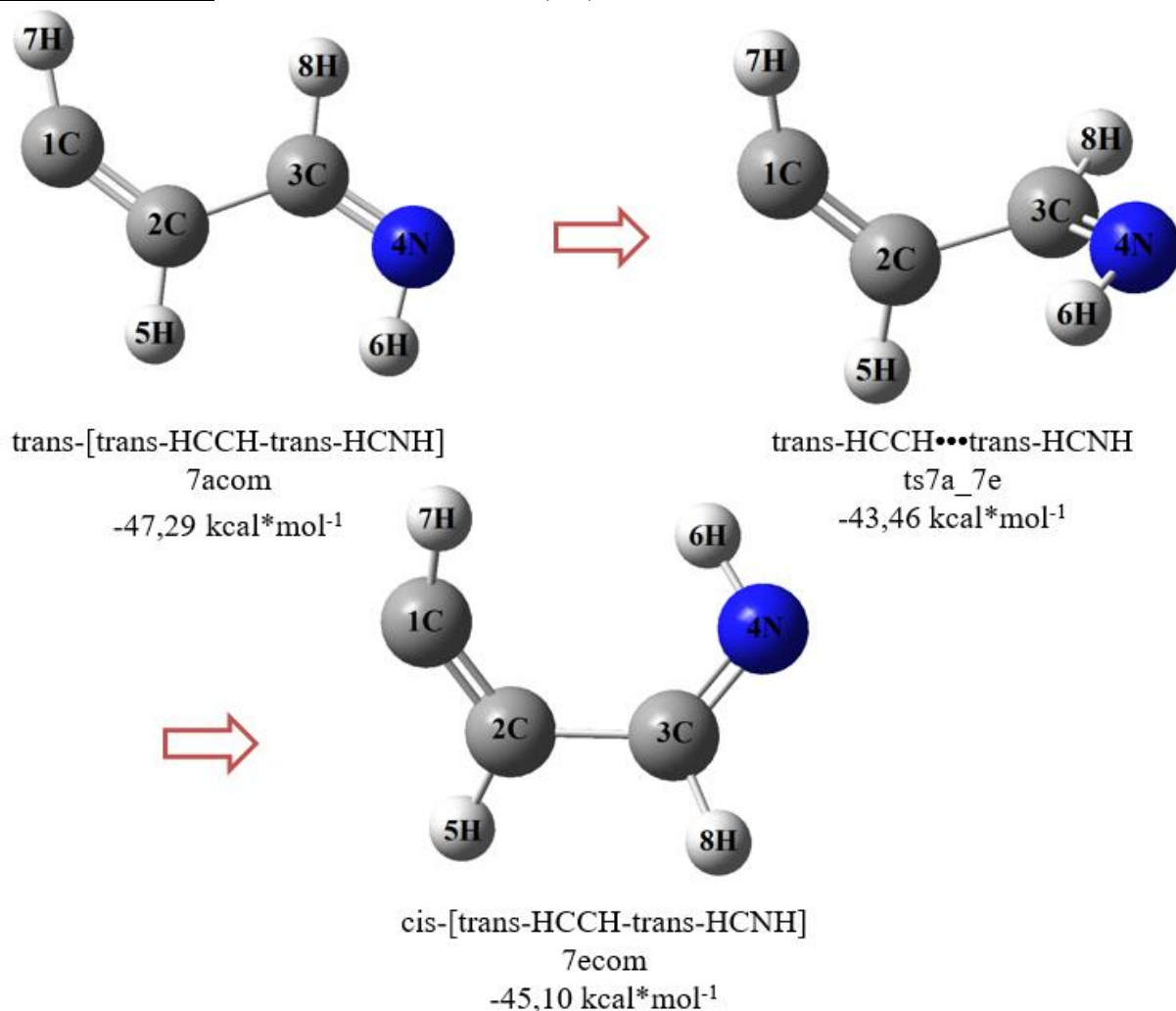
	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Trans-HCNH (p7) (C_s)	A'	883 1166 1816 2990 3405	A'	927 1220 1821 3111 3513
	A''	955	A''	1009
ZPE		16,04		16,59

Πίνακας 3.32. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) των προϊόντων C₂H₂+trans-HCNH, p7, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

3.5 Σχηματισμός των προϊόντων $C_2H_2 + \text{trans-HCNH}$, p7, μέσω του ενδιάμεσου 7ecom

Εξετάζεται η παραγωγή των προϊόντων trans πρωτονιομένο υδροκυάνιο, trans-HCNH, και αιθίνιο, C_2H_2 , p7 μέσω του ενδιάμεσου προϊόντος 7ecom.

8^η Υποαντίδραση: $7a \rightarrow \text{ts7a_7e} \rightarrow 7e$ (R8)



Σχήμα 1.7 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο 7acom στο ενδιάμεσο 7ecom. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol^{-1} .

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει ο ισομερισμός του 7acom, δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση αλλαγή της διαμόρφωσης από το trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], σε trans-[cis-HCCH-trans-CHNH], δηλαδή στο 7ecom, μέσω της περιστροφής του δεσμού C(2)-C(3).

Η μεταβατική κατάσταση trans-HCCH•••trans-HCNH, ts7a_7e, χαρακτηρίζεται από συμμετρία C_1 (λόγω της αντίστοιχης μικρότερης συμμετρίας του 7ecom σε σχέση με το 7acom). Δεν λαμβάνουν χώρα σημαντικές αλλαγές στα μήκη δεσμών ή στις τιμές των γωνιών σε σχέση με το 7acom. Χαρακτηριστικές είναι οι τιμές των διεδρων γωνιών $D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}$ και $D_{H(7)-C(3)-C(2)-C(1)}$ ίσες με 99.95° και -80.41° αντίστοιχα, καταδεικνύοντας την καθετότητα των επιπέδων C(1)-C(2)-C(3) και C(2)-C(3)-N(4) κατά την περιστροφή γύρω από τον άξονα C(2)-C(3).

trans-HCCH•••trans-HCNH (ts7a-7e)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(2)-C(1)}$	1,314	1,307
$R_{C(3)-C(2)}$	1,498	1,497
$R_{N(4)-C(3)}$	1,268	1,263
$R_{H(5)-C(2)}$	1,102	1,080
$R_{H(6)-N(4)}$	1,031	1,0175
$R_{H(7)-C(1)}$	1,0912	1,072
$R_{H(8)-C(3)}$	1,106	1,083
$A_{C(3)-C(2)-C(1)}$	123,13	122,68
$A_{N(4)-C(3)-C(2)}$	126,13	125,62
$A_{H(5)-C(2)-C(3)}$	116,32	116,71
$A_{H(6)-N(4)-C(3)}$	109,43	110,11
$A_{H(7)-C(1)-C(2)}$	136,58	137,25
$A_{H(8)-C(3)-C(2)}$	116,13	116,47
$D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}$	97,00	99,95
$D_{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}$	-82,18	-79,70
$D_{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}$	-0,37	-0,57
$D_{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}$	1,34	0,79
$D_{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}$	-83,12	-80,41

Πίνακας 3.33 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης CHCHCHNH, ts7a_7e, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το ενδιάμεσο trans-[cis-HCCH-trans-CHNH], 7ecom, έχει συμμετρία C_1 . Αναφέρονται οι τιμές των δίδερων γωνιών $D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}$ και $D_{H(7)-C(3)-C(2)-C(1)}$ ίσες με $-38,06^\circ$ και $141,90^\circ$ αντίστοιχα. Τέλος η δίδερη γωνία $D_{H(7)-C(3)-N(4)-H(6)}$ λαμβάνει τιμή $178,40^\circ$.

trans-[cis-HCCH-trans-CHNH] (7e)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(2)-C(1)}$	1,3181	1,3079
$R_{C(3)-C(2)}$	1,4871	1,4894
$R_{N(4)-C(3)}$	1,2715	1,2623
$R_{H(5)-C(2)}$	1,1003	1,0794
$R_{H(6)-N(4)}$	1,0313	1,0174
$R_{H(7)-C(1)}$	1,0909	1,0720
$R_{H(8)-C(3)}$	1,1050	1,0836
$A_{C(3)-C(2)-C(1)}$	124,69	123,67
$A_{N(4)-C(3)-C(2)}$	128,24	127,33
$A_{H(5)-C(2)-C(3)}$	115,93	116,30
$A_{H(6)-N(4)-C(3)}$	109,49	109,95
$A_{H(7)-C(1)-C(2)}$	137,90	137,58
$A_{H(8)-C(3)-C(2)}$	114,52	114,99
$D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}$	-23,70	-38,06
$D_{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}$	158,63	144,12
$D_{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}$	-1,5171	-1,63
$D_{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}$	-1,3181	-1,53
$D_{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}$	156,35	141,90

Πίνακας 3.34 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου προϊόντος trans-cis-trans-CHCHCHNH, 7e στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η πορεία της αντίδρασης χαρακτηρίζεται από εμπρόσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, $\Delta V_{MEP,for}$, 4,22 kcal mol⁻¹ και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, 1,95 kcal mol⁻¹. Η τιμή του εμπρόσθιου και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,for}^G$ και $\Delta V_{a,back}^G$ είναι 3,83 kcal mol⁻¹ και 1,64 kcal mol⁻¹. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης $7a \rightarrow ts7a_7e \rightarrow 7e$, $\Delta_{subreaction,7a \rightarrow 7e} H_{298}^0$ είναι ίση με 2,21 kcal mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
5,41	4,85	4,22	3,83
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
3,14	2,70	1,95	1,64
$\Delta_{7a \rightarrow 7e} H_{298}^0$		$\Delta_{7a \rightarrow 7e} H_{298}^0$	
2,20		2,21	

Πίνακας 3.35. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο, $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιο, $\Delta V_{a,back}^G$, φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, καθώς και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R6, $\Delta_{7a \rightarrow 7e} H_{298}^0$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

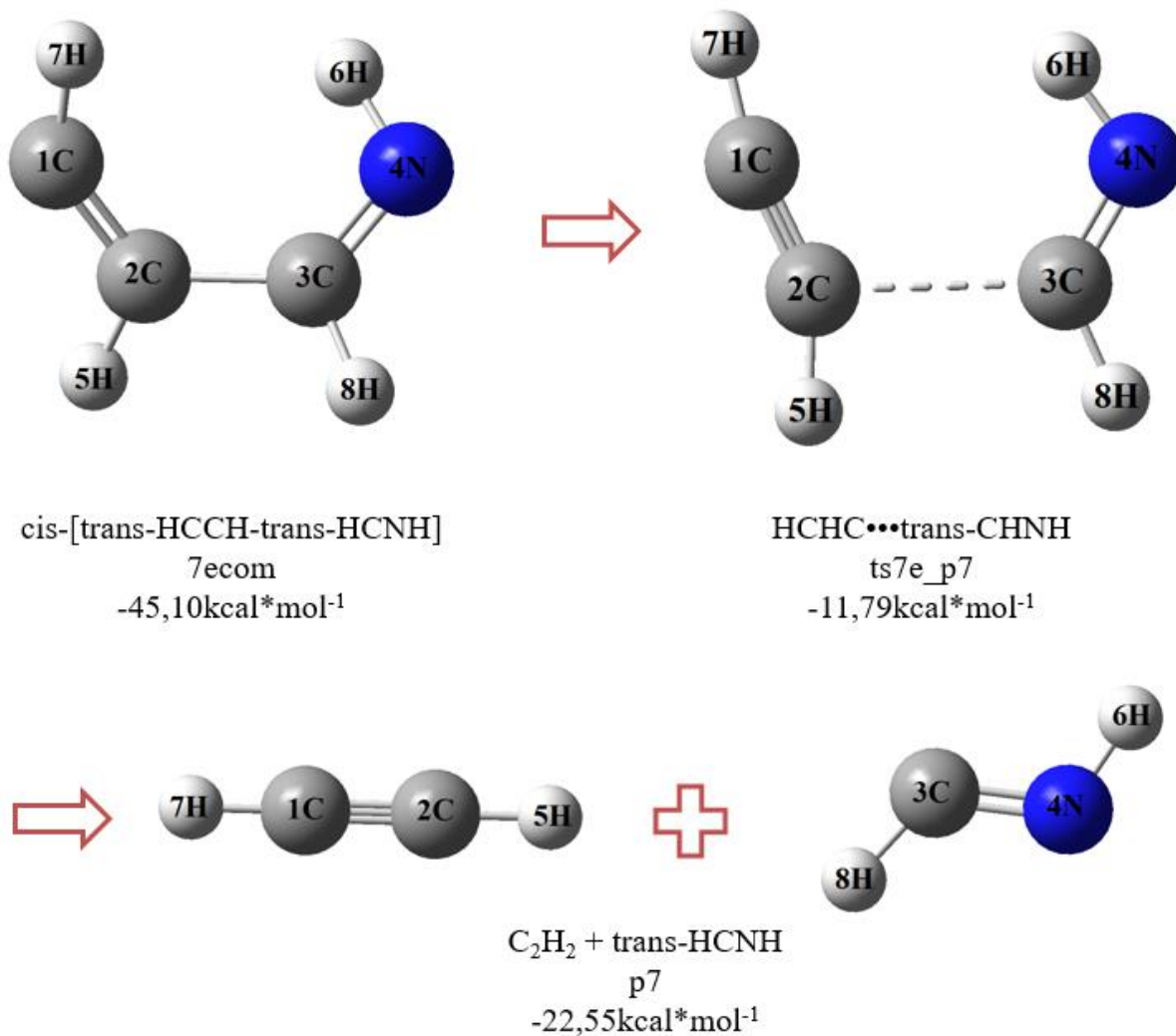
	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
trans- HCCH•••trans- HCNH (ts7a_7e) (C₁)	A	-170	A	-148
		292		321
		396		424
		696		732
		744		792
		833		882
		874		920
		996		1033
		1122		1172
		1186		1256
		1204		1264
		1369		1441
		1677		1688
		1724		1845
		3046		3147
		3081		3173
		3222		3294
		3406		3480
ZPE		36,99		38,41

Πίνακας 3.36. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης trans-HCCH•••trans-HCNH, ts7a_7e, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

ΜΟΡΙΟ	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
trans- [cis-HCCH- trans-HCNH] (7e) (C₁)	A	103	A	138
		287		280
		542		540
		647		708
		802		845
		863		907
		897		934
		944		988
		1121		1179
		1185		1243
		1239		1297
		1386		1453
		1651		1691
		1720		1771
		3053		3142
		3098		3184
		3226		3295
		3407		3482
ZPE		37.43		38.72

Πίνακας 3.37. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης trans-[cis-HCCH-trans-HCNH], 7e, υπολογισμένες στα επίπεδα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

9^η Υποαντίδραση: $7e \rightarrow ts7e_p7 \rightarrow p7$ (R9)



Σχήμα 1.8 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο 7ecom στα προϊόντα C₂H₂+trans-HCNH, p7. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει η διάσπαση του trans-[cis-HCCH-trans-HCNH], 7ecom στα προϊόντα trans πρωτονιομένο υδροκυάνιο, trans-HCNH, και αιθίνιο, C₂H₂, p7 και όχι στα cis πρωτονιομένο υδροκυάνιο, cis-HCNH, και αιθίνιο, C₂H₂, όπως αναφέρει η προηγούμενη θεωρητική εργασία [22].

Η μεταβατική κατάσταση $\text{HCHC}\cdots\text{CHNH}$, ts7e_p7 , υιοθετεί συμμετρία C_s . Η απόσταση $\text{C}(3)\text{-C}(2)$ αυξάνεται στα 2,201 Å, γεγονός που υποδεικνύει επικείμενη διάσπαση του μορίου. Χαρακτηριστικές είναι οι αποστάσεις $\text{C}(2)\text{-C}(1)$ και $\text{N}(4)\text{-C}(3)$, ίσες με 1,222 Å και 1,233 Å αντίστοιχα, με σκοπό το σχηματισμό του τριπλού δεσμού του προϊόντος C_2H_2 και του διπλού δεσμού του προϊόντος trans-HCNH . Η γωνία $\text{A}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$ λαμβάνει τιμή ίση με $167,25^\circ$, υποδεικνύοντας το σχηματισμό του γραμμικού μορίου του C_2H_2 .

HCHC$\cdots$CHNH (ts7e-p7)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$\text{R}_{\text{C}(2)\text{-C}(1)}$	1,228	1,222
$\text{R}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)}$	2,283	2,201
$\text{R}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)}$	1,237	1,233
$\text{R}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)}$	1,078	1,061
$\text{R}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)}$	1,033	1,018
$\text{R}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)}$	1,074	1,058
$\text{R}_{\text{H}(8)\text{-C}(3)}$	1,108	1,085
$\text{A}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	112,09	114,21
$\text{A}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	119,81	121,62
$\text{A}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(3)}$	91,52	93,39
$\text{A}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)}$	113,40	113,52
$\text{A}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)\text{-C}(2)}$	171,92	167,25
$\text{A}_{\text{H}(8)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	114,53	112,49
$\text{D}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	0,00	0,00
$\text{D}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-N}(4)}$	180,00	180,00
$\text{D}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	0,00	0,00
$\text{D}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)}$	0,00	0,00
$\text{D}_{\text{H}(8)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	180,00	180,00

Πίνακας 3.38 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης CHCHCHNH , ts7e_p7 , στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η πορεία της αντίδρασης χαρακτηρίζεται από εμπρόσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, $\Delta V_{MEP,for}$, 37,48 kcal mol⁻¹ και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, 5,19 kcal mol⁻¹. Η τιμή του εμπρόσθιου και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,for}^G$ και $\Delta V_{a,back}^G$ είναι 33,31 kcal mol⁻¹ και 6,73 kcal mol⁻¹. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης $7e \rightarrow ts7e_p7' \rightarrow p7'$, $\Delta_{subreaction,7e \rightarrow p7'} H_{298}^0$ είναι ίση με 27,98 kcal mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
36,83	33,04	37,48	33,31
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
3,30	3,89	9,76	10,79
$\Delta_{7e \rightarrow p7'} H_{298}^0$		$\Delta_{7e \rightarrow p7'} H_{298}^0$	
30,43		23,93	

Πίνακας 3.39. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο, $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιο, $\Delta V_{a,back}^G$, φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, καθώς και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R6, $\Delta_{7e \rightarrow p7'} H_{298}^0$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

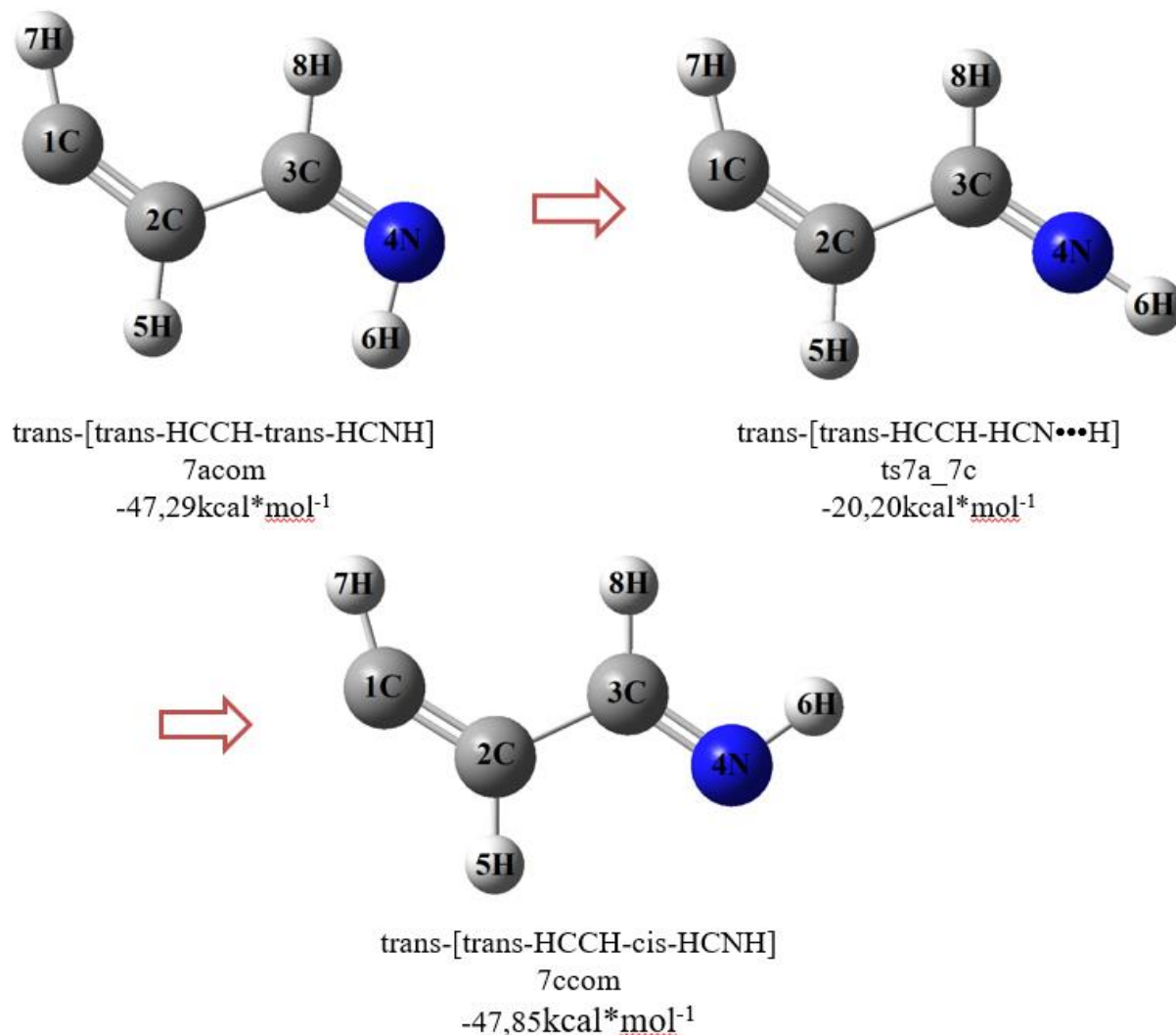
	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
HCHC••• HCNH (ts7e_p7) (C _s)	A'	-435	A'	-562
		149		156
		325		349
		494		521
		748		805
		932		1004
		1162		1229
		1799		1794
		1918		1904
		3013		3115
		3352		3390
		3358		3455
		3463		3497
	A''	69	A''	59
		335		382
		642		659
		769		779
		994		1055
ZPE		33.63		34.54

Πίνακας 3.40. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης HCHC•••trans-CHNH, ts7e_7a υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

3.6 Σχηματισμός των προϊόντων C₂H₂ + cis-HCNH, p7'

Εξετάζεται η παραγωγή των προϊόντων cis πρωτονιομένο υδροκυάνιο, cis-HCNH, και αιθίνιο, C₂H₂, p7' μέσω του ενδιάμεσου προϊόντος 7ecom.

10ⁿ Υποαντίδραση: 7a → ts7a_7c → 7c (R10)



Σχήμα 1.9 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7acom στο trans-[trans-HCCH-cis-HCNH], 7ccom ενδιάμεσο προϊόν. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol⁻¹.

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει ο ισομερισμός του trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7acom στο trans-[trans-HCCH-cis-HCNH], 7ccom, δηλαδή αλλάζει η διαμόρφωση του τμήματος HCNH από trans σε cis.

Η μεταβατική κατάσταση trans-[trans-HCCH-HCN•••H], ts7a_7c έχει συμμετρία C_1 . Ελάχιστες είναι οι διαφορές του ts7a_7c με το 7a ως προς τα μήκη των δεσμών, τις γωνίες μεταξύ των ατόμων και τις διέδρες γωνίες. Βραχύνονται ελάχιστα τα μήκη των δεσμών N(4)-C(3) και H(6)-N(4) κατά 0,04 Å και 0,03 Å αντίστοιχα. Η μόνη σημαντική αλλαγή είναι αυτή της γωνίας $A_{N(4)-C(3)-C(2)}$, η οποία αυξάνεται και λαμβάνει τιμή ίση με 179,68⁰.

trans-[trans-HCCH-HCN•••H] (ts7a_7c)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
R _{C(2)-C(1)}	1,317	1,308
R _{C(3)-C(2)}	1,498	1,498
R _{N(4)-C(3)}	1,238	1,228
R _{H(5)-C(2)}	1,099	1,078
R _{H(6)-N(4)}	0,994	0,983
R _{H(7)-C(1)}	1,092	1,073
R _{H(8)-C(3)}	1,122	1,098
A _{C(3)-C(2)-C(1)}	122,82	122,62
A _{N(4)-C(3)-C(2)}	124,32	124,32
A _{H(5)-C(2)-C(3)}	115,02	115,57
A _{H(6)-N(4)-C(3)}	179,70	179,68
A _{H(7)-C(1)-C(2)}	135,51	136,94
A _{H(8)-C(3)-C(2)}	112,43	112,87
D _{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}	179,98	179,99
D _{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}	-0,01	0,00
D _{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}	-3,98	-0,03
D _{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}	0,00	0,00
D _{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}	-0,05	0,00

Πίνακας 3.41 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης CHCHCHNH, ts7a_7c, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το ενδιάμεσο trans-[trans-HCCH-cis-HCNH], 7ccom έχει συμμετρία C_s . Εδώ πάλι ελάχιστες είναι οι γεωμετρικές διαφορές του 7c με το 7a. Η μόνη σημαντική διαφορά βρίσκεται στη δίεδρη γωνία $D_{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}$, η οποία είναι ίση με 180° , συνεπώς έχει λάβει χώρα η αλλαγή διαμόρφωσης από το trans-HCNH στο cis-HCNH, όπου στο 7a είναι ίση με $0,00^\circ$.

trans-[trans-HCCH-cis-HCNH] (7c)	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(2)-C(1)}$	1,319	1,309
$R_{C(3)-C(2)}$	1,471	1,473
$R_{N(4)-C(3)}$	1,274	1,264
$R_{H(5)-C(2)}$	1,099	1,079
$R_{H(6)-N(4)}$	1,027	1,015
$R_{H(7)-C(1)}$	1,0914	1,072
$R_{H(8)-C(3)}$	1,109	1,086
$A_{C(3)-C(2)-C(1)}$	123,48	123,02
$A_{N(4)-C(3)-C(2)}$	120,17	120,48
$A_{H(5)-C(2)-C(3)}$	114,83	115,49
$A_{H(6)-N(4)-C(3)}$	109,49	110,24
$A_{H(7)-C(1)-C(2)}$	136,48	137,51
$A_{H(8)-C(3)-C(2)}$	114,91	115,74
$D_{N(4)-C(3)-C(2)-C(1)}$	180,00	180,00
$D_{H(5)-C(2)-C(3)-N(4)}$	0,00	0,00
$D_{H(6)-N(4)-C(3)-C(2)}$	180,00	180,00
$D_{H(7)-C(1)-C(2)-C(3)}$	0,00	0,00
$D_{H(8)-C(3)-C(2)-C(1)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.42 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του ενδιάμεσου trans-[trans-HCCH-cis-HCNH], 7c, στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η πορεία της αντίδρασης χαρακτηρίζεται από εμπρόσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, $\Delta V_{MEP,for}$, 28,89 kcal mol⁻¹ και οπίσθιο φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, 29,43 kcal mol⁻¹. Η τιμή του εμπρόσθιου και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,for}^G$ και $\Delta V_{a,back}^G$ είναι 27,09 kcal mol⁻¹ και 27,65 kcal mol⁻¹. Πρόκειται για τα μεγαλύτερα εμπρόσθια ενεργειακά φράγματα που υπολογίστηκαν σε αυτήν την εργασία και η αιτία δεν είναι άλλη παρά οι στερικές παρεμποδίσεις. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, $\Delta_{subreaction,7a \rightarrow 7c} H_{298}^0$, είναι ίση με 18.02 kcal mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
46,14	24,64	28,89	27,09
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
46,47	25,00	29,43	27,65
$\Delta_{7a \rightarrow 7c} H_{298}^0$		$\Delta_{7a \rightarrow 7c} H_{298}^0$	
-0,04		-0,58	

Πίνακας 3.43. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο, $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιο, $\Delta V_{a,back}^G$, φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, καθώς και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R9, $\Delta_{7a \rightarrow 7c} H_{298}^0$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

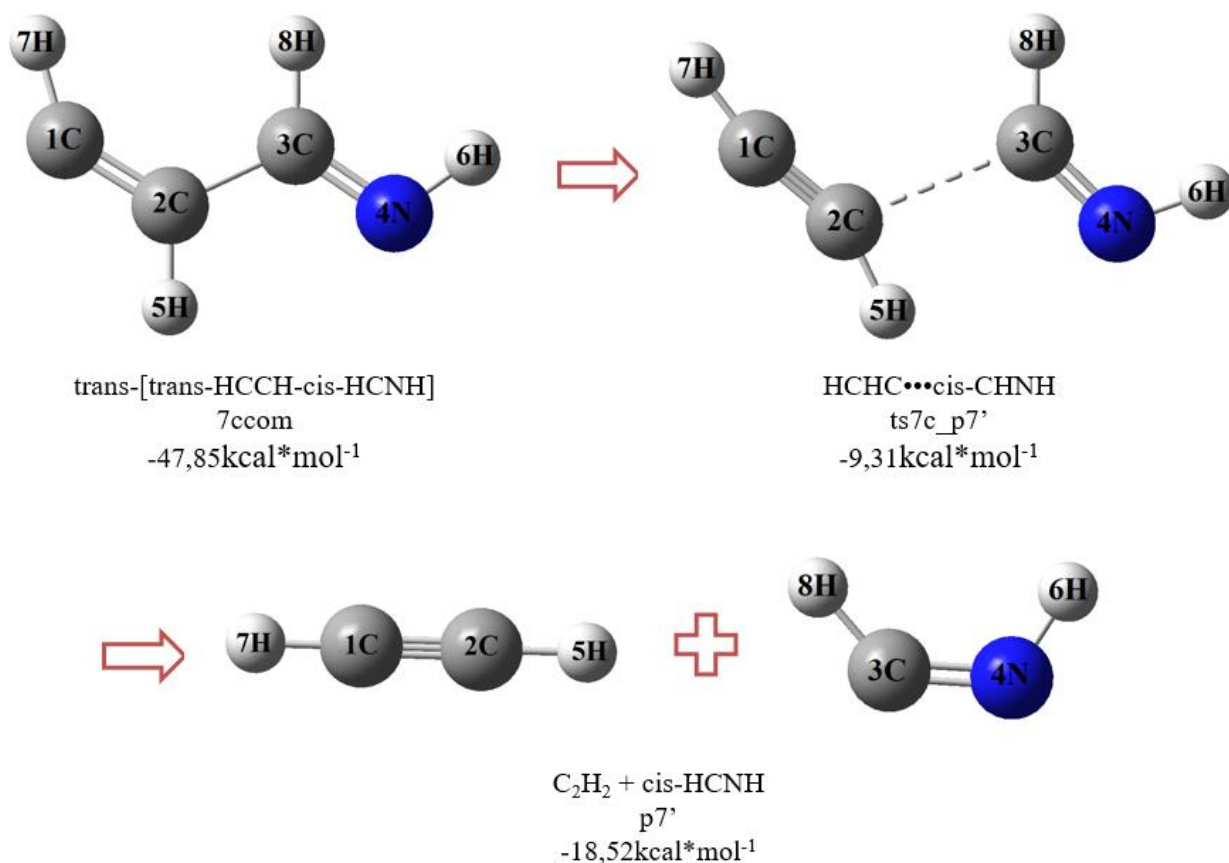
	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
trans-[trans- HCCH- HCN•••H] ts7a_7c (C₁)	A	-1101	A	-1205
		145		141
		299		312
		535		548
		609		659
		665		709
		793		837
		879		926
		954		1016
		1044		1075
		1164		1233
		1374		1451
		1648		1674
		1814		1854
		2851		2961
		3110		3202
		3211		3288
		3924		3989
ZPE		35,78		38,41

Πίνακας 3.44. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης trans-[trans-HCCH-cis-HCNH], ts7a_7c, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
trans-[trans-HCCH-trans-HCNH] (7c) (C_s)	A'	295	A'	310
		527		541
		812		857
		1032		1059
		1170		1234
		1230		1293
		1380		1452
		1663		1677
		1706		1762
		2995		3105
		3112		3206
		3219		3290
		3460		3520
	A''	171	A''	163
		634		670
		805		855
		916		967
		1098		1161
ZPE		37,50		34.54

Πίνακας 3.45. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του ενδιάμεσου προϊόντος trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7c, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

11^η Υποαντίδραση: $7c \rightarrow ts7c_p7' \rightarrow p7'$ (R11)



Σχήμα 1.10 Σχηματική απεικόνιση της υποαντίδρασης που οδηγεί από το ενδιάμεσο 7ccom στα προϊόντα $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{cis-HCNH}$, p7'. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές των δονητικά αδιαβατικών ενεργειών ΔV_a^G , ως προς τα αντιδρώντα σε kcal * mol^{-1} .

Από τη μελέτη της αντίδρασης προκύπτει η διάσπαση του trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7c στα προϊόντα αιθίνιο, C_2H_2 , και cis πρωτονιομένο υδροκυάνιο, cis-HCNH, p7'. Συνεπώς, μέσω του ενδιάμεσου 7ccom λαμβάνονται τα προϊόντα p7' και όχι μέσω του ενδιάμεσου 7e.

Η μεταβατική κατάσταση $\text{HCHC}\cdots\text{CHNH}$, ts7c_p7' , έχει συμμετρία C_s . Η μεγάλη απόσταση $\text{C}(2)\text{-C}(3)$ ίση με 2,204 Å υποδεικνύει την επικείμενη διάσπαση του μορίου στα δύο προϊόντα. Αξίζει να αναφερθεί και το μήκος δεσμού $\text{C}(2)\text{-C}(1)$, το οποίο βραχύνεται στα 1,220 Å, τείνει δηλαδή το μήκος του τριπλού δεσμού. Επίσης, η γωνία $\text{A}_{\text{H}(7)\text{-C}(1)\text{-C}(2)}$ λαμβάνει τιμή ίση με $167,43^\circ$, δηλαδή τείνει τις 180° . Πρόκειται δηλαδή για δύο αλλαγές που υποδεικνύουν την τάση προς το σχηματισμό του γραμμικού μορίου του αιθινίου C_2H_2 . Τέλος, η διέδρη γωνία $\text{D}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$ είναι ίση με 180° δείχνει καθαρά το σχηματισμό του cis-HCNH , σε αντίθεση με τη μηδενική τιμή που φέρει στα ts7a_p7 και ts7e_p7 , από όπου λαμβάνεται ως προϊόν το trans-HCNH .

HCHC$\cdots$cis-CHNH (ts7c-p7')	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$\text{R}_{\text{C}(2)\text{-C}(1)}$	1,227	1,220
$\text{R}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)}$	2,275	2,204
$\text{R}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)}$	1,236	1,233
$\text{R}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)}$	1,079	1,062
$\text{R}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)}$	1,034	1,019
$\text{R}_{\text{H}(7)\text{-C}(3)}$	1,108	1,085
$\text{R}_{\text{H}(8)\text{-C}(1)}$	1,073	1,058
$\text{A}_{\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	117,08	117,55
$\text{A}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	111,16	112,95
$\text{A}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(3)}$	83,54	86,73
$\text{A}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)}$	116,28	115,69
$\text{A}_{\text{H}(7)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	114,15	113,42
$\text{A}_{\text{H}(8)\text{-C}(1)\text{-C}(2)}$	171,45	167,43
$\text{D}_{\text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	180,0	180,00
$\text{D}_{\text{H}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-N}(4)}$	0,00	0,00
$\text{D}_{\text{H}(6)\text{-N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)}$	180,00	180,00
$\text{D}_{\text{H}(7)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$	0,00	0,00
$\text{D}_{\text{H}(8)\text{-C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.46 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι της μεταβατικής κατάστασης $\text{HCHC}\cdots\text{cis-CHNH}$, ts7c_p7' , στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Το cis πρωτονιομένο υδροκυάνιο, cis-HCNH, έχει συμμετρία C_s . Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ελάχιστα διαφέρουν από αυτά του trans πρωτονιομένου υδροκυάνιου trans-HCNH. Η μόνη διαφορά βρίσκεται στη γωνία $A_{H(6)-N(4)-C(3)}$, η οποία λαμβάνει τιμή ίση με $134,53^\circ$, μεγαλύτερη κατά 10° σε σχέση με αυτή του trans-HCNH, καθώς υπό αυτή τη διαμόρφωση είναι εντονότερες οι στεरिकές αλληλεπιδράσεις.

cis-HCNH (p7')	M06-HF/cc-pVDZ	CCSD(full)/cc-pVTZ
$R_{C(3)-N(4)}$	1,228	1,223
$R_{H(6)-N(4)}$	1,035	1,019
$R_{H(8)-C(3)}$	1,111	1,087
$A_{H(6)-N(4)-C(3)}$	119,34	119,63
$A_{H(8)-C(3)-N(4)}$	134,45	134,53
$D_{N(8)-C(3)-N(4)-H(6)}$	0,00	0,00

Πίνακας 3.47 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές παράμετροι του προϊόντος cis-CHNH, p7', στα M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδα θεωρίας (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες)

Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιου φράγματος ηλεκτρονιακής ενέργειας $\Delta V_{MEP,back}$, είναι ίση με 43,11 kcal mol⁻¹ και 8,01 kcal mol⁻¹ αντίστοιχα. Η τιμή του εμπρόσθιου, $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιου φράγματος της δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, $\Delta V_{a,back}^G$, είναι 38,54 kcal mol⁻¹ και 9,21 kcal mol⁻¹. Η ενθαλπία της υποαντίδρασης, R10, $\Delta_{7c \rightarrow p7} H_{298}^0$, είναι ίση με 30,77 kcal * mol⁻¹.

M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)/cc-pVTZ	
$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,for}^\ddagger$	$\Delta V_{a,for}^{G,\ddagger}$
42,25	38,15	43,11	38,54
$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$	$\Delta V_{MEP,back}^\ddagger$	$\Delta V_{a,back}^{G,\ddagger}$
1,97	2,83	8,01	9,21
$\Delta_{7c \rightarrow p7} H_{298}^0$		$\Delta_{7c \rightarrow p7} H_{298}^0$	
36,70		30,77	

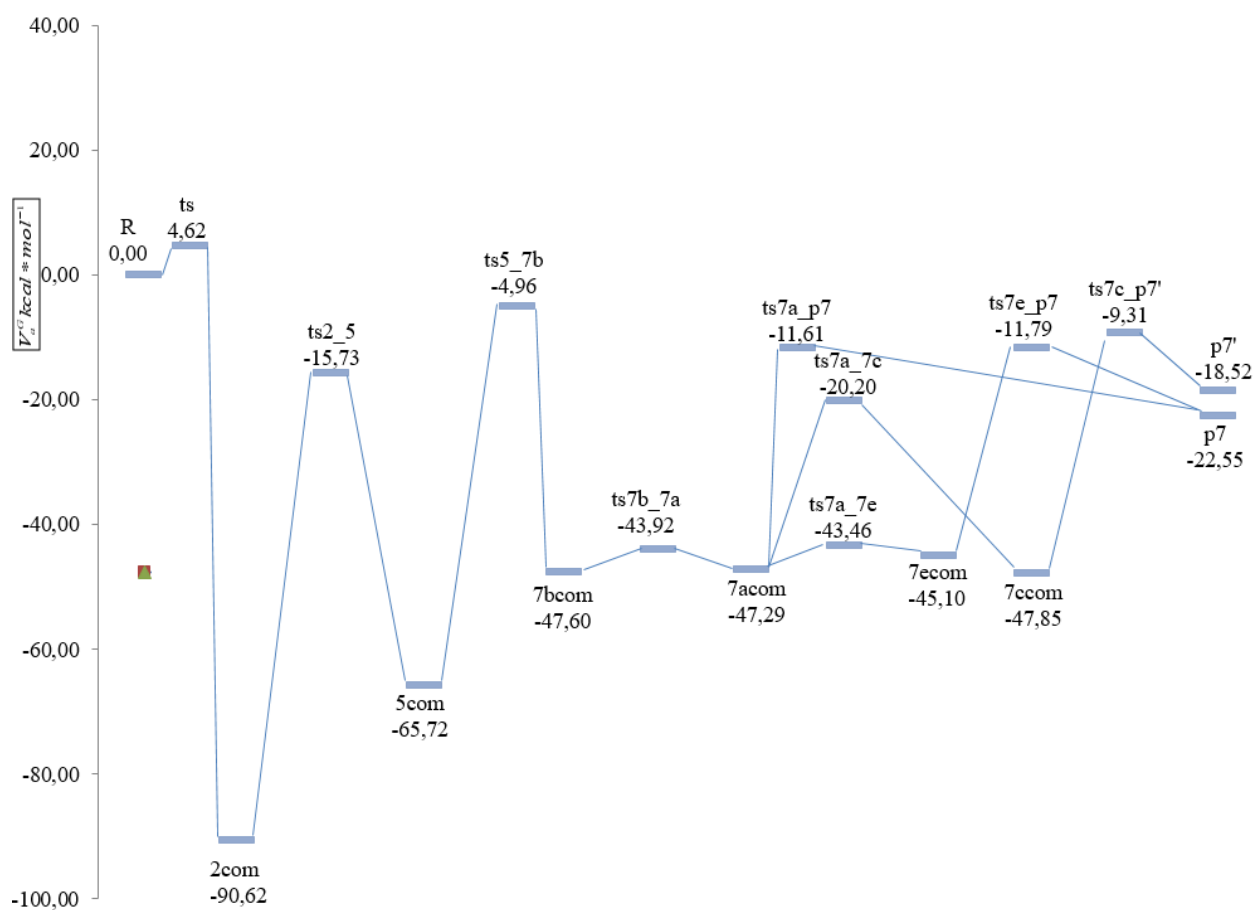
Πίνακας 3.48. Εμπρόσθιο, $\Delta V_{MEP,for}$, και οπίσθιο, $\Delta V_{MEP,back}$, φράγμα ηλεκτρονιακής ενέργειας, εμπρόσθιο $\Delta V_{a,for}^G$, και οπίσθιο, $\Delta V_{a,back}^G$, φράγμα δονητικά αδιαβατικής ενέργειας, καθώς και η ενθαλπία της υποαντίδρασης R10, $\Delta_{7c \rightarrow p7} H_{298}^0$, στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ (όλες οι τιμές δίνονται σε kcal * mol⁻¹).

	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
ΜΟΡΙΟ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
HCHC••• cis-CHNH (ts7c-p7') (C _s)	A'	-431	A'	-547
		166		169
		275		293
		516		533
		815		855
		879		930
		1089		1176
		1789		1774
		1924		1915
		2999		3095
		3324		3385
		3341		3424
		3465		3501
	A''	73	A''	73
		295		343
		661		663
		781		790
		961		1011
ZPE		37,54		38,80

Πίνακας 3.44. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) της μεταβατικής κατάστασης HCHC•••cis-CHNH, ts7c_p7', υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.

ΜΟΡΙΟ	M06-HF/cc-pVDZ		CCSD(full)cc-pVDZ	
	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΟΝΗΣΗΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
cis-HCNH (p7') (C _s)	A'	853 998 1862 2960 3296	A'	879 1065 1861 3072 3407
	A''	899	A''	939
ZPE		15,54		16,05

Πίνακας 3.44. Συχνότητες δόνησης (cm⁻¹) και ενέργειες μηδενικού σημείου (kcal * mol⁻¹) του προϊόντος cis-HCNH, υπολογισμένες στα επίπεδα θεωρίας M06-HF/cc-pVDZ και CCSD(full)/cc-pVTZ.



Διάγραμμα 3.5. Συνολική διαδρομή από τα αντιδρώντα $\text{CCN} + \text{CH}_4$, R έως τα προϊόντα $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{trans-HCNH}$, p7 και $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{cis-HCNH}$, p7'. Παρουσιάζονται οι τιμές V_a^G σε $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)-cc-pVTZ.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή, όπως ήδη αναφέρθηκε νωρίτερα, συνεχίσαμε τη θεωρητική διερεύνηση της αντίδρασης της κυανομεθυλιδινό ρίζας, CCN, με το μεθάνιο, CH₄ [1]. Εξακριβώσαμε τα συμπεράσματα της προηγούμενης εργασίας, βάση της οποίας η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως προσθήκης με ενεργειακό όρος. Καταφέραμε και υπολογίσαμε στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-pVTZ τη δομή της πρώτης μεταβατικής κατάστασης CH₃H...H...CCN, tsR_2, καθώς και το δονητικά αδιαβατικό εμπρόσθιο φράγμα $\Delta V_{a,for}^G$ με τιμή ίση με 4,62 kcal mol⁻¹. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα έρχεται σε αντιπαράθεση με προγενέστερη θεωρητική εργασία [22], η οποία ναι μεν επικροτεί τον μηχανισμό προσθήκης, ωστόσο απορρίπτει τη συμμετοχή παρεμβάλλοντος μεταβατικού σταδίου (barrierless), όσο και με προηγούμενη πειραματική εργασία [23], η οποία προβλέπει αντίδραση απόσπασης ατομικού υδρογόνου. Στη θεωρητική εργασία, οι υπολογισμοί γεωμετρικής βελτιστοποίησης και δονητικών συχνοτήτων ολοκληρώθηκαν στο υποδεέστερο επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311G(d,p), σε συνδυασμό με ενεργειακούς υπολογισμούς σε επίπεδο CCSD(T)/6-311+G(2df,p), ήτοι CCSD(T)/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(d,p). Βάση των υπολογισμών αυτών προβλέπεται ο σχηματισμός ενός συμπλόκου της μορφής H₃CH...CCN, ονομασία συμπλόκου, με τη βοήθεια ενός ασθενή δεσμού υδρογόνου, το οποίο χαρακτηρίζεται ως ενεργειακά σταθερότερο των αντιδρώντων. Μετά την εμφάνιση του συγκεκριμένου συμπλόκου λαμβάνει χώρα η αντίδραση προσθήκης μέσω της μεταβατικής κατάστασης CH₃H...H...CCN, TS1/2, με παρόμοια γεωμετρικά χαρακτηριστικά με αυτήν που υπολογίσαμε, η οποία ενεργειακά χαρακτηρίζεται σταθερότερη των αντιδρώντων. Άξιο μνείας είναι το γεγονός πως ουδέποτε προέκυψε παρόμοιο σύμπλοκο στο CCSD(full)/cc-pVTZ επίπεδο θεωρίας και πως η μεταβατική κατάσταση CH₃H...H...CCN, tsR_2, στο ίδιο επίπεδο θεωρίας τοποθετείται ενεργειακά υψηλότερα των αντιδρώντων!

Στη συνέχεια υπολογίσαμε τις διαδρομές για τα πιθανά προϊόντα υδροκυάνιο, HCN και αιθυλενική ρίζα, C₂H₃, τα επονομαζόμενα και p3, ισοκυανιούχο υδρογόνο, HNC, και αιθυλενική ρίζα C₂H₃, αναφερόμενα ως p5, το trans πρωτονιωμένο υδροκυάνιο, trans-HCNH, και το αιθίνιο, C₂H₂, δηλωμένα ως p7, και τέλος το cis πρωτονιωμένο υδροκυάνιο, cis-HCNH, και αιθίνιο, C₂H₂, γνωστά ως p7'. Κοινή αφετηρία όλων αυτών των πιθανών προϊόντων ήταν η παραγωγή του CH₂CHCNH, 5com από το CH₃CHCN, 2com, όπου το συμμετέχον ενεργειακό όρος είναι ιδιαίτερα υψηλό ($\Delta V_a^G=74,89\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Συνεπώς, ήδη τα ανωτέρω προϊόντα καθίστανται μη κινητικώς ευνοούμενα σε σχέση με τα CH₂CHCN + H, p1. Για την παραγωγή των p3 θα πρέπει πρώτα το ενδιάμεσο προϊόν CH₂CHCNH, 5com, να μετασχηματιστεί σε cis-CH₂CHCNH, 4acom, υιοθετώντας τη μεταβατική κατάσταση CH₂CHC(...H...)N, ts5_4a, με δονητικά αδιαβατικό

ενεργειακό φράγμα, ΔV_a^G , ίσο με 42,16 kcal mol⁻¹, και κατόπιν να λάβει χώρα η διάσπαση του 4acom, αντίδραση που με τη σειρά της απαιτεί τη διάβαση δονητικά αδιαβατικού ενεργειακού φράγματος, ΔV_a^G , ίσου με 33,61 kcal mol⁻¹. Από την άλλη, η παραγωγή των p5 μπορεί να λάβει χώρα απευθείας διαμέσου της μεταβατικής κατάστασης CH₂CH•••CNH, ts5_p5, με δονητικά αδιαβατικό ενεργειακό φράγμα, ΔV_a^G , ίσο με 44,1 kcal mol⁻¹. Τέλος, για την παραγωγή των p7 και p7' το 5com μετασχηματίζεται στο ενδιάμεσο προϊόν trans-[cisHCCH-trans-HCNH], 7bcom, διαμέσου της μεταβατικής κατάστασης H•••CHCHCHNH, ts5_7b, με δονητικά αδιαβατικό ενεργειακό φράγμα, ΔV_a^G , ίσο με 60,76 kcal mol⁻¹. Παρατηρούμε λοιπόν πως τα προϊόντα p3 ευνοούνται **ελάχιστα** κινητικά σε σχέση με τα p5, και αυτά με τη σειρά τους **κατά πολύ** σε σχέση με τα p7 και p7'.

Τα προϊόντα p7 προκύπτουν άμεσα από τη διάσπαση του trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7a_com, διαμέσου ενός υψηλού δονητικά αδιαβατικού ενεργειακού φράγματος, ΔV_a^G , ίσου με 35,99 kcal mol⁻¹. Για τα δε p7' προϊόντα μεσολαβεί πρώτα ένας ισομερισμός του 7a_com σε trans-[trans-HCCH-cis-HCNH], 7c_com, ο οποίος προϋποθέτει τη διαμεσολάβηση δονητικά αδιαβατικού φράγματος, ΔV_a^G , ίσου με 27,09 kcal mol⁻¹. Στη συνέχεια το 7c_com διασπάται στα p7' μεσολαβούντος δονητικά αδιαβατικού φράγματος, ΔV_a^G , ίσου με 38,54 kcal mol⁻¹. Συνεπώς μεταξύ των p7 και p7', τα προϊόντα p7 ευνοούνται κινητικά.

Περαιτέρω, μια επιπρόσθετη διαφοροποίηση σε σχέση με την δημοσίευση του Wang. J [22] εστιάζει στη διαδρομή για την παραγωγή των p7'. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη αναφορά το trans-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7a_com ισομερίζεται οδηγώντας στο cis-[trans-HCCH-trans-HCNH], 7e_com. Το 7e_com, λόγω της ιδιόμορφης διαμόρφωσής του, διασπάται και οδηγεί στην παραγωγή των trans πρωτονιωμένο υδροκυάνιο, trans-HCNH, και αιθίνιο, C₂H₂, δηλαδή των p7, και όχι στην παραγωγή των cis πρωτονιωμένο υδροκυάνιο, cis-HCNH, και αιθίνιο, δηλαδή των p7'. Η παραγωγή των p7' επιτυγχάνεται μέσω του trans-[trans-HCCH-cis-HCNH] συμπλόκου, 7c_com, όπου το HCNH μέρος έχει ήδη υιοθετήσει cis- διαμόρφωση.

Τέλος, συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της μεθόδου M06-HF/cc-pVDZ, όπου η μεταβατική κατάσταση CH₃H•••H•••CCN, tsR_2, υπολογίζεται ως σταθερότερη των αντιδρώντων, καταλήγοντας σε δονητικά αδιαβατικό ενεργειακό φράγμα, ΔV_a^G , ίσο με -1,43 kcal mol⁻¹. Ενώ το συγκεκριμένο συναρτησιοειδές συμφωνεί με την Coupled Cluster μεθοδολογία ως προς τη γεωμετρική δομή του συμπλόκου και τον χαρακτηρισμό της ως μεταβατικής κατάστασης (χαρακτηρίζεται αποκλειστικά από μία αρνητική δόνηση), ωστόσο αποτυγχάνει να αποδώσει το σημαντικό ποιοτικό αποτέλεσμα πως η συγκεκριμένη υποαντίδραση χαρακτηρίζεται από δεδομένο ενεργειακό όρος. Επίσης, σημειώνονται τρεις ακόμα διαφοροποιήσεις στις υποαντιδράσεις ισομερισμού R5, R7 και R9 μεταξύ των δύο μεθόδων. Στην R5 η M06- υπολογίζει 28% χαμηλότερο δονητικά αδιαβατικό ενεργειακό όρος σε σχέση με την Coupled Cluster μεθοδολογία, ενώ στην R7 υπολογίζει 27% υψηλότερο. Τέλος, στην R9 η M06- καταλήγει σε 9%

μικρότερο δονητικά αδιαβατικό ενεργειακό όρος σε σχέση με την Coupled Cluster μεθοδολογία. Για όλες τις υπόλοιπες υποαντιδράσεις η όποια διαφοροποίηση είναι μικρότερη του 5%.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε θεωρητικά η αντίδραση της κυανομεθυλιδινο-ρίζας, CCN με το μεθάνιο, CH₄ στην αέρια φάση. Οι υπολογισμοί υλοποιήθηκαν με τη χρήση της σουίτας προγραμμάτων Gaussian 09 [24]. Οι βελτιστοποιήσεις γεωμετριών και οι υπολογισμοί των συχνοτήτων δόνησης έγιναν τόσο με τη χρήση της μεθόδου M06-HF/cc-pVDZ όσο και με τη μέθοδο CCSD(full)/cc-VTZ. Πρώτο και σημαντικότερο εγχείρημα της εργασίας αποτέλεσε η εξακρίβωση του μηχανισμού της αντίδρασης. Σύμφωνα με προηγούμενη θεωρητική εργασία [1] προτείνεται μηχανισμός προσθήκης με ενεργειακό όρος. Βάση των υπολογισμών μας στο επίπεδο θεωρίας CCSD(full)/cc-VTZ επιβεβαιώθηκε ο μηχανισμός προσθήκης και υπολογίστηκε το δονητικά αδιαβατικό εμπρόσθιο φράγμα, $\Delta V_{a,for}^G$, με τιμή ίση με 4,62 kcal mol⁻¹. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε άμεση αντιπαράθεση με αυτά μιας παλαιότερης θεωρητικής εργασίας [22] και μιας πειραματικής [23]. Σύμφωνα με την πρώτη η αντίδραση προσθήκης λαμβάνει χώρα χωρίς τη μεσολάβηση ενεργειακού φράγματος (barrierless), ενώ σύμφωνα με τη δεύτερη λαμβάνει χώρα απόσπαση ατομικού υδρογόνου, H, με αισθητό ενεργειακό όρος. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι διαδρομές για την παραγωγή των πιθανών προϊόντων υδροκυάνιο, HCN, και αιθυλενική ρίζα, •C₂H₃, με την κωδική ονομασία p3, ισοκυανιούχο υδρογόνο, HNC και αιθυλενική ρίζα C₂H₃, με την κωδική ονομασία p5, το trans πρωτονιομένο υδροκυάνιο, trans-HCNH και το αιθίνιο C₂H₂, με την κωδική ονομασία p7, και τέλος το cis πρωτονιομένο υδροκυάνιο, cis-HCNH και αιθίνιο, C₂H₂, με την κωδική ονομασία p7'.

Abstract

In this study, a detailed theoretical mechanistic study is reported for the reaction of cyanomethylidene-radical, CCN, with methane CH₄ in the gas phase. All calculations are carried out using the Gaussian 09 program suite. All geometry optimizations and calculations of vibrational frequencies were done both at the level of M06-HF/cc-pVDZ and CCSD(full)/cc-pVTZ. The first and most important task of the study was to identify the mechanism of the reaction. A previous theoretical study [1] suggests an addition mechanism with barrier height. According to our calculations at the level CCSD(full)/cc-pVTZ the addition mechanism was verified and was calculated the vibrational adiabatic frontal barrier, $\Delta V_{a,for}^G$, which is equal to 4,62 kcal mol⁻¹. These results are directly opposed to those of an older theoretical study [22] and those of an experimental one [23]. According to the first one a barrierless addition reaction takes place and according to the second one it takes place the abstraction of atomic hydrogen, H, with a considerable barrier height. Proceeding further, we investigate the paths which lead to the production of possible products such as hydroden cyanide, HCN, and ethylenyl radical, •C₂H₃, named here p3, hydrogen isocyanide, HNC, and ethylenyl radical, named here p5, trans protonated hydrogen cyanide, trans-HCNH, and ethyne, C₂H₂, named here p7, and finally cis protonated hydrogen cyanide, cis-HCNH, and ethyne, C₂H₂, named here p7'.

Βιβλιογραφία

- [1] Μ. Τσολάκη, “Μελέτη αντιδράσεων ελεύθερων ριζών CCN με αλκάνια,” 2015. doi: 10.12681/eadd/36342.
- [2] A. O. N. S. Szabo, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Inc, Minesotra, New York: Dover Publications, 1996.
- [3] Στέφανος Τραχανάς, *KBANTOMHXANIKH I Θεμελιώδεις αρχές, Απλά συστήματα, Δομή της ύλης*, Α' έκδοση. 2005.
- [4] J. de P. Peter Atkins, *Φυσικοχημεία*. 2014.
- [5] S. F. K. J. M. T. JOHN N. MURRELL, *ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ, Μια εισαγωγή στην κβαντική χημεία*. 2018.
- [6] C. C. J. Roothaan, “New Developments in Molecular Orbital Theory,” *Rev Mod Phys*, vol. 23, no. 2, pp. 69–89, Apr. 1951, doi: 10.1103/RevModPhys.23.69.
- [7] Christopher J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition*. 2004.
- [8] T. D. Crawford and H. F. Schaefer, “An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists,” 2000, pp. 33–136. doi: 10.1002/9780470125915.ch2.
- [9] J. Cizek and J. Paldus, “Coupled Cluster Approach,” *Phys Scr*, vol. 21, no. 3–4, pp. 251–254, Jan. 1980, doi: 10.1088/0031-8949/21/3-4/006.
- [10] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001. doi: 10.1002/3527600043.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [13] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, Jan. 1927, doi: 10.1017/S0305004100011683.
- [14] K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, “Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional,” in *Electronic Density Functional Theory*, Boston, MA: Springer US, 1998, pp. 81–111. doi: 10.1007/978-1-4899-0316-7_7.
- [15] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys Rev A (Coll Park)*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [16] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys Rev B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [17] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,” *J Chem Phys*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, Jan. 1993, doi: 10.1063/1.464304.
- [18] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States,” *J Phys Chem A*, vol. 110, no. 49, pp. 13126–13130, Dec. 2006, doi: 10.1021/jp066479k.
- [19] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals,” *Theor Chem Acc*, vol. 120, no. 1–3, pp. 215–241, May 2008, doi: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [20] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions,” *J Chem Phys*, vol. 125, no. 19, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2370993.
- [21] T. H. Dunning, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen,” *J Chem Phys*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, Jan. 1989, doi: 10.1063/1.456153.
- [22] J. Wang, Y. H. Ding, and C. C. Sun, “A barrier-free nonatomic radical-molecule reaction: CCN + CH₄,” *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 3, pp. 431–433, 2005, doi: 10.1002/cphc.200400456.
- [23] Z. Zhu, Z. Zhang, C. Huang, L. Pei, C. Chen, and Y. Chen, “Kinetics of CCN Radical Reactions with a Series of Normal Alkanes,” *J Phys Chem A*, vol. 107, no. 48, pp. 10288–10291, Dec. 2003, doi: 10.1021/jp030763j.

[24] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).