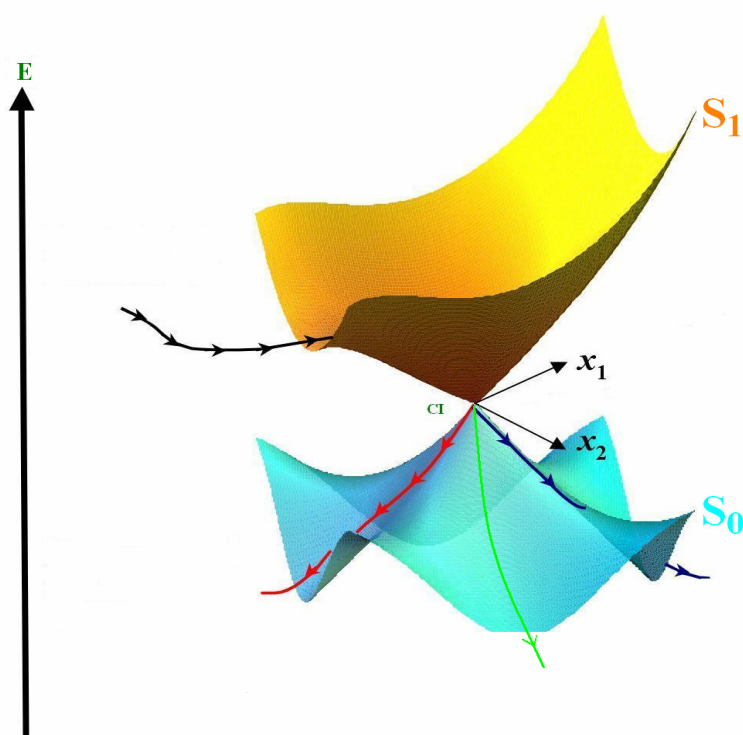


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Υπολογιστική Κβαντική Φωτοχημεία – Μηχανιστική μελέτη
φωτοδιάσπασης αλλυλοσιλανίων και φωτομετάθεσης βενζυλοσιλανίου με
CASSCF/CASPT2



Παναγιώτης Κ. Βάρας
Θεωρητικός Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2010

Αφιερώνεται στον δασκαλό μου

Αντώνη Ζαρκάδη

Ημερομηνία αίτησης του κ. Παναγιώτη Βάρρα : 4/4/2007

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Γ.Σ.Ε.Σ. : 666^A/27-4-2007

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής :

Επιβλέπων :

Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης, Αναπλ. Καθηγητής

Μέλη :

Ιωάννης Δημητρόπουλος, Καθηγητής

Αθανάσιος Τσίπης, Επικ. Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος : 27-4-2007

**Θέμα: « Υπολογιστική Κβαντική Φωτοχημεία – Μηχανιστική μελέτη φωτοδιάσπασης
Αλλυλοσιλανίων και φωτομετάθεσης βενζυλοσιλανίου με CASSCF/CASPT2 »**

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ Γ.Σ.Ε.Σ.:795/4-6-2010

1. Αναπλ. Καθηγητής **Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης** (Παν. Ιωαννίνων) Επιβλέπων Καθηγητής
2. Καθηγητής **Ιωάννης Δημητρόπουλος** (Παν. Δυτικής Μακεδονίας) Μέλος συμβουλευτικής Επιτροπής
3. Καθηγήτρια **Αγνή Μυλωνά-Κοσμά** (Παν. Ιωαννίνων) Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
4. Καθηγητής **Κων/νος Κοσμίδης** (Παν. Ιωαννίνων) Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
5. Αναπλ. Καθηγητής **Ιωάννης Ελεμές** (Παν. Ιωαννίνων) Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
6. Επικ. Καθηγητής **Μ. Σίσκος** (Παν. Ιωαννίνων) Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
7. Επικ. Καθηγητής **Β. Μελισσάς** (Παν. Ιωαννίνων) Μέλος της εξεταστικής επιτροπής







ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΔΙΔ. ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΒΑΡΡΑ

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής του κ. **Παναγιώτη Βάρρα**, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων την **16 Ιουνίου 2010**, ημέρα Τετάρτη, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο:

« Υπολογιστική Κβαντική Φωτοχημεία – Μηχανιστική μελέτη φωτοδιάσπασης αλλυλοσιλανίων και φωτομετάθεσης βενζυλοσιλανίου με CASSCF/CASPT2 »

Η επιτροπή έκρινε.....ομόφωνα.....ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης και απένειμε τον βαθμό άριστα.....

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής	Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης (Επιβλέπων)	
Καθηγητής	Ιωάννης Δημητρόπουλος	
Καθηγήτρια	Αγνή Μυλωνά-Κοσμά	<u>αμφιμυλ Κεετ</u>
Καθηγητής	Κων/νος Κοσμίδης	
Αναπλ. Καθηγητής	Ιωάννης Ελεμές	
Αναπλ. Καθηγητής	Μιχαήλ Γ. Σίσκος	
Επικ. Καθηγητής	Βασίλειος Μελισσάς	

Συντομογραφίες

AO atomic orbital

CAS complete active space

CASSCF complete active space self-consistent-field

CASPT2 complete active space perturbation theory to second order

CC coupled-cluster theory

CI configuration interaction

CISD configuration interaction with single and double excitations

CSF configuration state function

GTO Gaussian-type orbital

HF Hartree-Fock

HOMO highest occupied molecular orbital

LCAO linear combination of atomic orbitals

LUMO lowest unoccupied molecular orbital

MO molecular orbital

MCSCF multiconfiguration self-consistent-field

MP2 second-order Møller-Plesset perturbation theory

NBO natural bond orbital

PES potential energy surface

RHF restricted Hartree-Fock

ROHF restricted open shell Hartree-Fock

SCF self-consistent-field

STO Slater-type orbital

TZ triple zeta

UHF unrestricted Hartree-Fock

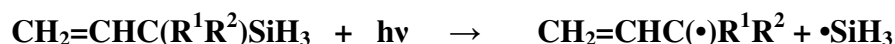
ZPE zero point energy

Πρόλογος

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή γίνεται μια προσπάθεια κατανόησης της χημικής δραστηριότητας των μορίων υπό την επίδραση υπεριώδους φωτός και την πρόβλεψη δυνατών φωτοπροϊόντων με την εφαρμογή μοντέρνων *ab-initio* υπολογιστικών μεθόδων όπως είναι οι μέθοδοι CASSCF και CASPT2 (ή CASMP2).

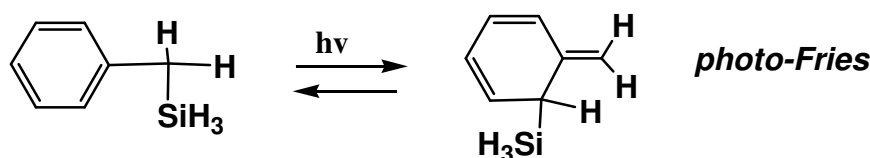
Αναλυτικότερα, η έρευνα χωρίζεται σε δύο ενότητες:

- ❖ Στην πρώτη ενότητα γίνεται μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si στην βασική (S_0) και στην πρώτη διεγερμένη τριπλή (T_1) κατάσταση σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια της μορφής $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{SiH}_3$, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Et}$. Βρέθηκε ότι η φωτοδιάσπαση οδηγείται



σε ρίζες και η θερμότητα της αντίδρασης (ΔH_r) στην T_1 είναι σε γραμμική σχέση με την ενέργεια διάσπασης του δεσμού (D_0) στην βασική κατάσταση. Έτσι για πρώτη φορά επιβεβαιώνεται με CASSCF και θεωρητικά ότι υπάρχει συσχέτιση ιδιοτήτων βασικής και διεγερμένης, συσχέτιση που ίσως φανεί χρήσιμη για την εκτίμηση της φωτοευαισθησίας υλικών. Μελετάται ακόμη η κινητική της φωτοδιάσπασης.

- ❖ Στην δεύτερη ενότητα εξετάζονται οι διεγερμένες καταστάσεις S_1 και T_1 και η φωτοχημεία του βενζυλοσιλανίου, $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$. Το μόριο αυτό αποτελεί την πρότυπη ένωση των αρωματικών οργανοπυριτικών ενώσεων, και επομένως τα συμπεράσματα που προκύπτουν αφορούν όλη την κατηγορία. Εκτός της διάσπασης σε ελεύθερες ρίζες ($\text{PhCH}_2\bullet$ και $\bullet\text{SiH}_3$) μέσω της T_1 , εξετάζεται κυρίως η **δραστηριότητα** της S_1 και βρέθηκε ότι αυτή δίνει το πειραματικά παρατηρούμενο προϊόν *alpha,ortho*-φωτομετάθεσης photo-Fries. Από την



διεξοδική εξερεύνηση όμως της S_1 υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας, το καινούργιο στοιχείο αποτελεί ο σχηματισμός του μέσω κωνικής τομής (CI), αλλά και η πρόβλεψη νέων φωτοπροϊόντων.

Ευχαριστίες

Η διατριβή αυτή είναι το αποτέλεσμα μίας μακροχρόνιας προσπάθειας, για την ολοκλήρωση της οποίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αντώνη Ζαρκάδη για τον χρόνο που αφιέρωσε, τις πολύτιμες συμβουλές του και την ηθική υποστήριξη που μου πρόσφερε, καθώς και τα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Πληροφορικής & Τηλεπικοινωνιών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας κ. Ιωάννη Δημητρόπουλο, και τον επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αθανάσιο Τσίπη.

Κατά την προσπάθεια αυτή συνέβαλλαν εποικοδομητικά ο επίκουρος καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μιχάλης Σίσκος τον οποίο ευχαριστώ θερμά, καθώς και ο επίκουρος καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Βασίλειος Μελισσάς και ο υποψήφιος Διδάκτορας κ. Παναγιώτης Γκριτζάπης.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές M. A. Robb (FRS), καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Imperial College London (UK), και την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Σπυριδούλα Ματσίκα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Temple της Philadelphia (USA), για τις εξειδικευμένες συμβουλές τους σε ορισμένα κρίσιμα σημεία της έρευνας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Θεωρία και Μέθοδοι

A. Η μέθοδος Hartree – Fock

- 2.1 Εισαγωγή 8
- 2.2 Οι εξισώσεις Hartree-Fock 9
- 2.3 Η προσέγγιση LCAO – Συναρτησιακά σύνολα βάσης τροχιακών 11
- 2.4 Οι εξισώσεις Roothaan – Hall 13
- 2.5 Μέθοδοι ανοικτής σιβάδας – Οι εξισώσεις Pople – Nesbet 15

B. Μετα Hartree – Fock μέθοδοι

- 2.6 Ενέργεια ηλεκτρονικής συσχέτισης (Ecorr.) 17
- 2.7 Η μέθοδος CI (Configuration Interaction) 18
- 2.8 Η μέθοδος MCSCF 20
- 2.9 Η μέθοδος CASSCF 21

Γ. Πολυδιαμορφωσιακή θεωρία διαταραχής δεύτερης τάξης, CASPT2

- 2.10 Εισαγωγή 26
- 2.11 Οι βασικές εξισώσεις της θεωρίας CASPT2 26

Δ. Εντοπισμένα και φυσικά τροχιακά

- 2.12 Εισαγωγή στην έννοια των εντοπισμένων τροχιακών 32
- 2.13 Δημιουργία εντοπισμένων τροχιακών 33
- 2.14 Εντοπισμένα τροχιακά και η μέθοδος CASSCF 35
- 2.15 Φυσικά τροχιακά 36
- 2.16 Μαθηματικό παράρτημα 37

E. Η προσέγγιση Born - Oppenheimer

- 2.17 Εισαγωγή στην προσέγγιση των Born – Oppenheimer 39
- 2.18 Συνθήκες ισχύος της προσέγγισης Born – Oppenheimer 40
- 2.19 Η κατάρρευση της προσέγγισης Born – Oppenheimer 43

Z. Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

- 2.20 Εισαγωγή στην έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας 51
- 2.21 Στάσιμα σημεία και μεταβατικές καταστάσεις 52
- 2.22 Κωνικές τομές υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας και ο κανόνας της μη διασταύρωσης ενεργειακών καμπύλων ίδιας συμμετρίας 55

- 2.23 Το θεώρημα των von Neumann-Wigner (The non-crossing rule) 57
- 2.24 Η εξίσωση ενός διπλού κώνου και κωνικές τομές 60
- 2.25 Ιδιότητες και είδη κωνικών τομών 63
- 2.26 Το πέρασμα μέσα από μια κωνική τομή 67
- 2.27 Σύγκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και κωνικής τομής 69
- 2.28 Μέθοδοι για την μελέτη των κωνικών τομών (CIs) 70
- 2.29 Εφαρμογές 71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Αποτελέσματα και συζήτηση

A. Η φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

- 3.1 Περίληψη 74
- 3.2 Εισαγωγή 75
- 3.3 Υπολογιστικές μέθοδοι 78
- 3.4 Αποτελέσματα υπολογισμών 79
 - 3.4.1 Δομή 79
 - 3.4.2 Η αντίδραση φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si 86
 - 3.4.3 Δομή και τοπολογία μεταβατικών καταστάσεων 104
 - 3.4.3.I Καμπυλότητα και στρέψη επιφάνειας 104
 - 3.4.3.II Σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων 105
 - 3.4.4 Κινητική της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si 112
 - 3.4.5 Συμπέρασμα 120
 - Υπολογιστικό παράρτημα 121
 - 1. Βασική κατάσταση (S_0) 121
 - 2. Πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1) 131
 - 3. Μεταβατική κατάσταση της πρώτης διεγερμένης τριπλής (T_1/TS) 136
 - Μαθηματικό παράρτημα 143

B. Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου

- 3.5 Περίληψη 147
- 3.6 Εισαγωγή 148
- 3.7 Μέθοδοι 151
- 3.8 Περιγραφή υπολογισμών του $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$
 - Η Βασική κατάσταση (S_0) 151
 - Κάθετη ηλεκτρονική διέγερση Franck-Condon στην S_1 κατάσταση 158
 - Πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση, S_1 158
 - Πρώτη μεταβατική κατάσταση της αδιαβατικής διάσπασης του δεσμού C-Si στην S_1 διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση 161
 - Πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση, T_1 167
 - Μεταβατική κατάσταση πρώτης διεγερμένης τριπλής, $T_1(TS)$, για την φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si. 170
- 3.9 Αποτελέσματα και συζήτηση
 - 3.9.1 Δομικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά 178
 - 3.9.2 Ηλεκτρικά φορτία και ηλεκτροστατικά δυναμικά 184

	Σύντομη εισαγωγή στην έννοια του ηλεκτροστατικού δυναμικού	184
	Ηλεκτρικά φορτία και ηλεκτροστατικά δυναμικά στις διεγερμένες καταστάσεις του βένζυλο σιλάνιου	186
3.9.3	Δείκτες Wiberg (ελεύθερο σθένος) – spin density	188
3.9.4	Ενέργειες διεγερμένων καταστάσεων	193
3.10	Κωνικές τομές υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας	195
	Πρώτη S_0/S_1 κωνική τομή	195
	Δεύτερη S_0/S_1 κωνική τομή	204
	Τρίτη S_0/S_1 κωνική τομή	210
	Τέταρτη S_0/S_1 κωνική τομή	216
	Πέμπτη S_0/S_1 κωνική τομή	220
	Εύρεση μεταβατικής κατάστασης στην S_1 για τον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών, φωτομετάθεσης o-photo-Fries και βένζυλο σιλάνιου στην S_0	227
	Έκτη S_0/S_1 κωνική τομή	236
3.11	Συμπέρασμα	237
3.12	Παρατηρήσεις	241
4.	Επίλογος	251
5.	Βιβλιογραφία και αναφορές	252

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Εισαγωγή

Μετά την ανάπτυξη της μητρομηχανικής το 1925 (Born, Jordan, Heisenberg) και της κυματομηχανικής του E. Schrödinger το 1926, η πρώτη εφαρμογή της νέας θεωρίας της κβαντικής μηχανικής στα μόρια ήταν εκείνη στο μόριο του υδρογόνου από τους Heitler και London το 1927, η οποία είχε ως συνέπεια την επέκτασή της από τους Slater και Pauling κάτω από το όνομα Valence Bond Theory (Θεωρία σθένους του δεσμού). Στην επίλυση του προβλήματος του μοριακού υδρογόνου, οι Heitler και London αντιμετώπισαν ορισμένα προβλήματα που αφορούσαν τον υπολογισμό των μοριακών ολοκληρωμάτων και πρώτος ο Siguiira, έλυσε αυτό το πρόβλημα. Ταυτόχρονα οι Hund, Mulliken και Lennard-Jones ανέπτυσαν την θεωρία των μοριακών τροχιακών (Molecular Orbital Theory - MO) ενώ η πρώτη πολύπλοκη μοριακή κυματοσυνάρτηση για το υδρογόνο εμφανίστηκε στην δημοσίευση των James και Coolidge το 1933 [15].

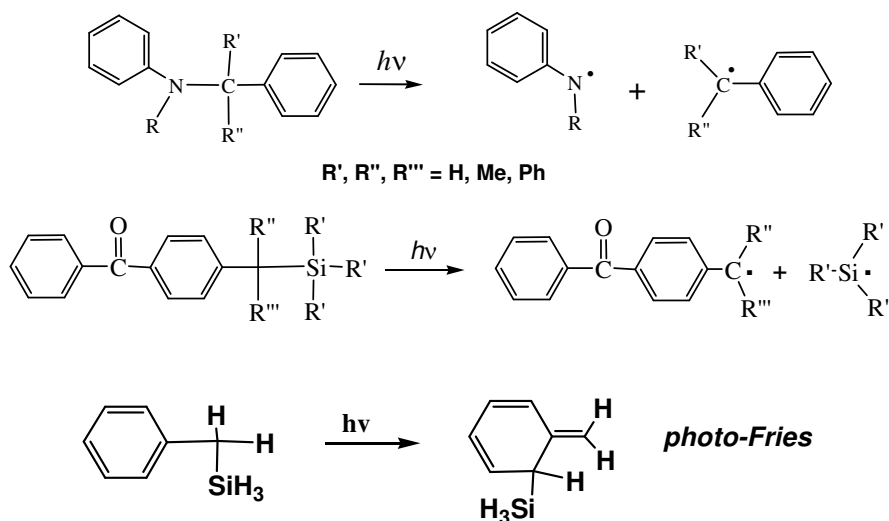
Η εποχή των επακριβών υπολογισμών έπρεπε να περιμένει έως την δεκαετία του 60 με την πρώτη δημοσίευση το 1968 των Kolos και Wolniewicz για το μόριο του υδρογόνου. Η εφαρμογή της κβαντικής μηχανικής στην οργανική χημεία ξεκινά με την πρώτη δημοσίευση του Hückel το 1931 με το γνωστό μοντέλο των π-ηλεκτρονίων και την πρώτη αναφορά στο βενζόλιο. Προς τα τέλη της δεκαετίας του 40 δημοσιεύονται μία σειρά άρθρων [8-11] από τους Coulson και Longuet-Higgins όπου θεμελιώνεται μια πιο μαθηματική θεώρηση και επέκταση της θεωρίας του Hückel, ενώ εισάγονται έννοιες όπως οι ικανότητες πόλωσης ατόμου-δεσμού και δεσμού-δεσμού (atom-bond- $\pi_{\mu\nu,\pi}$, bond-bond- $\pi_{\mu\nu,\pi}$ polarizabilities) οι οποίες μετέπειτα χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη της χημικής δραστηριότητας, ενώ στην δεκαετία του 1990 επικαιροποιήθηκαν από τους Zimmerman και Weinhold και ενσωματώθηκαν σε μοντέρνα μορφή σε υπολογιστικά πακέτα [140]. Στις αρχές του 1949 ξεκινά η αυστηρή μαθηματική θεώρηση της θεωρίας των μοριακών τροχιακών από την ομάδα του Lennard-Jones στην Αγγλία [12-13, 39-49, 18-21], και από τον Roothaan [27] στην Αμερική στο πανεπιστήμιο του Σικάγου. Πλείστες εφαρμογές ακολούθησαν [3-4,22,30,33-34,198-199].

Οι προσεγγιστικοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για τα οργανικά μόρια συνεχίστηκαν έως και τις δεκαετίες του 1950 και 1960 με την ανάπτυξη των μεθόδων PPP, CNDO, MNDO και άλλων παρεμφερών ημιεμπειρικών μεθόδων [182], ενώ στις αρχές της δεκαετίας του 1970 ο *J. Pople* και η ερευνητική του ομάδα δίνουν στην επιστημονική κοινότητα το πρώτο πλήρες υπολογιστικό πακέτο ab-initio υπολογισμών κάτω από το όνομα Gaussian-70. Οι ab-initio υπολογισμοί εξαπλώθηκαν ευρέως και 'άνθησαν' την δεκαετία του 1980, ενώ σημαντικές αλλαγές επήλθαν την δεκαετία του 1990 με την συγγραφή νέων αλγόριθμων και την εφαρμογή τους σε πολλά προβλήματα χημείας.

Τις δεκαετίες του 1950 και 1960 η **Φωτοχημεία** είχε πλέον εδραιωθεί ως μια ξεχωριστή ειδικότητα της οργανικής χημείας και πρώτοι στις αρχές του 1950 οι *Parr* και *Pariser* με την ανάπτυξη της δικιάς τους ημιεμπειρικής μεθόδου υπολόγισαν την ηλεκτρονική δομή και τα ηλεκτρονικά φάσματα πολύπλοκων οργανικών μορίων όπως είναι το βενζόλιο και αζωτούχων ετεροκυκλικών ενώσεων. Ήδη από την δεκαετία του 1960, μέχρι και σήμερα, οι κανόνες των *Woodward* και *Hoffmann* [195, 196, 239, 242, 243] και τα διαγράμματα του *Salem* [144] χρησιμοποιούν για την ανάλυση των φωτοχημικών αντιδράσεων. Την ίδια χρονική περίοδο άρχισε να γίνεται κατανοητό από διάφορες ερευνητικές ομάδες (*Zimmerman*, *Michl*) οι οποίες δούλευαν στο ερευνητικό πεδίο της οργανικής φωτοχημείας ότι υπάρχει ανάγκη για μια πιο ενιαία θεωρία της φωτοχημείας και χρήση υπολογιστικών μεθόδων για την μελέτη και ανάλυση των μηχανισμών των φωτοχημικών αντιδράσεων. Κάτι τέτοιο απαιτούσε επίσης και λεπτομερή γνώση της μοριακής δομής στην συγκεκριμένη διεγερμένη κατάσταση, ενώ για την υλοποίηση όλων αυτών των απαιτήσεων χρειαζόνταν ισχυρά υπολογιστικά εργαλεία που όμως δεν ήταν διαθέσιμα στις προαναφερόμενες δεκαετίες. Σήμερα τέτοια εργαλεία είναι διαθέσιμα χάρις στην εξαίπωση και διάδοση αξιόπιστων λογισμικών πακέτων που κάνουν την μελέτη των φωτοχημικών αντιδράσεων προσιτή σε ένα ευρύ κοινό. Το πεδίο της **υπολογιστικής κβαντικής φωτοχημείας** είναι σχετικά νέο, ειδικά όσο αφορά στην μελέτη των υπερταχέων (ultrafast) αντιδράσεων, και έχει πλέον καταστεί συστατικό στοιχείο της υπολογιστικής χημείας ικανό να δώσει εξηγήσεις σε μια πληθώρα χημικών και

βιολογικών φαινομένων όπως είναι η όραση, η φωτοσύνθεση, ο φωτοχρωτισμός, ο φωσφορισμός, ο φθορισμός κ.ά. Αυτή η πρόοδος έχει αποτυπωθεί στα συλλογικά έργα *Computational photochemistry* (2005), [139, 140]. Το 1988 ο *R. G. Pearson* [65] δείχνει ότι για μία σειρά διατομικών μορίων υπάρχει ένας **ικανοποιητικός ποιοτικός** συσχετισμός μεταξύ της ενέργειας διασπάσεως του χημικού δεσμού στην βασική κατάσταση (D_0) και της κάθετης (vertical) ενέργειας ή συχνότητας της πρώτης διεγερμένης κατάστασης, ν_{max} , δηλαδή της έντονης απορρόφησης στο φάσμα UV/Vis. Το γενικό συμπέρασμα που εξάγει ο *Pearson* είναι ότι όσο η τιμή του ν_{max} ελαττώνεται, τόσο μειώνεται και της D_0 , και κατά συνέπεια αυξάνεται η χημική δραστηριότητα του μορίου. Αυτό είναι ήδη γνωστό από την θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (M.O), γιατί τα μετωπικά τροχιακά ενός μορίου, HOMO και LUMO, ορίζουν την χαμηλότερη ενέργεια διέγερσης ή μετάβασης και είναι εκείνα που σύμφωνα με τον *K. Fukui* [3, 4, 186, 194, 198] οδηγούν την χημική αντίδραση, όπως επίσης σημαντικές για την δραστηριότητα είναι και εκείνες οι διεγερμένες καταστάσεις που βρίσκονται κοντά στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Με αυτόν τον τρόπο ο *Pearson* [65] επιχειρεί μια πρώτη ποιοτική συσχέτιση μεταξύ των ιδιοτήτων των ηλεκτρονικών φασμάτων UV/Vis και της χημικής δραστηριότητας των ενώσεων, θεωρώντας ότι η χημική δραστηριότητα είναι 'κρυπτογραφημένη' στο UV/Vis φάσμα. Νεότεροι ημειμπειρικοί, ab-initio (HF, MP2) και DFT υπολογισμοί από τους *Budyka, Zyubina* και *Zarkadis* σε αρωματικές N-υποκατεστημένες ανιλίνες [64] και σε αρωματικά παράγωγα του βενζυλοσιλάνιου [63] δείχνουν ότι υπάρχει μια ισχυρή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ευκολίας της φωτοδιάσπασης του χημικού δεσμού C-Si (ή C-N) και της ισχύος του (D_0). Η διατύπωση τέτοιων ποσοτικών συσχετίσεων θα μας έδινε τη δυνατότητα να εκτιμήσουμε μια λίαν χρήσιμη αλλά δυσκολοπροσδιορίσιμη ιδιότητα διεγερμένων καταστάσεων (φωτοδιάσπαση) βασιζόμενοι στην εύκολα προσβάσιμη D_0 που είναι ιδιότητα της βασικής κατάστασης. Ποιοτικές συσχετίσεις έχουν υποθέσει και οι *Michl* and *Bonačić-Koutecký* στο *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, 1990, αλλά έχουν αμφισβητήσει γενικά οι *Allinger et al* [269] και οι *Allonas et al.* [*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 127] αναφερόμενοι στην εργασία των ανιλινών [64]. Πειραματικά όμως δεδομένα

φωτοδιασπάσεων των παραπάνω συστημάτων που λήφθηκαν κατά την εκπόνηση των Διδ. Διατριβών *E. Ράγγα* (ανιλίνες, 2006) και *Γ. Περδικομάτη* (βενζυλοσιλάνια, 2004) επιβεβαιώνουν τις συσχετίσεις. Επίσης βρέθηκε ότι με απάλειψη της βενζόυλο ομάδας (PhCO-) το σύστημα αλλάζει ριζικά συμπεριφορά και οδηγείται όχι σε φωτοδιάσπαση και σχηματισμό ριζών, αλλά σε προϊόντα φωτομετάθεσης (*photo-Fries*).

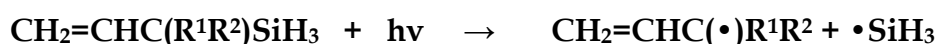


Σκοπός

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω συμπεράσματα, αποφασίστηκε σε αυτή την διατριβή να γίνει μια πιο διεξοδική υπολογιστική μελέτη των ανωτέρω ιδιοτήτων με τη μέθοδο CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) που θεωρείται η πλέον αξιόπιστη για την περιγραφή διεγερμένων καταστάσεων. Αυτό διότι δίνει πολύ καλές μοριακές γεωμετρίες και απεικονίζει αρκετά καλά την τοπογραφία των επιφανειών μοριακής δυναμικής ενέργειας. Ακόμη ο αλγόριθμος της περιλαμβάνει αναλυτικές πρώτες και δεύτερες παραγώγους της ενέργειας διευκολύνοντας έτσι τους υπολογισμούς. Επειδή όμως δεν δίνει ικανοποιητικές τιμές για τις ενέργειες χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά και η μέθοδος CASPT2 ή CASMP2 για μεγαλύτερη ακρίβεια. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με το πακέτο Gaussian 03, Revision B.03, [249].

Συγκεκριμένα θα μελετηθεί:

(1) Η *φωτοδιάσπαση* του αλλυλοσιλανίου και υποκατεστημένων ενωσών του,



ως το απλούστερο σύστημα όπου θα μπορούσαν να ελεγχθούν οι παραπάνω αναφερόμενες συσχετίσεις με CASSCF (CASPT2), και

(2) Η *φωτομετάθεση* του βενζυλοσιλανίου (δες σχήμα παραπάνω) και ιδιαίτερα οι μηχανιστικές διχογνωμίες που θέλουν το σχηματισμό του *photo-Fries* προϊόντος είτε σαν απόρροια φωτοδιάσπασης και *ortho*-επανασύνδεσης ριζών ($\text{PhCH}_2\bullet$ και $\bullet\text{SiH}_3$), είτε σαν πορεία ενός και μόνο σταδίου. Στην τελευταία εκδοχή θα διερευνηθεί η διαμεσολάβηση *κωνικών τομών* (conical intersections) που αποτελεί το νέο ερμηνευτικό 'παράδειγμα' που ανέδειξε η μοντέρνα θεωρητική και πειραματική έρευνα στη φωτοχημεία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρία και Μέθοδοι

A. Η μέθοδος Hartree-Fock

2.1 Εισαγωγή

Η ab-initio θεωρία των μοριακών τροχιακών (MOs) ασχολείται με την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των ατομικών και μοριακών συστημάτων, βασίζεται στους θεμελιώδεις νόμους της κβαντικής μηχανικής και χρησιμοποιεί μια πληθώρα μαθηματικών τεχνικών και προσεγγίσεων για την επίλυση βασικών εξισώσεων.

Η κβαντική χημεία επιχειρεί την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Στην εξίσωση (1), \hat{H} είναι ο Χαμιλτονιανός τελεστής του συστήματος ο οποίος (σε a.u) είναι

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

M_I είναι η μάζα του πυρήνα I, r_{ij} η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j, R_{IJ} η απόσταση μεταξύ των πυρήνων I και J, ενώ Z_I, Z_J είναι οι αντίστοιχοι ατομικοί αριθμοί ενώ $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ είναι η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου i και του πυρήνα I.

Η κυματοσυνάρτηση $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ περιέχει όλες τις πληροφορίες που αφορούν το σύστημα, ενώ E είναι η ενέργειά του.

Εφόσον η Ψ εξαρτάται από τις θέσεις όλων των πυρήνων και των ηλεκτρονίων και αφού τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφρύτερα από τους πυρήνες και επομένως κινούνται πολύ πιο γρήγορα, έπεται ότι θα ανταποκρίνονται στιγμιαία σε οποιαδήποτε μεταβολή στις σχετικές θέσεις των πυρήνων. Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι μπορεί να γίνει διαχωρισμός μεταξύ των ηλεκτρονικών και πυρηνικών συντεταγμένων και να γράψουμε την Ψ ως

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \cdot \Psi_{ne}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (3)$$

Ψ_e, Ψ_{ne} είναι η ηλεκτρονική και η πυρηνική κυματοσυνάρτηση αντίστοιχα. Από την τελευταία σχέση και κρατώντας τις θέσεις όλων των πυρήνων σταθερές (“παγωμένοι

πυρήνες”) μπορούμε να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger ως προς το ηλεκτρονικό της μέρος. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα πρώτο στάδιο προσέγγισης για την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, ενώ η σχέση (3) εκφράζει την προσέγγιση-θεώρημα των Born-Oppenheimer (BO) στο οποίο θα αναφερθούμε λεπτομερώς σε επόμενο κεφάλαιο.

Η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση Ψ θα πρέπει να ικανοποιεί την αρχή της αντισυμμετρίας, δηλαδή το προσήμο της θα πρέπει να αλλάζει όταν δύο όμοια σωματίδια ανταλλάσσουν θέσεις. Αυτή η ιδιότητα είναι φυσικό προαπαιτούμενο για την ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση και προκύπτει από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια:

$$\Psi_e(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \dots, \vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j, \dots, \vec{\mathbf{r}}_n) = -\Psi_e(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \dots, \vec{\mathbf{r}}_j, \vec{\mathbf{r}}_i, \dots, \vec{\mathbf{r}}_n) \quad (4)$$

Ακριβείς λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger υπάρχουν μόνο για πολύ απλά συστήματα, όπως είναι το άτομο του υδρογόνου και το μοριακό ιόν του υδρογόνου. (Για μια εις βάθος ανάλυση της δυναμικής ισοδυναμίας των ηλεκτρονίων και της αρχής της αντισυμμετρίας βλ. αναφορά 217, σελ. 162)

Το θεώρημα των μεταβολών (Variation theorem)¹⁴⁷⁻¹⁶⁰

Εάν Ψ είναι μια κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση, τότε η αναμενόμενη τιμή του Χαμιλτονιανού τελεστή είναι ένα άνω φράγμα στην ακριβή τιμή της ενέργειας (E_0) της βασικής κατάστασης, με άλλα λόγια

$$\text{εάν } \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \text{ και } \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E, \text{ τότε θα είναι } E_0 \leq E \quad (5)$$

2.2 Οι εξισώσεις Hartree-Fock (HF)

Για μια πολυηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση η αντισυμμετρική ιδιότητα ικανοποιείται από την ορίζουσα Slater η οποία έχει την παρακάτω γενική μορφή

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1), \chi_2(\vec{x}_1), \dots, \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2), \chi_2(\vec{x}_2), \dots, \chi_k(\vec{x}_2) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \chi_1(\vec{x}_n), \chi_2(\vec{x}_n), \dots, \chi_k(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Τα στοιχεία της οριζούσας, χ_i , ονομάζονται spin-τροχιακό (spin = αυτοπεριστροφική-σπιν) και είναι η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου που περιγράφει την χωρική κατανομή του αλλά και το spin. Το διάνυσμα $\vec{x} = (\vec{r}, \omega)$ δείχνει τις χωρικές συντεταγμένες του ηλεκτρονίου (\vec{r}) και την μεταβλητή του spin (ω). Για κάθε χωρικό μοριακό τροχιακό $\psi(\vec{r})$ μπορούμε να σχηματίσουμε δύο διαφορετικά spin τροχιακά - ένα με α spin και ένα με β spin

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r}) \cdot \alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r}) \cdot \beta(\omega) \end{cases} \quad (7)$$

όπου $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ και $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$.

Το σύνολο των μοριακών τροχιακών που μας δίνει την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια του συστήματος λαμβάνεται με μια διαδικασία που ονομάζεται 'SCF - Self Consistent Field', (Αυτοσυνεπές πεδίο, Θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου) και η αρχέτυπη SCF διαδικασία είναι η μέθοδος Hartree-Fock (HF) [147-148, 156, 163-165, 199, 219]. Όλες οι μέθοδοι SCF οδηγούν σε εξισώσεις της μορφής

$$\hat{f}(i) \chi(\vec{x}_i) = \epsilon_i \chi(\vec{x}_i) \quad (8)$$

οι οποίες καλούνται εξισώσεις Hartree-Fock. Τέτοιας μορφής εξίσωση ανήκει στην κατηγορία των εξισώσεων ιδιοτιμών (eigenvalue equations). Το $\hat{f}(i)$ είναι ένας δρών μονο-ηλεκτρονικός τελεστής που ονομάζεται τελεστής Fock και ορίζεται στην σχέση (9), ενώ ϵ είναι η ενέργεια του τροχιακού.

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + v^{HF}(i) \quad (9)$$

Στην παραπάνω σχέση το $v^{HF}(i)$ είναι το δυναμικό εκείνο που υφίσταται το ηλεκτρόνιο i λόγω της παρουσίας των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Η ουσία της

προσέγγισης HF έγκειται στο γεγονός ότι αντικαθιστά το πολύπλοκο πολυηλεκτρονικό πρόβλημα με μονοηλεκτρονικές εξισώσεις του τύπου (8) στις οποίες οι απώσεις ηλεκτρόνιο-ηλεκτρόνιο (e-e) αντιμετωπίζονται με έναν μέσο τρόπο. Το δυναμικό HF εξαρτάται από τα spins των άλλων ηλεκτρονίων, και έτσι ο τελεστής Fock εξαρτάται από τις ίδιες του τις ιδιοσυναρτήσεις και επομένως η εξίσωση (8) είναι μη-γραμμική και θα πρέπει να επιλυθεί με επαναληπτική διαδικασία. Ειδικότερα εξισώσεις αυτής της μορφής καλούνται ολοκληρο-διαφορικές εξισώσεις (integro-differential equations) και στην πράξη η ακριβής επιλυση τους είναι δυνατή μόνο για τα άτομα.

2.3 Η προσέγγιση LCAO - Συναρτησιακά σύνολα βάσης τροχιακών

Για τα μόρια οι λύσεις (χ ή ψ) της εξίσωσης HF (8) ονομάζονται μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals-MOs). Αυτά τα μοριακά τροχιακά παράγουν τον χώρο ολόκληρου του μορίου όπως τα ατομικά τροχιακά παράγουν τον χώρο ενός ατόμου. Επειδή στην χημεία θεωρούμε ότι οι ιδιότητες των ατόμων διατηρούνται σε κάποιον βαθμό ακόμη και όταν αυτά βρίσκονται μέσα στα μόρια, είναι λογικό να κάνουμε την παραδοχή ότι οι μονοηλεκτρονικές λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger για τα μόρια θα προσομοιάζουν εκείνες του ατόμου του υδρογόνου. Στην πράξη, τα μοριακά τροχιακά εκφράζονται σαν γραμμικός συνδυασμός ενός προκαθορισμένου συνόλου μαθηματικών συναρτήσεων, $\{\phi\}$, που είναι γνωστές ως σύνολο βάσης (basis set)

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (10)$$

Στην παραπάνω σχέση, τα $c_{\mu i}$ είναι οι άγνωστοι συντελεστές αναπτύγματος του μοριακού τροχιακού ψ_i . Λόγω του ότι οι συναρτήσεις ϕ_{μ} τοποθετούνται στις θέσεις των ατομικών πυρήνων, ονομάζονται συνήθως ατομικά τροχιακά και η σειρά (10)

αναφέρεται ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών ή προσέγγιση LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Οι συναρτήσεις βάσης επιλέγονται να είναι κανονικοποιημένες. Τα μοντέρνα ab-initio προγράμματα ηλεκτρονικής δομής χρησιμοποιούν ατομικά τροχιακά τύπου Gaussian (Γκαουσιανές συναρτήσεις) GTO (Gaussian Type Orbital) ως συναρτήσεις βάσης [147, 156, 164, 165, 169]. Αυτού του τύπου οι συναρτήσεις στην Καρτεσιανή τους μορφή δίνονται από τον τύπο

$$g(\alpha, i, j, k, x, y, z) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (11)$$

Εδώ το α είναι μια σταθερά που προσδιορίζει το μέγεθος του GTO, ενώ οι αριθμοί $i, j, k \in \mathbb{Z}_+$ και υπαγορεύουν την φύση, δηλαδή το είδος του ατομικού τροχιακού.

Έτσι, όταν

- $i + j + k = 0$, το τροχιακό έχει σφαιρική συμμετρία και είναι τύπου s
- $i + j + k = 1$, το τροχιακό έχει αξονική συμμετρία και είναι τύπου p, ενώ για
- $i + j + k = 2$ έχουμε τροχιακό τύπου d.

Οι ατομικές συναρτήσεις g ονομάζονται και πρωτεύοντα (ή πρωτογενή ή αρχικά - primitive) Γκαουσιανά τροχιακά. Εναλλακτική μορφή αποτελούν και οι σφαιρικές συναρτήσεις Gaussian οι οποίες έχουν την ακόλουθη μορφή :

$$g = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} (Y_{lm}^* + Y_{lm}) / \sqrt{2} \quad (12)$$

N είναι ο παράγοντας κανονικοποίησης της συνάρτησης και Y_{lm} είναι η σφαιρική αρμονική συνάρτηση. Γραμμικοί συνδυασμοί των πρωτεύοντων Γκαουσιανών τροχιακών χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν τις πραγματικές συναρτήσεις βάσης,

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (13)$$

$$\psi_i = \sum_\mu \sum_p c_{i\mu} d_{\mu p} g_p \quad (14)$$

2.4 Οι εξισώσεις Roothaan – Hall (Η μέθοδος RHF)

Όπως είναι γνωστό, το πρόβλημα υπολογισμού των μοριακών τροχιακών και της ενεργειάς τους ανάγεται στην επίλυση της (χωρικής) ολοκληρο-διαφορικής εξίσωσης

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (15)$$

Αριθμητικές λύσεις για την παραπάνω εξίσωση είναι εφικτές μόνο στην περίπτωση των ατόμων ενώ προς το παρόν δεν υπάρχει κάποια πρακτική μέθοδος για τα μόρια. Το 1951 οι Roothaan και Hall [27, 48] έδειξαν ότι με την εισαγωγή ενός γνωστού συνόλου βάσης στην (15), το πρόβλημα επίλυσης της διαφορικής εξίσωσης ανάγεται σε ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων οι οποίες μπορούν να επιλυθούν με πρότυπες μεθόδους της θεωρίας των μητρών. Εισάγοντας ένα σύνολο βάσης $\{\phi_\nu(\vec{r})\}$ με $\nu=1,2,\dots,k$ τα μοριακά τροχιακά γράφονται ως

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \phi_\nu \quad (16)$$

Με αντικατάσταση της (16) στην (15) παίρνουμε

$$\hat{f}(\vec{r}_1) \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (17)$$

Πολλαπλασιάζοντας στα αριστερά και τα δύο μέλη της (17) με την μιγαδική συζυγή συνάρτηση $\phi_\mu^*(\vec{r}_1)$ η διαφορική εξίσωση μετατρέπεται σε εξίσωση μητρών,

$$\phi_\mu^*(\vec{r}_1) \hat{f}(\vec{r}_1) \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad \Rightarrow$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \hat{f}(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (18)$$

Εάν εισάγουμε την μήτρα Fock (Fock matrix), \mathbf{F} , η οποία παριστάνει την εκπροσώπηση μήτρας του τελεστή Fock σε σχέση με το σύνολο βάσης $\{\phi_\mu\}$, τα στοιχεία της οποίας ορίζονται ως

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \hat{f}(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (19\alpha)$$

και την μήτρα επικάλυψης (Overlap matrix), S , με στοιχεία $S_{\mu\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (19\beta)$$

τότε η εξίσωση (18) μπορεί να γραφεί ως ακολούθως

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (20\alpha)$$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (20\beta)$$

Οι σχέσεις (20) ονομάζονται εξισώσεις των Roothaan και Hall και μπορούν να γραφούν περιεκτικά σε μορφή μητρών ως

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (21)$$

όπου οι μήτρες C (τετραγωνική $k \times k$ μήτρα των συντελεστών $c_{\mu i}$) και $\boldsymbol{\varepsilon}$ (διαγώνια μήτρα που περιλαμβάνει τις ενέργειες ε_i των τροχιακών) ορίζονται ως ακολούθως

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{k1} & c_{k2} & \dots & c_{kk} \end{pmatrix} \quad (22)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & \mathbf{0} \\ & \ddots & \\ \mathbf{0} & & \varepsilon_n \end{pmatrix} \quad (23)$$

Οι στήλες της C μας δίνουν τα μοριακά τροχιακά, για παράδειγμα οι συντελεστές της πρώτης στήλης μας δίνουν το τροχιακό ψ_1 , της δεύτερης το ψ_2 και ούτω καθεξής. Συνεπώς λύνοντας την εξίσωση (21) παίρνουμε τα τροχιακά ψ_i (ιδιοσυναρτήσεις - eigenfunctions) και τις αντίστοιχες ενέργειες (ιδιοτιμές - eigenvalues) ε_i . Όταν επιτυγχάνεται σύγκλιση, η ενέργεια είναι ένα ελάχιστο και τα τροχιακά δημιουργούν

ένα πεδίο το οποίο παράγει τα ίδια τροχιακά, και έτσι δικαιολογείται και το όνομα της μεθόδου SCF. Τελικά παίρνουμε ένα σύνολο τροχιακών το οποίο αποτελείται από δύο υποσύνολα - το πρώτο περιέχει τα κατειλημμένα ή κατεχόμενα (occupied) τροχιακά $\{\psi_i, \psi_j, \dots\}$ και το δεύτερο τα μη-κατειλημμένα ή εικονικά (unoccupied or virtual) τροχιακά $\{\psi_a, \psi_b, \dots\}$. Ο συνολικός αριθμός των μοριακών τροχιακών που προκύπτει είναι ίσος με τον αριθμό των συναρτήσεων βάσης, δηλαδή με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που αποτελούν την βάση που χρησιμοποιήθηκε. Οι εξισώσεις των Roothaan-Hall εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά σε μόρια κλειστής στιβάδας (closed-shell) και η μέθοδος αυτή αναφέρεται ειδικά ως Restricted Hartree Fock (RHF). Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι η μέθοδος RHF υπακούει στο θεώρημα των μεταβολών και είναι συνεπής ως προς το μέγεθος.

2.5 Μέθοδοι ανοικτής στιβάδας - Οι εξισώσεις των Pople-Nesbet¹⁴⁸

Για συστήματα με στιβάδα ανοικτού τύπου (open-shell) οι αντίστοιχες εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Pople - Nesbet και χρειάζονται για την περιγραφή των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Εδώ τα α και β ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διαφορετικά χωρικά τροχιακά, ψ , έχοντας σαν αποτέλεσμα να προκύπτουν δύο σύνολα μοριακών τροχιακών, όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις,

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \phi_{\mu} \quad (24\alpha)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \phi_{\mu} \quad (24\beta)$$

Από τις ανωτέρω εξισώσεις προκύπτει το κάτωθεν ζεύγος εξισώσεων που είναι γνωστές ως εξισώσεις των Pople και Nesbet

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\epsilon}^\alpha \quad (25\alpha)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\epsilon}^\beta \quad (25\beta)$$

Η μέθοδος αυτή καλείται Unrestricted Hartree-Fock (UHF).

B. Μετα - Hartree-Fock Μέθοδοι

2.6 Ενέργεια Ηλεκτρονικής συσχέτισης ($E_{corr.}$)

Η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger με την μέθοδο Hartree-Fock (HF) προκύπτει με την παραδοχή ότι η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση αντικαθίσταται από ένα μέσο πεδίο κατά την διαδικασία SCF. Σε αυτή την περίπτωση ακόμα και αν πάρουμε ένα μεγάλο σύνολο βάσης, η μέθοδος HF μπορεί να υπολογίσει μέχρι περίπου το 98-99% της συνολικής ηλεκτρονικής ενέργειας (E_e), με την διαφορά της τάξης του 1-2% να είναι αρκετά σημαντική για την περιγραφή διάφορων χημικών φαινομένων όπως είναι η ενέργεια διάσπασης ενός χημικού δεσμού, οι κάθετες (Franck-Condon) ενέργειες διέγερσης, η φύση και οι ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων, κλπ.

Η διαφορά μεταξύ της (μη-σχετικιστικής) ακριβούς τιμής ενέργειας (E) του συστήματος και της ενέργειας HF (E_0) υπολογισμένη με θεωρητικά άπειρο σύνολο βάσης ονομάζεται ενέργεια ηλεκτρονικής συσχέτισης (electron correlation energy), $E_{corr.}$, και δίνεται από την σχέση (1),

$$E_{corr.} = E - E_0 \quad (1)$$

Εφόσον η E_0 είναι ένα πάνω φράγμα στην E , δηλαδή $E < E_0$, έπεται ότι η $E_{corr.}$ είναι αρνητική.

Η έννοια της ενέργειας ηλεκτρονικής συσχέτισης πηγάζει από το φαινόμενο της ηλεκτρονικής συσχέτισης (electron correlation). Όπως γνωρίζουμε, στον Χαμιλτονιανό τελεστή περιλαμβάνεται η άπωση Coulomb μεταξύ δύο ηλεκτρονίων i και j μέσω του όρου $1/r_{ij}$. Όσο μειώνεται η απόσταση r_{ij} τόσο αυξάνεται η άπωση και για $r_{ij} \rightarrow 0$ έχουμε τεράστια αύξηση της άπωσης και συνεπώς δύο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο σημείο του χώρου. Επομένως η κίνηση δύο οποιοδήποτε ηλεκτρονίων δεν είναι ανεξάρτητη αλλά συσχετισμένη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτρονική συσχέτιση.

Η κίνηση δύο ηλεκτρονίων με παράλληλο spin είναι συσχετισμένη, δηλαδή η πιθανότητα εύρεσης αυτών στο ίδιο σημείο του χώρου είναι ίση με μηδέν όπως μπορεί εύκολα να αποδειχθεί [148].

Αυτό το είδος συσχέτισης ονομάζεται συσχέτιση ανταλλαγής,

(exchange correlation) και σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι γύρω από κάθε ηλεκτρόνιο σχηματίζεται μια οπή Fermi. Η ύπαρξη της οπής Fermi είναι ένα καθαρά κβαντομηχανικό φαινόμενο χωρίς κλασικό ανάλογο και δεν έχει να κάνει με τα ηλεκτρικά φορτία των ηλεκτρονίων, γιατί ακόμα και αν τα ηλεκτρόνια δεν είχαν ηλεκτρικό φορτίο ($q_e = 0$), θα έδειχναν αυτό το φαινόμενο [160].

Η κίνηση όμως ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλο spin παραμένει ασυσχέτιστη, ενώ η πιθανότητα ευρέσεως αυτών στο ίδιο σημείο του χώρου είναι μη-μηδενική. Η τιμή της βέβαια είναι πάρα πολύ μικρή [148]. Η E_{corr} διακρίνεται στην δυναμική ή μικρής εμβέλειας (dynamic or short range) ενέργεια ηλεκτρονικής συσχέτισης και στην στατική ή μεγάλης εμβέλειας (static or long-range). Η δυναμική E_{corr} οφείλεται στην στιγμιαία συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τα ίδια χωρικά (spatial) τροχιακά. Με άλλα λόγια περιλαμβάνει τις στιγμιαίες απώσεις των ηλεκτρονίων σε διπλής καταληψιμότητας τροχιακά. Ακόμη διακρίνεται στην ακτινική (radial) και στην γωνιακή (angular) ηλεκτρονική συσχέτιση [155], ενώ οι δύο αυτοί τύποι διαχωρίζονται πολύ δύσκολα τις περισσότερες φορές.

Τέλος η στατική E_{corr} αφορά την ηλεκτρονική συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρονίων σε διαφορετικά τροχιακά. Για τον όσο καλύτερο υπολογισμό της ενέργειας των ατόμων και μορίων, άρα και της E_{corr} οι τρεις κύριες ab-initio μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως στην κβαντική χημεία είναι η Αλληλεπίδραση Διαμορφώσεων ή Σχηματισμών (Configuration Interaction - CI), π.χ Full CI, CIS, CID, CISD, CISDT, κλπ, η θεωρία διαταραχών πολλών σωμάτων (Many Body Perturbation Theory - MBPT) [147, 148, 156, 165, 169] και η θεωρία του συζευγμένου σμήνους ή συμπλέγματος (Coupled Cluster - CC) [147,165].

2.7 Η μέθοδος CI (Configuration Interaction)

Η μέθοδος CI (Αλληλεπίδραση Διαμορφώσεων) [147, 148, 155, 163-165] περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση Ψ_{CI} η οποία ορίζεται στην σχέση (2α) ως,

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} \Psi_{abcd}^{rstu} + \dots \quad (2\alpha)$$

Η (2α) παριστάνει την μορφή της πλήρους CI (Full CI) κυματοσυνάρτησης. Χρησιμοποιώντας τους τύπους των απεριόριστων αθροισμάτων (unrestricted sums) η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί και ως εξής,

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{a,b,c \\ r,s,t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{\substack{a,b,c,d \\ r,s,t,u}} c_{abcd}^{rstu} \Psi_{abcd}^{rstu} + \dots \quad (2\beta)$$

Στις εξισώσεις (2α) και (2β), Ψ_0 είναι η HF κυματοσυνάρτηση η οποία περιέχει N το πλήθος ηλεκτρόνια, Ψ_a^r είναι εκείνη η οριζουσα Slater κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο από το κατειλημμένο τροχιακό χ_a έχει διεγερθεί στο μη-κατειλημμένο τροχιακό χ_r . Επομένως ο δεύτερος όρος περιλαμβάνει όλες τις δυνατές οριζουσες που μπορούν να προκύψουν από την Ψ_0 κατ'αυτὸν τον τρόπο και για ένα δοσμένο σύνολο βάσης. Οι οριζουσες αυτές καλούνται απλές διεγερμένες (singly excited). Ομοίως, μετακινώντας δύο ηλεκτρόνια από τα κατεχόμενα τροχιακά χ_a και χ_b στα εικονικά χ_r και χ_s σχηματίζονται διπλά διεγερμένες οριζουσες (doubly excited), και ούτω καθεξής [165, 166]. Η Ψ_{CI} χαρακτηρίζεται ως μια πολυοριζουσιακή κυματοσυνάρτηση. Η ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται από το θεώρημα των μεταβολών των Rayleigh-Ritz έτσι ώστε να ισχύει,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \forall i \quad \text{και} \quad \sum_i c_i^2 = 1 \quad (\text{συνθήκη κανονικοποίησης}) \quad (3)$$

Εδώ επιλύεται ένα σύνολο σαϊκουλικών (secular) εξισώσεων το οποίο ισοδυναμεί με την διαγωνοποίηση της μήτρας CI [148]. Εάν στα αθροίσματα (2) συμπεριληφθούν όλες οι δυνατές οριζουσες, τότε η Ψ_{CI} είναι μια πλήρης κυματοσυνάρτηση και η μέθοδος καλείται πλήρης αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (Full CI). Με αυτόν τον

τρόπο και για ένα επιλεγμένο σύνολο βάσης αποδίδεται το 100% της E_{corr} . Πρακτικά αυτό είναι εφικτό για πάρα πολύ μικρά μόρια και συνήθως στα αθροίσματα των σχέσεων (2) κρατάμε τους τρεις-τέσσερις όρους και έτσι αποδίδεται περίπου το 80-90% της ενέργειας ηλεκτρονικής συσχέτισης. Θα πρέπει εδώ να πούμε ότι τα διάφορα στοιχεία μήτρας του τύπου $\langle \Psi_A | \mathbf{H} | \Psi_B \rangle$ υπολογίζονται με βάση τους κανόνες Condon-Slater και το θεώρημα Brillouin, ενώ ο κάθε όρος του αθροίσματος (2) ονομάζεται συνάρτηση διαμόρφωσης κατάστασης (Configuration State Function - CSF).

2.8 Η μέθοδος MCSCF

Ως γνωστό, τα (κανονικά) HF τροχιακά δεν αποτελούν την καλύτερη δυνατή επιλογή για την χρήση σε CI υπολογισμούς. Έστω Ψ_{MCSCF} μια πολυοριζουσιακή κυματοσυνάρτηση της μορφής

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = \sum_I c_I \Psi_I \quad (4)$$

όπου στο παραπάνω άθροισμα περιέχεται ένας σχετικά μικρός αριθμός ηλεκτρονικών διαμορφώσεων (CSFs). Εάν ελαχιστοποιήσουμε την ενέργεια του συστήματος κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να βελτιστοποιηθούν ταυτόχρονα όχι μόνο οι συντελεστές c_I του αναπτύγματος, αλλά και οι συντελεστές των τροχιακών που περιλαμβάνονται στις ορίζουσες Ψ_I , τότε θα πάρουμε το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται Πολυδιαμορφωσιακή Μέθοδος Αυτοσυνεπούς Πεδίου (Multi Configuration Self Consistent Field - MCSCF) ή Μέθοδος των Πολλαπλών Σχηματισμών και η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση MCSCF. Η ενέργεια δίνεται από την εξίσωση (5),

$$E = \langle \Psi_{\text{MCSCF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{MCSCF}} \rangle \quad (5)$$

Τα σύνολα των εξισώσεων που επιλύονται ταυτόχρονα με επαναληπτικές διαδικασίες ονομάζονται Coupled-Perturbed (CP) MCSCF εξισώσεις. Όπως η HF έτσι και η MCSCF κυματοσυνάρτηση ικανοποιεί το θεώρημα των Hellmann-Feynman [32, 147,

152, 159,160], τα δε μοριακά τροχιακά της Ψ_{MCSCF} δεν έχουν ενεργειακές τιμές, αλλά αριθμούς κατάληψης στο κλειστό διάστημα [0,2].

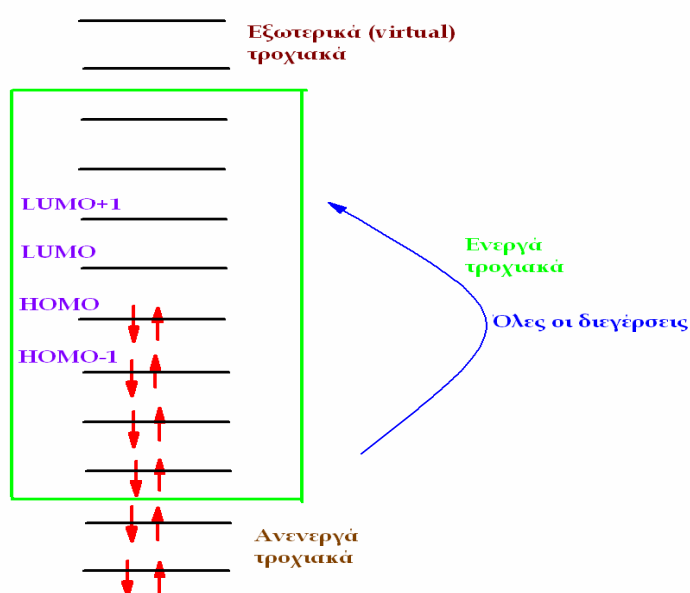
2.9 Η μέθοδος CASSCF ^{68,163,165}

Οι ρίζες της μεθόδου CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field : Πλήρης Ενεργός Χώρος Αυτοσυνεπούς Πεδίου ή FORS - Fully Optimized Reaction Space) ξεκινάνε το 1977 με την ανάπτυξη της τεχνικής της μεθόδου GUGA (Graphical Unitary Group Approach) και την εφαρμογή της σε προβλήματα υπολογισμών CI [252, 86]. Η μέθοδος CASSCF αποτελεί μια βαριάντα (παραλλαγή) της MCSCF.

Τα μοριακά τροχιακά τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στις ορίζουσες (CSFs) γράφονται ως γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων βάσης,

$$\chi_i = \sum_r c_{ir} \phi_r \quad (6)$$

Ο χώρος των μοριακών τροχιακών χωρίζεται σε τρεις υποχώρους : στα ανενεργά (inactive), στα ενεργά (active) και στα εξωτερικά (external) τροχιακά. Τα ανενεργά τροχιακά καταλαμβάνονται από δύο ηλεκτρόνια και αποτελούν κατά τον Roos την 'θάλασσα Hartree-Fock', ενώ τα ενεργά τροχιακά επιλέγονται συνήθως μεταξύ των υψηλότερα κατειλημμένων (HOMO) τροχιακών και των χαμηλότερων μη-κατειλημμένων (LUMO) τροχιακών. Η καταληψιμότητα των ενεργών τροχιακών μπορεί να είναι 2, 1 ή 0. Τα εξωτερικά τροχιακά έχουν καταληψιμότητα μηδέν (σχήμα 1).



Σχήμα 1 : Ο πλήρης ενεργός χώρος (Complete Active Space)

Η CASSCF κυματοσυνάρτηση είναι γραμμικός συνδυασμός όλων των δυνατών οριζουσών Φ_i που μπορεί να προκύψουν από όλες τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων του ενεργού χώρου στα ενεργά τροχιακά,

$$\Psi_{CASSCF} = \sum_i a_i \Phi_i \quad (7)$$

Φυσικά οι συναρτήσεις Φ_i θα πρέπει να είναι σύμφωνες με την συμμετρία του εκάστοτε προβλήματος. Βλέπουμε λοιπόν ότι εντός του ενεργού χώρου πραγματοποιείται πλήρης (Full) υπολογισμός CI. Επειδή σε έναν CASSCF υπολογισμό βελτιστοποιούνται επιπλέον και τα μοριακά τροχιακά που ανήκουν στον ανενεργό και τον ενεργό χώρο, γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι η συγκεκριμένη μέθοδος έχει μεγάλο υπολογιστικό κόστος και απαιτούνται αρκετοί υπολογιστικοί

πόροι. Στο γράφημα του σχήματος 1 έχουμε 8 ηλεκτρόνια και 8 τροχιακά. Εάν υποθέσουμε ότι το συνολικό spin του υπό εξέταση μορίου ή συστήματος είναι $S=1$, τότε ο συνολικός αριθμός των οριζουσών που προκύπτουν είναι ίσος με 1764. Άρα σε αυτή την περίπτωση η κυματοσυνάρτηση Ψ_{CASSCF} θα αποτελείται από 1764 όρους. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η κυματοσυνάρτηση συμβολίζεται ως CASSCF(8,8) ή CAS(8,8) και γενικότερα είναι CAS(m,n) όπου m είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων και n ο αριθμός των ενεργών τροχιακών

Η επιλογή του ενεργού χώρου είναι πολύ σημαντική, δεν υπόκειται σε κάποιους αυστηρούς κανόνες και κάποιος θα πρέπει να πειραματιστεί αρκετές φορές γιατί η κάθε περίπτωση θέτει τα δικά της προβλήματα. Μερικοί πολύ γενικοί εμπειρικοί κανόνες επιλογής του ενεργού χώρου δίνονται στην βιβλιογραφία [165, 140 σελ.35-38] όπως και συγκεκριμένες εφαρμογές [81, 82, 78, 87-89]. Σε πρακτικούς υπολογισμούς είναι απαραίτητη η χρήση προγράμματος οπτικοποίησης των μοριακών τροχιακών που θα συμπεριληφθούν στον ενεργό χώρο. Το μέγεθος του ενεργού χώρου σήμερα περιορίζεται σε 14 ηλεκτρόνια και 14 μοριακά τροχιακά ($n=m=14$). Γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω ότι η μέθοδος CASSCF δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απλά σαν 'μαύρο κουτί-black box' στους ab-initio υπολογισμούς. Επειδή η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποδίδει την μέγιστη ενέργεια ηλεκτρονικής συσχέτισης μόνο του ενεργού χώρου και όχι του ανενεργού, οι casscf ενέργειες δεν είναι ποσοτικά ορθές. Άρα για να υπολογιστεί μεγάλο μέρος της E_{corr} θα πρέπει να καταφύγουμε στην θεωρία διαταραχών δευτέρας τάξεως (CASPT2) στις κυματοσυναρτήσεις CASSCF. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι όσο το μέγεθος του ενεργού χώρου αυξάνεται τόσο πιο μεγαλύτερο μέρος της E_{corr} αποδίδεται και συνεπώς τόσο πιο πολύ βελτιώνονται τα αποτελέσματα.

Η ab-initio μεθοδολογία CASSCF υπολογίζει με μεγάλη ακρίβεια τις μοριακές γεωμετρίες τόσο στην βασική όσο και στις διεγερμένες καταστάσεις, είναι πολύ επιτυχής στον εντοπισμό των μεταβατικών καταστάσεων (TS) και στην εύρεση των κωνικών τομών (CIs), αλλά και στην περιγραφή των MEPs (Minimum Energy Paths)

Λόγω ύπαρξης αναλυτικών τύπων πρώτων και δευτέρων παραγώγων της ενέργειας η απεικόνιση της τοπολογίας των επιφανειών μοριακής δυναμικής ενέργειας στις διεγερμένες καταστάσεις είναι πάρα πολύ ικανοποιητική.

Τέλος να αναφέρουμε ότι η μέθοδος CASSCF χρησιμοποιείται με μεγάλη επιτυχία και σε υπολογισμούς φωτοδυναμικής [139,140,141] με τον μόνο περιορισμό να βρίσκεται στο μέγεθος του μορίου και του ενεργού χώρου. Προς το παρόν, ένας υπολογισμός φωτοδυναμικής που απαιτεί καθορισμό βλητικών τροχιών σωματιδίων και που στηρίζεται στην CASSCF κοματοσυνάρτηση δεν μπορεί να γίνει με ενεργό χώρο μεγαλύτερο των 10 ηλεκτρονίων ή τροχιακών και χωρίς την χρήση μοριακής συμμετρίας [140 σελ. 91].

Ακόμη αξίζει να αναφερθεί ότι ένα μειονέκτημα της CASSCF είναι η μη ικανοποιητική περιγραφή ηλεκτρονικών καταστάσεων ιονικού χαρακτήρα (267), η οποία όμως αντιμετωπίζεται με την χρήση διάχυτων συναρτήσεων βάσης -diffuse functions- όπως είναι για παράδειγμα η S_2 διεγερμένη κατάσταση του 1,3-βουταδιένιου (140).

Η παρούσα υπολογιστική έρευνα με την χρήση της μεθόδου CASSCF στηρίχτηκε στην εφαρμοζόμενη μεθοδολογία της ερευνητικής ομάδας του M. A. Robb [136, 262, 263]

**Γ. Πολυδιαμορφωσιακή θεωρία
διαταραχής δεύτερης τάξης
CASPT2**

2.10 Εισαγωγή^{103,104,139,163,252}

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με την μέθοδο CASSCF ανακτάται μέρος της ηλεκτρονικής ενέργειας συσχέτισης, κυρίως η στατική ηλεκτρονική ενέργεια συσχέτισης, και οι προκείμενες ενέργειες δεν είναι αρκετά ακριβείς. Γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι θα πρέπει με κάποιο τρόπο να συμπεριληφθεί και το δυναμικό μέρος της ηλεκτρονικής ενέργειας συσχέτισης. Από την βασική κβαντική χημεία γνωρίζουμε ότι η μέθοδος των Møller και Plesset (MP) εφαρμόζει την θεωρία διαταραχής σε μια μηδενικής τάξεως κυματοσυνάρτηση (συνάρτηση αναφοράς) η οποία είναι μια ορίζουσα Slater. Αντί λοιπόν να ξεκινήσουμε με μια HF-SCF συνάρτηση, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια MCSCF κυματοσυνάρτηση σαν μηδενικής τάξης κυματοσυνάρτηση και να εφαρμόσουμε την θεωρία διαταραχής MP. Η συνήθης χρησιμοποιούμενη συνάρτηση είναι η CASSCF. Διορθώσεις στην ενέργεια μέχρι δευτέρας τάξεως, $E^{(2)}$, μας δίνει την επονομαζόμενη μέθοδο CASPT2 (Complete Active Space second-order Perturbation Theory) ή CASMP2 (Complete Active Space second-order Møller-Plesset Perturbation theory). Η θεωρία CASPT2 αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990 από τον B. O. Roos και τους συνεργάτες του. Σήμερα είναι μια πολύ δημοφιλής και ευρέως χρησιμοποιούμενη κβαντοχημική μέθοδος.

2.11 Οι βασικές εξισώσεις της CASPT2

Η βασική εξίσωση που επιθυμούμε να επιλύσουμε είναι εκείνη του Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1\alpha)$$

όπου ως συνήθως είναι

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} \quad (1\beta)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (1\gamma)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (1\delta)$$

Η πρώτης τάξεως κυματοσυνάρτηση $\Psi^{(1)}$ γράφεται σαν το ακόλουθο άθροισμα,

$$\Psi^{(1)} = \sum_{\nu} c_{\nu} \psi_{\nu} \quad (2)$$

όπου το σύνολο $\{\psi_{\nu}\}$ αντιπροσωπεύει εκείνες τις συναρτήσεις που αλληλεπιδρούν με την μηδενικής τάξεως κυματοσυνάρτηση $\Psi_0 \equiv \Psi^{(0)} \equiv \Psi_{\text{CASSCF}}$. Λόγω της μονοσωματιδιακής και δι-σωματιδιακής φύσης του Χαμιλτονιανού τελεστή, αυτού του είδους οι συναρτήσεις δημιουργούνται με απλές και διπλές διεγέρσεις της CASSCF κυματοσυνάρτησης όπως δείχνεται στην εξίσωση (3),

$$\psi_{\nu} = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \Psi_{\text{CASSCF}} \quad (3)$$

Τα \hat{E}_{pq} και \hat{E}_{rs} είναι τελεστές διεγέρσεως των ηλεκτρονίων και ένας ή το πολύ δύο από τους δείκτες p,q,r,s θα πρέπει να βρίσκονται εκτός του ενεργού χώρου [252].

Στην πραγματικότητα θα πρέπει να θεωρήσουμε μόνο τις διπλές διεγέρσεις της Ψ_{CASSCF} αφού οι απλές διεγέρσεις δεν αλληλεπιδρούν με αυτήν λόγω του επεκταμένου θεωρήματος του Brillouin και της πληρότητας της κυματοσυνάρτησης στον ενεργό υπόχωρο [102]

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0 \quad (4)$$

Οι συντελεστές c_{ν} προκύπτουν με επίλυση γραμμικού συστήματος εξισώσεων,

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \langle \psi_{\mu} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \psi_{\nu} \rangle = -\langle \psi_{\mu} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (5)$$

$$\text{όπου είναι } E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (6)$$

Στην θεωρία CASPT2 ο τελεστής $\hat{H}^{(0)}$ καλείται γενικοποιημένος τελεστής Fock, \hat{F}_T ,

$$\hat{F}_T = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (7)$$

με τα στοιχεία μήτρας f_{pq} να δίνονται από την σχέση (8α),

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} P_{rs} \left[(pq | rs) - \frac{1}{2} (pr | qs) \right] \quad (8\alpha)$$

$$h_{pq} = \int \phi_p^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^{nuc.} \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right] \phi_q(1) d\vec{r}_1 \quad (8\beta)$$

$$(pq | rs) = \iint \phi_p^*(1) \phi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_r^*(2) \phi_s(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (8\gamma)$$

Στην σχέση (8α) P_{rs} είναι η μήτρα ηλεκτρονικής πυκνότητας (density matrix), ενώ ο τελεστής Fock γράφεται συνήθως ως άθροισμα δύο επιμέρους τελεστών, του διαγώνιου τελεστή (\hat{F}_D) και του μη-διαγώνιου (\hat{F}_N) τελεστή Fock,

$$\hat{F}_T = \hat{F}_D + \hat{F}_N \quad (9)$$

Η συνεισφορά του μη-διαγώνιου τελεστή Fock είναι συνήθως μικρή, και ο \hat{F}_T ορίζεται κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε για μια HF κυματοσυνάρτηση κλειστής σιβάδας να ταυτίζεται με τον Χαμιλτονιανό τελεστή Møller-Plesset-Fock.

Επειδή στην πολυδιαμορφωσιακή θεωρία διαταραχής (Multi Configurational Perturbation Theory) η εκλογή του $\mathbf{H}^{(0)}$ δεν είναι μοναδική, διάφορες παραλλαγές στην επιλογή του τελεστή Fock έχουν δώσει τα ακρονόμια CASPT2D και CASPT2N.

Ταυτίζοντας τον τελεστή $\mathbf{H}^{(0)}$ με τον γενικοποιημένο τελεστή \mathbf{F}_T , η εξίσωση (5) γίνεται

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \langle \psi_{\mu} | \hat{F}_T - E^{(0)} | \psi_{\nu} \rangle = -\langle \psi_{\mu} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (10)$$

με την $E^{(0)}$ να δίνεται από την σχέση (6). Όπως μπορεί να γίνει κατανοητό, μεγάλα συστήματα εξισώσεων θα πρέπει να επιλυθούν και το μέγεθος του συστήματος των εξισώσεων είναι της τάξης του γινομένου $n^2m^2/2$, όπου το n παριστάνει το άθροισμα των ενεργών και ανενεργών τροχιακών, ενώ το m το άθροισμα των ενεργών και εξωτερικών (virtual) τροχιακών [253]. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε το βένζυλο σιλάνιο, η φτωχημεία του οποίου εξετάζεται λεπτομερώς σε αυτή την έρευνα, όπου για έναν ενεργό χώρο του τύπου CAS(8,8) και χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης 6-31G(d), για έναν CASPT2 υπολογισμό, το μέγεθος του συστήματος των προς επίλυση εξισώσεων είναι της τάξης του $(33)^2(115)^2/2$, ένας πράγματι πολύ μεγάλος αριθμός.

Στην απλούστερη περίπτωση κάνοντας την προσέγγιση $F_T \approx F_D$ και χρησιμοποιώντας τους παρακάτω τύπους,

$$(\hat{F}_D)_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \hat{F}_D | \psi_\nu \rangle, S_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle, V_{0\nu} = \langle \psi_\nu | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle$$

μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση (10) ως αλγεβρική εξίσωση μητρών

$$[\mathbf{F}_D - E^{(0)}\mathbf{S}]\mathbf{C} = -\mathbf{V} \quad (11)$$

Η όλη διαδικασία γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκη εάν χρησιμοποιηθεί ο πλήρης τελεστής F_T . Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι η διαφορά μεταξύ της CASPT2 (εξίσωση (10)) και της απλής θεωρίας των Møller-Plesset (MP2) βρίσκεται στην πιο πολύπλοκη μορφή των στοιχείων μήτρας του τελεστή F_T . Στην συνήθη θεωρία MP2 είναι ένα απλό άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών, ενώ στην CASPT2 είναι μια πολύπλοκη έκφραση περιλαμβάνοντας στοιχεία μήτρας του τελεστή F_T , συνδυασμένα με έως τέταρτης τάξεως μήτρες ηλεκτρονικής πυκνότητας της CASSCF κυματοσυνάρτησης. Η τελική μορφή της Ψ είναι η εξής,

$$\Psi = c_0 \Psi_{CASSCF} + c_1 \Psi^{(1)} \quad (12)$$

και επίσης
$$c_0^2 + c_1^2 = 1 \quad (13)$$

Ένα κριτήριο ποιότητας ενός υπολογισμού CASPT2 αποτελεί και η τιμή του c_0^2 . Για γρήγορη σύγκλιση των σειρών διαταραχής (1γ και 1δ) η τιμή του c_0^2 θα πρέπει να είναι κοντά στην μονάδα. Γενικά η αριθμητική τιμή εξαρτάται από τον αριθμό των συσχετιζόμενων ηλεκτρονίων, και με επέκταση του ενεργού χώρου η τιμή του μειώνεται. Ανάλογα ισχύουν και για τις διεγερμένες καταστάσεις. Όταν οι συντελεστές c_ν της εξίσωσης (2) παίρνουν μεγάλες τιμές, τότε ερχόμαστε αντιμέτωποι με το πρόβλημα της εισβολής καταστάσεων (intruder states). Οι “καταστάσεις εισβολείς” αποτελούν μια ιδιαίτερη περίπτωση που εμφανίζεται στους υπολογισμούς διαταραχών όπου όροι ανώτερης τάξης έχουν ενέργεια συγκρίσιμη με τον όρο

μηδενικής τάξης. Αυτό οδηγεί σε μικρές τιμές του c_0^2 . Για να αποφύγουμε αυτό το πρόβλημα αναλύουμε εκείνες τις καταστάσεις οι οποίες παρουσιάζονται με μεγάλους συντελεστές και επανασχεδιάζουμε τον ενεργό χώρο κατά τέτοιον τρόπο έτσι ώστε να συμπεριλάβουμε εκείνα τα τροχιακά που είναι υπεύθυνα για το πρόβλημα της εισβολής των καταστάσεων, αφού είναι αυτές οι καταστάσεις που αλληλεπιδρούν ισχυρά με την CASSCF κυματοσυνάρτηση. Intruder states παρουσιάζονται συχνά στην εξέταση των διεγερμένων καταστάσεων μικρών οργανικών μορίων όπου στον ενεργό χώρο δεν συμπεριλαμβάνονται για παράδειγμα όλα τα π -ηλεκτρόνια σθένους του υπό εξέταση συστήματος. Επίσης και στον ταυτόχρονο υπολογισμό καταστάσεων σθένους (valence states) και Rydberg (Rydberg states) όπου το μονοηλεκτρονικό σύνολο βάσης περιέχει και συναρτήσεις τύπου Rydberg.

Η υπολογιστική υλοποίηση αφαίρεσης του προβλήματος ασθενών intruder states ονομάζεται LS-CASPT2 (Level Shift CASPT2) όπου με την προσθήκη μιας παραμέτρου ϵ στον τελεστή Fock, επιχειρείται επαναπροσδιορισμός της νέας τιμής ενέργειας δεύτερης τάξης, $E^{(2)}$.

Κλείνοντας αυτό το κεφάλαιο, αξίζει να αναφερθεί ότι η μέθοδος CASPT2 είναι μια εύρωστη μέθοδος ικανή να υπολογίσει με ακρίβεια τις ενέργειες και να διορθώσει οποιοδήποτε ελλείψεις στον ενεργό χώρο, ακόμα και εάν ο ενεργός χώρος δεν είναι εντελώς ο κατάλληλος. Τέλος, ένα άλλο χαρακτηριστικό της μεθόδου CASPT2 είναι η “συνέπεια ως προς το μέγεθος” του μοριακού συστήματος (size-consistent). Τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργηθεί και η CASPT3 η οποία αποτελεί επέκταση της CASPT2 και έχει δώσει καλύτερα αποτελέσματα σε μικρά μοριακά συστήματα σε σύγκριση με την CASPT2, αλλά με πολύ μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος.

Δ. Εντοπισμένα & φυσικά μοριακά τροχιακά

2.12 Εισαγωγή στην έννοια των εντοπισμένων τροχιακών.

Τα μοριακά τροχιακά ως μονοηλεκτρονικές συναρτήσεις διαχέονται πάνω από πολλούς πυρήνες σε ένα μόριο. Αυτού του είδους η διάχυση δεν βοηθά στην συσχέτιση των μοριακών τροχιακών μεταξύ χημικώς όμοιων μορίων. Για παράδειγμα, τα μοριακά τροχιακά του μεθανίου δεν εμφανίζουν κάποια ομοιότητα ή σχέση με τα τροχιακά του αιθανίου και του κυκλοεξάνιου, παρόλο που υπάρχει χημική και φυσική επιβεβαίωση ότι υπάρχει ισχυρή ομοιότητα μεταξύ των δεσμών C-H σε αυτές τις ενώσεις. Στους υδρογονάνθρακες και για τα μέλη μιας ομόλογης σειράς για παράδειγμα, το μήκος r του δεσμού C-H, η σταθερά δυνάμεως $k_{\text{C-H}}$ και η ενέργεια διασπάσεως αυτού είναι περίπου η ίδια. Ανάλογα ισχύουν και για τον δεσμό C-C με μερικές εξαιρέσεις από τον κανόνα όπως για παράδειγμα είναι το κυκλοπροπάνιο και άλλα μόρια με υψηλή τάση κατά Baeyer. Στην αρχική της ανάπτυξη, η θεωρία των μοριακών τροχιακών αντιμετώπιζε δυσκολίες στο να εξηγήσει τις παραπάνω σχεδόν σταθερές ιδιότητες ενός χημικού δεσμού από μόριο σε μόριο και να εναρμονίσει την εικόνα των διάχυτων τροχιακών με την κλασική έννοια του χημικού δεσμού ως ζεύγος ηλεκτρονίων όπως περιγραφόταν από την θεωρία Valence Bond (VB). Το πρόβλημα αυτό λύθηκε το 1949 όταν ο Lennard-Jones έδειξε [12, 13, 39-41] ότι πολλές από τις μεταφερόμενες ιδιότητες ενός χημικού δεσμού μπορούν να εξηγηθούν από την θεωρία των μοριακών τροχιακών (MO) με βάση τις ιδιότητες των οριζουσών με τις οποίες αντιπροσωπεύονται οι πολυηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις.

Ας θεωρήσουμε την παρακάτω ορίζουσα,

$$D = \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{vmatrix} = \alpha\delta - \beta\gamma$$

Από τις ιδιότητες των οριζουσών γνωρίζουμε ότι μια ορίζουσα δεν μεταβάλλεται αν προσθέσουμε (ή αφαιρέσουμε) στα στοιχεία μιας γραμμής ή μιας στήλης τα αντίστοιχα στοιχεία μιας άλλης γραμμής ή στήλης. Έτσι η παραπάνω ορίζουσα μπορεί ισοδύναμα να γραφεί και ως

$$D = \begin{vmatrix} \alpha + \lambda\gamma & \beta + \lambda\delta \\ \gamma & \delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha & \lambda\alpha + \beta \\ \gamma & \lambda\gamma + \delta \end{vmatrix} \quad (1)$$

Όπως γίνεται αντιληπτό, υπάρχει ένας άπειρος συνδυασμός μετασχηματισμών του τύπου (1) και αν τα στοιχεία $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, αντιπροσωπεύουν τα τροχιακά μιας πολυηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης, τότε είναι δυνατόν να παραχθεί και ένας άπειρος αριθμός μοριακών τροχιακών. Από όλα τα δυνατά τροχιακά που μπορούν να προκύψουν με τέτοιους μετασχηματισμούς υπάρχουν κάποια που προκύπτουν με ανάλογους μετασχηματισμούς και έχουν φυσική σημασία. Αυτά ονομάζονται «εντοπισμένα μοριακά τροχιακά» (Localised Molecular Orbitals – LMOs).

Ορίζουμε τα εντοπισμένα τροχιακά ως χωρικές συναρτήσεις οι οποίες περιορίζονται όσο το δυνατόν πιο πολύ σε διαφορετικές περιοχές ενός μορίου.

2.13 Δημιουργία των εντοπισμένων τροχιακών

Μεταξύ του άπειρου αριθμού μετασχηματισμών του τύπου (1), θα πρέπει να βρούμε έναν μετασχηματισμό ο οποίος θα διατηρεί την ιδιότητα της ορθοκανονικότητας των τροχιακών, $\langle a | b \rangle = \delta_{ab}$. Ένας τέτοιος μετασχηματισμός υπάρχει και ονομάζεται μοναδιαίος μετασχηματισμός (Unitary transformation), εκπροσωπείται από την μοναδιαία μήτρα U (Unitary matrix) τα στοιχεία της οποίας συμβολίζονται γενικά ως u_{ab} .

Έστω

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \quad (2)$$

μια τετραγωνική μήτρα που περιέχει ένα σύνολο ορθοκανονικών spin τροχιακών με N ηλεκτρόνια. Η κυματοσυνάρτηση Slater θα έχει την μορφή,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\chi) \quad (3)$$

όπου $\det(\chi)$ είναι η ορίζουσα της μήτρας χ . Από τον ορισμό της μοναδιαίας μήτρας \mathbf{U} είναι,

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \quad \text{ή} \quad \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1} \quad (4)$$

Η νέα μήτρα που περιέχει τα μετασχηματισμένα τροχιακά δίνεται από την σχέση

$$\chi' = \mathbf{U} \chi \quad (5\alpha)$$

$$\chi'_a = \sum_{b=1}^N u_{ab} \chi_b \quad (5\beta)$$

Στο μαθηματικό παράρτημα αυτού του κεφαλαίου αποδεικνύεται ότι η νέα ορίζουσα Slater (Ψ') δίνεται από τον τύπο

$$\Psi' = \det(\mathbf{U}) \cdot \Psi \quad \text{με} \quad \det(\mathbf{U}) = \pm 1 \quad (6)$$

Άρα όπως εύκολα διαπιστώνεται θα ισχύει η παρακάτω ισότητα

$$|\Psi'|^2 = |\Psi|^2 \quad (7)$$

Λόγω του ότι οι δύο κυματοσυναρτήσεις είναι ακριβώς οι ίδιες, άρα και όλες οι παρατηρήσιμες ιδιότητες θα είναι ταυτόσημες.

Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την δημιουργία ενός συνόλου LMOs τα οποία ορίζονται με την ελαχιστοποίηση της αναμενόμενης τιμής ενός διηλεκτρονικού τελεστή. Εφόσον όλες οι παρατηρήσιμες ιδιότητες εξαρτώνται από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης και όχι από τα επιμέρους μοριακά τροχιακά, η εκλογή αυτού του διηλεκτρονικού τελεστή δεν είναι μοναδική. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η μέθοδος εντοπισμού κατά Boys (Boys localization). Σύμφωνα με αυτή την διαδικασία ελαχιστοποιείται η αναμενόμενη τιμή του τετραγώνου της απόστασης μεταξύ δύο ηλεκτρονίων.

Εάν \vec{r}_1, \vec{r}_2 είναι τα διανύσματα θέσης δύο ηλεκτρονίων με $|\vec{r}| = r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, θα είναι

$$\langle r_{12}^2 \rangle = \sum_a^N \langle \chi_a'(1) \chi_a'(2) | r_{12}^2 | \chi_a'(1) \chi_a'(2) \rangle \quad (8)$$

Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα σύνολο LMOs στο οποίο ελαχιστοποιείται η χωρική τους έκταση, δηλαδή τα προκύπτοντα τροχιακά είναι όσο το δυνατόν πιο συμπαγή. Άλλες μέθοδοι εντοπισμού είναι η μέθοδος των Edmiston - Ruedenberg και η μέθοδος των Pipek - Mezey. Έχει λεχθεί [151, σελ. 420] ότι η μέθοδος του Boys είναι υπολογιστικά ανώτερη από κάποιες απόψεις σε σχέση με εκείνη των Edmiston - Ruedenberg. Η μέθοδος του Boys επεκτείνεται εύκολα σε MCSCF κυματοσυναρτήσεις.

2.14 Εντοπισμένα τροχιακά και η μέθοδος CASSCF

Σε έναν CASSCF υπολογισμό επιλέγουμε έναν ορισμένο αριθμό τροχιακών (κανονικά μοριακά τροχιακά - canonical MOs) τα οποία θα αποτελέσουν τον ενεργό χώρο. Αυτά τα αρχικά κανονικά τροχιακά μπορούν να προέλθουν από έναν HF υπολογισμό. Για να βεβαιωθούμε ότι έχουμε επιλέξει τα σωστά τροχιακά που ταιριάζουν στο χημικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουμε, είναι χρήσιμο να ελέγξουμε αν ο ενεργός χώρος περιλαμβάνει τα σωστά τροχιακά. Τόσο τα κανονικά όσο και τα εντοπισμένα τροχιακά θα πρέπει να ελεγχθούν με κάποιο πρόγραμμα οπτικοποίησης, π.χ GaussView. Στο Gaussian η μέθοδος Boys υλοποιείται με τον κωδικό « IOP(5/42=1) ». Ωστόσο θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα εντοπισμένα τροχιακά δεν θα πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στον ενεργό χώρο κατά την διάρκεια ενός CASSCF υπολογισμού, λόγω της πιθανής δημιουργίας ασυνεχών επιφανειών μοριακής δυναμικής ενέργειας [165]. Για παράδειγμα, κατά την διάρκεια μιας βελτιστοποίησης μοριακής γεωμετρίας κάποια διατομική απόσταση (όπως η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων που αποτελούν έναν χημικό δεσμό) μπορεί να υπερβεί μια προκαθορισμένη τιμή με συνέπεια ένα μέρος (ή και ολόκληρο) της δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονικής συσχέτισης να μηδενισθεί ξαφνικά. Αυτό δημιουργεί μια

ασυνέχεια στην ενέργεια, δηλαδή η συνάρτηση της ενέργειας γίνεται μια ασυνεχής συνάρτηση, σε σχέση με αυτή την μεταβλητή (με το μήκος αυτού του δεσμού). Αυτή η ασυνέχεια στην συνάρτηση δημιουργεί ασυνέχειες στις πρώτες και δεύτερες παραγώγους της ενέργειας που με τη σειρά τους δημιουργούν προβλήματα στην γεωμετρική βελτιστοποίηση και στις συχνότητες δόνησης. Προς το παρόν δεν έχει ξεκαθαριστεί σε πρακτικό επίπεδο πόσο μεγάλο είναι αυτό το πρόβλημα.

2.15 Φυσικά τροχιακά¹⁴⁸

Η συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας δίνεται από το τετράγωνο του μέτρου της κυματοσυνάρτησης $|\Psi|^2$. Ορίζουμε ως συνάρτηση (μήτρα) ελαττωμένης πυκνότητας πρώτης τάξεως, $\gamma(\chi_1, \chi'_1)$, την συνάρτηση

$$\gamma(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}'_1) = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (9)$$

Η εξίσωση (9) εκφράζει την μήτρα ελαττωμένης πυκνότητας πρώτης τάξεως ή την μονοηλεκτρονική μήτρα ελαττωμένης πυκνότητας. Αυτή η μήτρα μπορεί να διαγωνιοποιηθεί και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα και οι ιδιοτιμές καλούνται φυσικά τροχιακά και αριθμοί κατάληψης. Μπορεί ναδειχθεί ότι για μια CI κυματοσυνάρτηση η οποία αποτελείται από φυσικά τροχιακά, θ_i , η συνάρτηση της πυκνότητας πιθανότητας μπορεί να γραφεί στην απλή μορφή

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \lambda_i |\theta_i(x, y, z)|^2 \quad (10)$$

Στην παραπάνω σχέση τα λ_i είναι οι αριθμοί κατάληψης των τροχιακών, παίρνουν τιμές μεταξύ 0 και 2 και δεν χρειάζεται να είναι ακέραιοι αριθμοί. Με την χρήση των φυσικών τροχιακών ένας CI υπολογισμός επιταχύνεται πάρα πολύ και χρησιμοποιούνται αριθμητικά λιγότερες CSFs για την επίτευξη ενός δεδομένου επιπέδου ακρίβειας.

2.16 Μαθηματικό Παράρτημα

Απόδειξη της σχέσης (6)

Έστω $\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\chi)$ η οριζουσα Slater. Εφόσον είναι $\chi' = \mathbf{U}\chi$ έπεται ότι

$$\det(\chi') = \det(\mathbf{U}\chi) = \det(\mathbf{U}) \det(\chi) \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\chi') = \det(\mathbf{U}) \cdot \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\chi)$$

και τελικά $\Psi' = \det(\mathbf{U}) \cdot \Psi$

Στην συνέχεια θα υπολογίσουμε την παράσταση $\det(\mathbf{U})$. Εφόσον η \mathbf{U} είναι μοναδιαία μήτρα θα είναι

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1} \Leftrightarrow (\mathbf{U}^*)^T (\mathbf{U}) = \mathbf{1} \Leftrightarrow (\mathbf{U}^T)^* (\mathbf{U}) = \mathbf{1} \Rightarrow \det\left\{(\mathbf{U}^T)^* (\mathbf{U})\right\} = \det(\mathbf{1})$$

Επειδή $\det(\mathbf{1})=1$, θεωρώντας το αριστερό μέλος της τελευταίας εξίσωσης έχουμε

$$\det\left\{(\mathbf{U}^T)^* (\mathbf{U})\right\} = \det\left[(\mathbf{U}^T)^*\right] \det[\mathbf{U}] \text{ και αφού } \det \mathbf{U}^T = \det \mathbf{U} \text{ τελικά παίρνουμε}$$

$$\det\left\{(\mathbf{U}^T)^* (\mathbf{U})\right\} = \det(\mathbf{U}^*) \det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{U})|^2.$$

Άρα θα είναι $|\det(\mathbf{U})|^2 = 1$, και εάν η \mathbf{U} είναι μια μήτρα πραγματικών αριθμών τότε

$$\det(\mathbf{U}) = \pm 1. \text{ Εάν όμως } \mathbf{U} \in \mathbb{C}, \text{ τότε } z = \det(\mathbf{U}) \text{ και } z = e^{i\theta}, \text{ δηλαδή } \det(\mathbf{U}) = e^{i\theta}$$

με $|e^{i\theta}|^2 = 1$.

Οι συναρτήσεις Ψ και Ψ' διαφέρουν κατά ένα φασικό παράγοντα και πάντα είναι $|\Psi|^2 = |\Psi'|^2$.

Ε. Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

2.17 Εισαγωγή στην προσέγγιση των Born-Oppenheimer

Ο Χαμιλτονιανός τελεστής για ένα σύστημα πυρήνων I με συντεταγμένες

$\vec{R} = \mathbf{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots\}$ και ηλεκτρόνια i,j,... με συντεταγμένες $\vec{r} = \mathbf{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots\}$, σε ατομικές μονάδες δίνεται από τον τύπο

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

Έστω $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ η πλήρης κυματοσυνάρτηση η οποία είναι λύση της εξίσωσης του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Εάν ορίσουμε τον πυρηνικό Χαμιλτονιανό τελεστή $\hat{H}_n(\mathbf{R})$ ως

$$\hat{H}_n(\mathbf{R}) = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (3)$$

τότε ο ηλεκτρονικός Χαμιλτονιανός τελεστής $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ θα δίνεται από την σχέση

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{H}_n(\mathbf{R}) \quad (4)$$

Σύμφωνα με την προσέγγιση Born-Oppenheimer (BO) η συνολική κυματοσυνάρτηση Ψ μπορεί να γραφεί σαν γινόμενο δύο παραγόντων

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{ne}(\mathbf{R}) \quad (5)$$

$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ και $\Psi_{ne}(\mathbf{R})$ ή $\Psi_n(\mathbf{R})$ είναι η ηλεκτρονική και η πυρηνική κυματοσυνάρτηση αντίστοιχα. Η μεν πρώτη ικανοποιεί την ηλεκτρονική εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6)$$

ενώ η δεύτερη την πυρηνική εξίσωση του Schrödinger

$$\left[\hat{H}_n(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \right] \Psi_{ne}(\mathbf{R}) = E\Psi_{ne}(\mathbf{R}) \quad (7)$$

Οι εξισώσεις (5)-(7) περιγράφουν την προσέγγιση των Born-Oppenheimer [172, 229], αλλά ποια είναι η σημασία τους;

- (i) Βλέπουμε ότι η ολική κυματοσυνάρτηση Ψ γράφεται σαν γινόμενο της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης και της πυρηνικής, με άλλα λόγια η Ψ διαχωρίζεται σε ένα ηλεκτρονικό και σε ένα πυρηνικό μέρος.
- (ii) Η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση Ψ_e και για διαφορετικές σταθερές θέσεις των πυρήνων του μορίου, λαμβάνεται με επίλυση της (6) η οποία και δίνει την ηλεκτρονική ενέργεια E_e η οποία εάν σχεδιαστεί σε σχέση με το \mathbf{R} μας δίνει μια πολυδιάστατη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για την βασική ή για τις διεγερμένες καταστάσεις.
- (iii) Η $E_e(\mathbf{R})$ θεωρείται ως η δυναμική ενέργεια που προσδιορίζει την κίνηση των πυρήνων (εξίσωση (7)). Οι συναρτήσεις $\Psi_{ne}(\mathbf{R})$ είναι ανεξάρτητες των ηλεκτρονικών συντεταγμένων, αλλά εξαρτώνται από την φύση ή το είδος της ηλεκτρονικής κατάστασης, αφού και η E_e εξαρτάται από το είδος της ηλεκτρονικής κατάστασης.
- (iv) Σε κάθε ηλεκτρονική κατάσταση Ψ_e , αντιστοιχεί ένα σύνολο πυρηνικών κυματοσυναρτήσεων $\{\Psi_n\}$.

Συνηθίζεται να γράφουμε την συνολική ενέργεια, E , του μορίου ως

$$E = E_e(\mathbf{R}) + E_n \quad (8)$$

$E_e(\mathbf{R})$ είναι η ηλεκτρονική ενέργεια υπολογισμένη στην θέση ισορροπίας, ενώ E_n είναι η πυρηνική ενέργεια (ενέργεια πυρήνων).

2.18 Συνθήκες ισχύος της προσέγγισης Born-Oppenheimer

Με συνδυασμό των εξισώσεων (2) και (4) παίρνουμε

$$\left[\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{H}_n(\mathbf{R}) \right] \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R}) = E \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R}) \quad (9)$$

Το αριστερό μέλος της (9) γράφεται

$$\begin{aligned} & \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R}) + \hat{H}_n(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R}) \\ & = \Psi_{ne}(\mathbf{R}) \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{H}_n(\mathbf{R}) [\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R})] \end{aligned} \quad (10)$$

Το πρώτο μέρος της τελευταίας γραμμής της εξίσωσης (10) προκύπτει λόγω του ότι ο ηλεκτρονικός Χαμιλτονιανός τελεστής δεν περιέχει κάποιον τελεστή που να εξαρτάται από τις συντεταγμένες των πυρήνων, και επομένως θα είναι

$$\hat{H}_n(\mathbf{R})[\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{ne}(\mathbf{R})] = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 [\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{ne}(\mathbf{R})] \quad (11)$$

Εφόσον ο Λαπλασιανός τελεστής [248] για έναν πυρήνα I ορίζεται ως

$$\nabla_I^2 = \frac{\partial^2}{\partial R_{Ix}^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_{Iy}^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_{Iz}^2}$$

$$\begin{aligned} \text{θα είναι, } \nabla_I^2 [\Psi_e \Psi_{ne}] &= \nabla_I \nabla_I [\Psi_e \Psi_{ne}] = \nabla_I [\Psi_e (\nabla_I \Psi_{ne}) + \Psi_{ne} (\nabla_I \Psi_e)] \\ &= (\nabla_I \Psi_e) (\nabla_I \Psi_{ne}) + \Psi_e \nabla_I^2 \Psi_{ne} + (\nabla_I \Psi_{ne}) (\nabla_I \Psi_e) + \Psi_{ne} \nabla_I^2 \Psi_e \\ &= \Psi_e (\nabla_I^2 \Psi_{ne}) + 2(\nabla_I \Psi_e) (\nabla_I \Psi_{ne}) + \Psi_{ne} (\nabla_I^2 \Psi_e), \end{aligned}$$

όπου το gradient (ανάδελτα ή del ή nabla), ∇_I , του πυρήνα I ορίζεται ως

$$\nabla_I = \vec{i} \frac{\partial}{\partial R_{Ix}} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial R_{Iy}} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial R_{Iz}}$$

Συνεπώς η εξίσωση (11) γράφεται

$$\begin{aligned} \hat{H}_n(\mathbf{R})[\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{ne}(\mathbf{R})] &= \\ &= -\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \left[\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_I^2 \Psi_{ne}(\mathbf{R}) + 2(\nabla_I \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) (\nabla_I \Psi_{ne}(\mathbf{R})) \right. \\ &\quad \left. + \Psi_{ne}(\mathbf{R}) \nabla_I^2 \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \quad (12) \end{aligned}$$

Έτσι η (9), λόγω και των εξισώσεων (6) και (10)-(12) γίνεται

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} [\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_I^2 \Psi_{ne}(\mathbf{R}) + 2(\nabla_I \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) (\nabla_I \Psi_{ne}(\mathbf{R})) + \\ &\Psi_{ne}(\mathbf{R}) \nabla_I^2 \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})] + E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R}) = E \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{ne}(\mathbf{R}) \quad (13) \end{aligned}$$

Εάν κάνουμε την παραδοχή ότι η $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ είναι μια αργά μεταβαλλόμενη συνάρτηση σε σχέση με το \mathbf{R} , τότε δεχόμενοι ότι οι όροι $\nabla_I \Psi_e$ (μη-αδιαβατική σύζευξη, non-adiabatic coupling) και $\nabla_I^2 \Psi_e$ (διαγώνιος διορθωτικός όρος BO, diagonal BO correction term) είναι αμελητέοι, δηλαδή

$$\nabla_I \Psi_e \simeq 0, \nabla_I^2 \Psi_e \simeq 0$$

τότε η (13) ανάγεται στην εξίσωση (7) αφού σε αυτή την περίπτωση έχουμε

$$-\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} [\Psi_e \nabla_I^2 \Psi_{ne}] + E_e(\mathbf{R}) \Psi_e \Psi_{ne} = E \Psi_e \Psi_{ne} \quad \Leftrightarrow$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + E_e(\mathbf{R}) \right] \Psi_e \Psi_{ne} = E \Psi_e \Psi_{ne}$$

που είναι τελικά η εξίσωση (7).

Αξιζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια E , η οποία παριστάνει την προσέγγιση Born-Oppenheimer στην συνολική ενέργεια, αποτελείται από την ηλεκτρονική (E_e), την δονητική (E_v), την περιστροφική (E_r) και την μεταφορική ($E_{trans.}$) ενέργεια [147].

Η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση εξαρτάται παραμετρικά από τις συντεταγμένες των πυρήνων, \mathbf{R} , όπως επίσης και η ηλεκτρονική ενέργεια $E_e(\mathbf{R})$. Με τον όρο 'παραμετρική εξάρτηση' εννοούμε ότι για διαφορετικές γεωμετρικές διατάξεις των πυρήνων η Ψ_e είναι μια διαφορετική συνάρτηση των ηλεκτρονικών συντεταγμένων. Είναι αυτή η παραμετρική εξάρτηση η οποία εισαγάγει μια σύζευξη μεταξύ των κινήσεων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Η προσέγγιση BO ισχύει αρκεί η Ψ_e να μεταβάλλεται πολύ αργά σε σχέση με το \mathbf{R} , δηλαδή σε αυτή την περίπτωση επειδή οι πυρήνες έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και κινούνται πολύ αργά, τα ηλεκτρόνια προσαρμόζουν την θέση τους στιγμιαία. Συνεπώς η Ψ_e εξαρτάται από τις στιγμιαίες θέσεις των πυρήνων και όχι από τις προηγούμενες θέσεις τους, δηλαδή όχι από τις ταχύτητες τους. Η έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES) για τα μόρια δίνεται μέσα στο πλαίσιο της

προσέγγισης ΒΟ και ορίζεται σαν την δυναμική ενέργεια (PE) η οποία προσδιορίζει την κίνηση των πυρήνων, δηλαδή μπορεί να θεωρηθεί σαν το δυναμικό για την κίνηση των ατόμων μέσα στα μόρια ή για την σύγκρουση μεταξύ ατόμων. Αυτό το είδος κίνησης ονομάζεται αδιαβατική κίνηση : η δυναμική του συστήματος σχετίζεται με μια και μόνο επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, και συχνά η προσέγγιση ΒΟ ονομάζεται αδιαβατική προσέγγιση.

Έχει ειπωθεί [164, σελ.22] ότι τα μόρια έχουν γεωμετρικό σχήμα επειδή σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια οι πυρήνες των ατόμων έχουν μεγάλη μάζα και μπορούν να θεωρηθούν (σχετικά) στάσιμοι. Εάν οι μάζες των πυρήνων και των ηλεκτρονίων ήταν ίσες, τότε η έννοια της μοριακής γεωμετρίας θα διαλυόταν.

2.19 Η κατάρρευση της προσέγγισης Born-Oppenheimer

Το γινόμενο $(\nabla_I \Psi_e)(\nabla_I \Psi_{ne})$ στην εξίσωση (12) εισάγει την έννοια της σύζευξης μεταξύ της ηλεκτρονικής και της πυρηνικής κίνησης. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο όρος $\nabla_I \Psi_e$ μπορεί να πάρει μεγάλες τιμές (ο άλλος όρος $\nabla_I^2 \Psi_e$ είναι συνήθως πολύ μικρός και παραλείπεται). Λαμβάνοντας υπόψη την κυματομηχανική φύση της κίνησης των πυρήνων η προσέγγιση ΒΟ αρχίζει να καταρρέει. Περιπτώσεις σαν αυτή θα μπορούσε να είναι ο εκφυλισμός δύο ή και περισσότερων καταστάσεων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει σε μία κωνική τομή δύο ή και περισσότερων επιφανειών δυναμικής ενέργειας, ή σε μια κατάσταση όπου υπάρχει σχεδόν εκφυλισμός μεταξύ δύο καταστάσεων. Σε τέτοιες καταστάσεις ο όρος $\nabla_I \Psi_e$ θα προκαλέσει μια αισθητή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο, ας πούμε, καταστάσεων με συνέπεια η κυματοσυνάρτηση $\Psi = \Psi_e \Psi_{ne}$ να μην αποτελεί καλή εκπροσώπηση για το σύστημα.

Η αποτυχία της προσέγγισης ΒΟ μπορεί να εξηγηθεί αν δεχθούμε ότι το σύστημα συμπεριφέρεται αδιαβατικά σχεδόν το περισσότερο χρονικό διάστημα, ενώ υπάρχουν κάποιες απομονωμένες περιοχές, όπως είναι οι περιοχές των κωνικών

τομών επιφανειών δυναμικής ενέργειας για παράδειγμα, όπου χρειάζονται να ληφθούν υπόψη κάποιες διορθώσεις. Σε τέτοιες περιπτώσεις λόγω της πεπερασμένης μάζας και της αδράνειας τους τα ηλεκτρόνια “θυμούνται” ποια ήταν η κίνησή τους στο άμεσο χρονικό παρελθόν και η συμπεριφορά τους δεν θα κυριαρχείται πλήρως από τις θέσεις ή την κίνηση των ατομικών πυρήνων, αλλά θα εξαρτάται ελαφρώς από το αν οι πυρήνες πλησιάζουν ή απομακρύνονται μεταξύ τους. Αυτό το φαινόμενο θα είναι ιδιαίτερα έντονο όταν οι πυρήνες κινούνται πάρα πολύ γρήγορα και εάν η ταχύτητα μεταβολής της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης, $\nabla_I \Psi_e$, σε σχέση με την διαπυρηνική απόσταση είναι μεγάλη.

Ένα παράδειγμα με μεγάλη επίδραση στην κίνηση των πυρήνων είναι εκείνο της μετάβασης μεταξύ δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων (π.χ $S_1 \rightarrow S_0$) κατά μη-ακτινοβολούμενο τρόπο. Από την εξίσωση (2), το στοιχείο μήτρας που υπαγορεύει την πιθανότητα μετάβασης από την i ηλεκτρονική κατάσταση στην i' , δίνεται από την σχέση

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{H})_{i',n';i,n} &\equiv H_{i',n';i,n} = \int \langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) [- \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{H}_e] \Psi_{ni}(\mathbf{R}) | \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R} \\
 &= \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \left(- \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_i(\mathbf{R}) \right) \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \delta_{ii'} d\mathbf{R} \\
 &\quad - \sum_I \frac{1}{M_I} \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \nabla_I \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_I \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R} \\
 &\quad - \sum_I \frac{1}{M_I} \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_I^2 \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R} \tag{14}
 \end{aligned}$$

όπου $\delta_{ii'}$ το σύμβολο του Kronecker, $\delta_{ii'} = \langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$. Τα n' και n είναι οι δονητικές καταστάσεις των i' και i ηλεκτρονικών καταστάσεων αντίστοιχα.

Η παραπάνω εκπροσώπηση του Χαμιλτονιανού τελεστή ονομάζεται εκπροσώπηση των συζευγμένων καναλιών : κάθε ηλεκτρονική κατάσταση αντιπροσωπεύει ένα

διαφορετικό “κανάλι” και ο Χαμιλτονιανός τελεστής διέπει την σύζευξη αυτών των καναλιών. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (14), παριστάνει την συνήθη προσέγγιση ΒΟ, ενώ ο τρίτος όρος, η διαγώνια διόρθωση ΒΟ, είναι μικρός και παραλείπεται. Επομένως μπορούμε να γράψουμε

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{H})_{i',n';i,n} \simeq & \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \left(-\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_i(\mathbf{R}) \right) \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \delta_{ii'} d\mathbf{R} \\
 & - \sum_I \frac{1}{M_I} \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \nabla_I \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_I \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R} \quad (15)
 \end{aligned}$$

Ας θεωρήσουμε στην συνέχεια το εσωτερικό γινόμενο $\langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_I \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$. Ο όρος $\nabla_I \Psi_i$, είναι το gradient της κυματοσυνάρτησης Ψ_i και είναι ένα διάνυσμα (διανυσματική συνάρτηση) που δείχνει την κατεύθυνση εκείνη στον χωροχρόνο κατά την οποία η Ψ_i μεταβάλλεται σε σχέση με την μεταβολή της γεωμετρίας, ενώ το μέτρο του υποδηλώνει την ταχύτητα μεταβολής αυτής της αλλαγής ή το πόσο μεγάλη είναι αυτή η μεταβολή. Η μεταβολή της Ψ_i μπορεί ακόμα να θεωρηθεί ότι προκύπτει από την ανάμιξη άλλων ηλεκτρονικών καταστάσεων με την Ψ_i . Το εσωτερικό γινόμενο παριστάνει την επικάλυψη της $\Psi_{i'}$ με το $\nabla_I \Psi_i$ και μας παρέχει μια μέτρηση για το ποσοστό της μίξης που συνεισφέρεται από την $\Psi_{i'}$. Το παραπάνω εσωτερικό γινόμενο είναι ένα διάνυσμα το οποίο συμβολίζεται ως

$$\vec{d}_{ii'}^I(\vec{R}) \equiv \mathbf{d}_{ii'}^I(\mathbf{R}) = \langle \Psi_{i'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_I \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \int \Psi_{i'} \nabla_I \Psi_i d\mathbf{r} \quad (16)$$

Ειδικότερα το διάνυσμα $\mathbf{d}_{ii'}^I(\mathbf{R})$ ονομάζεται μη-αδιαβατικό διάνυσμα σύζευξης (non-adiabatic coupling vector ή derivative coupling vector). Για κάθε πυρήνα I παίρνουμε και από ένα τέτοιο διάνυσμα. Για παράδειγμα, στο βένζυλο σιλάνιο ($\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$) όπου υπάρχουν συνολικά $N=18$ άτομα παίρνουμε 18 τέτοια διανύσματα συνολικά. Εφόσον το $\mathbf{d}_{ii'}^I(\mathbf{R})$ δείχνει την διεύθυνση εκείνη των μετατοπίσεων των ατομικών πυρήνων κατά τις οποίες οι δύο κυματοσυναρτήσεις των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων i και i' αναμιγνύονται όσο το δυνατόν

καλύτερα είναι λογικό ότι θα εξαρτάται από την διαφορά , $E_i - E_{i'}$, μεταξύ αυτών των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων. Μπορεί ναδειχθεί [134] ότι ισχύει η σχέση

$$\mathbf{d}_{ii'}^I(\mathbf{R}) = \frac{\langle \Psi_{i'} | \nabla_I \hat{H}_e | \Psi_i \rangle}{E_i - E_{i'}} \quad (17)$$

Όταν οι δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις διαχωρίζονται επαρκώς μεταξύ τους η σύζευξη είναι μικρή και η προσέγγιση BO ισχύει. Εάν ωστόσο οι δύο ηλεκτρονικές ιδιοτιμές της ενέργειας πλησιάζουν η μία με την άλλη τότε μια μικρή μεταβολή στις συντεταγμένες των πυρήνων μπορεί να προκαλέσει τεράστια μεταβολή στις ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις, και επομένως η σύζευξη γίνεται σημαντική. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του αιθυλενίου στις δύο διεγερμένες καταστάσεις S_1 και S_2 σε σχέση με την γωνία στροφής θ , όπου το μέτρο της παράστασης $\langle \Psi(S_1) | \partial / \partial \theta | \Psi(S_2) \rangle$ είναι ιδιαίτερα μεγάλο όταν οι δύο καταστάσεις βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη (περίπτωση αποφευκτικής διασταύρωσης-avoided crossing) [142, σελ. 67-68]. Όταν $E_i \rightarrow E_{i'}$ η αδιαβατική σύζευξη γίνεται πολύ μεγάλη και όταν $E_i = E_{i'}$, όπως για παράδειγμα συμβαίνει σε ένα σημείο κωνικής τομής (CI), τότε από την (17) προκύπτει ότι $|\mathbf{d}_{ii'}^I| \rightarrow \infty$ δηλαδή έχουμε να κάνουμε με μια ιδιόμορφη ή ιδιάζουσα συμπεριφορά σε αυτό το σημείο, και για αυτό λέγεται ότι οι κωνικές τομές των επιφανειών δυναμικής ενέργειας εξασκούν σημαντική επίδραση στην δυναμική των ατομικών πυρήνων.

Ακόμα θα πρέπει να προσθέσουμε εδώ ότι η απόδοση μιας μη-ακτινοβολούμενης μετάπτωσης (radiationless transition) μεταξύ δύο ενεργειακών καταστάσεων εξαρτάται όχι μόνο από διαφορά των ενεργειών τους αλλά και από το μέγεθος της σύζευξής τους.

Ο επόμενος όρος που επιθυμούμε να εξετάσουμε από την εξίσωση (15) είναι το gradient της πυρηνικής κυματοσυναρτήσης $\nabla_I \Psi_{ni}(\mathbf{R})$.

Από την βασική θεωρία της κβαντικής μηχανικής γνωρίζουμε ότι

$$\hat{P}_I = -i\hbar \nabla_I \text{ είναι ο τελεστής της ορμής (momentum operator), και } \hat{P}_I^2 = -\hbar^2 \nabla_I^2$$

Συνεπώς μπορούμε να κάνουμε τον εξής μετασχηματισμό

$$\nabla_I \Psi_{ni}(\mathbf{R}) = \frac{-1}{i\hbar} (-i\hbar \nabla_I \Psi_{ni}(\mathbf{R})) = \frac{-1}{i\hbar} \hat{P}_I \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \quad (18)$$

Λόγω των σχέσεων (16) και (18) η εξίσωση (15) γράφεται τώρα ως

$$\begin{aligned} (\mathbf{H})_{i'n';i,n} &= \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \left(\sum_I \frac{1}{2M_I \hbar^2} \hat{P}_I^2 + E_i(\mathbf{R}) \right) \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \delta_{ii'} d\mathbf{R} \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \sum_I \frac{1}{M_I} \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \left(\hat{P}_I \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \right) \mathbf{d}_{ii'}^I(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \end{aligned} \quad (19)$$

Οι δύο όροι της τελευταίας εξίσωσης μπορούν να συγκριθούν αντιστοίχως με τους δύο όρους της βασικής εξίσωσης της θεωρίας διαταραχής,

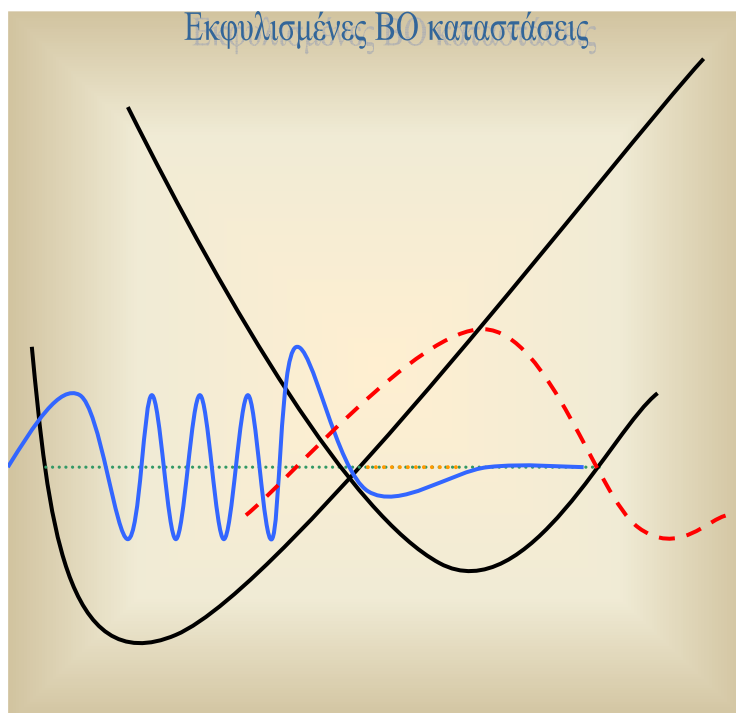
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (20)$$

τα στοιχεία μήτρας των οποίων είναι $(\mathbf{H})_{i'n';i,n}$, $(\mathbf{H}_0)_{i'n';i,n}$ και $(\mathbf{V})_{i'n';i,n}$. \mathbf{H} είναι ο διαταραγμένος τελεστής, \mathbf{H}_0 ο αδιατάρακτος Χαμιλτονιανός τελεστής ενώ το \mathbf{V} εκφράζει την εφαρμοζόμενη διαταραχή. Το στοιχείο μήτρας $(\mathbf{H}_0)_{i'n';i,n}$ εκφράζει την προσέγγιση ΒΟ και άρα θα είναι

$$(\hat{\mathbf{V}})_{i'n';i,n} = \frac{1}{i\hbar} \sum_I \frac{1}{M_I} \int \Psi_{n'i'}(\mathbf{R}) \left(\hat{P}_I \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \right) \mathbf{d}_{ii'}^I(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (21)$$

Γίνεται πλέον ξεκάθαρο ότι το στοιχείο μήτρας του τελεστή διαταραχής του συστήματος, αλλά και ο ίδιος ο τελεστής, εξαρτώνται από την ορμή των πυρήνων μέσω του \hat{P}_I . Συνεπώς η πιθανότητα ενός μη-αδιαβατικού (ή διαβατικού) γεγονότος εξαρτάται από το πόσο γρήγορα κινούνται οι πυρήνες - εάν κινούνται γρήγορα, τότε η διαταραχή είναι μεγάλη και τα μη-αδιαβατικά φαινόμενα θα είναι μεγάλα. Σε αυτή την περίπτωση οι αρχικές ΒΟ ιδιοκαταστάσεις (eigenstates) παύουν να είναι καλές ιδιοκαταστάσεις του τελεστή \mathbf{H} . Όμως μια διαταραχή είναι μεγάλη όταν οι ιδιοκαταστάσεις του \mathbf{H}_0 είναι εκφυλισμένες [160, σελ. 172] και εάν σχεδιάσουμε τις

ηλεκτρονικές ενέργειες $E_i(\mathbf{R})$ και $E_j(\mathbf{R})$, τότε εκφυλισμός υπάρχει όταν οι καμπύλες της ενέργειας τέμνονται ή διασταυρώνονται (σχήμα1)



Σχήμα 1 : Διασταύρωση καμπύλων δυναμικής ενέργειας

Η επίπτωση των ανωτέρω είναι ότι η φυσική εικόνα της κίνησης των πυρήνων σε μία και μόνο επιφάνεια δυναμικής ενέργειας παύει να ισχύει.

Ένα βασικό θεώρημα της κβαντικής μηχανικής λέει ότι οποιοσδήποτε γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων μας δίνει μια ιδιοσυνάρτηση η οποία έχει την ίδια ιδιοτιμή με αυτές, δηλαδή εάν

$$\hat{H}\Psi_k = E\Psi_k \text{ και } \Phi = \sum_{k=1}^N c_k \Psi_k, \text{ τότε θα είναι}$$

$$\hat{H}\Phi = \hat{H}\left(\sum_{k=1}^N c_k \Psi_k\right) = \sum_{k=1}^N c_k (\hat{H}\Psi_k) = \sum_{k=1}^N c_k E\Psi_k = E\sum_{k=1}^N c_k \Psi_k = E\Phi$$

Επομένως για την διασταύρωση ή τμήση των δύο καταστάσεων η κυματοσυνάρτηση που κάποιος θα χρησιμοποιούσε για την περιγραφή τους θα έχει την ακόλουθη μορφή

$$\Phi = c_1 \Psi_i \Psi_n + c_2 \Psi_{i'} \Psi_{n'} \quad (22)$$

Συναρτήσεις της παραπάνω μορφής καλούνται κατά προσέγγιση διαβατικές συναρτήσεις (diabatic functions) αφού έχουν μια μικρή εξάρτηση από το \mathbf{R} .

Πρακτικά, οι διαβατικές συναρτήσεις είναι χρήσιμες για την περιγραφή φαινομένων σε σημεία κωνικών τομών ή σε περιοχές αποφευκταίας διασταύρωσης ενεργειακών καμπύλων.

Τελειώνοντας αυτό το κεφάλαιο γίνεται κατανοητό ότι η προσέγγιση των Born-Oppenheimer καταρρέει ή αποτυγχάνει όταν δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις τέμνονται ή σχεδόν τέμνονται. Οι θερμικές διακυμάνσεις είναι απίθανο να προκαλέσουν τέτοια φαινόμενα και διασταυρώσεις, και αφού η ενέργεια που απαιτείται για να πλησιάσουμε ένα τέτοιο σημείο διασταύρωσης είναι τυπικά της τάξεως των $1\text{eV}-2\text{eV} = 23.06-46.12 \text{ kcal/mol}$ (σε αυτές τις τιμές αντιστοιχούν οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις), έπεται ότι οι μη-αδιαβατικές μεταπτώσεις λαμβάνουν χώρα όταν ένα μόριο φωτοδιεγερθεί με μεγάλη ποσότητα δονητικής ενέργειας ή με ηλεκτρονική διέγερση, ή στην περίπτωση που υπάρχουν χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις.

**Z. Επιφάνειες Δυναμικής
Ενέργειας
&
Κωνικές Τομές**

2.20 Εισαγωγή στην έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας

Μέσα στο πλαίσιο της προσέγγισης των Born-Oppenheimer, επιλύοντας την ηλεκτρονική εξίσωση του Schrödinger παίρνουμε τις επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surfaces – PESs). Ας συμβολίσουμε με $\{\mathbf{R}\} = R_1, R_2, \dots, R_F$ το σύνολο όλων των γεωμετρικών μεταβλητών σε ένα μόριο, όπου αυτές οι μεταβλητές μπορεί να είναι μήκη δεσμών, γωνίες κλπ.

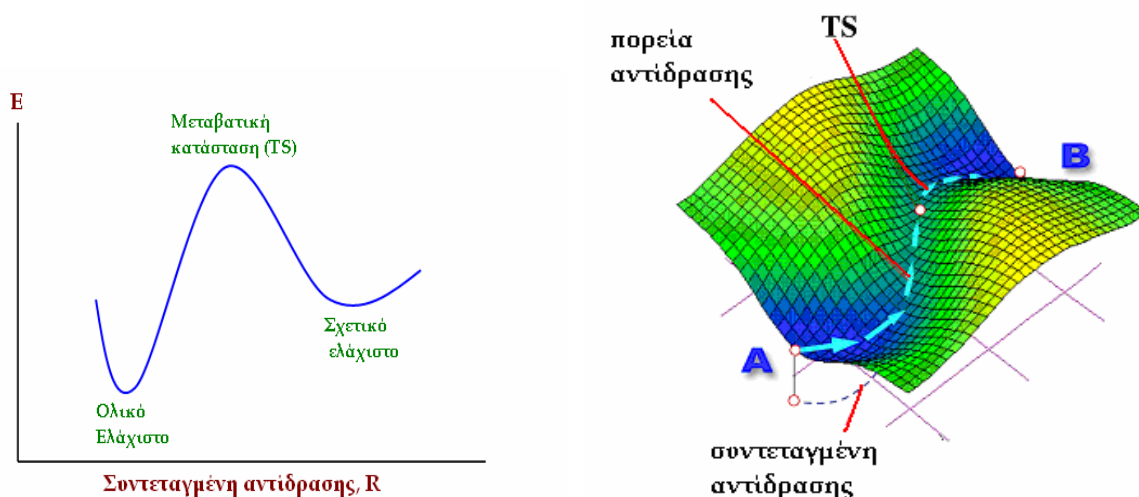
Εάν σχεδιάσουμε την ενέργεια E του μορίου σαν συνάρτηση όλων αυτών των μεταβλητών τότε παίρνουμε μια επιφάνεια στον χώρο διαστάσεως F , με την ενέργεια να περιέχεται σαν επιπλέον διάσταση, δηλαδή σε αυτή την περίπτωση σχηματίζεται μια υπερεπιφάνεια διαστάσεως $(F+1)$. Για ένα πολυατομικό μη-γραμμικό μόριο που αποτελείται από N άτομα είναι $F=3N-6$. Εφόσον η εξίσωση του Schrödinger, $\mathbf{H}_e \Psi_i = E_i \Psi_i$ έχει έναν άπειρο αριθμό λύσεων, έπεται ότι για μια δεδομένη μοριακή γεωμετρία δηλαδή για μια ορισμένη γεωμετρική διάταξη των πυρήνων του μορίου, θα υπάρχει και ένας άπειρος αριθμός επιφανειών δυναμικής ενέργειας. Στην Χημεία ενδιαφερόμαστε συχνά για την βασική κατάσταση και για τις πρώτες χαμηλότερες διεγερμένες καταστάσεις (πχ S_0, S_1, S_2, T_1). Οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας μας παρέχουν την περιγραφή της εξελεκτικής πορείας των χημικών αντιδράσεων.

Κλασικά, η κίνηση ενός ατομικού πυρήνα γίνεται παρακολουθώντας την βλητική τροχιά του, ως σημείο πάνω στην επιφάνεια $E(\mathbf{R})$ και για μια χρονική στιγμή, t , οι δυνάμεις που επενεργούν στο μόριο δίνονται από την σχέση $\mathbf{F} = -\nabla E$. Όταν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση με το εξωτερικό περιβάλλον, όπως το σημείο μετακινείται κατά μήκος της επιφάνειας η συνολική ενέργεια παραμένει σταθερή, αλλά η κινητική (K.E) και η δυναμική (P.E) ενέργεια μεταβάλλονται συνεχώς κατά τέτοιο τρόπο ώστε το άθροισμά τους να είναι σταθερό.

Σχεδιάζοντας την ενέργεια E_i σε σχέση με το μήκος ενός δεσμού για παράδειγμα το προκύπτον γράφημα είναι μια καμπύλη (σχήμα 1) που ονομάζεται καμπύλη δυναμικής ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

Αξίζει εδώ να αναφέρουμε ότι παρόλο που η συνολική ενέργεια του μορίου είναι σταθερή, η κατανομή ενός μεταξύ των διαφόρων τύπων κίνησης των πυρήνων (π.χ δονήσεις) μεταβάλλεται σε σχέση με τον χρόνο.



Σχήμα 1 : Καμπύλη δυναμικής ενέργειας ενός μορίου σε σχέση με την μεταβλητή R.

2.21 Στάσιμα σημεία και μεταβατικές καταστάσεις ^{147,148,163-169,191,265}

Μαθηματικώς, ως στάσιμο χαρακτηρίζεται εκείνο το σημείο στο οποίο η πρώτη παράγωγος της δυναμικής ενέργειας σε σχέση με κάθε μία γεωμετρική μεταβλητή είναι ίση με μηδέν

$$\frac{\partial E}{\partial R_1} = \frac{\partial E}{\partial R_2} = \dots = 0 \quad (1)$$

Εκείνα τα στάσιμα σημεία που αντιστοιχούν σε πραγματικά μόρια τα οποία έχουν πεπερασμένο χρόνο ζωής (σε αντίθεση με τις μοριακές δομές των μεταβατικών καταστάσεων και των κωνικών τομών που υπάρχουν μόνο για μια πάρα πολύ μικρή χρονική στιγμή) ονομάζονται ελάχιστα ή ενεργειακά ελάχιστα (σχήμα 1). Το κάθε ένα από αυτά έχει την χαμηλότερη ενέργεια στην περιοχή του πάνω στην επιφάνεια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

δυναμικής ενέργειας, και οποιαδήποτε μικρή μεταβολή στην μοριακή γεωμετρία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας. Το ολικό (ενεργειακό) ελάχιστο είναι το πιο χαμηλό ελάχιστο σε όλη την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, ενώ το τοπικό ελάχιστο είναι ένα ελάχιστο συγκρινόμενο με τοπικά σημεία της PES.

Ένα σημείο είναι ελάχιστο όταν και μόνο όταν

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} > 0 \quad \forall i \quad (2)$$

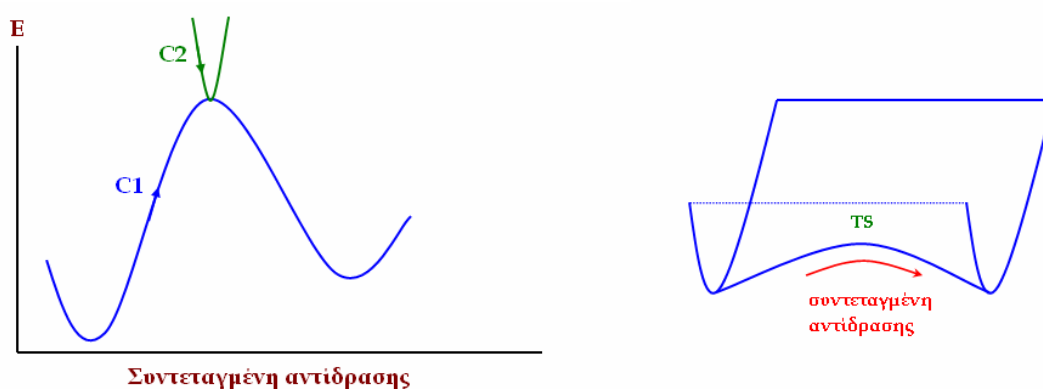
Ενώ για την μεταβατική κατάσταση (Transition state - TS) θα είναι

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} > 0 \quad \forall R_i - \{R_c\}, \text{ εκτός της συντεταγμένης της αντίδρασης } R_c, \text{ όπου θα}$$

είναι

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_c^2} < 0 \quad (3)$$

και η οποία σχετίζεται με μία μιγαδική (αρνητική) συχνότητα δόνησης. Μια μεταβατική κατάσταση χαρακτηρίζεται και ως σημείο σάγγματος (saddle point, [256]) πρώτης τάξεως. Ένα σημείο σάγγματος 1^{ης} τάξεως είναι εκείνο το σημείο σε μια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που είναι μέγιστο κατά μήκος μιας διαδρομής που συνδέει δύο στάσιμα σημεία και ελάχιστο για όλες τις υπόλοιπες διαδρομές (σχήμα 2)



Σχήμα 2 : Μεταβατική κατάσταση και καμπύλες δυναμικής ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2, κατά μήκος της καμπύλης C_1 η ενέργεια έχει ένα μέγιστο, ενώ κατά μήκος της καμπύλης C_2 έχει ένα ελάχιστο. Με τον ίδιο τρόπο σκέψης μπορούμε να ορίσουμε και σημεία σάγγατος υψηλότερων τάξεων. Για παράδειγμα, σημείο σάγγατος 2^{ης} τάξης είναι εκείνο το σημείο που είναι μέγιστο κατά μήκος δύο διαδρομών που συνδέουν στάσιμα σημεία στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας και ελάχιστο για όλες τις υπόλοιπες διαδρομές, και χαρακτηρίζεται από δύο μιγαδικές συχνότητες (ν_i) για τις οποίες υπάρχουν δύο συντεταγμένες R_a και R_b τέτοιες ώστε $\partial^2 E / \partial R_a^2 < 0$ και $\partial^2 E / \partial R_b^2 < 0$.

Για ένα μόριο το οποίο αποτελείται από N άτομα, παίρνουμε συνολικά $3N-6$ το πλήθος δεύτερες παραγώγους,

$$\partial^2 E / \partial R_i \partial_1, \partial^2 E / \partial R_i \partial_2, \dots, \partial^2 E / \partial R_i \partial_{3N-6} \quad (4)$$

Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζουμε την λεγόμενη Χεσσιανή μήτρα (Hessian matrix), \mathbf{H} , τα στοιχεία της οποίας είναι οι σταθερές δύναμης (force constants) $k_{ij} = \partial^2 E / \partial R_i \partial_j$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_2^2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Όμως η παραπάνω μορφή της Χεσσιανής μήτρας δεν μας πληροφορεί για το αν μια συντεταγμένη αντιστοιχεί σε ενεργειακό ελάχιστο, μέγιστο ή τίποτα από αυτά. Για να δούμε αυτή την αντιστοιχία αντικαθιστούμε το αρχικό σύνολο των γεωμετρικών συντεταγμένων $\{R_i\}$ με ένα νέο σύνολο $\{Q_i\}$ τα στοιχεία του οποίου ονομάζονται κανονικές συντεταγμένες [160, 213]. Με αυτές τις νέες συντεταγμένες η παραπάνω μήτρα μετασχηματίζεται σε διαγώνια μήτρα της μορφής,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial Q_1^2} & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_2^2} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_3^2} & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Και πάλι εδώ θα ισχύει ότι εάν για όλες τις συντεταγμένες Q_i είναι $\partial^2 E / \partial Q_i^2 > 0$, τότε το σημείο είναι ένα ενεργειακό ελάχιστο, ενώ εάν για μία και μόνο μία συντεταγμένη, έστω Q_c είναι $\partial^2 E / \partial Q_c^2 < 0$, ενώ για όλες τις άλλες οι δεύτεροι παράγωγοι της ενέργειας είναι θετικές, τότε το ευρεθέν σημείο είναι ένα σημείο σάγματος πρώτης τάξεως και η μοριακή γεωμετρία αντιστοιχεί σε μεταβατική κατάσταση.

2.22 Κωνικές τομές υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας και ο κανόνας της μη-διασταύρωσης ενεργειακών καμπύλων ίδιας συμμετρίας σε διατομικά μόρια (The non-crossing rule)

Κατά το παρελθόν διαγράμματα συσχέτισεως των τροχιακών και των ενεργειακών καταστάσεων σαν εκείνα των Woodward-Hoffman [239, 242, 195, 196, 198], Longuet-Higgins και Abrahamson [2] και του Salem χρησιμοποιούνταν σαν πρακτικά εργαλεία για την τυποποίηση των μηχανισμών των θερμικών και φωτοχημικών αντιδράσεων. Στο πεδίο της φωτοχημείας οι Van der Lugt και Oosteroff είχαν προτείνει ότι οι αποφευκταίες διασταυρώσεις ενεργειακών καταστάσεων αποτελούν την αφετηρία επιστροφής ενός ηλεκτρονικά διεγερμένου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

μορίου προς την βασική κατάσταση. Ωστόσο ήταν επίσης γνωστό ότι πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις ήταν υπερβολικά γρήγορες και λάμβαναν χώρα σε χρονικό διάστημα πολύ λιγότερο του ενός picosecond (1 ps), όσο χρόνο διαρκεί περίπου μια δόνηση ενός χημικού δεσμού, με ταυτόχρονη έλλειψη φθορισμού, ενώ πολλές από αυτές ήταν και στερεοειδικές, κάτι που συνεπάγονταν σύγχρονο μηχανισμό (concerted mechanism). Χρόνοι ζωής της τάξεως των femtoseconds (fs) για διεγερμένες καταστάσεις έχουν παρατηρηθεί πειραματικά για πολλές ενώσεις, όπως διένια, κυκλοεξαδιένια, εξατριένια κλπ., και ένα ολόκληρο υποπεδίο στην φωτοχημεία έχει δημιουργηθεί υπό το όνομα Femtochemistry [145, 146]. Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι διασταυρώσεις ή τμήσεις ενεργειακών καταστάσεων σε πολλά μοριακά συστήματα είναι μια πραγματικότητα, και στο σημείο διασταύρωσης η πιθανότητα μετάβασης από την μία διεγερμένη κατάσταση στην άλλη ή από την διεγερμένη κατάσταση στην βασική είναι πολύ μεγάλη.

Όταν δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας τέμνονται, τότε το σχήμα γύρω από το σημείο τομής είναι εκείνο ενός διπλού κώνου, και τέτοιου είδους διασταυρώσεις ονομάζονται σήμερα «Κωνικές Τομές» (*Conical Intersections, CI*). Ο J. Michl πρώτος την δεκαετία του 1970 τις ονόμασε «χωνία», ενώ ο Dewar τις αναφέρει ως « οπές Born-Oppenheimer ». Η ιστορία των κωνικών τομών πηγαιίνει πολλά χρόνια πίσω και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις εργασίες των Von Neumann και Wigner το 1929, των Herzberg και Longuet-Higgins το 1963, και του Salem το 1982.

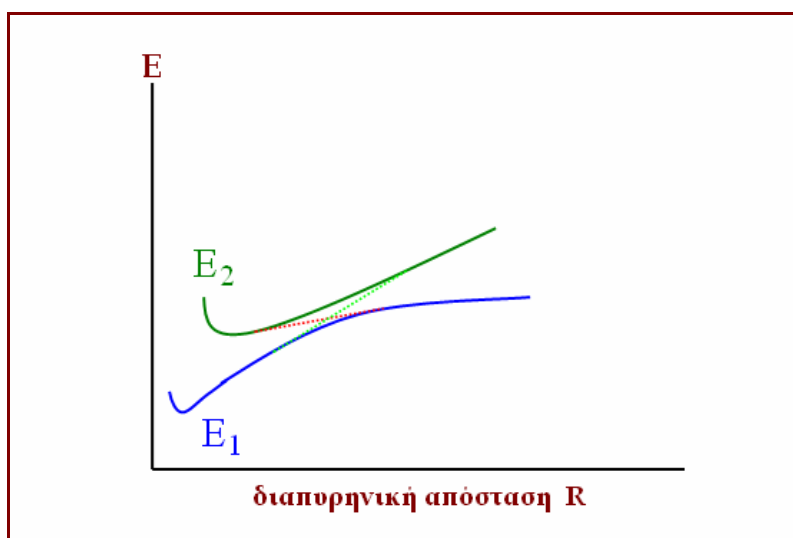
Ο σχηματισμός ενός σημείου κωνικής τομής είναι συνυφασμένος με την ύπαρξη μη-αδιαβατικών φαινομένων στην φωτοφυσική και στην φωτοχημεία. Τέτοια φαινόμενα συναντώνται συχνά όπως για παράδειγμα στην φωτοσύνθεση, στον μηχανισμό της όρασης, στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου και άλλων διαδικασιών [142-144]. Όπως οι δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας πλησιάζουν η μία με την άλλη, η ταχύτητα μιας μη-αδιαβατικής πορείας εξαρτάται από την

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο PESs. Οι κωνικές τομές ως πραγματικές διασταυρώσεις δύο (ή και περισσότερων) PESs επιταχύνουν τέτοιες μη-αδιαβατικές μεταπτώσεις μεταξύ δύο επιφανειών. Για πολύ καιρό πίστευαν ότι οι πιο πολλές επαφές μεταξύ των επιφανειών ήταν ελαφρώς αποφευκταίες και οι πραγματικές διασταυρώσεις αυτών ήταν ένα σπάνιο φαινόμενο και όταν συνέβαινε αυτό γινόταν σε μόρια που είχαν γεωμετρίες με υψηλές συμμετρίες και οι διασταυρούμενες καταστάσεις χαρακτηρίζονταν από διαφορετική ηλεκτρονική συμμετρία.

2.23 Το θεώρημα των von Neumann-Wigner (The non-crossing rule)

Εάν οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας ενός διατομικού μορίου σχεδιαστούν σαν συνάρτηση της διαπορηνικής απόστασης R , τότε οι καμπύλες δύο οποιοδήποτε καταστάσεων της ίδιας ηλεκτρονικής συμμετρίας δεν μπορούν να τμηθούν (ή διασταυρωθούν) η μία με την άλλη (σχήμα 3).



Σχήμα 3 : Διευκρίνιση του κανόνα της μη διασταύρωσης καμπύλων δυναμικής ενέργειας σε διατομικά μόρια για καταστάσεις της ίδιας ηλεκτρονικής συμμετρίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

Για να αποδείξουμε το παραπάνω θεώρημα, υποθέτουμε ότι γνωρίζουμε τις κυματοσυναρτήσεις για όλες τις ηλεκτρονικές καταστάσεις του διατομικού μορίου εκτός από δύο, έστω τις Ψ_1 και Ψ_2 . Επιπροσθέτως δεχόμαστε ότι έχουμε ένα πλήρες σύνολο ορθοκανονικών κυματοσυναρτήσεων $\{\Phi\}$ οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αναπτυχθούν οι κυματοσυναρτήσεις του μορίου και έστω δύο από αυτές, οι Φ_1 και Φ_2 ότι είναι ορθογώνιες μεταξύ τους και ως προς όλες τις άλλες γνωστές κυματοσυναρτήσεις.

Οι Ψ_1 και Ψ_2 γράφονται ως γραμμικός συνδυασμός των Φ_1 και Φ_2 ,

$$\Psi_1 = c_{11}\Phi_1 + c_{12}\Phi_2 \quad (8\alpha)$$

$$\Psi_2 = c_{21}\Phi_1 + c_{22}\Phi_2 \quad (8\beta)$$

Οι ενέργειες των δύο καταστάσεων Ψ_1 και Ψ_2 βρίσκονται επιλύοντας την ορίζουσα

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

όπου $H_{11} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$, $H_{22} = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$, $H_{12} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = H_{21}$.

Αναπτύσσοντας την παραπάνω ορίζουσα παίρνουμε τις ενέργειες E_1 και E_2 ως λύσεις της δευτεροβάθμιας εξίσωσης που προκύπτει

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (10)$$

Στο σημείο τομής των δύο καμπύλων οι δύο ενέργειες θα πρέπει να είναι ίσες, δηλαδή θα είναι $E_1 = E_2$. Εάν ισχύει αυτή η ισότητα τότε θα πρέπει να ικανοποιούνται οι ακόλουθες δύο συνθήκες

$$H_{11} = H_{22} \quad (11\alpha)$$

και
$$H_{12} = 0 \quad (11\beta)$$

Ένα διατομικό μόριο όμως έχει μόνο την διαπυρηνική απόσταση R ως εσωτερική συντεταγμένη ($F=1$). Εάν οι Φ_1 και Φ_2 είναι διαφορετικής συμμετρίας τότε $H_{12}=0$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

Εάν υπάρχει μία τιμή του R για την οποία $H_{11} = H_{22}$, τότε οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας διαφορετικής συμμετρίας μπορούν να τμηθούν.

Εάν όμως οι Φ_1 και Φ_2 είναι της ίδιας συμμετρίας, τότε γενικά είναι $H_{12} \neq 0$, και ακόμα και αν $H_{11} = H_{22}$, οι δύο καμπύλες δεν μπορούν να τμηθούν.

Παρατηρήσεις

- (i) Το θεώρημα ισχύει μόνο για διατομικά μόρια
- (ii) Οι συναρτήσεις Ψ_1 και Ψ_2 είναι οι κυματοσυναρτήσεις για τις αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας, ενώ οι Φ_1 και Φ_2 είναι οι διαβατικές κυματοσυναρτήσεις. Οι διαβατικές (τεμνόμενες) καμπύλες ορίζονται από την μεταβολή των ολοκληρωμάτων H_{11} και H_{22} σε σχέση με το R .
- (iii) Η μορφή της εξίσωσης (10) υποδεικνύει άπωση μεταξύ των δύο καμπύλων.
- (iv) Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις στον παραπάνω κανόνα και αφορούν μονοηλεκτρονικά διατομικά μόρια. Εδώ, οι καμπύλες Δ.Ε δύο καταστάσεων που έχουν την ίδια συμμετρία μπορούν να τμηθούν [190, σελ. 14], και ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η διασταύρωση των καμπύλων των καταστάσεων $2s\sigma_g$ και $3d\sigma_g$ στο μόριο του H_2^+ .

Για ένα σύστημα τριών ή περισσότερων ατόμων υπάρχουν αρκετοί βαθμοί ελευθερίας έτσι ώστε να μην ισχύει το παραπάνω θεώρημα, και οι δύο συνθήκες (11) μπορούν να ικανοποιούνται ταυτόχρονα εάν επιλέξουμε κατάλληλες τιμές για δύο μεταβλητές-συντεταγμένες, έστω $\vec{x}_1 (= \vec{i}x_1)$ και $\vec{x}_2 (= \vec{j}x_2)$, ενώ οι υπόλοιποι ($F-2$) βαθμοί ελευθερίας, όπου $F=3N-6$, θα είναι ελεύθεροι να μεταβάλλονται κοντά στην περιοχή της διασταύρωσης. Ο Teller το 1937 έδειξε ότι αυτό είναι αληθές για ένα πολυατομικό μόριο και δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας μπορούν να τμηθούν, αρκεί να μεταβληθούν κατάλληλα οι δύο παράμετροι x_1 και x_2 .

2.24 Η εξίσωση ενός διπλού κώνου και κωνικές τομές¹³⁹⁻¹⁴¹

Όπως επώθηκε στο προηγούμενο εδάφιο, δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας μπορούν να τμηθούν εάν μεταβάλλουμε κατάλληλα τις δύο παραμέτρους x_1 και x_2 . Εάν πάρουμε την αρχή των αξόνων ενός Καρτεσιανού συστήματος ως το σημείο τομής των δύο επιφανειών, στην οποία θα ισχύει $H_{11} = H_{22} = W$ και $H_{12} = H_{21} = 0$, τότε η οριζουσα (9) γράφεται [191, 250]

$$\begin{vmatrix} W + h_1 x_1 - E & lx_2 \\ lx_2 & W + h_2 x_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

Στην αρχή των αξόνων του Καρτεσιανού συστήματος όπου $x_1 = x_2 = 0$, η (12)

γίνεται

$$\begin{vmatrix} W - E & 0 \\ 0 & W - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 \\ 0 & H_{22} - E \end{vmatrix} \quad \text{και} \quad H_{12} = H_{21} = 0$$

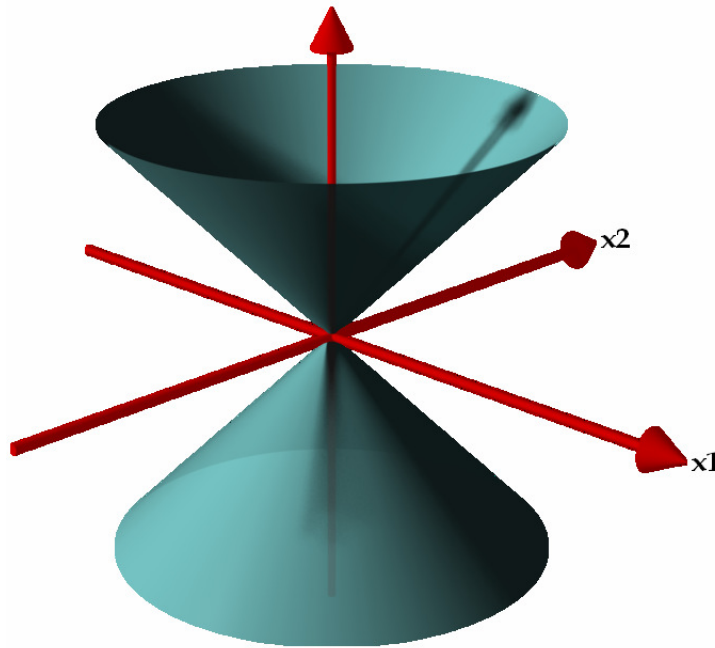
Εάν εισάγουμε τους όρους $m = (h_1 + h_2)/2$ και $k = (h_1 - h_2)/2$ τότε τα διαγώνια στοιχεία της (12) γράφονται ως εξής

$$\begin{vmatrix} W + (m + k)x_1 - E & lx_2 \\ lx_2 & W + (m - k)x_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

Οι δύο προκύπτουσες λύσεις της δευτεροβάθμιας εξίσωσης είναι της μορφής

$$E_{1,2} = W + mx_1 \pm \sqrt{k^2 x_1^2 + l^2 x_2^2} \quad (14)$$

Η παραπάνω εξίσωση αντιπροσωπεύει την εξίσωση ενός διπλού κώνου με κοινή κορυφή την αρχή των αξόνων όπου $x_1 = x_2 = 0$. Τέτοια σημεία διασταύρωσης καλούνται σημεία κωνικών τομών ή απλά κωνικές τομές (CIs). Σχεδιάζοντας τις δύο ενέργειες E_1 και E_2 των δύο τεμνόντων καταστάσεων σε σχέση με τις δύο μεταβλητές x_1 και x_2 , των οποίων οι τιμές στην αρχή των αξόνων είναι ίσες με μηδέν, και ικανοποιούν τις δύο συνθήκες $H_{11} = H_{22}$ και $H_{12} = H_{21} = 0$, παίρνουμε το σχήμα ενός διπλού κώνου (double cone), όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα του σχήματος 4.



Σχήμα 4 : Διάγραμμα κωνικής τομής μεταξύ δύο επιφανειών δυναμικής ενέργειας

Από την εξίσωση (10) μπορούμε να ξαναγράψουμε τις δύο ενέργειες ξεχωριστά ως

$$E_1 = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (15\alpha)$$

$$E_2 = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (15\beta)$$

H_{11} και H_{22} είναι οι ενέργειες των διαβατικών συναρτήσεων Φ_1 και Φ_2 αντίστοιχα. Στο σημείο τομής των δύο διαβατικών συναρτήσεων, $H_{11} = H_{22}$, και οι παραπάνω εξισώσεις γίνονται

$$E_1 = H_{11} - H_{12} \quad (16\alpha)$$

$$E_2 = H_{11} + H_{12} \quad (16\beta)$$

Με αφαίρεση αυτών των δύο παίρνουμε την σχέση (17)

$$E_2 - E_1 = 2H_{12} \quad (17)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

Η (17) μας δίνει την διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των δύο καταστάσεων. Για ένα πολυατομικό μόριο και για κατάλληλες τιμές του ζεύγους των ανεξάρτητων συντεταγμένων \mathbf{x}_1 και \mathbf{x}_2 οι οποίες θα ικανοποιούν ταυτόχρονα τις εξισώσεις (11), θα έχουμε πραγματικές (CIs) ή αποφευκταίες διασταυρώσεις των επιφανειών δυναμικής ενέργειας.

Σε αυτή την περίπτωση από την εξίσωση (17) και με $H_{12} = 0$ παίρνουμε

$$E_1 = E_2$$

Παρατηρήσεις

- Είναι $H_{12} \neq 0$, για ένα διατομικό μόριο και για καταστάσεις της ίδιας συμμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε αποφευκταία διασταύρωση μεταξύ των δύο καμπόλων δυναμικής ενέργειας με την διαφορά ενέργειας μεταξύ τους να δίνεται από την εξίσωση (17)
- $H_{12} = 0$, για καταστάσεις διαφορετικής συμμετρίας (χωρικής ή spin συμμετρίας)
- Κατά την διάρκεια ενός επιτυχούς υπολογισμού εύρεσης κωνικής τομής (CI), εάν η διαφορά στις ενέργειες, $\Delta E = E_2 - E_1$, μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι μικρότερη από 2 kcal/mol, τότε το ευρεθέν σημείο αντιστοιχεί σε κωνική τομή, ενώ εάν $\Delta E \geq 2$ kcal/mol, τότε έχουμε την περίπτωση αποφευκταίας διασταύρωσης [139, σελ. 83, 268]
- Στις εξισώσεις (8) είδαμε ότι οι αδιαβατικές κυματοσυναρτήσεις Ψ_i , γράφονται σαν άθροισμα των διαβατικών συναρτήσεων Φ_i . Οι διαβατικές ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις (ή καταστάσεις) είναι εκείνες οι συναρτήσεις οι οποίες είναι ανεξάρτητες του \mathbf{R} , δηλαδή δεν εξαρτώνται από τις συντεταγμένες των πυρήνων, και σε αυτή την περίπτωση το μη-αδιαβατικό διάνυσμα σύζευξης είναι ίσο με μηδέν, $\mathbf{d}_{ii}^I(\mathbf{R}) = 0$. Στην πραγματικότητα, η αδιαβατική βάση είναι χρήσιμη κοντά στο σημείο της κωνικής τομής, ή στην

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

- περιοχή της αποφευκταίας διασταύρωσης και πρακτικά είναι αδύνατο να βρούμε αυστηρά διαβατικές συναρτήσεις για τις οποίες το διάνυσμα $\mathbf{d}_{ii}^I(\mathbf{R})$ θα είναι ένα μηδενικό διάνυσμα, αφού θα χρειαζόμαστε έναν μεγάλο αριθμό διαβατικών συναρτήσεων για την περιγραφή της ηλεκτρονικής κατάστασης. Σε αυτή την περίπτωση κάνουμε το παραπάνω διάνυσμα διαγώνιο, δηλαδή θέτουμε $\langle \Phi_i(R) | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_i(R) \rangle \approx \delta_{ii}$.

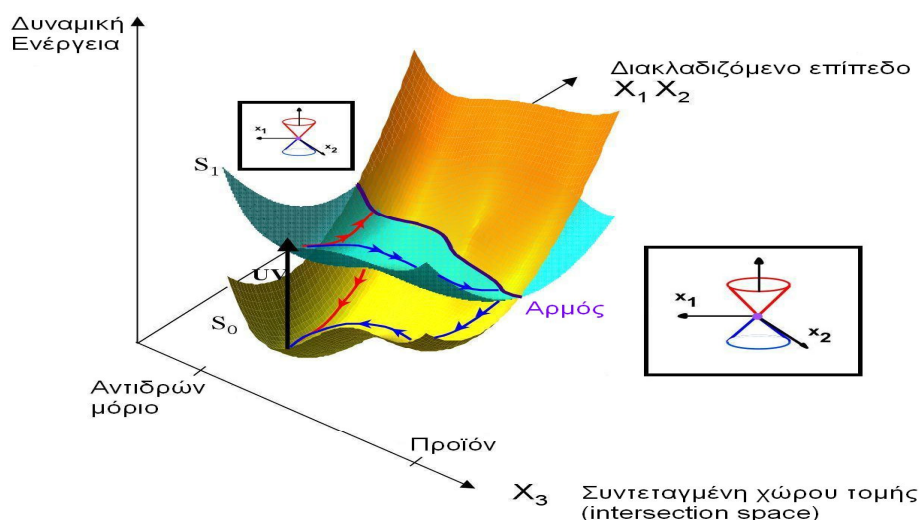
2.25 Ιδιότητες και είδη κωνικών τομών

Μια κωνική τομή είναι το σημείο τομής ή διασταύρωσης μεταξύ δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας spin.

Οι κωνικές τομές ήταν ήδη γνωστές από τις αρχές του 1929, αλλά αντιμετωπιζόνταν ως μαθηματικές παραξενιές και σπάνια φαινόμενα και όχι σαν χρήσιμες ιδέες-έννοιες που μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να εξηγήσουν μια πληθώρα φαινομένων στην φωτοχημεία. Με την εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, την συγγραφή ισχυρών αλγόριθμων και την διάδοση ολοκληρωμένων πακέτων λογισμικών, αρκετές εργασίες έδειξαν ότι σε πολυατομικά μόρια στα οποία $F > 2$, οι κωνικές τομές μεταξύ καταστάσεων της ίδιας ηλεκτρονικής συμμετρίας είναι ένα πολύ κοινό φαινόμενο. Η διαστατικότητα του υπόχωρου στον οποίο οι ενέργειες των δύο τεμνόντων καταστάσεων είναι ίσες, ισούται με $F-2$, όπου $F=3N-6$ για ένα μη γραμμικό πολυατομικό μόριο. Αυτός ο υπόχωρος καλείται υπόχωρος τομής των δύο επιφανειών ή απλά χώρος ή αρμός τομής (intersection subspace or seam of intersection), και θεωρείται σαν μια υπεργραμμή (hyperline) που αποτελείται από έναν άπειρο αριθμό σημείων CI. Στις υπόλοιπες δύο διαστάσεις του F-διάστατου πυρηνικού χώρου διαμόρφωσης, το σύνολο των σημείων $\{x_1, x_2\}$ ορίζει το διακλαδιζόμενο επίπεδο $x_1 \times x_2$ (branching plane). Το διακλαδιζόμενο επίπεδο είναι κάθετο (ορθογώνιο) στον χώρο τομής των επιφανειών δυναμικής ενέργειας. Στον άμεσα γειτνιάζοντα χώρο του σημείου κωνικής τομής, το γράφημα των ενεργειών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

έχει την μορφή ενός διπλού κώνου, ενώ στο σημείο CI οι δύο καταστάσεις είναι εκφυλισμένες. Μια απειροστική παραμόρφωση στην μοριακή γεωμετρία πάνω στο επίπεδο (x_1, x_2) αίρει τον ενεργειακό εκφυλισμό. Έχει λεχθεί [134] ότι οι κωνικές τομές δεν είναι απλά απομονωμένα σημεία στον χώρο, αλλά ένας άπειρος αριθμός συνδεδεμένων σημείων που σχηματίζουν έναν αρμό.



Σχήμα 5: Κωνική τομή υπερεπιφανειών μοριακής δυναμικής ενέργειας για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και S_1 και ο αρμός τομής αυτών (hyperline).

Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε την υπεργραμμή της κωνικής τομής η οποία χαράσσεται από την συντεταγμένη x_3 η οποία ανήκει στον χώρο τομής διάστασης F-2. Σε αυτό το σχήμα σχεδιάζεται η x_3 μαζί με μία από τις συντεταγμένες x_1 ή x_2 του διακλαδιζόμενου επιπέδου, και η μοριακή δυναμική ενέργεια. Από όλα τα άπειρα συνδεδεμένα σημεία ενός αρμού εκείνο με την χαμηλότερη ενέργεια είναι το ζητούμενο σημείο της κωνικής τομής. Οι Herzberg και Longuet-Higgins²⁶⁶ έδειξαν ότι κατά μήκος μιας κλειστής γραμμής γύρω από μια κωνική τομή, η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο [134, 141] και ο Berry το γενίκευσε σαν κανόνα,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

ενώ οι Zilberg και Haas το χρησιμοποίησαν σαν κριτήριο ύπαρξης μιας κωνικής τομής, ενώ πρόσφατα [115] έγινε επανατυποποίηση της θεωρίας των Zilberg και Haas με πιο γενικό τρόπο από τον Robb και τους συνεργάτες του.

Τα δύο διανύσματα \mathbf{x}_1 και \mathbf{x}_2 ορίζονται ως ακολούθως

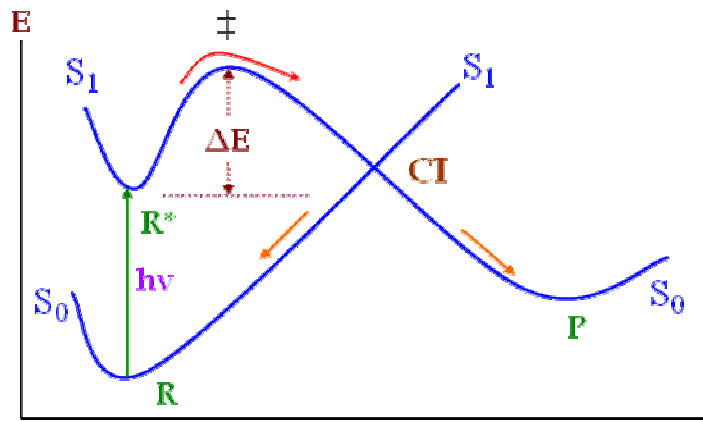
$$\mathbf{x}_1 = \frac{\partial}{\partial \vec{Q}} (E_1 - E_2) \quad \text{και} \quad \mathbf{x}_2 = \langle \Psi_1 | \frac{\partial \Psi_2}{\partial \vec{Q}} \rangle \quad (18)$$

και επίσης
$$E_1 - E_2 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_e | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_2 | \hat{H}_e | \Psi_2 \rangle \quad (19)$$

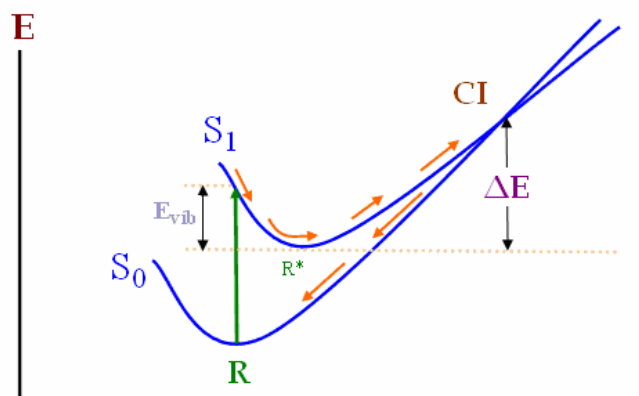
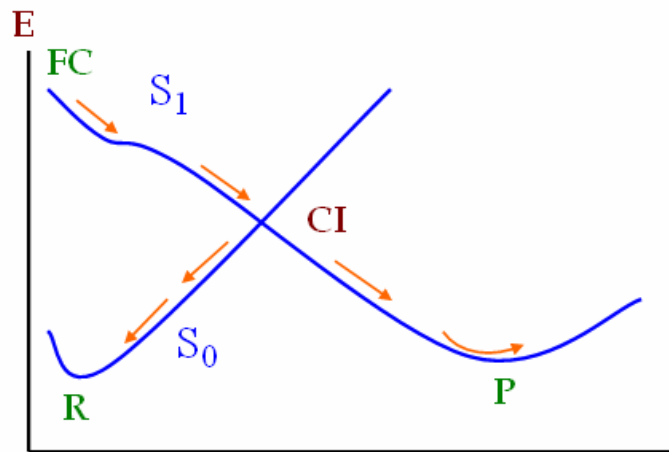
Το διάνυσμα \mathbf{x}_1 ονομάζεται διάνυσμα διαφοράς των gradient(s) (gradient difference vector) και κατά την διεύθυνση αυτού του ανύσματος η διαφορά στις κλίσεις (slopes) των δύο επιφανειών είναι μέγιστη. Κατά την μετάβαση από την πάνω επιφάνεια προς την κάτω (ή και αντίστροφα) οι βλητικές τροχιές των σωματιδίων ακολουθούν την απότομη κλίση του τοιχώματος του κώνου μετατρέποντας έτσι την ηλεκτρονική ενέργεια σε ενέργεια κίνησης των πυρήνων. Η επιτάχυνση θα είναι προς την κατεύθυνση εκείνη η οποία είναι πολύ κοντά προς το διάνυσμα \mathbf{x}_1 . Επίσης, το διάνυσμα \mathbf{x}_2 είναι το μη-αδιαβατικό διάνυσμα σύζευξης [109, 139, 140, 250] το οποίο το αναγνωρίζουμε ως το διάνυσμα $\mathbf{d}_{\text{gr}}^1(\mathbf{R})$, και παριστάνει εκείνη την κατεύθυνση της κίνησης των πυρήνων κατά την οποία οι δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις των αδιαβατικών κυματοσυναρτήσεων αναμιγνύονται στο σημείο της κωνικής τομής όσο το δυνατόν καλύτερα. Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι τα δύο διανύσματα \mathbf{x}_1 και \mathbf{x}_2 είναι τις περισσότερες φορές σχεδόν ορθογώνια και αντιπροσωπεύουν τις μετατοπίσεις των θέσεων των πυρήνων, οι οποίες είναι όμοιες με τους κανονικούς τύπους (normal modes) δόνησης των ατόμων σε ένα μόριο.

Υπάρχουν δύο κύρια είδη κωνικών τομών, οι κατά κορυφήν κωνικές τομές (peaked CI) και οι υπό κλίση κωνικές τομές (sloped CI), [134, 140, 250] όπως φαίνονται στο σχήμα 6.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 *Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές*



συντεταγμένη αντίδρασης



Σχήμα 6: Κατά κορυφήν και υπό κλίση κωνικές τομές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

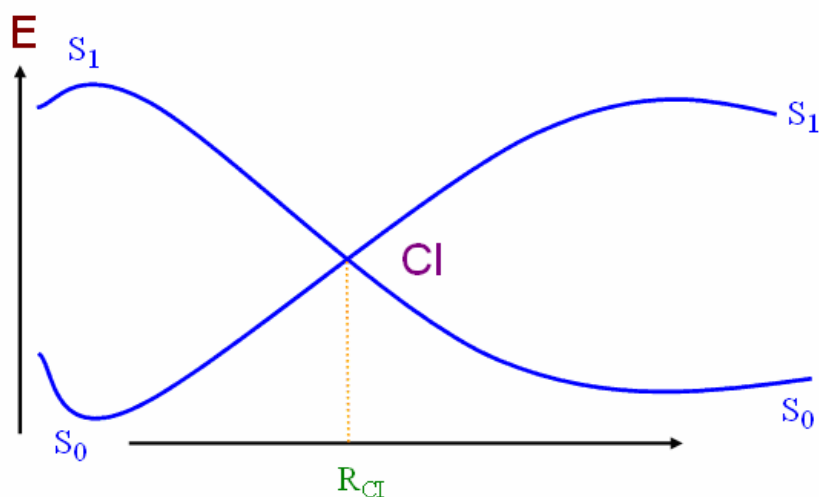
Σύμφωνα με της Atchity, Xantheas και Ruedenberg (1991) μια κωνική τομή χαρακτηρίζεται ως κατά κορυφήν όταν οι εφαπτόμενες των δύο επιφανειών στο σημείο τομής της είναι περίπου κάθετες ή κάθετες μεταξύ της, ενώ εάν αυτές είναι σχεδόν παράλληλες μεταξύ της τότε έχουμε την περίπτωση κωνικής τομής υπό κλίση. Στο σχήμα 6, τα δύο πρώτα γραφήματα παριστάνουν κωνικές τομές κατά κορυφήν, ενώ στο τρίτο γράφημα έχουμε κωνική τομή υπό κλίση. Ακόμα να πούμε ότι της κατά κορυφήν κωνικές τομές τα συνδεόμενα ελάχιστα βρίσκονται στην ίδια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (S_0 στα δύο πρώτα γραφήματα) και εκατέρωθεν του σημείου της κωνικής τομής, ενώ στην υπό κλίση κωνική τομή τα δύο ελάχιστα βρίσκονται σε διαφορετικές επιφάνειες (S_0 και S_1 στο τρίτο γράφημα) και στην ίδια πλευρά του σημείου κωνικής τομής.

2.26 Το πέρασμα μέσα από μια κωνική τομή

Ας υποθέσουμε ότι ένα μόριο διεγείρεται με απορρόφηση ενός φωτονίου και μεταβαίνει από την βασική κατάσταση (S_0) στην πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση (S_1). Λόγω των δονητικών κινήσεων που προκαλούνται εξαιτίας της αρχικής διέγερσης το μόριο μπορεί να προσεγγίσει στον άμεσα γειτνιάζοντα χώρο του κώνου της S_1 επιφάνειας (είσοδος στο πάνω χώνιο). Εισερχόμενο στην περιοχή του άνω κώνου, η προσέγγιση των Born-Oppenheimer αρχίζει να γίνεται ανεπαρκής και το μόριο «υφίσταται» μια σύντομη περίοδο “σύγχυσης”. Στην άμεσα γειτνιάζουσα περιοχή της κωνικής τομής η ταχύτητα μεταβολής της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης (Ψ_e) σε σχέση με το \mathbf{R} είναι πολύ μεγάλη, ενώ τα ηλεκτρόνια αδυνατούν να αλλάξουν ή να αναπροσαρμόσουν τις κινήσεις τους πολύ γρήγορα για να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της μεταβαλλόμενης γεωμετρίας των πυρήνων. Στην γεωμετρία της κωνικής τομής, \mathbf{R}_{ci} , (σχήμα 7), έχουμε αμοιβαία ανταλλαγή της φύσης των δύο επιφανειών και τώρα εδώ η ταχύτητα ή ο ρυθμός μεταβολής της Ψ_e στο σημείο \mathbf{R}_{ci} τείνει στο άπειρο με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μην έχουν καθόλου χρόνο προσαρμόσουν την κίνησή τους. Είναι αυτός ο κύριος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

λόγος που οι κωνικές τομές καλούνται ιδιομορφίες ή ιδιάζουσες μορφές (singularities) και τα σημεία των κωνικών τομών ιδιόμορφα ή ιδιάζοντα ή ανώμαλα σημεία (singular points).



Σχήμα 7: Κωνική τομή και η ανταλλαγή των επιφανειών δυναμικής ενέργειας

Στην φωτοχημική χοάνη η μοριακή δομή “ζει” για μερικά femtoseconds (fs). Το να αναφέρουμε ρητώς ότι το μόριο έχει φθάσει στην γεωμετρία της κωνικής τομής στην επιφάνεια S₁ είναι ανεπαρκές για την πρόβλεψη της μελλοντικής του συμπεριφοράς, αφού θα πρέπει να καθοριστεί και από ποια κατεύθυνση έφθασε στο σημείο CI. Όταν το μόριο εισέλθει στην περιοχή της κωνικής τομής δεν θα έχει την δυνατότητα θερμικής εξισορρόπησης στην διεγερμένη κατάσταση, και εντός μερικών femtoseconds θα μεταβεί σε ένα από τα ελάχιστα της επιφάνειας S₀. Όπως γίνεται κατανοητό, το χωνίο της πάνω επιφάνειας “ρουφά” μόρια και στην συνέχεια τα επιστρέφει ή τα προωθεί στην κάτω επιφάνεια. Θα πρέπει εδώ να πούμε ότι εξίσου ισοδύναμα μπορεί να έχουμε και προώθηση μορίων από την S₀ στην S₁ επιφάνεια, αρκεί τα μόρια που προέρχονται από την βασική κατάσταση να έχουν επαρκή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

ενέργεια. Στο σημείο CI οι δύο επιφάνειες επικοινωνούν μέσω εδικών διαταραχών όπως είναι οι περιστροφικές κινήσεις και υπάρχει “απώλεια μνήμης” του μορίου όσον αφορά την αρχική κατεύθυνση αφίξεώς του σε αυτό το σημείο.

Στο απλούστερο θεωρητικό επίπεδο η πιθανότητα (P) για μη-ακτινοβολούσα μετάβαση από την μία επιφάνεια στην άλλη δίνεται από την εξίσωση [250]

$$P = e^{-(\pi/4)\xi} \quad (20)$$

όπου ξ είναι η παράμετρος Massey η οποία ορίζεται ως

$$\xi = \frac{\Delta E(\mathbf{Q})}{\hbar \dot{\mathbf{Q}} \mathbf{d}_{\text{II}}(\mathbf{Q})} \quad (21)$$

και

$$\dot{\mathbf{Q}} = \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} \quad (22)$$

Μη-ακτινοβολούσες μεταπτώσεις μεταξύ των επιφανειών λαμβάνουν χώρα όταν η διαφορά στις ενέργειες, ΔE , είναι μικρή και το εσωτερικό γινόμενο $\dot{\mathbf{Q}} \mathbf{d}_{\text{II}}(\mathbf{Q})$ μεταξύ του ανύσματος της ταχύτητας του πυρήνα και του μη-αδιαβατικού ανύσματος σύζευξης είναι μεγάλο. Για το σημείο CI επειδή $\Delta E=0$ βλέπουμε ότι $P = 1$.

2.27 Σύγκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και κωνικής τομής

Από μηχανιστικής απόψεως, στις φωτοχημικές αντιδράσεις η κωνική τομή (CI) επιφανειών δυναμικής ενέργειας παίζει παρόμοιο ρόλο με την μεταβατική κατάσταση (TS) των θερμικών αντιδράσεων. Και οι δύο περιγράφουν την δομή της δρώσας διαμόρφωσης του μορίου. Η TS αντιστοιχεί σε ένα σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας όπου η πιθανότητα μετάβασης από το αντιδρών στο προϊόν είναι μέγιστη. Η CI αντιπροσωπεύει εκείνη την περιοχή της διεγερμένης κατάστασης, όπου η πιθανότητα αποδιέγερσης προς την βασική κατάσταση είναι μέγιστη. Οι χρόνοι ζωής μιας μοριακής δομής τόσο στην TS όσο και στην CI κυμαίνονται από μερικά ps έως fs. Η TS είναι ένα στάσιμο σημείο, ενώ το σημείο μιας κωνικής τομής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

δεν είναι (όπως επίσης και το σημείο Franck-Condon). Ειδικότερα το σημείο CI αποτελεί ένα ιδιάζον σημείο ή σημείο ανάκαμψης της επιφάνειας (cusp). Η κίνηση από το σημείο της TS και μετά χαρακτηρίζεται από το διάνυσμα τ , που καλείται και διάνυσμα μεταβατικής κατάστασης (transition state vector), είναι η κανονική συντεταγμένη (normal coordinate) της μιγαδικής συχνότητας δόνησης και αντιστοιχεί στην πορεία της αντίδρασης μέσω του σημείου σάγγατος. Αντιθέτως η κωνική τομή περιγράφεται από δύο γραμμικά ανεξάρτητα διανύσματα \mathbf{x}_1 και \mathbf{x}_2 (ή \mathbf{g} και \mathbf{h}) τα οποία αποτελούν το λεγόμενο διακλαδιζόμενο επίπεδο. Στον άμεσα γειτνιάζοντα χώρο της κορυφής μιας κωνικής τομής, η πορεία της αντίδρασης μπορεί να ακολουθήσει οποιαδήποτε κατεύθυνση στο επίπεδο $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ και να φθάσει σε διαφορετικές κοιλάδες οι οποίες αναπτύσσονται στην επιφάνεια S_0 .

Το πέρασμα από μια TS είναι ένα αδιαβατικό φαινόμενο, ενώ το πέρασμα από μια κωνική τομή ένα μη-αδιαβατικό φαινόμενο. Μη-ακτινοβολούσα αποδιέγερση λαμβάνει χώρα από το σημείο της κωνικής τομής παράγοντας είτε το αρχικό αντιδρών (περίπτωση φωτοφυσικής), είτε δίνοντας νέα (φωτο-) προϊόντα (περίπτωση φωτοχημείας).

2.28 Μέθοδοι για την μελέτη των CIs

Στην επιλογή ηλεκτρονικής μεθόδου για την μελέτη των κωνικών τομών θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τα εξής :

- α) θα πρέπει να διαπραγματευτούμε ισοδύναμα τις δύο διασταυρούμενες καταστάσεις.
- β) η μέθοδος θα πρέπει να διαθέτει αναλυτικές παραγώγους γιατί η εύρεση και ανάλυση των CIs περιλαμβάνει αναλυτική επίλυση των gradients των επιφανειών
- γ) τόσο η μη-δυναμική, όσο και η δυναμική ηλεκτρονική ενέργεια συσχέτισης θα πρέπει να συμπεριληφθούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

Αποδοτικοί αλγόριθμοι έχουν αναπτυχθεί για τον εντοπισμό των CIs (Robb, Yarkony, Bearpark, Ragazos και λοιποί). Αναλυτικές τεχνικές των gradients υπάρχουν τόσο για την μέθοδο CASSCF όσο και για την MRCI (Multi Reference Configuration Interaction), αλλά λόγω του μεγάλου υπολογιστικού κόστους της MRCI το οποίο κλιμακώνεται ανάλογα με το μέγεθος του μορίου, η μέθοδος αυτή περιορίζεται στην εφαρμογή της σε μικρά έως μετρίου μεγέθους μόρια.

Οι δύο βασικές μαθηματικές μέθοδοι με εφαρμογές τους που έχουν αναπτυχθεί για τον εντοπισμό των CIs είναι η μέθοδος του προβαλλόμενου gradient (projected gradient technique) από τις ομάδες των Robb και Bearpark [140, 250,, 82, 85, 87, 89, 90, 115, 116, 136] υλοποιημένη στο πακέτο Gaussian και η μέθοδος των Λαγκρατζιανών πολλαπλασιαστών (Lagrange multiplier method) του Yarkony [77, 113, 114, 141] υλοποιημένη στο πακέτο εφαρμογών Columbus.

Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο, για καμιά από τις διασταυρούμενες επιφάνειες το gradient δεν ισούται με μηδέν όπως θα ήταν αληθές για ένα πραγματικό στάσιμο σημείο, αλλά είναι η προβολή του gradient πάνω στον (F-2)-διάστατο χώρο τομής που είναι ίση με μηδέν. Έτσι η κορυφή του κώνου θεωρείται ένα ελάχιστο με την έννοια της ελαχίστης ενέργειας και όχι με την έννοια του μηδενικού gradient (μηδενικής κλίσης).

2.29 Εφαρμογές

Υπάρχουν πάρα πολλές εφαρμογές όπου η έννοια της κωνικής τομής αποδείχτηκε ότι είναι πολύ σημαντική. Οι περισσότερες περιοχές της χημείας επηρεάζονται από την έννοια των κωνικών τομών οι οποίες μας βοηθούν να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διαδικασιών. Η έννοια της CI έχει βρεθεί στις περισσότερες φωτοχημικές αντιδράσεις όπως είναι η δημιουργία ή η διάσπαση ενός χημικού δεσμού, οι αντιδράσεις φωτισομερείωσης, οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου και η ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου σε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και κωνικές τομές

οργανικές κατιονικές ρίζες. Οι CIs εμφανίζονται συνήθως στην μορφή Jahn-Teller σε ανόργανα μόρια [28, 139, 190,191] και σε σύμπλοκα μεταβατικών στοιχείων λόγω του ότι οι υψηλές τους συμμετρίες ικανοποιούν την απαίτηση συμμετρίας των κωνικών τομών. Στην βιολογία* οι κωνικές τομές παίζουν σημαντικό ρόλο και επηρεάζουν βασικές διαδικασίες της ίδιας της ζωής όπως είναι η φωτοσύνθεση, η όραση, η μεταφορά φορτίου και η φωτοχημική βλάβη και επιδιόρθωση του DNA. Η φωτοσταθερότητα των μορίων της ζωής, η οποία εξηγείται μέσω ύπαρξης κωνικών τομών, υπήρξε το αποφασιστικό κριτήριο επιλογής στον προσδιορισμό της μοριακής αρχιτεκτονικής της ζωής στην απαρχή της βιολογικής εξέλιξης. Λόγω της πολυπλοκότητας των βιολογικών μορίων οι αμιγώς κβαντομηχανικές μέθοδοι ηλεκτρονικής δομής δεν μπορούν να εφαρμοστούν, και για αυτό τον λόγο έχουν αναπτυχθεί οι ανάμεικτες μέθοδοι με τον τίτλο Quantum Mechanics/Molecular Mechanics¹⁶³ ή QM/MM. Όσον αφορά την φωτοχημεία σε τέτοιου είδους περιπτώσεις, όταν το μη-αδιαβατικό φαινόμενο εντοπίζεται στο χρωμοφόρο, το οποίο είναι συνήθως ένα μικρό μόριο υπεύθυνο για την φωτοχημική συμπεριφορά, τότε σε αυτό το κομμάτι του μορίου εφαρμόζουμε κβαντική μηχανική ενώ στο υπόλοιπο τμήμα του μορίου (βιολογικό περιβάλλον) χρησιμοποιείται η μοριακή μηχανική. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ειδικοί αλγόριθμοι (Matsika, Yarkony) για τον εντοπισμό κωνικών τομών τριών καταστάσεων, αφού τέτοιου είδους τομές έχουν βρεθεί σε πολλά συστήματα. Το υπό εξέταση μόριο περιέχει τέσσερα ή περισσότερα άτομα και το διακλαδιζόμενο επίπεδο είναι πενταδιάστατο και συνδέει την κάθε ηλεκτρονική κατάσταση με τις άλλες δύο [134].

Στην ουρακίλη για παράδειγμα έχει βρεθεί τέτοιου είδους κωνική τομή των τριών καταστάσεων S_0 , S_1 και S_2 με το σημείο τομής να βρίσκεται 6.2 eV πάνω από το ελάχιστο της βασικής κατάστασης.

* Sobolewski A. L., Domcke W, Europhysics news, **37**, 20, 2008

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποτελέσματα και συζήτηση

A. Η φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλυλο σιλάνια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Η φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα
άλλυλο σιλάνια

*“We might point out here the general relationship between bond strength and
chemical reactivity: there is none”- N.L.Allinger, et.al, Organic Chemistry, p.278, 2nd
ed. Worth publishers (1980)*

3.1 Περίληψη

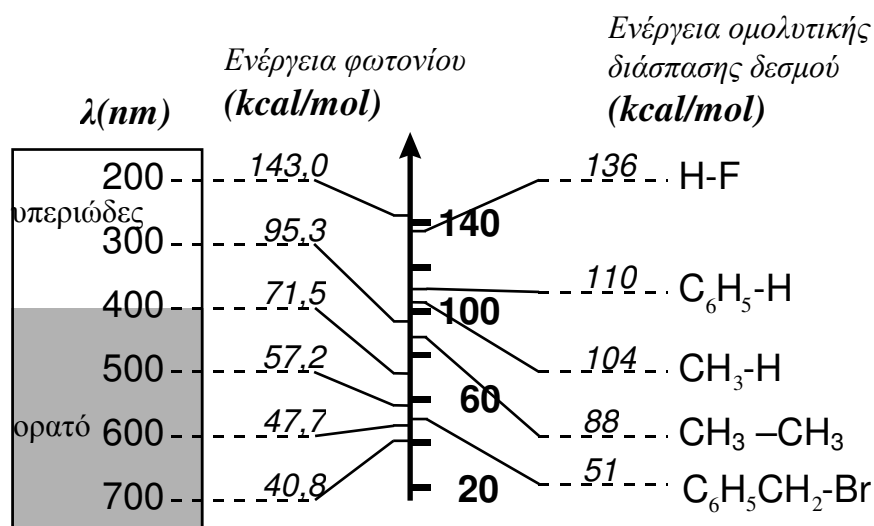
Η δομή και οι ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης (S_0) και της πρώτης διεγερμένης τριπλής (T_1) για τα υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια της μορφής $CH_2=CHC(RR')SiH_3$ υπολογίστηκαν με την ab-initio κβαντοχημική μέθοδο CASSCF χρησιμοποιώντας τα σύνολα βάσεως 6-31G(d), 6-31+G(d) και 6-31G(d,p). Στη συνέχεια έγινε απλός υπολογισμός της ενέργειας (Single point energy calculation) με την μέθοδο CASPT2 ή CASMP2 στις βελτιστοποιημένες μοριακές γεωμετρίες με το συναρτησιακό σύνολο βάσης 6-31g(d). Οι caspt2 ενέργειες υπολογίστηκαν επίσης και με τις βάσεις 6-31+G(d) και 6-31G(d,p).

Βρέθηκε ότι τόσο η ενέργεια διασπάσεως (D_0) του δεσμού C-Si στην βασική κατάσταση S_0 αλλά και η θερμότητα της αντίδρασης (ΔH_r) διασπάσεως του ανωτέρου δεσμού από την T_1 ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση ελαττώνονται βαθμιαία με την αύξηση της υποκατάστασης στο ανθρακάτομο που ενώνεται απευθείας με το άτομο του πυριτίου. Αξίζει να αναφερθεί ότι όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς για την διάσπαση του δεσμού C-Si από την T_1 διεγερμένη κατάσταση, φαίνεται ότι ισχύει η γραμμική σχέση των Evans-Polanyi η οποία συνδέει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), η οποία εδώ είναι μια ιδιότητα της διεγερμένης κατάστασης με την θερμότητα της αντίδρασης ΔH_r . Άμεση και γραμμική είναι και η σχέση μεταξύ των μεγεθών ΔH_r και D_0 . Καυτών τον τρόπο κάποιος μπορεί να συνδέσει και να υπολογίσει τις βασικές παραμέτρους χημικής δραστηριότητας στις διεγερμένες καταστάσεις, όπως είναι η E_a , η σταθερά ταχύτητας k_r , κλπ, στηριζόμενος στην ενέργεια διάσπασης του δεσμού D_0 - ιδιότητα χαρακτηριστική της βασικής κατάστασης.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

3.2 Εισαγωγή

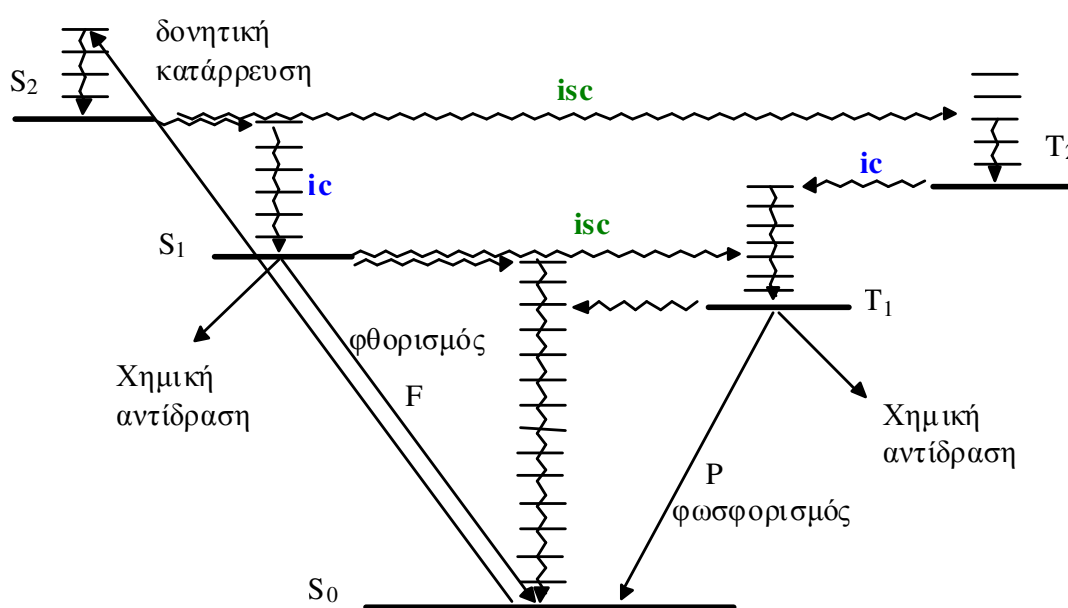
Η διάσπαση του χημικού δεσμού είναι μια έννοια θεμελιώδους σημασίας στην θεωρία της χημικής δραστηριότητας, δεδομένου ότι η τελευταία συναρτάται με την ευκολία της διάσπασης και αναδιοργάνωσης χημικών δεσμών. Ενώ η μελέτη της διάσπασης στην βασική κατάσταση των μορίων έχει ερευνηθεί εκτενέστατα, η έρευνα στις διεγερμένες καταστάσεις είναι σημαντικά πιο περιορισμένη. Ιδιαίτερα μεγάλη πρόκληση αποτελεί η *ποσοτική* διάσπαση του φαινομένου. Να σημειωθεί ότι η περιοχή της φασματικής περιοχής UV/Vis που χρησιμοποιείται στη φωτοχημεία είναι από ενεργειακής πλευράς συγκρίσιμη με τις ενέργειες των χημικών δεσμών όπως το παρακάτω σχήμα εποπτικά δείχνει.



Πολλές από τις εφαρμογές που συναντάμε σήμερα στην εφαρμοσμένη φωτοχημεία και στην επιστήμη των υλικών, όπως είναι για παράδειγμα ο φωτοπολυμερισμός, η φωτοσταθερότητα των χρωμάτων και φωτοευαισθητοποιητών (sensitizers), η φωτοαπεικόνιση και η φωτοσταθερότητα των ενώσεων είναι συνυφασμένες με την έννοια της φωτοχημικής διάσπασης. Έτσι, η φωτοσταθερότητα (photostability) των χημικών ενώσεων εξαρτάται από την ικανότητα αποβολής, σε μοριακό επίπεδο, της απορροφούμενης φωτεινής ενέργειας μέσω μη-ακτινοβολούμενης διαδικασίας όπως

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υλοκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

είναι η εσωτερική μετατροπή (internal conversion, IC) ή μέσω ακτινοβολούσας διαδικασίας (π.χ. φωσφορισμός-phosphorescence). Η σταθερότητα για παράδειγμα των βάσεων του DNA οφείλεται σε μια τέτοια μη-ακτινοβολούμενη πορεία όπως είναι εκείνη μέσω Κωνικής Τομής (Conical Intersection-CI). Στο περίφημο διάγραμμα *Jablonski* χαρτογραφούνται όλες χαρακτηριστικές πορείες στις οποίες διοχετεύεται η εκάστοτε απορροφηθείσα φωτεινή ενέργεια.



(ic : internal conversion - εσωτερική μετατροπή, isc : intersystem crossing - διασυστημική διασταύρωση)

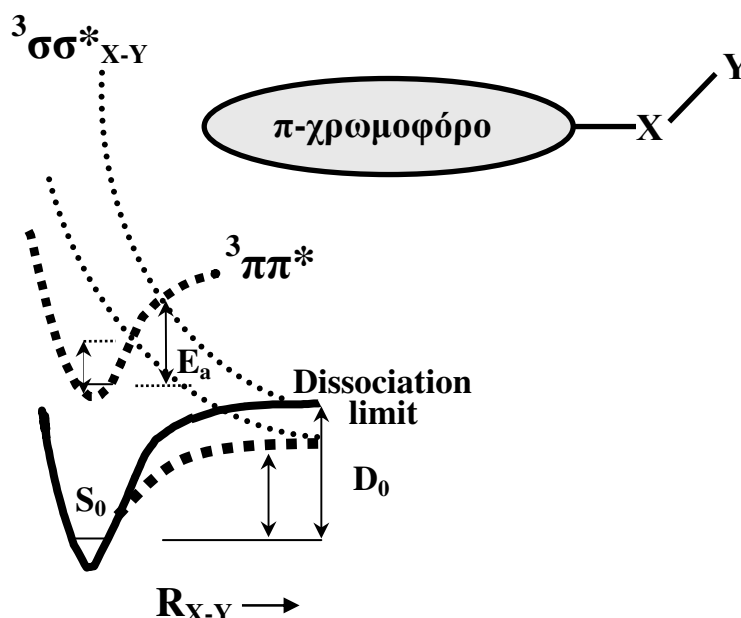
Η ικανότητα της φωτοδιάσπασης ως μια επιθυμητή (π.χ. στον φωτοπολυμερισμό, φωτοαπεικόνιση κλπ.) ή αποφευκταία ιδιότητα (π.χ. στη φωτοσταθερότητα υλικών) είναι σημαντική και θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη στον σχεδιασμό των ιδιοτήτων των υλικών.

Σύμφωνα με τους Michl και Bonacic-Koutecky [142] (δες παρακάτω σχήμα) οι τρεις βασικοί παράγοντες που ευνοούν την διάσπαση ενός σ α - γ δεσμού (π-χρωμοφόρο σύστημα) είναι οι εξής:

- α. υψηλή (εντοπισμένη) π-ενέργεια διέγερσης,
- β. σχετικά ασθενής σ δεσμός, και

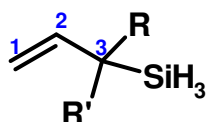
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα αλλυλοσιλάνια

γ. η διέγερση να είναι προς την τριπλή ($T_1, {}^3\Pi\Pi^*$) ηλεκτρονική κατάσταση.



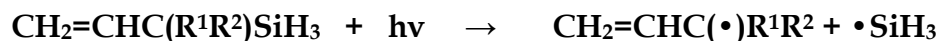
Σχηματικά, η μείωση της ισχύος D_0 του δεσμού $X-Y$ μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της διάσπασης E_a , όπως το παραπάνω σχήμα απεικονίζει. Το σχήμα δείχνει διέγερση στην τοπικά διεγερμένη κατάσταση T_1 (${}^3\Pi\Pi^*$) και μετάβαση στην ${}^3\sigma\sigma^*_{X-Y}$ που οδηγεί στη διάσπαση του $X-Y$. Είναι η φωτοδιάσπαση τύπου **προδιάστασης (predissociation)** ή **τύπου Herzberg I προδιάσπαση** (R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge University Press, 1993).

Το σύστημα που επιλέξαμε να μελετήσουμε, όπως αναφέραμε και στην αρχή κατά τη διατύπωση του στόχου είναι το αλλυλοσιλάνιο:



ως το απλούστερο σύστημα όπου θα μπορούσαν να ελεγχθούν ποσοτικές συσχετίσεις φωτοδιασπάσεων του ακόλουθου τύπου,

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια



με την μέθοδο CASSCF(CASPT2). Σημαντικό ρόλο εδώ παίζει η χρωμοφόρος ομάδα που στην περίπτωση μας είναι η αιθυλενική ομάδα C=C, γιατί αυτή είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση του φωτός και γενικά η φωτοχημική αντίδραση καθορίζεται από την φύση της. Αυτό συμφωνεί και με άλλες μελέτες που έχουν γίνει σε αρωματικές υποκατεστημένες οργανοπυριτικές ενώσεις οι οποίες φέρουν χρωμοφόρο ομάδα (ανιλική ή βενζόυλο) σε p-θέση σε βενζολικό δακτύλιο. Έχει αποδειχθεί ότι τόσο η διάσπαση του δεσμού C-Si (αλλά και του C-C) γίνονται στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση. Με αυτό το σκεπτικό, αποφασίστηκε να μελετηθεί και η οικογένεια των παρόντων μορίων και να διαπιστωθούν τυχόν ποσοτικές συσχετίσεις μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων χημικής δραστηριότητας: D_0 , E_a και Ενέργεια Διέγερσης.

3.3 Υπολογιστικές μέθοδοι

Η κβαντοχημική υπολογιστική μέθοδος η οποία επιλέχτηκε είναι η CASSCF μέθοδος [68, 82-89, 101, 102]. Όπως είναι γνωστό, για την περιγραφή των φωτοχημικών 1,3-σιγματροπικών μεταθέσεων σε ανθρακικά συστήματα, τέσσερα ηλεκτρόνια και τέσσερα μοριακά τροχιακά είναι ένας συνήθης ενεργός χώρος. Ωστόσο έχει δειχθεί [81] ότι πολύ καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά και με την φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si λαμβάνονται χρησιμοποιώντας έναν ενεργό χώρο του τύπου (6,6). Επειδή σε όλα τα υπό εξέταση μόρια το κοινό τμήμα τους είναι το C=C-C-Si, επιλέγουμε ως ενεργό χώρο τα τέσσερα μοριακά τροχιακά σ , σ^* , π και π^* του δεσμού C=C και τα δύο τροχιακά σ και σ^* του υπό διάσπαση δεσμού C-Si με τα αντίστοιχα έξι (6) ηλεκτρόνια. Αυτός ο ενεργός χώρος αναφέρεται ως CASSCF(6,6) ή CAS(6,6). Όλες οι μοριακές δομές και παράμετροι, αλλά και οι αντίστοιχες φωτοδιασπάσεις του δεσμού C-Si υπολογίστηκαν με το συναρτησιακό σύνολο βάσης 6-31G(d) με πλήρη βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας σε κάθε περίπτωση. Στη συνέχεια η ενέργεια

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

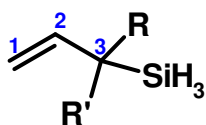
της κάθε βελτιστοποιημένης γεωμετρίας υπολογίστηκε και με την μέθοδο CASPT2 ή CASMP2 (πρωτόκολλο: CASPT2//CASSCF(6,6)).

Επιπλέον, στις ανωτέρω μοριακές δομές πραγματοποιήθηκαν απλοί υπολογισμοί της ενέργειας (single point energy calculations, SPE) με τις μεθόδους CAS και CASPT2 χρησιμοποιώντας τις βάσεις 6-31+G(d) και 6-31G(d,p) για πιο διεξοδική σύγκριση μεταξύ των διαφόρων αποτελεσμάτων. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με το πακέτο προγραμμάτων Gaussian-03, [249]. Να αναφερθεί ακόμα ότι στο παράρτημα αυτής της έρευνας παρατίθεται λεπτομερώς και ένας υπολογισμός ακολουθώντας όλα τα βήματα αναλυτικά.

3.4 Αποτελέσματα υπολογισμών

1. Δομή

Ο γενικός συντακτικός τύπος των μελετηθέντων ενώσεων δίνεται στο σχήμα 1



	1	2	3	4	5	6
R	H	H	H	Me	Me	Et
R'	H	Me	Et	Me	Et	Et

Σχήμα1 : Γενική δομή των ενώσεων και χρησιμοποιούμενη αρίθμηση.

Στην βασική κατάσταση το γεωμετρικό σχήμα της τετραεδρικότητας γύρω από τον C3 διατηρείται για όλα τα υποκατεστημένα παράγωγα. Από τον πίνακα 1 βλέπουμε ότι όσο ο αριθμός των υποκαταστατών και το μέγεθός τους αυξάνεται, επέρχεται μια βαθμιαία αύξηση στο μήκος του δεσμού C-Si (C3-Si) η οποία φτάνει τα 0.027 Å στην περίπτωση της ένωσης 6. Μια μικρή αύξηση παρατηρείται και στο μήκος του δεσμού C2-C3 διαδοχικά, ενώ ο δεσμός C1-C2 παραμένει αμετάβλητος. Ακριβώς η ίδια τάση, δηλαδή η επιμήκυνση των δεσμών C3-Si και C2-C3 από την ένωση 1 μέχρι την 6 παρατηρείται και για την πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁. Βλέπουμε ότι ο

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

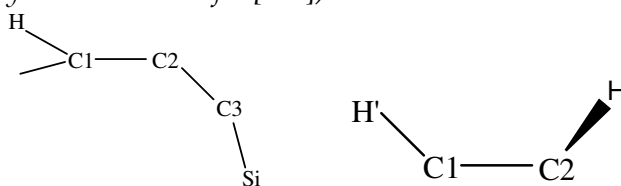
δεσμός C-Si είναι αρκετά πολωμένος και στις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις, με την πολικότητα του δεσμού να ελαττώνεται ελαφρώς κατεβαίνοντας προς τα κάτω τον πίνακα. Το ηλεκτρικό φορτίο του ατόμου του πυριτίου παραμένει σταθερό και ίσο με +0.66e σε κάθε ηλεκτρονική κατάσταση και για όλη την σειρά των εξεταζόμενων μορίων. Ανάλογα ισχύουν και για τον C1 ο οποίος εμφανίζεται με αρνητικό φορτίο, ενώ πολύ μικρές μεταβολές παρατηρούνται και στον C2. Η πιο αξιοσημείωτη μεταβολή εμφανίζεται στο ανθρακάτομο 3. Εδώ βλέπουμε ότι όσο πιο πολύ αυξάνεται η υποκατάσταση σε αυτό το άτομο (C3) τόσο πιο πολύ μειώνεται το αρνητικό του φορτίο (ελάττωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας) με αντίστοιχη αύξηση του αρνητικού φορτίου στα ανθρακάτομα των υποκαταστατών (μεθύλιο και αιθύλιο)

Πίνακας 1

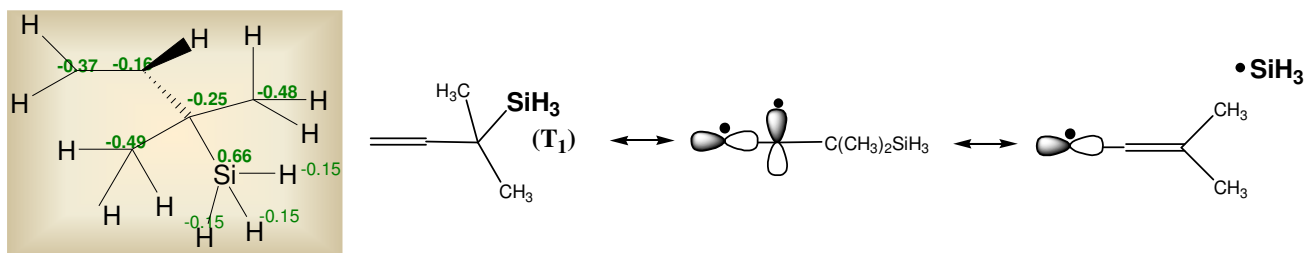
Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι και ηλεκτρικά φορτία για τα παράγωγα του άλλυλου σιλάνιου (1-6) στην βασική (S_0) και στην πρώτη διεγερμένη (T_1) κατάσταση, υπολογισμένες με την μέθοδο CASSCF(6,6)/6-31G(d).

Ενωση	Κατάσταση	r_{C3-Si}	r_{C2-C3}	r_{C1-C2}	q_{Si}	q_{C3}	θ_{C2C3Si}	$\varphi_{HC1C2C3}$	$\varphi_{C1C2C3Si}$
1	S_0	1.925	1.506	1.356	0.66	-0.61	112.85	178.93	108.58
	T_1	1.931	1.503	1.496	0.66	-0.59	113.44	107.44	82.17
2	S_0	1.932	1.509	1.356	0.66	-0.43	110.31	179.36	107.43
	T_1	1.938	1.506	1.495	0.66	-0.41	110.86	107.01	80.13
3	S_0	1.937	1.511	1.356	0.66	-0.43	108.28	179.58	106.46
	T_1	1.943	1.508	1.495	0.66	-0.41	108.95	105.96	81.61
4	S_0	1.942	1.516	1.357	0.66	-0.26	107.60	179.63	110.52
	T_1	1.947	1.513	1.497	0.66	-0.25	108.67	107.54	77.37
5	S_0	1.948	1.519	1.357	0.66	-0.26	105.76	179.97	111.71
	T_1	1.952	1.516	1.496	0.66	-0.25	106.69	106.27	79.21
6	S_0	1.952	1.526	1.357	0.66	-0.26	103.93	-179.08	116.34
	T_1	1.956	1.521	1.498	0.66	-0.25	104.83	109.53	73.94

Μήκη δεσμών σε angstroms(Å), γωνίες(θ) και διεδρες γωνίες(φ), ηλεκτρικά φορτία Mulliken σε e (η παράθεση των αριθμών και των δεκαδικών τριψηφίων ακολουθεί τις υποδείξεις των J.A. Pople, R.Hoffmann, P.v.R.Schleyer και H.F.Schaefer [122])



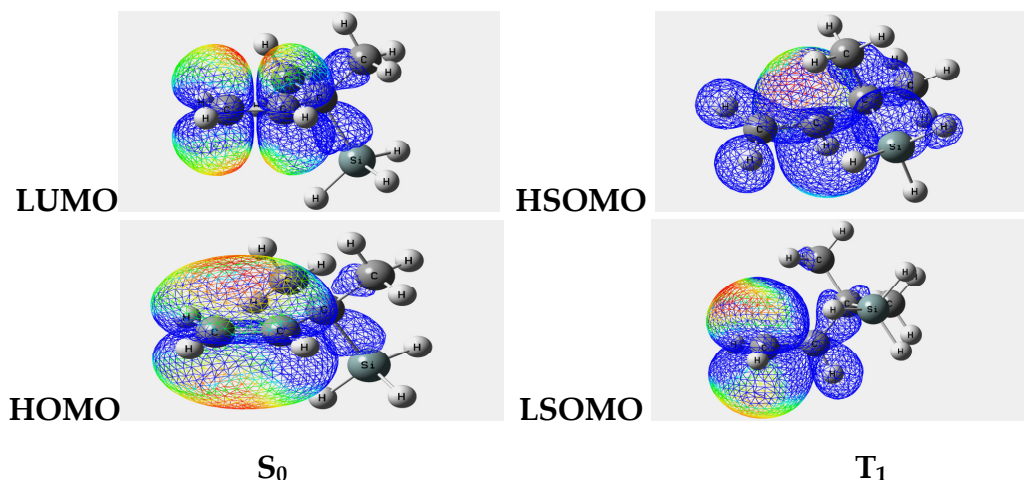
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα αλλολο σιλάνια



Σχήμα 2 : Κατανομή ηλεκτρικών φορτίων της ένωσης 4 στην T_1 ηλεκτρονική κατάσταση. (Τα υδρογόνα φέρουν θετικό φορτίο). Διριζοειδής και ορθογώνιος χαρακτήρας της ένωσης στην T_1 και η συνεισφορά του β -silicon effect.

Τα ίδια ακριβώς ισχύουν και για την S_0 κατάσταση. Θα έλεγε επομένως κάποιος ότι σε αυτή την περίπτωση τα αλκύλια εμφανίζουν $-I$ επαγωγικό φαινόμενο και δρουν έλκοντας τα ηλεκτρόνια των δεσμών. Αυτό θα μπορούσε να ονομαστεί και αντίστροφο επαγωγικό φαινόμενο. Πράγματι, αυτού του είδους επαγωγικό φαινόμενο για τα αλκύλια έχει διαπιστωθεί και συζητηθεί πριν πολλά χρόνια στην διεθνή βιβλιογραφία [124, 243], και κάτι τέτοιο φαίνεται ότι ισχύει και για την συγκεκριμένη περίπτωση εδώ. Φυσικά τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν αφορούν κυρίως δεδομένα τα οποία αναφέρονται στη αέρια φάση των μορίων και αντανακλούν την εσωτερική ηλεκτρονική φύση των αλκυλο ομάδων. Επίσης, μια μικρή ελάττωση του φορτίου του C3 της τάξης των $0.01e - 0.02e$ λαμβάνει χώρα κατά την διέγερση από την βασική στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι τόσο στην βασική όσο και στην T_1 διεγερμένη κατάσταση ο C1 εμφανίζει αυξημένο αρνητικό φορτίο σε σχέση με τον C2, με μια πολύ μικρή απώλεια ηλεκτρικού φορτίου $\sim 0.01-0.02e$ κατά την μετάβαση από την S_0 στην T_1 . Οι παρατηρούμενες μεταβολές συμφωνούν με τις ηλεκτραρνητικότητες ομάδων X του Zavitsas [274] που είναι $X=2.525$ για την ομάδα Me, 2.462 για την Et, 2.411 για την *i*-Pr και 2.378 για τη *t*-Bu, δηλαδή μειώνονται όσο ο βαθμός υποκατάστασης αυξάνει. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι η διαφοροποίηση δεν σημαντική. Η γεωμετρία και οι προαναφερόμενες μεταβολές μπορούν να γίνουν πιο κατανοητές κοιτώντας στο σχήμα 3.

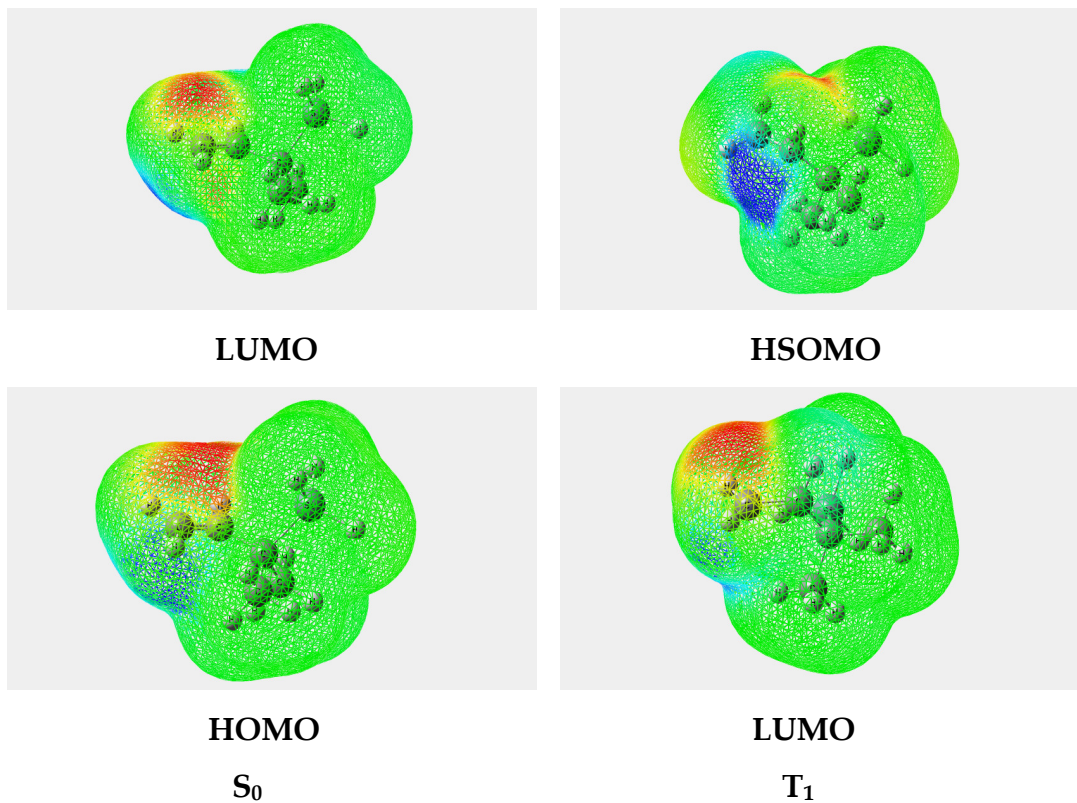
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



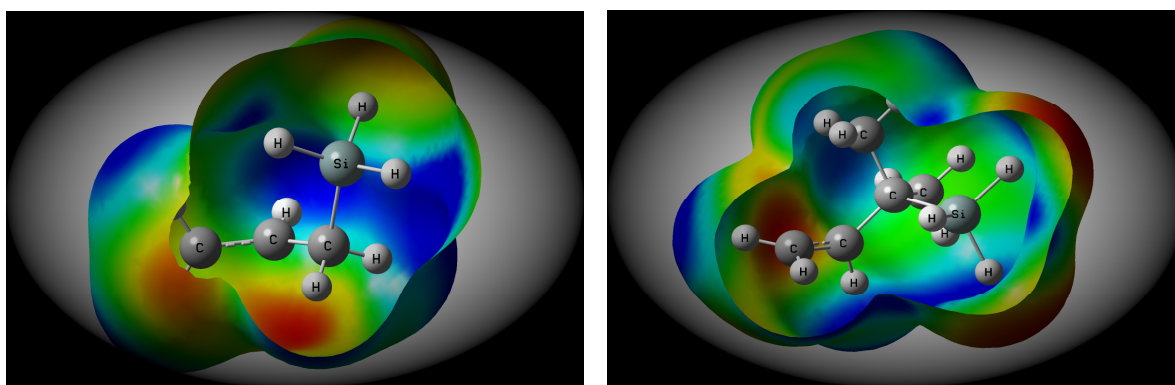
Σχήμα 3 : Απεικόνιση του ηλεκτροστατικού δυναμικού στα μετωπικά (frontier) μοριακά τροχιακά του 3-μεθυλου,3-σιλυλου 1-βουτένιου (ένωση 4) : HOMO και LUMO της S_0 - LSOMO (Lowest semiooccupied molecular orbital) και HSOMO (Highest semiooccupied molecular orbital) της T_1 ηλεκτρονικής κατάστασης.

Στο παραπάνω σχήμα εμφανίζονται τα μετωπικά τροχιακά της ένωσης **4** και για τις δύο εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Πάνω σε αυτά και με βάση την υπολογισθείσα ηλεκτρονική πυκνότητα απεικονίζεται το ηλεκτροστατικό δυναμικό. Η βαθμιαία μείωση του αρνητικού φορτίου προς το θετικό απεικονίζεται αντίστοιχα με τα χρώματα **κόκκινο-πορτοκαλί-κίτρινο-πράσινο-θαλασσί-μπλε**. Τα HOMO και LUMO τροχιακά είναι εντοπιζόμενα πάνω στην αιθυλενική ομάδα και όπως βλέπουμε το αρνητικό φορτίο είναι περισσότερο προς τον C1. Κατά την διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ η ηλεκτρονική μετάβαση μετατρέπει αυτά τα τροχιακά σε LSOMO και HSOMO αντίστοιχα. Όπως φαίνεται τώρα ακόμα πιο ξεκάθαρα οι δύο λοβοί του p τύπου τροχιακού του LSOMO έχουν πολύ πιο αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα, άρα και περισσότερο ηλεκτρονικό φορτίο βρίσκεται σε αυτή την θέση, από ότι οι δύο λοβοί του περιστρεφμένου p τύπου τροχιακού του HSOMO. Συνεπώς ο C1 θα εμφανίζει και περισσότερο ηλεκτρικό φορτίο. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και εάν εξετάσουμε τα γραφήματα της συνολικής ηλεκτρονικής πυκνότητας απεικονιζόμενη στα προαναφερόμενα τροχιακά αλλά και εκείνων που αναφέρονται στο συνολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό, σχήματα 4 & 5. Συγκρίνοντας τα ηλεκτροστατικά δυναμικά του σχήματος 5 φαίνεται καθαρά η ελάττωση του ηλεκτρικού φορτίου του C3 από την ένωση **1** στην **4** με την εισαγωγή στο μόριο δύο μεθυλιών.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



Σχήμα 4 : Ηλεκτρονική πυκνότητα από την συνολική SCF πυκνότητα, απεικονιζόμενη-προβαλλόμενη πάνω στα μετωπικά τροχιακά της ένωσης **4** για τις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις



Σχήμα 5 : Συνολικό συγκριτικό ηλεκτροστατικό δυναμικό για το άλλολο σιλάνιο (ένωση **1**) και για την ένωση **4** απεικονιζόμενο στις επιφάνειες van der Waals των μορίων στις T_1 ηλεκτρονικές καταστάσεις

Αξίζει ακόμα να αναφερθεί ότι όπως φαίνεται από τον πίνακα 1, η τιμή της γωνίας $\theta_{C_2C_3Si}$ ελαττώνεται βαθμιαία από την ένωση **1** στην **6**, ενώ κατά την μετάβαση από την

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

S_0 στην T_1 η διεδρος γωνία $\text{FH}'\text{C}_1\text{C}_2\text{H}$ (σχήμα πίνακα 1) κυμαίνεται μεταξύ 91.26° και 93.46° , λόγω περιστροφής γύρω από τον δεσμό C1–C2.

Για όλες τις διεγέρσεις $S_0 \rightarrow T_1$ το μήκος του δεσμού C-Si αυξάνεται, κάτι που είναι λογικό και θα αναμενόταν σε τέτοιες περιπτώσεις.

Η απόδειξη αυτής της πρότασης μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας το θεώρημα Virial της κβαντικής χημείας ως ακολούθως.

Πρόταση

Κατά την ηλεκτρονική διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ το μήκος του δεσμού C-Si στην ένωση 4 αυξάνεται, δηλαδή ισχύει η σχέση $(r_{\text{C-Si}})_{S_0} = 1.942\text{\AA} < (r_{\text{C-Si}})_{T_1} = 1.947\text{\AA}$.

Απόδειξη

Σύμφωνα με το θεώρημα **virial** για τις στάσιμες καταστάσεις στα άτομα και μόρια ισχύει η σχέση:

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0 \quad (1)$$

όπου $\langle T \rangle$ και $\langle V \rangle$ είναι οι αναμενόμενες τιμές της κινητικής και δυναμικής ενέργειας αντίστοιχα.

Εφόσον η συνολική ενέργεια E είναι,

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (2)$$

έπεται ότι $E = -\langle T \rangle$ και $2E = \langle V \rangle$.

Εάν $\Delta E, \Delta T, \Delta V$ παριστάνουν διαφορές στις ενέργειες (συνολική, κινητική, δυναμική), τότε για σωματίδια στην ισορροπία θα ισχύει η παρακάτω σχέση,

$$\Delta T_e = -\frac{1}{2} \cdot \Delta V_e = -\Delta E_e \quad (4)$$

Συνεπώς ο σχηματισμός ενός σταθερού δεσμού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικής ενέργειας και την μείωση της δυναμικής ενέργειας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση της ένωσης 4, η αναμενόμενη τιμή (μέση τιμή) της κινητικής ενέργειας για το α -ηλεκτρόνιο στο δεσμικό $\sigma_{\text{C-Si}}$ μοριακό τροχιακό στην βασική κατάσταση είναι $\langle T \rangle_{S_0} = 1.37277h$ (το τροχιακό 26 είναι το $\sigma_{\text{C-Si}}$), ενώ για το α -ηλεκτρόνιο στο $\sigma_{\text{C-Si}}$

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

τροχιακό στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση είναι $\langle T \rangle_{T_1} = 1.35211h$.

Άρα θα έχουμε,

$$\Delta\langle T \rangle_e = \langle T \rangle_{T_1} - \langle T \rangle_{S_0} = -0.02066h = -12.964 kcal/mol, \text{ και}$$

$$\Delta V_e = -2\Delta\langle T \rangle_e = 0.04132h = 25.93 kcal/mol.$$

Συνεπώς βλέπουμε ότι η κινητική ενέργεια ελαττώνεται ενώ η δυναμική ενέργεια αυξάνεται, με αποτέλεσμα ο δεσμός C-Si να γίνεται ασθενέστερος στην T_1 .

Είναι γνωστό από πολύ παλιά ότι ένας κανόνας στην θεωρία του χημικού δεσμού λέει ότι όσο πιο πολύ εξασθενίζει (στην ισχύ του) ένας χημικός δεσμός, τόσο πιο πολύ αυξάνεται το μήκος του. Επομένως από τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτει ότι ο εξεταζόμενος δεσμός θα πρέπει να επιμηκύνεται κατά την πορεία της διεγερσης $S_0 \rightarrow T_1$. Εξάλλου μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων οι πυρήνες των ατόμων βρίσκονται κάτω από την επίδραση διαφορετικών ηλεκτροστατικών δυναμικών πεδίων λόγω του ότι αλλάζει η ηλεκτρονική πυκνότητα και συνεπώς τους εξασκούνται διαφορετικές δυνάμεις. Σαν αποτέλεσμα οι συχνότητες δόνησης (ή ταλάντωσης) των πυρήνων θα είναι διαφορετικές για τις δύο ηλεκτρονικές φασματοσκοπικές καταστάσεις και ισχύει η σχέση $\nu(T_1) < \nu(S_0)$. Λόγω της μικρότερης συχνότητας δόνησης η οποία προκύπτει από την ασθενέστερη δύναμη που συγκρατεί τα άτομα μεταξύ τους στην T_1 , αλλά και από την ύπαρξη ενός αντιδεσμικού ηλεκτρονίου στο τροχιακό HSOMO έπεται ότι το μήκος του δεσμού στην T_1 θα είναι μεγαλύτερο από εκείνο στην S_0 , δηλαδή $r(T_1) > r(S_0)$. Εφόσον η διεγερση είναι εντοπισμένη στην αιθυλενική ομάδα έπεται ότι η μεταβολή των διαφόρων υποκαταστατών στον C3 δεν θα έχει σημαντική επίδραση στην ενέργεια διεγερσης και στην θέση της T_1 στάθμης. Αυτό συμπεραίνεται κοιτώντας και στα αποτελέσματα του πίνακα 2, που περιλαμβάνει τις αδιαβατικές διαφορές ενέργειας, $\Delta(T_1 - S_0)$, μεταξύ των ηλεκτρονικών καταστάσεων S_0 και T_1 για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις **1 - 6** του πίνακα 1.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Πίνακας 2. CASSCF (6, 6)/6-31G (d) και CASPT2/CASSCF (6, 6)/6-31G (d) αδιαβατικές διαφορές ενέργειας, $\Delta(T_1-S_0)$ / kcal mol⁻¹, μεταξύ των S₀ και T₁ ηλεκτρονικών καταστάσεων για τις ενώσεις **1-6**.

<i>Ένωση</i>		$\Delta(T_1-S_0)_e$	$\Delta(T_1-S_0)_0$	$\Delta(T_1-S_0)_{caspt2}$	$\Delta(T_1-S_0)_{0,caspt2}$
H ₂ C=CHCH ₂ SiH ₃	1	70.79	67.62	72.87	69.69*, 273
H ₂ C=CHCH(Me)SiH ₃	2	70.68	67.51	72.56	69.40
H ₂ C=CHCH(Et)SiH ₃	3	70.60	67.45	72.18	69.03
H ₂ C=CHC(Me) ₂ SiH ₃	4	70.38	67.08	72.20	68.89
H ₂ C=CHC(Me)(Et)SiH ₃	5	70.28	66.96	72.00	68.68
H ₂ C=CHC(Et) ₂ SiH ₃	6	69.56	66.40	71.44	68.28

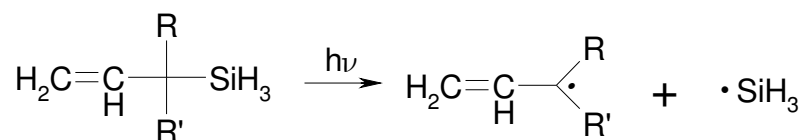
$\Delta(T_1-S_0)_e$: ηλεκτρονική ενέργεια casscf, $\Delta(T_1-S_0)_0$: casscf ενέργεια συμπεριλαμβανομένης και της ενέργειας δόνησης μηδενικού σημείου (ZPVE ή ZPE), $\Delta(T_1-S_0)_{caspt2}$ και $\Delta(T_1-S_0)_{0,caspt2}$ οι caspt2 ή casmp2 ενέργειες χωρίς/ με την ZPE.

* Για το αιθυλένιο οι πειραματικές τιμές είναι 65^[192] και 58 ± 3^[97, 272] kcal/mol, με την δεύτερη πειραματική τιμή να αμφισβητείται εντόνως [97]. Οι τελευταίες θεωρητικά υπολογισμένες τιμές [97], κυμαίνονται από 65.6 έως 66.4 ± 0.3 kcal/mol. Επίσης CCSD(T) /6-31G(d) : 63.79 kcal/mol στους 0 K (scaled ZPEs) και 64.12 kcal/mol για 298.15 K (unscaled ZPEs) - υπολογισμοί παρούσης έρευνας.

Σε όλη την παρακάτω εργασία οι ενώσεις **1** και **4** θα χρησιμοποιηθούν ως παραδείγματα αναφοράς.

2. Η αντίδραση φωτοδιάσπασης του δεσμού C–Si

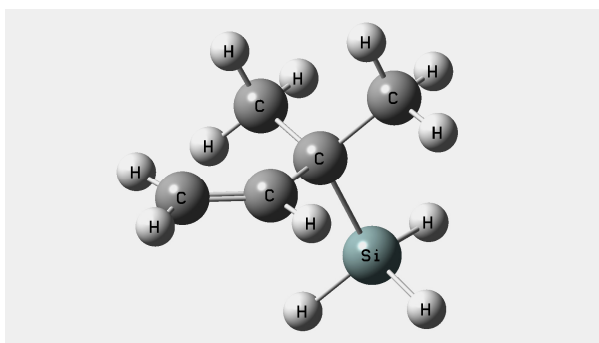
Όπως είναι γνωστό, η φωτοδιάσπαση των παραπάνω ενώσεων προχωρά από το ελάχιστο (min.) της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης T₁ κατά το γενικό σχήμα:



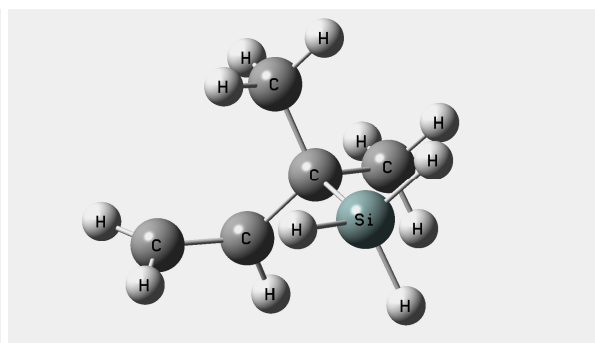
Η ανωτέρω αντίδραση χαρακτηρίζεται ως ομολυτική διάσπαση του σ δεσμού C-Si. Αν και η T₁ min. εκάστου μορίου είναι η “τοπική” διεγερμένη κατάσταση της αιθυλενικής χρωμοφόρου ομάδας, δεν μπορεί να οδηγήσει σε άμεση διάσπαση τον δεσμό C-Si. Για να γίνει αυτό θα πρέπει το π* μοριακό τροχιακό του διπλού δεσμού το οποίο

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

συμπεριλαμβάνεται στην διέγερση να αλληλεπιδράσει με το σ^* τροχιακό του δεσμού C-Si το οποίο αντιπροσωπεύει την δρώσα-διασπαστική κατάσταση. Σε αυτήν την έρευνα εξερευνήθηκαν οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας των μορίων στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση αναφορικά με την φωτοδιάσπαση του προαναφερθέντος δεσμού. Πραγματοποιήθηκε πλήρης βελτιστοποίηση των μοριακών γεωμετριών όλων των μορίων για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 , T_1 και $T_1(TS)$ (μεταβατική κατάσταση πρώτης διεγερμένης τριπλής). Κατόπιν θεωρώντας την μεταβλητή r_{C-Si} ως την συντεταγμένη της αντίδρασης φωτοχημικής διάσπασης, πραγματοποιήθηκε **relaxed scan** με πλήρη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας σε κάθε σημείο της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας από την $T_1(TS)$ μέχρι την πλήρη διάσπαση του μορίου στις αντίστοιχες ελεύθερες ρίζες. Για τυχόν συγκρίσεις έγιναν και υπολογισμοί για την φωτοχημική διάσπαση του 1-βουτένιου από την T_1 προς τις αντίστοιχες ρίζες αλλύλιο και μεθύλιο και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το άλλολο σιλάνιο. Στο σχήμα 6 φαίνονται οι μοριακές γεωμετρίες της ένωσης **4** για όλες τις ηλεκτρονικές καταστάσεις του μορίου, όπως επίσης και οι ρίζες που προκύπτουν κατά την διάσπαση του μορίου από την τριπλή κατάσταση, ενώ στο σχήμα 7 απεικονίζονται οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας των S_0 και T_1 για την διάσπαση του δεσμού C-Si στην ένωση **4**. Τέλος στο σχήμα 8 συγκρίνονται οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας και τα αντίστοιχα μοριακά τροχιακά για την διάσπαση των δεσμών C-C και C-Si στις ενώσεις 1-βουτένιο και άλλολο σιλάνιο.

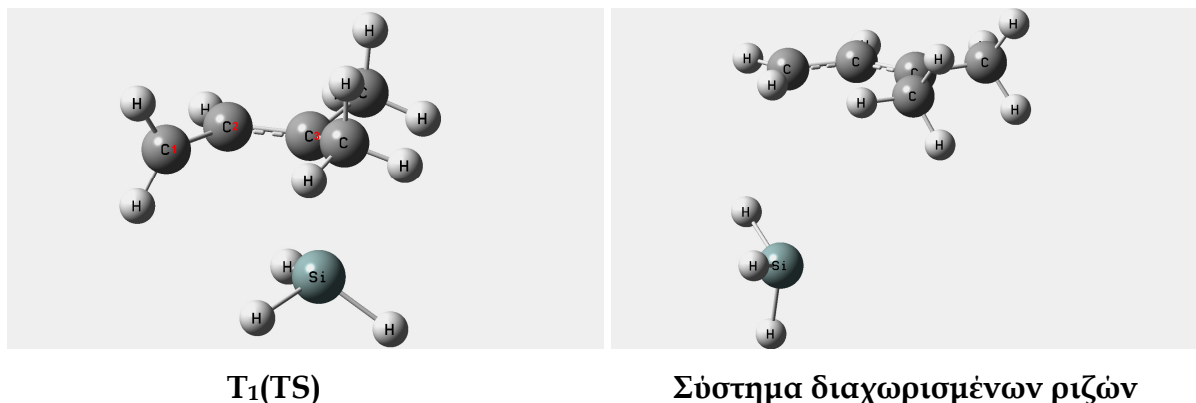


S_0 ($r_{C3Si} = 1.942\text{\AA}$, $\varphi_{C1C2C3Si} = 110.52^\circ$)

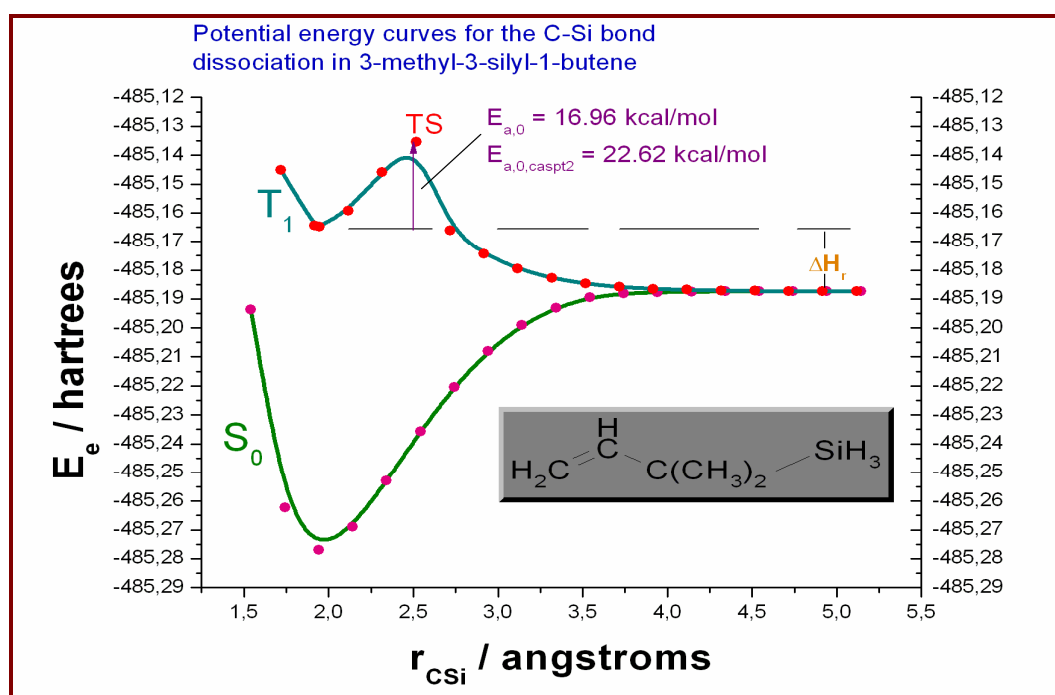


T_1 ($r_{C3Si} = 1.947\text{\AA}$, $\varphi_{C1C2C3Si} = 77.37^\circ$)

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



Σχήμα 6 : Βέλτιστες μοριακές γεωμετρίες της ένωσης **4** στις εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Διεδρος γωνία $\phi(C1C2C3Si) = 87.29^\circ$ και $r_{C3Si} = 2.517\text{\AA}$ για την δομή ισορροπίας στην $T_1(TS)$ κατάσταση.



Σχήμα 7 : CASSCF/6-31G(d) καμπύλες δυναμικής ενέργειας διάσπασης του δεσμού C-Si στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και T_1 για την ένωση **4**.

Στο σχήμα 7 βλέπουμε τις αντιπροσωπευτικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας που αφορούν την διάσπαση του δεσμού C-Si από την βασική και από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση, όπως αυτές υπολογίστηκαν με την μέθοδο CASSCF(6,6) /

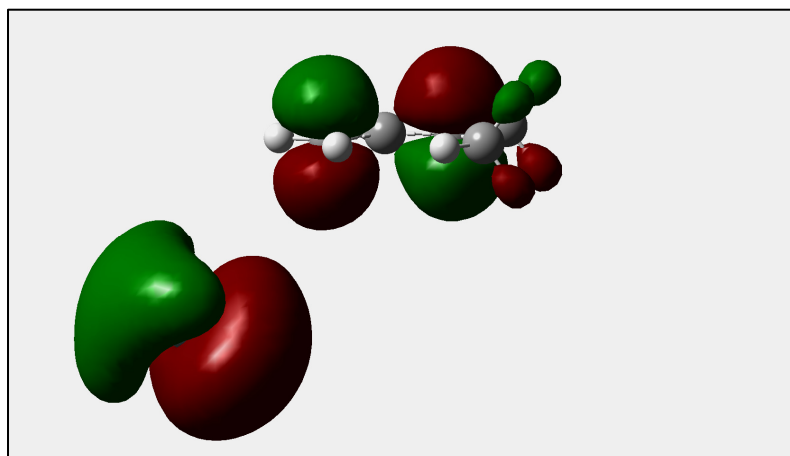
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

6-31G(d). Και στις δύο καμπύλες βλέπουμε την ύπαρξη ελαχίστων (πίνακας 1) ενώ στην καμπύλη της T_1 διαπιστώνεται και η ύπαρξη μέγιστου το οποίο παριστάνει την μεταβατική κατάσταση που αντιστοιχεί ακριβώς στην διάσπαση του παραπάνω δεσμού. Στο προαναφερθέν σημείο βρέθηκε μία μιγαδική (αρνητική) συχνότητα η οποία είναι ίση με $\nu = -569.435 \text{ cm}^{-1}$. Η παραπάνω μεταβατική κατάσταση βρέθηκε με τρεις διαφορετικούς τρόπους (βλ. υπολογιστικό παράρτημα) και αντιστοιχεί πράγματι στην διάσπαση του δεσμού. Η τιμή της μιγαδικής συχνότητας είναι σχετικά μεγάλη, η γεωμετρική παραμόρφωση αντιστοιχεί στην διάσπαση του δεσμού και η μεγαλύτερη κίνηση εντοπίζεται μεταξύ των ατόμων C και Si (έντονη δόνηση μεταξύ των C3 και Si). Το ότι είναι η μεταβατική κατάσταση που μας ενδιαφέρει, πιστοποιείται και από το γεγονός ότι όλα τα κριτήρια που αφορούν τον χαρακτηρισμό μιας μεταβατικής κατάστασης ικανοποιούνται πλήρως. Ειδικότερα,

- Η δομή της μεταβατικής κατάστασης φαίνεται σωστή και βρίσκεται μεταξύ εκείνης του αντιδρώντος και του προϊόντος.
- Υπάρχει μια και μόνο μια αρνητική (ή μιγαδική) συχνότητα
- Η μιγαδική συχνότητα αντιστοιχεί στην συντεταγμένη της αντίδρασης και αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο Gauss View από την γραφική κίνηση (δόνηση-επιμήκυνση) των δύο ατόμων που αντιστοιχεί στην μιγαδική συχνότητα.
- Η ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης είναι μεγαλύτερη από τις ενέργειες του αντιδρώντος και του προϊόντος.

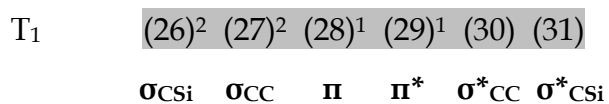
Τέλος να σημειώσουμε ότι η μεταβατική κατάσταση συνδέεται ομαλά με το αντιδρών και με τα προκύψαντα προϊόντα (ρίζες). Το μήκος του δεσμού εδώ είναι $r(\text{CSi}) = 2.517 \text{ \AA}$, ενώ η διεδρη γωνία μεταξύ των δύο επιπέδων που ορίζονται από τα άτομα C1C2C3 και C2C3Si είναι $\phi = 87.29^\circ$, που σημαίνει ότι η σίλυλο ρίζα είναι σχεδόν κάθετη στο υπόλοιπο τμήμα του μορίου και κατά την απόσπασή της από το μόριο συνεχίζει να βρίσκεται σε μετακινούμενα επίπεδα τα οποία είναι περίπου κάθετα ως προς το επίπεδο που φέρει την άλλολο ρίζα, $\phi \in [88.40^\circ, 95.00^\circ]$, και σε πολύ μεγάλη απόσταση τα μοριακά τροχιακά των ριζών έχουν την παρακάτω μορφή.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

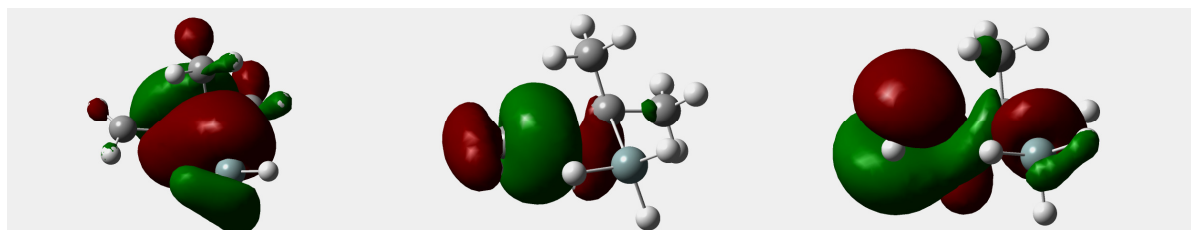
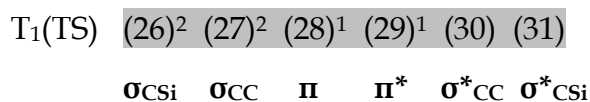


Μοριακά τροχιακά ριζών $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Me})_2$ και SiH_3

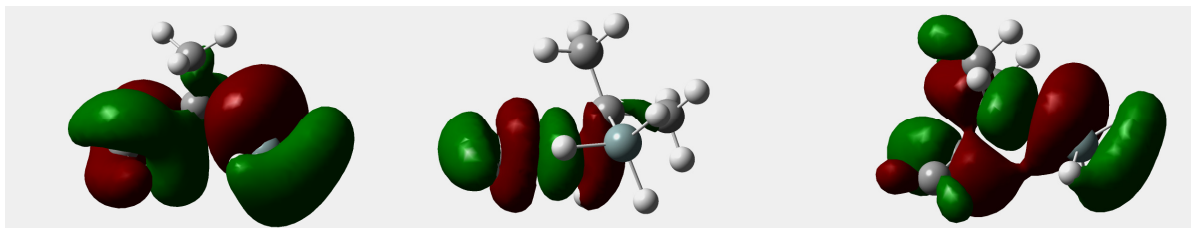
Ας εξετάσουμε στην συνέχεια την μορφή όλων των μοριακών τροχιακών στην ένωση **4** για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις T_1 , $T_1(\text{TS})$ και για το διαχωρισμένο σύστημα των ριζών. Στην T_1 στάθμη η διάταξη των τροχιακών έχει ως εξής:



ενώ στην $T_1(\text{TS})$ αλλά και στο διαχωρισμένο σύστημα των ριζών ($T_{1,\text{inf.}}$) είναι ως ακολούθως,

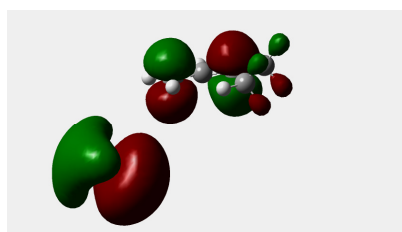
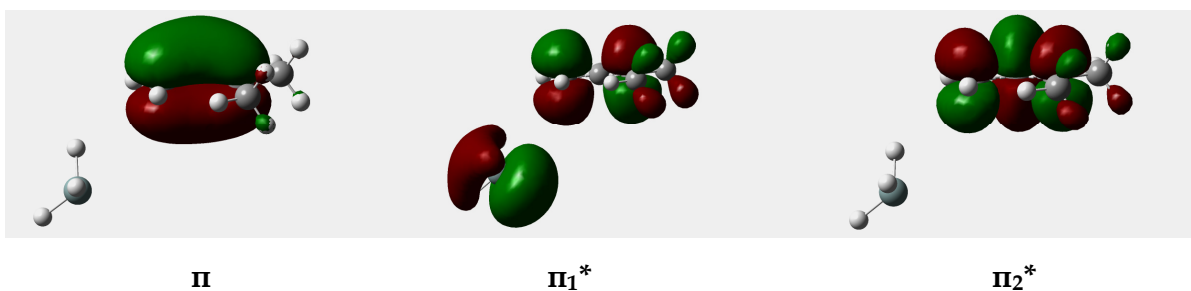


3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



Η διάταξη των τροχιακών ακολουθεί την παραπάνω αρίθμηση.

$T_{1,inf.}$ (26)² (27)² (28)¹ (29)¹ (30) (31)
 π σ_{CC} π_1^* p_π σ^*_{CC} π_2^*



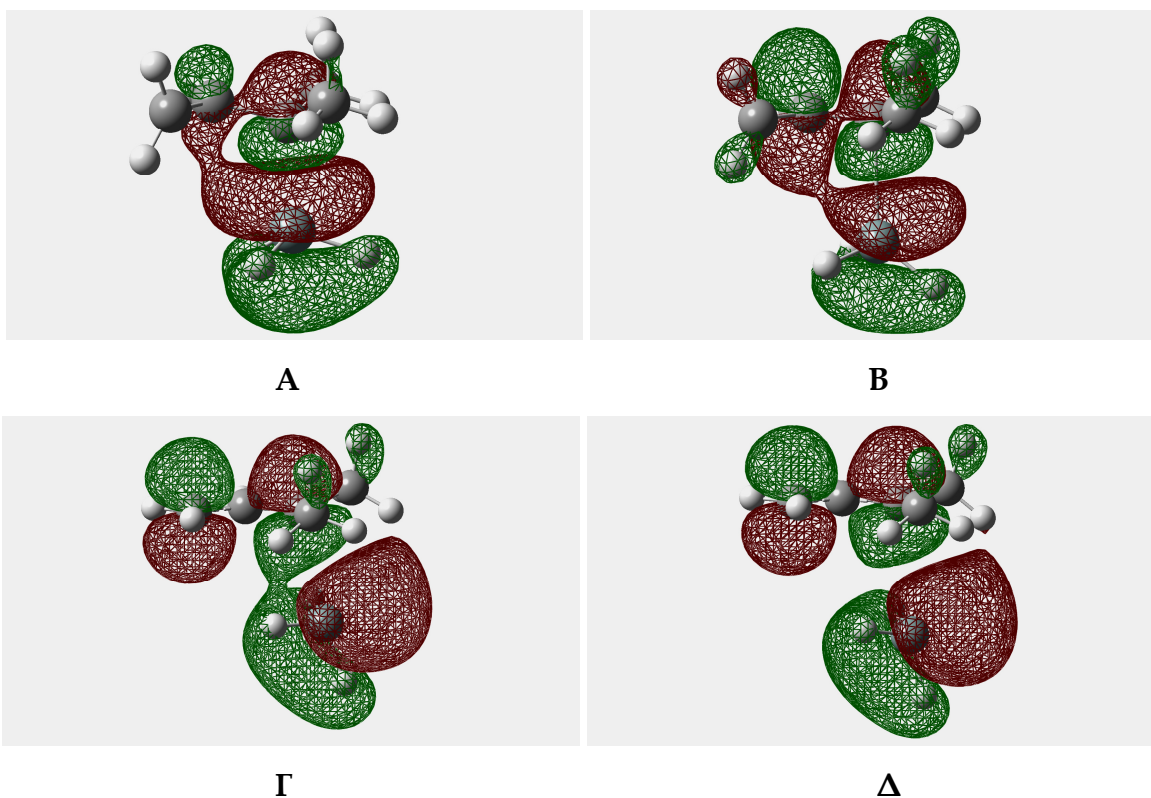
p_π

Στην τελευταία περίπτωση τα μοριακά τροχιακά π , π_1^* και π_2^* αντιπροσωπεύουν τα τροχιακά της άλλολο ρίζας, ενώ το τροχιακό (29) είναι εκείνο της σίλυλο ρίζας.

Θα πρέπει εδώ να αναφέρουμε ότι ενώ στην $T_1 \text{ min.}$, αλλά και στην $T_1(\text{TS})$ κατάσταση το αντιδεσμικό τροχιακό του δεσμού C-Si είναι το LUMO+2 (31), όσο συνεχίζει η επιμήκυνση του δεσμού η ενέργειά του πέφτει και φθάνει στο τέλος, δηλαδή στο διαχωρισμένο σύστημα των ριζών σε πολύ μεγάλη απόσταση να γίνει το τροχιακό (29) το οποίο πλέον είναι της μορφής p_π και είναι πλήρως επικοιτισμένο με ένα (μονήρες) ηλεκτρόνιο. Από την τιμή της μονοηλεκτρονικής πυκνότητας προκύπτει ότι ακόμα και στην μεταβατική κατάσταση της τριπλής το σ^*_{CSi} τροχιακό είναι πολύ λίγο

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

επικουισμένο. Περαιτέρω επιμήκυνση του δεσμού C-Si αρχίζει να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην μορφή των τροχιακών και στην καταληψιμότητά τους. Για να γίνουν πιο κατανοητά τα παραπάνω θεωρούμε τα παρακάτω γραφήματα που αφορούν στις μεταβολές που συμβαίνουν στα τροχιακά από το ελάχιστο της T_1 μέχρι τον πλήρη διαχωρισμό των προκυψάντων ριζών σε μεγάλη απόσταση.



Στο γράφημα (A) δείχνεται το σ^*_{C-Si} λίγο μετά το T_1 min. (του οποίου το σχήμα είναι ίδιο) και για απόσταση 2.117\AA . Εδώ βλέπουμε δύο μικρούς λοβούς στον C2 να αναπτύσσονται εκ των οποίων ο ένας αλληλεπικαλύπτεται ελαφρώς με τον μεγάλο (κόκκινο) λοβό του ατόμου του πυριτίου. Όσο η επιμήκυνση προχωρά (γραφήματα B- T_1 (TS) και C) αρχίζει να αναπτύσσονται οι λοβοί των ανθρακατόμων C1 και C3 και να σχηματίζεται έτσι το π^* τροχιακό της άλλυλο ρίζας (π_1^*), ενώ την ίδια στιγμή αποσπάται η σίλλυλο ρίζα με ταυτόχρονη στρέψη των δύο λοβών του πυριτίου. Αντιπαραβάλλοντας αυτό το διάχυτο τροχιακό της SiH_3 ρίζας με το τροχιακό του C3, φαίνεται σαν το σ^*_{C-Si} . Στην θέση C η απόσταση μεταξύ των ατόμων C3 και Si είναι

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

ήδη 2.719Å, ενώ στην Δ έχει λάβει την τιμή των 3.117Å και το r_{π} τροχιακό του ατόμου του Si καταλαμβάνεται από 0.997 e. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την μεταβατική κατάσταση της ένωσης **4** είναι $(E_a)_0 = 16.96$ kcal/mol, $(E_a)_{0,caspt2} = 22.62$ kcal/mol.

Στους επόμενους πίνακες παρατίθενται τα αριθμητικά δεδομένα που αφορούν την ενέργεια διάσπασης των μορίων από την βασική κατάσταση (D_0), την θερμότητα της αντίδρασης από την τριπλή (ΔH_r) όπως επίσης οι ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) και το μήκος του δεσμού C-Si στην μεταβατική κατάσταση, r_{TS}

Πίνακας 3.

CASSCF(6,6)/6-31G(d) και CASPT2(6,6)//CASSCF(6,6)/6-31G(d) ενέργειες διασπάσεως (D) του δεσμού C-Si στην S_0 , και θερμότητες αντίδρασης(ΔH_r) από την T_1 , σε kcal mol⁻¹ [0 K]

<i>Ένωση</i>		$(\Delta H_r)_0$	$(\Delta H_r)_{0,caspt2}$	D_0	$D_{0,caspt2}$
H ₂ C=CHCH ₂ SiH ₃	1	-8.73	-0.26	58.84	69.17 [†]
H ₂ C=CHCH(Me)SiH ₃	2	-12.68	-3.83	56.17	65.59
H ₂ C=CHCH(Et)SiH ₃	3	-13.55	-3.59	53.87	65.43
H ₂ C=CHC(Me) ₂ SiH ₃	4	-15.68	-5.49	51.40	63.33
H ₂ C=CHC(Me)(Et)SiH ₃	5	-17.31	-6.55	49.61	62.11
H ₂ C=CHC(Et) ₂ SiH ₃	6	-21.15	-9.41	45.25	58.86

[†] 70 kcal/mol για T= 0 K (CASPT2/6-311+G(2d,p)) : JOC, **68**, 6089, 2003

77.2 kcal/mol για T= 298.15 K (N. Matsunaga, D. W. Rogers, A. A. Zavitsas, JOC., **68**, 3158, 2003)

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Πίνακας 4.

CASSCF(6,6)/6-31+G(d) και 6-31G(d,p) - CASPT2(6,6)//CASSCF(6,6)/6-31+G(d) και 6-31G(d,p) ενέργειες διασπάσεως (D) [0 K] του δεσμού C-Si στην S_0 , και θερμότητες αντίδρασης (ΔH_r) από την T_1 , σε kcal mol⁻¹. [οι αριθμητικές τιμές με πλάγιους αριθμούς αναφέρονται στο σύνολο βάσης 6-31g(d,p)]

<i>Ένωση</i>		$(\Delta H_r)_0$		$(\Delta H_r)_{0,caspt2}$		D_0		$D_{0,caspt2}$	
H ₂ C=CHCH ₂ SiH ₃	1	-9.39,	-8.89	-0.30,	0.25	58.25,	58.58	68.52,	69.51
H ₂ C=CHCH(Me)SiH ₃	2	-12.85,	-12.86	-2.81,	-3.24	54.60,	54.49	65.94,	66.19
H ₂ C=CHCH(Et)SiH ₃	3	-13.88,	-13.69	-3.37,	-2.96	53.55,	53.62	65.51,	66.05
H ₂ C=CHC(Me) ₂ SiH ₃	4	-15.78,	-15.87	-4.01	-4.95	51.35,	51.11	64.14,	64.05
H ₂ C=CHC(Me)(Et)SiH ₃	5	-17.54,	-17.44	-5.42	-5.91	49.48,	49.37	62.62,	62.87
H ₂ C=CHC(Et) ₂ SiH ₃	6	-21.42,	-21.24	-8.14,	-8.74	45.08,	45.06	59.45,	59.64

Πίνακας 5. Συγκριτικές παράμετροι της T_1 για τις ενώσεις **1-6**: r_{TS} / Å είναι το μήκος του υπό διάσπαση δεσμού C-Si στην μεταβατική κατάσταση της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης, ενώ E_a / kcal mol⁻¹ η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογισμένη στους 0 K.

<i>Συναρτησιακό σύνολο βάσης:</i>		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31G(d,p)		
<i>Ένωση</i>	r_{TS}	$(E_a)_0$	$(E_a)_{0,caspt2}$	$(E_a)_0$	$(E_a)_{0,caspt2}$	$(E_a)_0$	$(E_a)_{0,caspt2}$	
H ₂ C=CHCH ₂ SiH ₃	1	2.564	19.59	24.95	19.50	25.47	19.52	25.47
H ₂ C=CHCH(Me)SiH ₃	2	2.538	18.12	23.59	18.12	24.31	18.05	23.98
H ₂ C=CHCH(Et)SiH ₃	3	2.556	18.07	24.16	18.00	24.38	18.00	24.54
H ₂ C=CHC(Me) ₂ SiH ₃	4	2.517	16.96	22.62	16.96	22.74	16.86	22.97
H ₂ C=CHC(Me)(Et)SiH ₃	5	2.535	16.84	22.84	16.78	23.28	16.75	23.19
H ₂ C=CHC(Et) ₂ SiH ₃	6	2.546	16.34	22.55	16.21	23.00	16.27	22.99

Το μήκος του δεσμού υπολογίστηκε με πλήρη βελτιστοποίηση της κάθε γεωμετρίας χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης 631g(d) και στην συνέχεια από την υπολογισθείσα casscf ενέργεια και μοριακή γεωμετρία υπολογίστηκε και η caspt2 ενέργεια. Πάνω στις ευρεθείσες κατά 631g(d) βέλτιστες δομές έγιναν απλοί υπολογισμοί ενέργειας (single point energy calculations,SPE) και με τις βάσεις 631+g(d) και 631g(d,p).

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Οι υπολογισμοί της ενέργειας ενεργοποίησης, της θερμότητας αντίδρασης από την T_1 και της ενέργειας διασπάσεως του χημικού δεσμού έγιναν με βάση τις σχέσεις (5)-(7),

$$E_a = E(T_1/TS) - E(T_1) \quad (5)$$

$$\Delta H_r = \sum E(\text{ριζών}) - E_{\min}(T_1) \quad [T=0 \text{ K}] \quad (6)$$

$$D_0 = \sum E(\text{ριζών}) - E_{\min}(S_0) \quad (7)$$

Να σημειώσουμε εδώ ότι στην (6) το συνολικό άθροισμα της ενέργειας των ριζών λήφθηκε από την διάσπαση του δεσμού C-Si από την T_1 προς σχηματισμό ριζών σε μεγάλη απόσταση ($\sim 5.12\text{\AA}$), ενώ στην (7) η ενέργεια των ριζών είναι εκείνη που προκύπτει από την βασική κατάσταση (μήκος $\sim 5-5.15\text{\AA}$).

Σε έναν ξεχωριστό υπολογισμό υπολογίστηκε η διαφορά των caspt2 ενεργειών των ριζών για την ένωση **4**, όπως προκύπτει από την T_1 και όπως υπολογίστηκαν ξεχωριστά για κάθε μία ρίζα και βρέθηκε ότι είναι

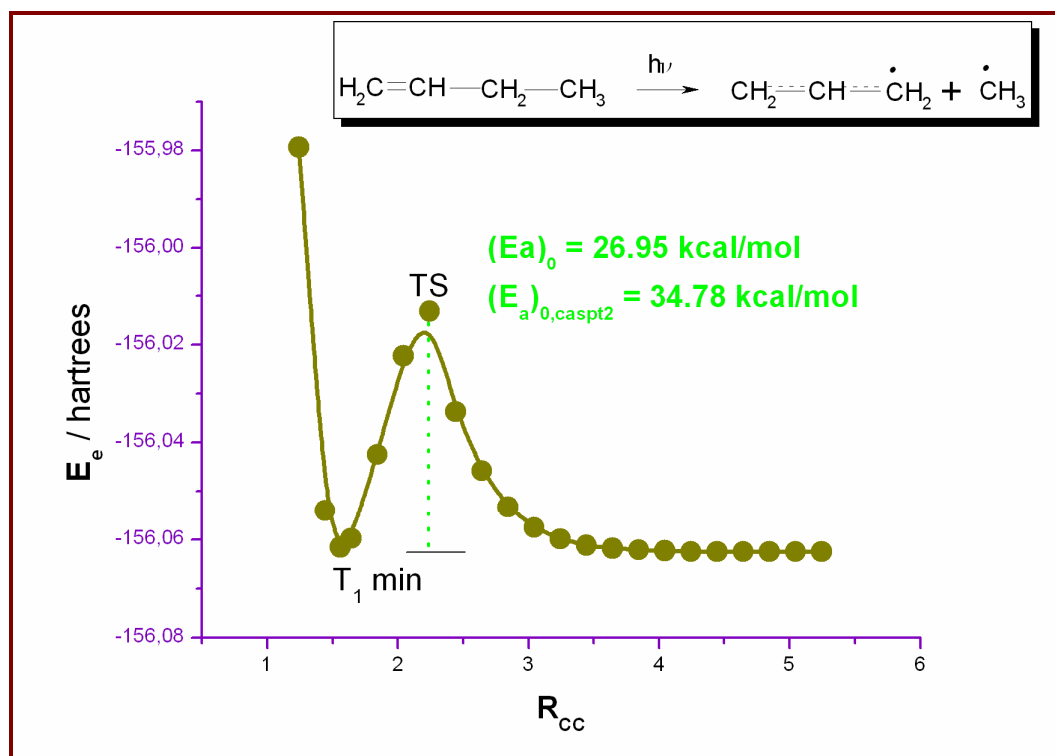
$$\Delta E = | E_{\text{caspt2}}(\text{SiH}_3) + E_{\text{caspt2}}(\text{άλλυλο ρίζα}) - E_{\text{caspt2}}(\text{σύστημα ριζών}/T_1) | = 3.50 \text{ kcal/mol.}$$

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών στους πίνακες 3-5 προκύπτει ότι όσο πιο πολύ αυξάνεται ο αριθμός και το μέγεθος των υποκαταστατών, τόσο πιο εξώθερμη είναι η αντίδραση διάσπασης του δεσμού C-Si από την T_1 , με ταυτόχρονη-βαθμιαία ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Αντίστοιχη μείωση παρατηρούμε και στην ενέργεια διάσπασης του δεσμού από την βασική κατάσταση προς σχηματισμό ριζών. Σε γενικές γραμμές κάποιος θα μπορούσε να πει ότι αυξανόμενου του μεγέθους των αλκυλίων αυξάνεται σε πολύ μικρό ποσοστό και το μήκος του δεσμού C-Si στην μεταβατική κατάσταση της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Η ίδια τάση στα ενεργειακά μεγέθη παρατηρείται και με την μέθοδο casscf όσο και με την μέθοδο caspt2, και για τα τρία σύνολα βάσης 631g(d), 631+g(d) και 631g(d,p). Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να τονίσουμε την διαφορά στις αριθμητικές τιμές των μεγεθών που προκύπτουν με τις δύο μεθόδους, δηλαδή με την μέθοδο casscf και στην caspt2. Η caspt2 δίνει πολύ μικρότερες τιμές από ότι η casscf, για παράδειγμα στην ένωση **2** η

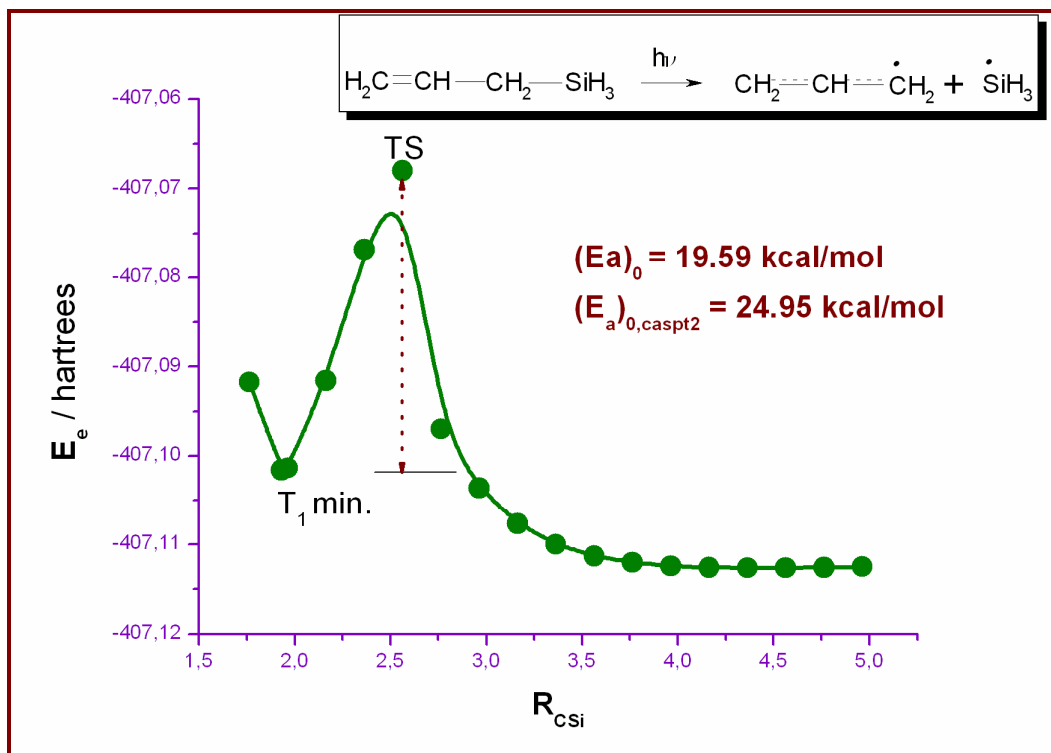
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

θερμότητα της αντίδρασης είναι ίση με -12.68 kcal/mol (casscf) ενώ η caspt2 δίνει -3.83 kcal/mol, με το σύνολο βάσης 6-31g(d), μια διαφορά της τάξης των 8.85 kcal/mol η οποία γίνεται ~10 και 9.62 kcal/mol με τα σύνολα 6-31+g(d) και 6-31g(d,p) αντίστοιχα. Την ίδια στιγμή οι διαφορές στις ενέργειες διασπάσεως δεσμού και ενεργοποίησης μεταξύ των δύο μεθόδων αναφερόμενοι στην βάση 6-31g(d) για την ίδια ένωση είναι αντίστοιχα 9.42 και 5.47 kcal/mol. Ακόμη η caspt2 με την βάση 6-31g(d,p) προβλέπει ότι $\Delta H_r = + 0.25$ kcal/mol, για το άλλυλο σιλάνιο (ένωση 1). Σε κάθε περίπτωση η αντίδραση διάσπασης του άλλυλου σιλάνιου από την T_1 θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως θερμοουδέτερη. Πάντως η μέθοδος caspt2 θεωρείται πιο αξιόπιστη αφού περικλείει τον δυναμικό ηλεκτρονικό συσχετισμό (dynamic electron correlation) και είναι size consistent, δηλαδή «συνεπής ως προς το μέγεθος» του μοριακού συστήματος.

Στην συνέχεια θεωρούμε την διάσπαση του 1-βουτένιου από την T_1 κατάσταση και την συγκρίνουμε με εκείνη του άλλυλου σιλάνιου. Οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας για τα δύο αυτά μόρια δείχνονται παρακάτω.



3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα αλλυλο σιλάνια



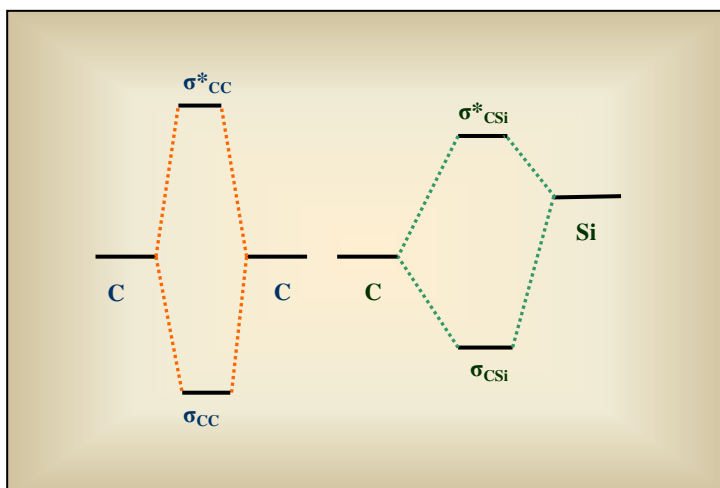
Σχήμα 8. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για τις φωτοδιασπάσεις από την T_1 των 1-βουτένιο και αλλυλο σιλάνιο με την μέθοδο CASSCF(6,6) και την βάση 6-31G(d).

Όπως βλέπουμε από το σχήμα 8 η $caspt2$ ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την φωτοδιάσπαση του 1-βουτένιου από την T_1 κατάσταση προς σχηματισμό των ριζών αλλύλιο και μεθύλιο είναι κατά 9.83 kcal/mol μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για την διάσπαση του αλλυλο σιλάνιου. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί αν θεωρήσουμε την σχετική θέση των αντιδεσμικών τροχιακών σ^*_{CC} και σ^*_{CSi} (όπως επίσης και των δεσμικών τροχιακών σ_{CC} και σ_{CSi}) οι οποίες καθορίζονται από την φύση των συμμετεχόντων ατόμων C και Si. Ως γνωστό το πυρίτιο είναι ένα στοιχείο της τρίτης περιόδου του περιοδικού πίνακα με τα ατομικά του τροχιακά να βρίσκονται ενεργειακά υψηλότερα από εκείνα του ατόμου του άνθρακα (στοιχείο της 2^{ης} περιόδου) - τα δυναμικά ιοντισμού είναι [63] $I.P_{Si} = 8.15\text{eV}$ και $I.P_C = 11.26\text{eV}$. Επομένως κατά τον σχηματισμό του δεσμού C-C το σ_{CC} μοριακό τροχιακό βρίσκεται σχετικά χαμηλά (ενεργειακά) ενώ το σ^*_{CC} είναι πιο υψηλά - για παράδειγμα στο αιθάνιο, CH_3-CH_3 οι ενέργειες αυτών των τροχιακών είναι αντίστοιχα -13.80eV και

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

3.89eV με την μεταξύ τους διαφορά να είναι $\Delta E = 17.69\text{eV}$ (PM3 δεδομένα, [63]). Λόγω του γεγονότος ότι τα ατομικά τροχιακά (κύριος κβαντικός αριθμός $n=3$) του Si βρίσκονται υψηλότερα του ατόμου του C το σχηματιζόμενο δεσμικό τροχιακό του δεσμού C-Si θα βρίσκεται πιο πάνω από το δεσμικό τροχιακό του C-C, ενώ το σ^*_{CSi} θα είναι χαμηλότερα από το σ^*_{CC} .

Στο μέθυλο-σιλάνιο, CH_3SiH_3 , οι ενέργειες αυτών των τροχιακών είναι αντίστοιχα -11.44eV και 0.70eV και η ενεργειακή τους διαφορά $\Delta E = 12.14\text{eV}$ (στο $\text{SiH}_3-\text{SiH}_3$ ενεργειακή διαφορά μειώνεται επιπλέον στα 8.65eV). Στο σχήμα 9 φαίνονται οι προηγούμενες ενεργειακές διαφορές. Άρα και το προκύπτον ενεργειακό φράγμα για την διάσπαση του 1-βουτένιου θα είναι υψηλότερο του αντίστοιχου για την φωτοδιάσπαση του άλλολου σιλάνιου από την πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Η καμπύλη ΔE για το 1-βουτένιο συγκλίνει πιο γρήγορα στην οριακή τιμή των ριζών απ' ό,τι εκείνη του άλλολου σιλάνιου.

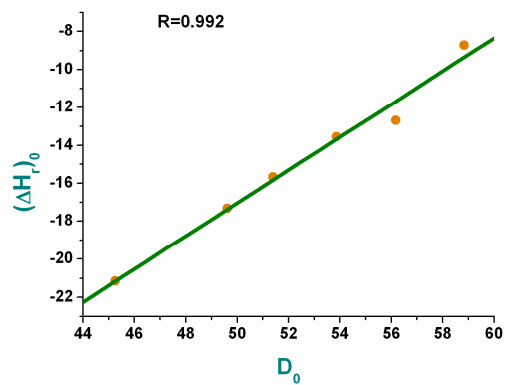


Σχήμα 9. Ενεργειακές στάθμες ατομικών και μοριακών τροχιακών C και Si.

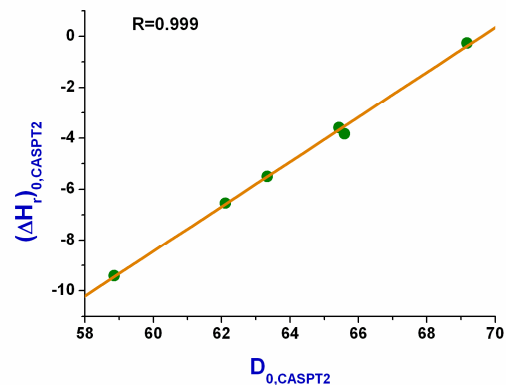
Στην συνέχεια παριστάνουμε γραφικά τα αποτελέσματα των πινάκων 3-5. Όλες οι γραφικές παραστάσεις ομαδοποιούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τα (τρία) συναρτησιακά σύνολα βάσεων εκπροσώπησης των τροχιακών. Στα παρακάτω γραφήματα R είναι ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient), ο οποίος

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

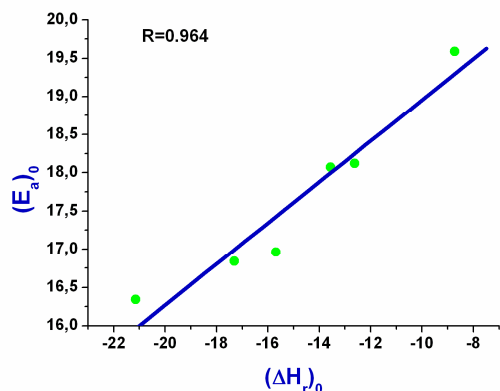
δίνεται από την σχέση : $R = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}) \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$



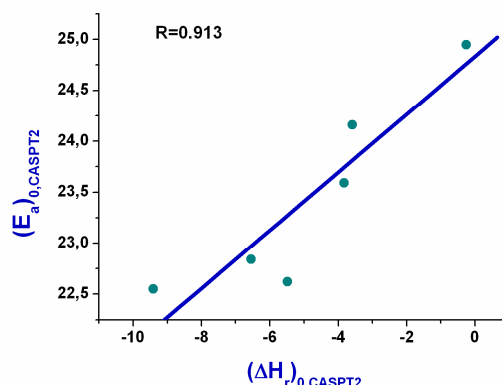
(α)



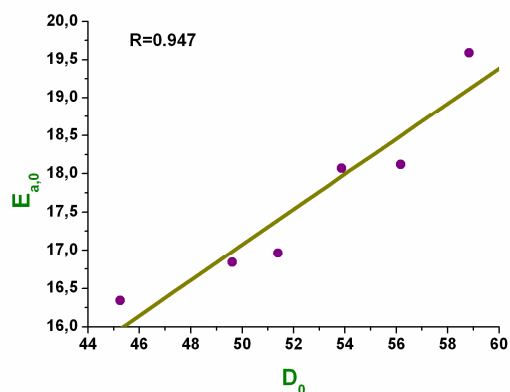
(β)



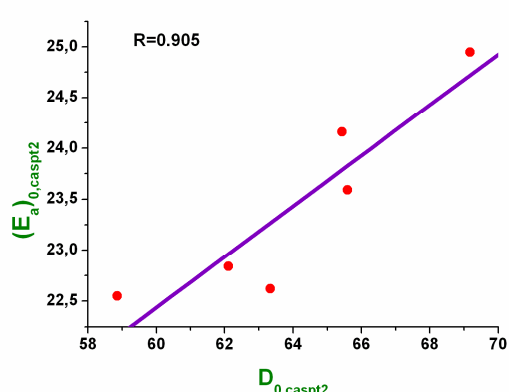
(γ)



(δ)



(ε)

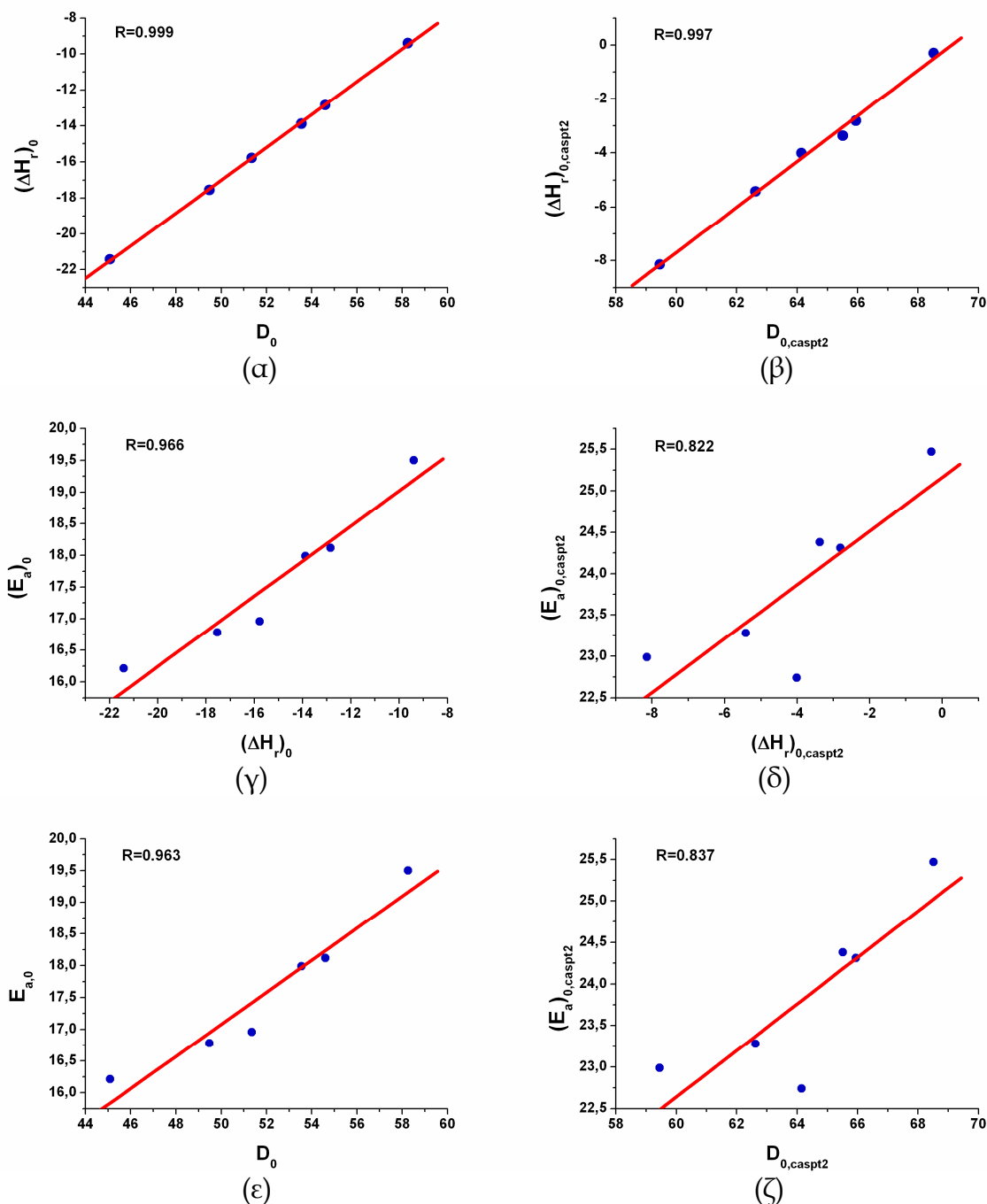


(ζ)

Σχήμα 10

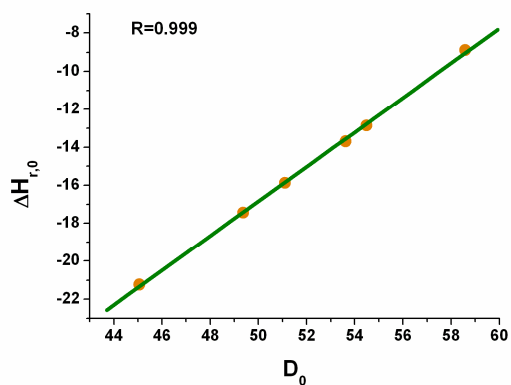
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υλοκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Στο προηγούμενο σχήμα 10 βλέπουμε την γραφική απεικόνιση των casscf και caspt2 ενεργειακών δεδομένων για τις ενώσεις 1-6 με το σύνολο βάσης 6-31g(d). Όλες οι τιμές δίνονται σε kcal/mol. Τα γραφήματα 10(γ) και (δ) εκφράζουν την σχέση των Evans-Polanyi.

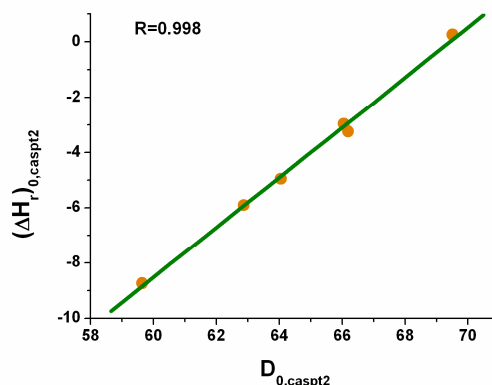


Σχήμα 11. Γραφική απεικόνιση των casscf και caspt2 ενεργειακών δεδομένων για τις ενώσεις 1-6 με το σύνολο βάσης 6-31+g(d). Όλες οι τιμές δίνονται σε kcal/mol.

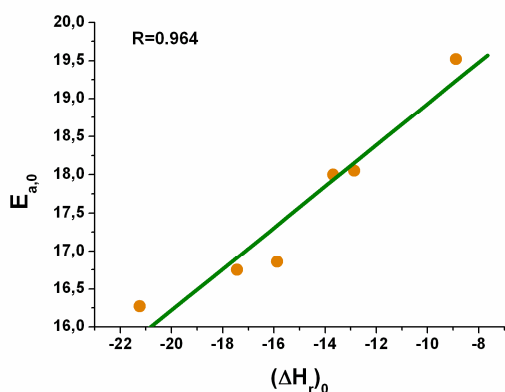
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



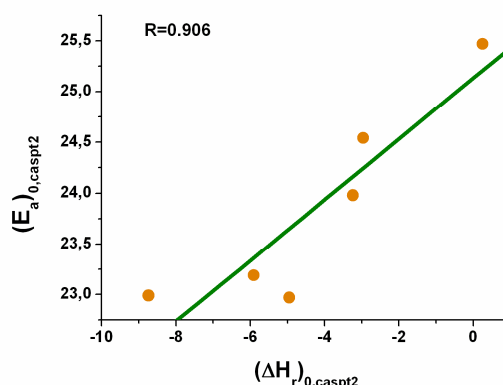
(α)



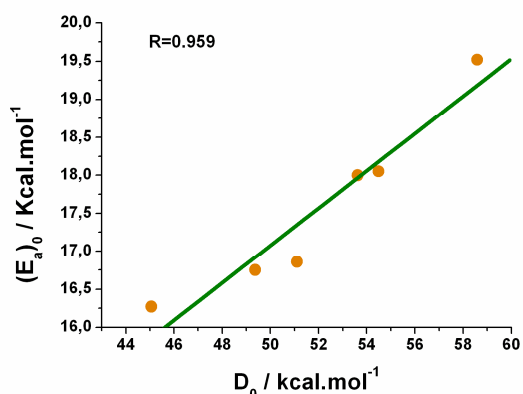
(β)



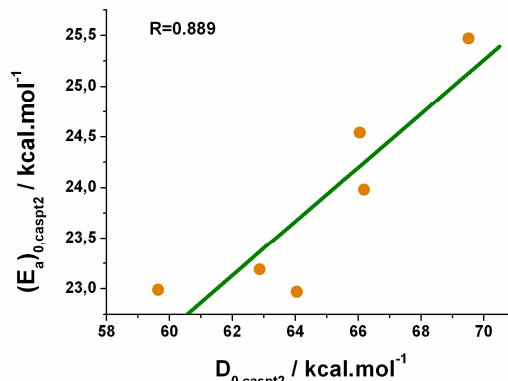
(γ)



(δ)



(ε)



(ζ)

Σχήμα 12. Γραφική απεικόνιση των *casscf* και *caspt2* ενεργειακών δεδομένων για τις ενώσεις 1-6 με το σύνολο βάσης 6-31g(d,p). Όλες οι τιμές δίνονται σε kcal/mol.

Από τις γραφικές παραστάσεις των αποτελεσμάτων προκύπτει άμεσα ο γραμμικός συσχετισμός μεταξύ της θερμότητας της αντίδρασης διάσπασης (ΔH_r) από την T_1 και

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

της ενέργειας διασπάσεως (D) του χημικού δεσμού C-Si από την S_0 κατάσταση. Εδώ οι συντελεστές συσχέτισης είναι εξαιρετικοί και για τις δύο μεθόδους, αλλά και για όλες τις βάσεις συνόλων. Η μαθηματική σχέση που συνδέει τα δύο αυτά μεγέθη δίνεται παρακάτω

$$(\Delta H_r)_0 = b \cdot D_0 + a \quad (8)$$

Τα a , b είναι σταθερές (όπου b είναι η κλίση ή συντελεστής διεύθυνσης της ευθείας γραμμής) οι αριθμητικές τιμές των οποίων εξαρτώνται από την επιλεγμένη μέθοδο και το συναρτησιακό σύνολο βάσης όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί. Τα ΔH_r και D_0 σε kcal/mol.

Πίνακας 6. Αριθμητικές τιμές των σταθερών a , b της εξίσωσης (8), και του R

<i>Μέθοδος</i>	<i>Σύνολο βάσης</i>		
	<i>6-31G(d)</i>	<i>6-31+G(d)</i>	<i>6-31G(d,p)</i>
CASSCF	$a = -60.49018$	$a = -62.58979$	$a = -62.29792$
	$b = 0.86895$	$b = 0.91153$	$b = 0.90894$
	R = 0.992	R = 0.999	R = 0.999
CASPT2	$a = -61.18285$	$a = -58.36411$	$a = -62.74287$
	$b = 0.879$	$b = 0.84451$	$b = 0.90368$
	R = 0.999	R = 0.997	R = 0.998

Όσον αφορά την πιθανή ισχύ της σχέσης των Evans-Polanyi [192] για τις διεγερμένες καταστάσεις, από τα διαγράμματα των σχημάτων 10-12 (γ) και (δ) παρατηρούμε μια έντονη σχετικά γραμμική σχέση μεταξύ των μεγεθών E_a και ΔH_r όπως αυτή συμπεραίνεται με την μέθοδο casscf και με την caspt2. Ισχύει και πάλι εδώ η σχέση (9), όπου

$$(E_a)_0 = b_1 \cdot (\Delta H_r)_0 + a_1 \quad (9)$$

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Σε αυτή την περίπτωση οι συντελεστές συσχέτισης είναι λίγο καλύτεροι με την μέθοδο casscf απ'ότι με την caspt2. Οι τιμές των σταθερών δίνονται στον πίνακα 7, και τα ΔH_r και E_a σε kcal/mol.

Πίνακας 7. Αριθμητικές τιμές των σταθερών a_1 , b_1 της εξίσωσης (9) και του R

<i>Σύνολο βάσης</i>			
<i>Μέθοδος</i>	<i>6-31G(d)</i>	<i>6-31+G(d)</i>	<i>6-31G(d,p)</i>
CASSCF	$a_1 = 21.63346$	$a_1 = 21.79331$	$a_1 = 21.64655$
	$b_1 = 0.2682$	$b_1 = 0.27735$	$b_1 = 0.27147$
	R = 0.964	R = 0.966	R = 0.964
CASPT2	$a_1 = 24.83227$	$a_1 = 25.16353$	$a_1 = 25.13259$
	$b_1 = 0.28447$	$b_1 = 0.32479$	$b_1 = 0.29963$
	R = 0.913	R = 0.822	R = 0.906

Γραμμική τέλος είναι και η σχέση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης και της ενέργειας διάσπασης του δεσμού από την βασική κατάσταση, όπου

$$(E_a)_0 = b_2 \cdot D_0 + a_2 \quad (kcal \cdot mol^{-1}) \quad (10)$$

με τις σταθερές να δίνονται παρακάτω.

Πίνακας 8. Αριθμητικές τιμές των σταθερών a_2 , b_2 της εξίσωσης (10) και του R

<i>Σύνολο βάσης</i>			
<i>Μέθοδος</i>	<i>6-31G(d)</i>	<i>6-31+G(d)</i>	<i>6-31G(d,p)</i>
CASSCF	$a_2 = 5.51297$	$a_2 = 4.47026$	$a_2 = 4.78903$
	$b_2 = 0.23114$	$b_2 = 0.25212$	$b_2 = 0.2457$
	R = 0.947	R = 0.963	R = 0.959
CASPT2	$a_2 = 7.53359$	$a_2 = 5.82997$	$a_2 = 6.6355$
	$b_2 = 0.2484$	$b_2 = 0.28015$	$b_2 = 0.26609$
	R = 0.905	R = 0.837	R = 0.889

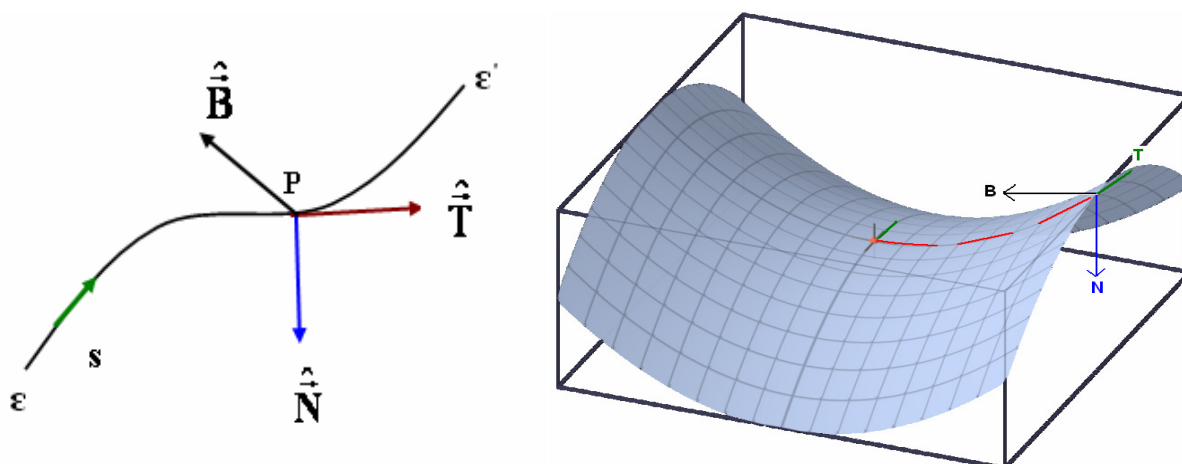
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

Από τα ανωτέρω γραφήματα και τους παρατιθέμενους πίνακες συμπεραίνουμε ότι πράγματι ισχύει γραμμική σχέση (γραμμική συνάρτηση) μεταξύ των παρατιθέμενων μεγεθών και ειδικότερα για την σχέση των Evans-Polanyi συνάγεται ότι ισχύει και για τις διεγερμένες καταστάσεις - τόσο το σύνολο βάσης 6-31g(d) όσο και τα σύνολα 6-31+g(d) και 6-31g(d,p) προβλέπουν τον ίδιο συντελεστή συσχέτισης ($R=0.964$) με την μέθοδο casscf, ενώ με την caspt2 το R είναι το ίδιο (0.91) μόνο για τα σύνολα 6-31g(d) και 6-31g(d,p) και χειροτερεύει λίγο με την βάση 6-31+g(d). Πάντως θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι όλες οι μέθοδοι και όλα τα συναρτησιακά σύνολα βάσης εκπροσώπησης των τροχιακών δίνουν άριστους συντελεστές συσχέτισης μεταξύ της θερμότητας διάσπασης του δεσμού C-Si από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση και της ενέργειας διάσπασης του δεσμού από την βασική κατάσταση. Φαίνεται ακόμη ότι το σύνολο 6-31g(d) δίνει πολύ καλά αποτελέσματα (πίνακες 3-5) και δεν είναι τυχαίο ότι είναι το πιο δημοφιλές σύνολο στην υπολογιστική κβαντική φωτοχημεία [139, 140].

3. Δομή και τοπολογία μεταβατικών καταστάσεων

I. Καμπυλότητα και στρέψη επιφάνειας²⁴⁸

Ας θεωρήσουμε τα γραφήματα του παρακάτω σχήματος εκ των οποίων το πρώτο δείχνει μια καμπύλη με εξίσωση $\mathbf{r} = \mathbf{r}(s) = \{x(s), y(s), z(s)\}$ με $0 \leq s \leq 1$, ενώ το δεύτερο την τρισδιάστατη απεικόνισή του.



Σχήμα 13 : Καμπύλες και επιφάνειες

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Έστω \hat{T} το μοναδιαίο (^) εφαπτόμενο διάνυσμα της παραπάνω καμπύλης στο σημείο P. Η καμπυλότητα (curvature), κ , μιας καμπύλης ορίζεται σαν τον ρυθμό της μεταβολής αλλαγής της διεύθυνσης της εφαπτομένης σε σχέση με το s. Με άλλα λόγια η καμπυλότητα μας παρέχει το μέτρο της ταχύτητας στρέψης της και ορίζεται από την σχέση (11),

$$\frac{d\hat{T}}{ds} = \kappa \cdot \hat{N}, \quad \kappa \geq 0. \quad (11)$$

Το κ είναι θετική συνάρτηση του s και $|\hat{N}| = 1$. Τα διανύσματα \hat{N} και \hat{T} είναι κάθετα μεταξύ τους. Εάν η καμπύλη είναι ευθεία τότε το \hat{T} είναι σταθερό σε διεύθυνση και μέγεθος, οπότε $d\hat{T}/ds = 0$ και $\kappa = 0$.

Στην συνέχεια ορίζουμε το διάνυσμα \hat{B} το οποίο ονομάζεται μοναδιαίο δικανονικό (binormal) διάνυσμα και δίνεται από την σχέση,

$$\hat{B} = \hat{T} \times \hat{N} \quad (12)$$

Τα παραπάνω τρία διανύσματα σχηματίζουν ένα ορθοκανονικό σύστημα. Ακόμη από την σχέση

$$\frac{d\hat{B}}{ds} = -\tau \cdot \hat{N} \quad (13)$$

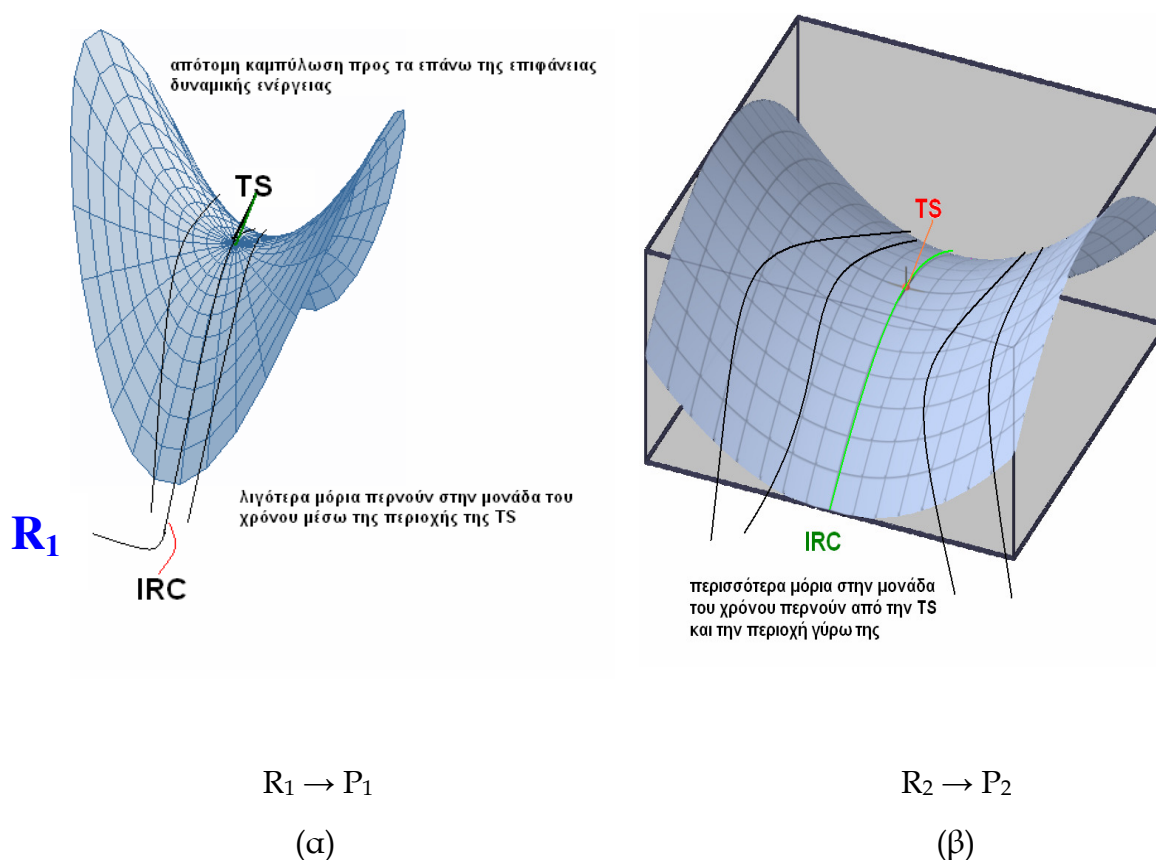
η οποία μας δίνει τον ρυθμό μεταβολής του \hat{B} σε σχέση με την μεταβλητή s εισάγεται η σταθερά τ η οποία ονομάζεται στρέψη της καμπύλης και μας πληροφορεί για την ταχύτητα με την οποία η διεύθυνση του \hat{B} μεταβάλλεται σε σχέση με το s. Στο μαθηματικό παράρτημα δείχνεται ένας απλός αλγεβρικός τρόπος υπολογισμού της καμπυλότητας και η σύνδεση μεταξύ καμπυλότητας ενεργειακής επιφάνειας και μήτρας Hessian.

II. Σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων

Από τα αποτελέσματα των ab-initio υπολογισμών προκύπτει ότι όσο ο αριθμός των αλκυλίων αυξάνεται τόσο ελαττώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης στην τριπλή

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υλοκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

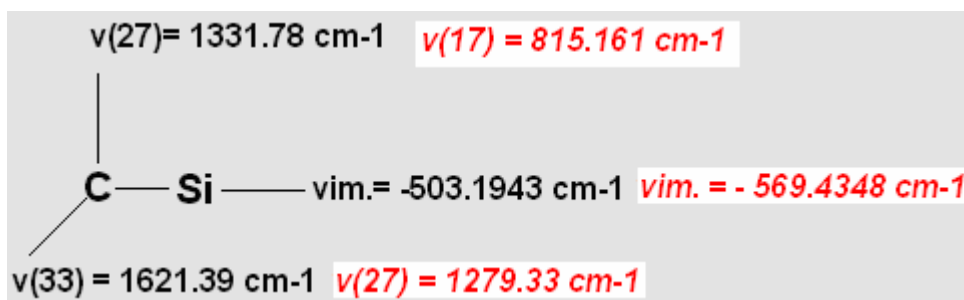
κατάσταση αναφορικά με την διάσπαση του δεσμού C-Si, άρα και κατά αντιστοιχία θα αυξάνεται και η απόδοση της αντίδρασης για την διάσπασή του. Η ταχύτητα και η κβαντική απόδοση παραγωγής εξαρτάται όχι μόνο από το ύψος του ενεργειακού φράγματος, αλλά και από την καμπυλότητα της ενεργειακής επιφάνειας στην περιοχή γύρω από την μεταβατική κατάσταση (TS). Για να γίνει πιο κατανοητό αυτό, ας θεωρήσουμε τις ακόλουθες δύο μονομοριακές φωτοδιασπάσεις $R_1 \rightarrow P_1$ και $R_2 \rightarrow P_2$ του σχήματος 14 και ας υποθέσουμε ότι έχουν παρόμοιες ενέργειες ενεργοποίησης (στις ενώσεις **3** και **4** που θα συγκρίνουμε παρακάτω οι διαφορές στις ενέργειες ενεργοποίησής τους κυμαίνονται από 1.03 - 1.64 kcal/mol, για όλες τις μεθόδους και για όλα τα σύνολα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν - πολύ μικρές διαφορές).



Σχήμα 14. Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας στην περιοχή της TS με διαφορετικές καμπυλότητες και βλητικές τροχιές των μορίων.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Παρατηρούμε στη περίπτωση (β) ότι στην περιοχή της TS η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES) είναι πιο πλατιά, πιο επίπεδη απ'ότι εκείνη της περίπτωσης (α). Το σάγμα (saddle) της επιφάνειας στην α είναι πιο απότομο - πιο απόκρημνο εδώ, δηλαδή η επιφάνειά του καμπυλώνεται πιο πολύ. Συνεπώς στην μονάδα του χρόνου για την αντίδραση $R_2 \rightarrow P_2$ και για ορισμένη θερμοκρασία περισσότερα μόρια θα έχουν τις απαιτούμενες ενέργειες (και με βάση την στατιστική κατανομή Boltzmann) να περάσουν και να διασχίσουν τις περιοχές υψηλότερης ενέργειας του σάγματος γύρω από την TS, όπως επίσης και από την πορεία της IRC (Intrinsic Reaction Coordinate, Εσωτερική Συντεταγμένη Αντίδρασης). Στην περίπτωση της πρώτης αντίδρασης (α) σχετικά λιγότερα μόρια περνούν στην μονάδα του χρόνου στην περιοχή του σάγματος στην και γύρω από την TS λόγω αυξημένης καμπυλότητας της ενεργειακής επιφάνειας εκεί πάνω. Εάν υποθέσουμε ότι είχαμε άπειρη καμπύλωση (η ακτίνα καμπυλότητας $\rho \rightarrow 0$) τότε όλα τα μόρια θα περνούσαν αποκλειστικά και μόνο από την πορεία της IRC και κανένα από αυτά δεν θα παρέκλινε καθόλου από αυτή την τροχιά αυτή. Άρα και η ταχύτητα της δεύτερης αντίδρασης θα είναι πιο γρήγορη από αυτή της πρώτης. Είναι γνωστό [164, σελ. 282] ότι οι συχνότητες δόνησης στην TS δειγματίζουν την καμπύλωση της περιοχής του σάγματος και κατά μήκος της πορείας της αντίδρασης (αυτή η καμπύλωση αντιπροσωπεύεται από την μιγαδική συχνότητα), αλλά και καθέτως (σε ορθές γωνίες) προς αυτήν (που εκπροσωπείται από άλλες συχνότητες). Υψηλές συχνότητες αντιστοιχούν σε απότομη καμπύλωση της επιφάνειας ενέργειας. Για τις συγκεκριμένες φωτοδιασπάσεις των ενώσεων **3** και **4** οι μιγαδικές συχνότητες, αλλά και αυτές που αντιστοιχούν κάθετα σε αυτήν παρατίθενται παρακάτω όπως υπολογίστηκαν με την μέθοδο casscf και το σύνολο βάσης 6-31G(d).



Σχήμα 15.
Συχνότητες δόνησης για τις ενώσεις **3** & **4** στις καταστάσεις $T_1(TS)$

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Στο σχήμα 15 παρουσιάζονται οι κάθετες συχνότητες δόνησης για τις μεταβατικές καταστάσεις των ενώσεων **3** και **4** (πλάγιοι αριθμοί με κόκκινο χρώμα). Οι αριθμητικές τιμές των καθέτων (προς την μιγαδική συχνότητα) συχνότητων δόνησης είναι μεγαλύτερες στην ένωση **3** από ότι στην ένωση **4**, άρα και η καμπύλωση της ενεργειακής επιφάνειας γύρω από την TS θα είναι μεγαλύτερη για την **3** (Σχήμα 14α) σε σχέση με την καμπύλωση για την TS της **4**. Αυτό σημαίνει ότι τόσο η κβαντική απόδοση (Φ) όσο και η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι μεγαλύτερες για την φωτοδιάσπαση της ένωσης **4**. Ακόμη, επειδή κατά απόλυτη τιμή η μιγαδική συχνότητα που αντιστοιχεί στην μεταβατική κατάσταση που αφορά την ένωση **4** είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της **3**, έπεται ότι η κατηφορική κλίση από την TS της ένωσης **4** θα είναι μεγαλύτερη από εκείνη της ένωσης **3** και η ενεργειακή καμπύλη θα συγκλίνει πιο απότομα στον σχηματισμό των ριζών. Όσον αφορά τις κλίσεις των καμπύλων γραμμών πριν την μεταβατική κατάσταση, (σύγκριση διαγραμμάτων σχήματος 8) αυτές μας παρέχουν μια ένδειξη του πόσο απότομο είναι το ύψος του ενεργειακού φράγματος και την ταχύτητα σύγκλισης της $\partial E/\partial q$ (q = μεταβλητή) προς το σημείο της TS.

Για παράδειγμα, οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας του σχήματος 8 από τα σημεία ισορροπίας των δεσμών C-C και C-Si, r_{eq} , στις αντίστοιχες τριπλές διεγερμένες καταστάσεις μέχρι και σε πολύ μεγάλη απόσταση που αντιστοιχεί σε διάσπαση σε ρίζες, μπορούν να παρασταθούν σε ικανοποιητικό βαθμό από την συνάρτηση :

$$E(r) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi w} \cdot r \cdot e^{\frac{[-(\ln(\frac{r}{x_c}))^2 / 2w^2]}{x_c}}} \quad \text{με} \quad r_{eq.} \leq r \leq \infty \quad (14).$$

Τα y_0 , A , w και x_c είναι σταθερές οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο είδος της προσαρμοζόμενης καμπύλης, και υπολογίστηκαν με το λογισμικό πακέτο ORIGIN²⁷⁰

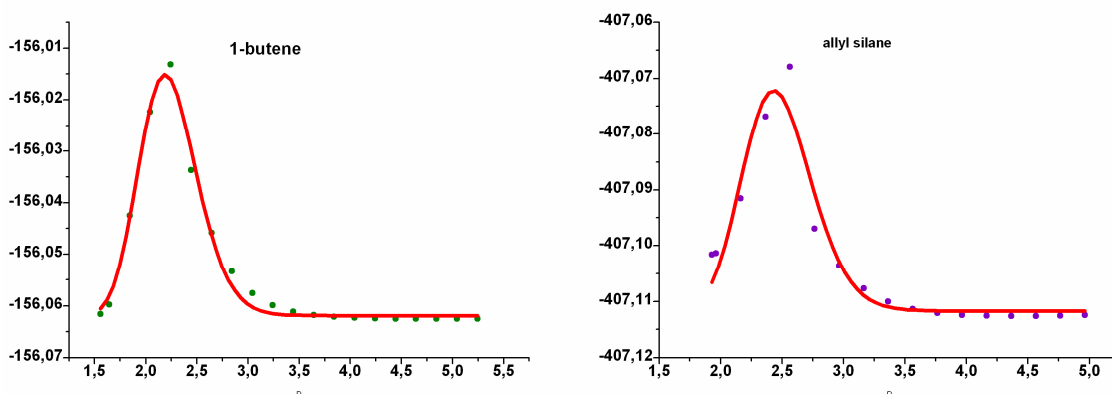
Για παράδειγμα, οι αντίστοιχες τιμές των παραπάνω σταθερών για τα 1-βουτένιο και άλλολο σιλάνιο είναι

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

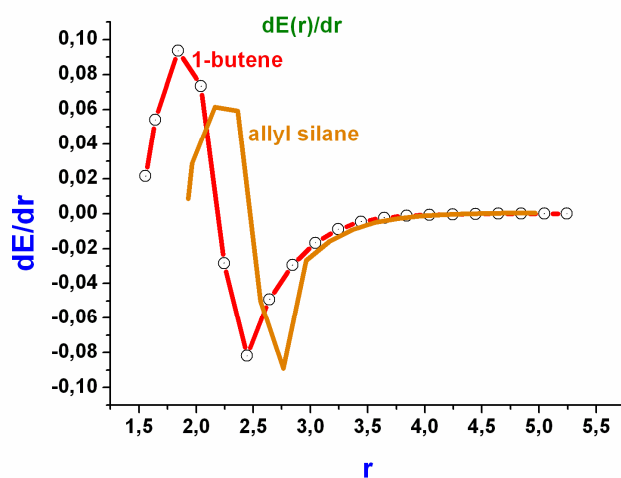
1-βουτένιο : $y_0 = -156.06191 \pm 0.00051$, $A = 0.03298 \pm 0.001$, $w = 0.1275 \pm 0.00476$, $x_c = 2.22354 \pm 0.00978$

Άλλυλο σιλάνιο : $y_0 = -407.1117 \pm 0.00123$, $A = 0.02765 \pm 0.00207$, $w = 0.11409 \pm 0.01012$, $x_c = 2.46398 \pm 0.0235$.

Τα τετράγωνα των συντελεστών συσχέτισης (R^2) για τις παραπάνω οριζόμενες καμπύλες δυναμικής ενέργειας είναι αντίστοιχα 0.98772 και 0.93865, και οι παραστάσεις των συναρτήσεων (log Normal /Origin²⁷⁰) εμφανίζονται στο σχήμα 16, ενώ οι παράγωγοι των συναρτήσεων στο σχήμα 17.



Σχήμα 16. Η συνάρτηση της εξίσωσης (14) για το 1-βουτένιο και άλλολο σιλάνιο στην ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση T_1



Σχήμα 17. Η μεταβολή του $\partial E/\partial r$ σε σχέση με την μεταβλητή r στην T_1

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

Για το 1-βουτένιο και για $r = 1.959\text{\AA}$ (προχωρημένο σημείο στην PES) βρίσκεται ότι είναι $(\partial E/\partial r)_{1.959\text{\AA}} = 0.084$, ενώ για το άλλυλο σιλάνιο σε παραπλήσια απόσταση $(\partial E/\partial r)_{1.964\text{\AA}} = 0.029$. Βλέπουμε λοιπόν ότι σε περίπου ίδια απόσταση η κλίση (συντελεστής διεύθυνσης της εφαπτομένης στην καμπύλη στο εξεταζόμενο σημείο) στο σημείο $r \approx 1.96\text{\AA}$ είναι πολύ μεγαλύτερη, σχεδόν τριπλάσια, για το 1-βουτένιο απ'ότι για το άλλυλο σιλάνιο.

Δύο ακόμα τιμές δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

	$(\partial E/\partial r)_{r = 2.0489\text{\AA}}$
1-βουτένιο	0.0685
Άλλυλο σιλάνιο	0.0450

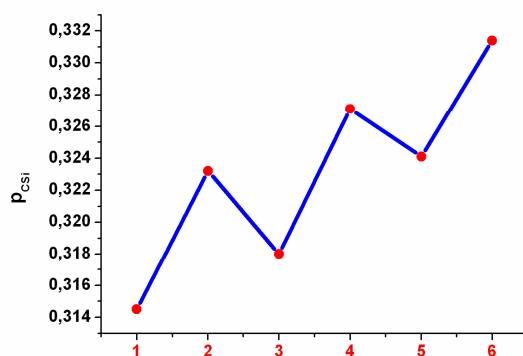
Κλείνοντας αυτό το εδάφιο να αναφερθούμε και στα ηλεκτρικά φορτία Mulliken των ατόμων στις μεταβατικές καταστάσεις των εξεταζόμενων ενώσεων (Πίνακας 9). Όπως φαίνεται τα άτομα C1 και C2 διατηρούν όπως και στην $T_1\text{min}$. τα ηλεκτρικά τους φορτία ενώ στα C3 και Si έχουμε σημαντικές μεταβολές. Πιο συγκεκριμένα, κατά την μετάβαση $T_1\text{min} \rightarrow T_1(\text{TS})$ το αρνητικό φορτίο στον C3 ελαττώνεται και κατεβαίνοντας προς τα κάτω τον πίνακα 9 βλέπουμε μια συνεχή ελάττωση, φτάνοντας τελικά στην ένωση 6 όπου το ηλεκτρικό φορτίο σε αυτό το ανθρακάτομο να γίνει ίσο με $-0.08e$. Από την άλλη, το φορτίο στο άτομο του πυριτίου γίνεται λιγότερο θετικό με $q_{\text{Si}} = +0.43e$, έχουμε δηλαδή μεταφορά αρνητικού φορτίου προς το άτομο του Si κατά την πορεία προς την μεταβατική κατάσταση της τριπλής.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Πίνακας 9. Ηλεκτρικά φορτία Mulliken για επιλεγμένα άτομα στην T_1 (TS) υπολογισμένα με την μέθοδο casscf/6-31g(d)

Ένωση		q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{Si}
$H_2C=CHCH_2SiH_3$	1	-0.37	-0.14	-0.46	0.42
$H_2C=CHCH(Me)SiH_3$	2	-0.37	-0.15	-0.28	0.43
$H_2C=CHCH(Et)SiH_3$	3	-0.37	-0.15	-0.27	0.42
$H_2C=CHC(Me)_2SiH_3$	4	-0.37	-0.15	-0.11	0.44
$H_2C=CHC(Me)_2SiH_3$	4 6-31G(d,p)	-0.27	-0.10	-0.14	0.53
$H_2C=CHC(Me)(Et)SiH_3$	5	-0.37	-0.16	-0.10	0.43
$H_2C=CHC(Et)_2SiH_3$	6	-0.37	-0.17	-0.08	0.43

Για την ένωση **4** παρατίθενται τα φορτία και με την συναρτησιακή βάση 6-31G(d,p), όπου βλέπουμε τα ανθρακάτομα C1 και C2 να είναι λιγότερο αρνητικά, ο C3 να αποκτά επιπλέον 0.03e ενώ το ηλεκτρικό φορτίο του Si γίνεται ακόμα πιο θετικό. Τέλος ένα διάγραμμα που αφορά τις τάξεις δεσμών στην T_1 (TS) των ενώσεων **1** έως **6** δίνεται στο σχήμα 18.



Σχήμα 18. Τάξεις δεσμών (p_{CSi}) στην T_1 μεταβατική κατάσταση των εξεταζόμενων ενώσεων **1-6**

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Βλέπουμε ότι εκεί που υπάρχουν μεθύλια η τιμή της ρ_{CSi} είναι λίγο μεγαλύτερη από την περίπτωση του ενός αιθυλίου. Θα μπορούσε κάποιος να πει ότι όταν υπάρχουν δύο ομοειδή αλκύλια και όσο το μέγεθος αυτών αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η αριθμητική τιμή της τάξεως του δεσμού, δηλαδή τόσο πιο λιγότερο “διασπασμένος” είναι ο χημικός δεσμός C-Si.

4. Κινητική της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si

Σε αυτό το εδάφιο θα εξετάσουμε την κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si στις ενώσεις (1)-(6), στην T_1 διεγερμένη κατάσταση. Ως γνωστό, η κίνηση από το ένα τοπικό ελάχιστο σε ένα άλλο στην T_1 ενεργειακή επιφάνεια περιγράφεται αρκετά καλά από την θεωρία της μεταβατικής κατάστασης των χημικών αντιδράσεων του H. Eyring λαμβάνοντας υπόψη τυχόν διορθώσεις λόγω του φαινομένου της κβαντομηχανικής σήραγγας.

Στην πιο απλή της μορφή, η σταθερά ταχύτητας k_r , μιας αδιαβατικής αντίδρασης δίνεται από τον τύπο,

$$k_r = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (15)$$

Σε αυτή την εξίσωση κ είναι ο συντελεστής εκπομπής (≈ 1), k_B η σταθερά του Boltzmann η οποία ισούται με $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, T η απόλυτη θερμοκρασία (σε K), $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ η σταθερά του Planck και ΔG^\ddagger η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης με $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, όπου ΔH^\ddagger και ΔS^\ddagger η ενθαλπία και εντροπία ενεργοποίησης αντίστοιχα. Πολύ συχνά χρησιμοποιείται και η εξίσωση του Arrhenius ,

$$k_r = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (16)$$

με το A (σε μονάδες sec^{-1} ή s^{-1}) να παριστάνει τον προεκθετικό παράγοντα ή παράγοντα συχνότητας και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης. Τυπικές τιμές του A

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

για μονομοριακές αντιδράσεις κυμαίνονται από 10^{15} έως 10^{12} s^{-1} . Για να παίξουν σημαντικό ρόλο οι αδιαβατικές αντιδράσεις και να ανταγωνίζονται άλλες πορείες αποδιεγέρσεως των διεγερμένων καταστάσεων οι οποίες αποεπικίζουν τα ελάχιστα των T_1 (ή και των S_1) θα πρέπει να γίνονται με ταχύτητες ανταγωνιστικές προς αυτές τις διαδικασίες αποδιέγερσης.

Ας θεωρήσουμε στην συνέχεια μια μονομοριακή αντίδραση φωτοδιάσπασης της γενικής μορφής



Η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι $v = k_r \cdot [R]$, όπου η k_r δίνεται από την (15) με $\kappa=1$. Εφόσον $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ θα έχουμε,

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (17)$$

Για μια μονομοριακή αντίδραση όμως $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$, και διαιρώντας κατά μέλη με το γινόμενο RT παίρνουμε $-\Delta H^\ddagger / RT = -E_a / RT + 1$, οπότε η τελευταία σχέση (17) γίνεται

$$k_r = \left(e \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (18)$$

Συγκρίνοντας τις σχέσεις (16) και (18) συμπεραίνουμε ότι ο προεκθετικός παράγοντας θα είναι

$$A = e \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (19)$$

Αν στις εξισώσεις (15) και (19) θέσουμε τις αριθμητικές τιμές των σταθερών, τότε αυτές γράφονται και ως εξής :

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

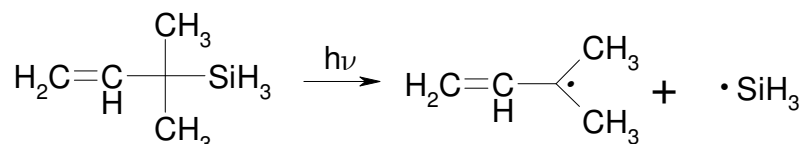
$$k_r = 6.21 \cdot 10^{12} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (20\alpha)$$

$$A = 1.688 \cdot 10^{13} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (20\beta)$$

Να σημειωθεί εδώ ότι οι μονάδες των k_r και A είναι s^{-1} .

Βλέπουμε επομένως ότι η σταθερά της ταχύτητας εξαρτάται και από ενεργειακούς (ΔH^\ddagger ή E_a) αλλά και από εντροπικούς παράγοντες (ΔS^\ddagger ή A).

Έστω για παράδειγμα ότι θέλουμε να υπολογίσουμε σε $T = 298.15$ K τα k_r και A για την αντίδραση



Επειδή $\Delta G^\ddagger = 0.02642$ h = 69365.71 Jmol⁻¹ και $-\Delta G^\ddagger / RT = -27.982$, η (20α) δίνει $k_r = 4.37$ s⁻¹ ενώ από την (20β) με $\Delta S^\ddagger = 2.035$ cal·mol⁻¹·K⁻¹ και $\Delta S^\ddagger / RT = 1.024$ έχουμε $A = 4.534 \cdot 10^{13}$ s⁻¹ $\approx 10^{13.66}$ s⁻¹.

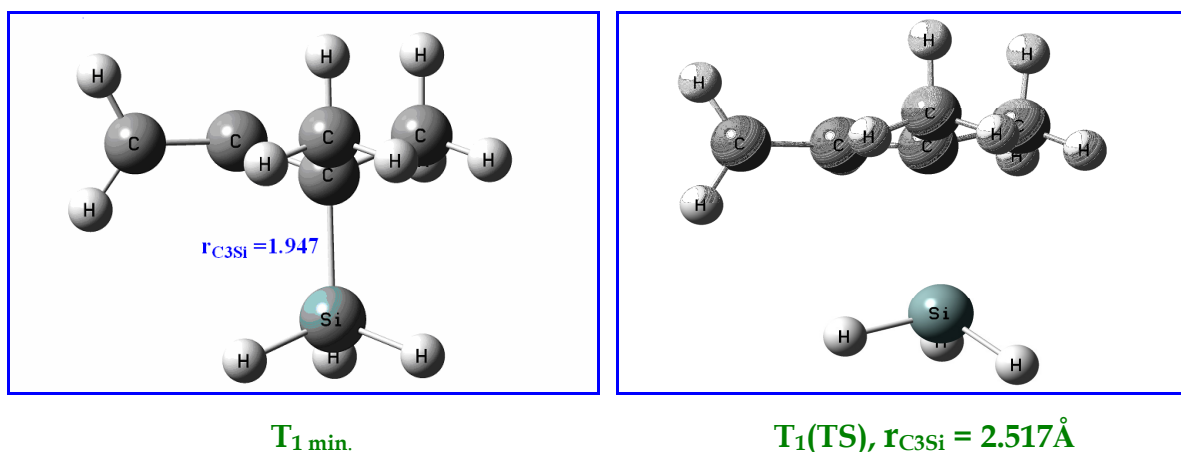
Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε για την σταθερά ταχύτητας εάν χρησιμοποιήσουμε την βασική εξίσωση της στατιστικής θερμοδυναμικής,

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-E_a/RT} \quad (21)$$

Στην παραπάνω σχέση Q^\ddagger και Q_R είναι οι μοριακές συναρτήσεις διαμερισμού της μεταβατικής και του αντιδρώντος αντίστοιχα. Από τον υπολογισμό casscf(6,6)/6-31G(d) βρίσκεται ότι $Q^\ddagger = 0.70525 \cdot 10^{16}$ και $Q_R = 0.3689 \cdot 10^{16}$ οπότε $k_r = 4.33$ s⁻¹. Εξετάζοντας την τιμή της σταθεράς ταχύτητας διαπιστώνουμε ότι είναι πολύ μικρή. Αυτό είναι λογικό, γιατί κατά την μετάβαση από την T_1 min. στην T_1 (TS) η μεταβολή στην εντροπία είναι πολύ μικρή ($\Delta S^\ddagger = 2.035$ cal·mol⁻¹·K⁻¹) λόγω πολύ μικρής μεταβολής στην μοριακή γεωμετρία, που

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

σημαίνει ότι υπάρχει πολύ λίγη οργάνωση στην φωτοχημική αντίδραση κατά την μετάβαση του αντιδρώντος από την T_1 min στην μεταβατική κατάσταση. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 19.



Σχήμα 19.

Εάν τώρα στην εξίσωση (21) θέσουμε την τιμή της caspt2 ενέργειας (συμπεριλαμβανομένης και της ενέργειας δόνησης μηδενικού σημείου) τότε η τιμή της σταθεράς ταχύτητας είναι ακόμα πιο μικρή, διότι $E_a = 22.62 \text{ kcal/mol} = 94642.08 \text{ J/mol}$, οπότε $k_r = 3.12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται οι τιμές των σταθερών ταχύτητας και του παράγοντα A για όλες τις αντιδράσεις διάσπασης από την T_1 διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, όπως επίσης και οι τιμές των ελευθέρων ενεργειών Gibbs (G) και των εντροπιών (S), υπολογισμένες με την μέθοδο CASSCF(6,6)/6-31G(d), που αφορούν τις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις T_1 και $T_1(TS)$ με βάση τις οποίες υπολογίστηκαν τα k_r και A .

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα αλλυλοσιλάνια

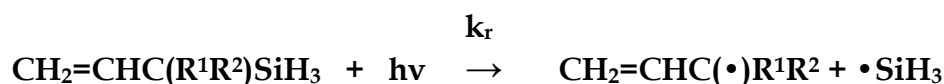
Πίνακας 10. Σταθερές ταχύτητας (k_r) και τιμές του παράγοντα A για τις φωτοδιασπάσεις των ενώσεων 1-6 υπολογισμένες με την μέθοδο CASSCF(6,6)/6-31G(d). [T = 298.15 K]

Ένωση	k_r/s^{-1}	A/s^{-1}
$H_2C=CHCH_2SiH_3$	0.058	$5.011 \cdot 10^{13}$
$H_2C=CHCH(Me)SiH_3$	0.609	$4.489 \cdot 10^{13}$
$H_2C=CHCH(Et)SiH_3$	0.693	$4.431 \cdot 10^{13}$
$H_2C=CHC(Me)_2SiH_3$	4.372	$4.699 \cdot 10^{13}$
$H_2C=CHC(Me)(Et)SiH_3$	5.409	$4.534 \cdot 10^{13}$
$H_2C=CHC(Et)_2SiH_3$	10.990	$3.686 \cdot 10^{13}$

Πίνακας 11. CASSCF(6,6)/6-31G(d) ελεύθερες ενέργειες Gibbs (G / hartrees), τιμές εντροπίας (S / cal·mol⁻¹·K⁻¹) και μεταβολές εντροπίας ΔS^\ddagger (cal·mol⁻¹·K⁻¹) και ΔG^\ddagger (σε kcal/mol) για τις διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις T₁ και T₁(TS) των ενώσεων 1-6. [T = 298.15 K]

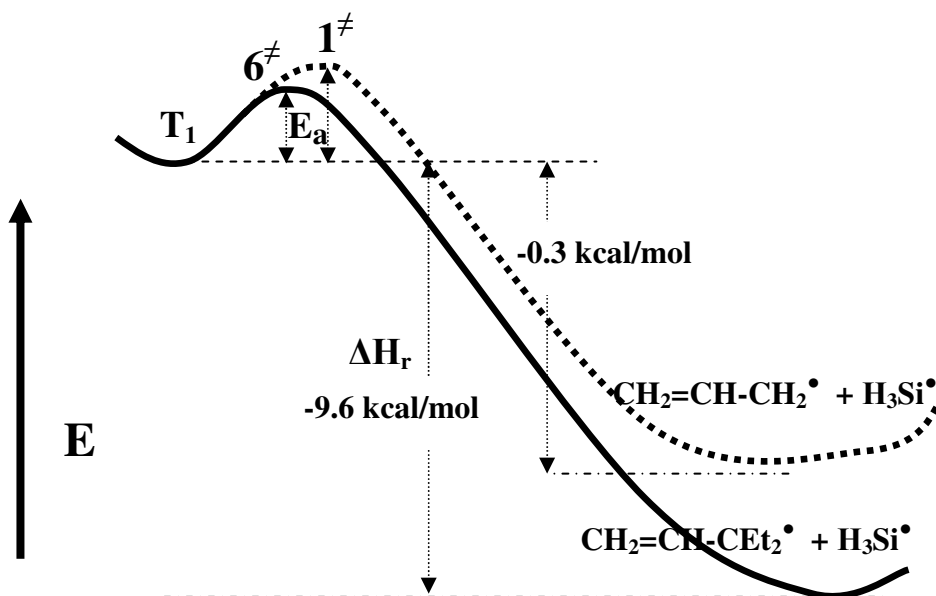
Ένωση	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs		Εντροπία (S)		ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
	T ₁	T ₁ (TS)	T ₁	T ₁ (TS)		
$H_2C=CHCH_2SiH_3$	-407.03725	-407.00675	81.546	83.708	2.162	19.139
$H_2C=CHCH(Me)SiH_3$	-446.04054	-446.01226	87.883	89.826	1.943	17.746
$H_2C=CHCH(Et)SiH_3$	-485.04492	-485.01676	95.063	96.980	1.917	17.671
$H_2C=CHC(Me)_2SiH_3$	-485.04289	-485.01647	92.850	94.885	2.035	16.579
$H_2C=CHC(Me)(Et)SiH_3$	-524.04485	-524.01863	99.748	101.712	1.964	16.453
$H_2C=CHC(Et)_2SiH_3$	-563.04119	-563.01564	104.164	105.715	1.551	16.033

Όπως διαπιστώνεται πολύ εύκολα, προΐοδης της υποκατάστασης από αλλυλοσιλάνιο 1 προς 6, η αύξηση στην τιμή της σταθεράς διάσπασης k_r του δεσμού C-Si (Πίνακας 10)



3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

οφείλεται στην ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a (Πίνακας 5) ή $\Delta G^\ddagger(T_{1TS}-T_1)$ (Πίνακας 11), ενώ ο παράγοντας A παραμένει πρακτικά σταθερός (μεταβάλλεται λίγο). Από την άλλη, οι τιμές της ΔS^\ddagger (Πίνακας 11) είναι πολύ μικρές για όλη την οικογένεια των μορίων και επομένως οι διαφορετικές τιμές των k_r αντανακλώνται στις διαφορετικές τιμές των E_a . Αυτό συμφωνεί και με την αυξανόμενη εξωθερμικότητα της αντίδρασης (Πίνακες 3 και 4) για την διαδοχική σειρά των εξεταζόμενων ενώσεων **1-6**. Η εικόνα αυτή αποτελεί μια τυπική περίπτωση ισχύος του **αξιώματος Hammond** (Hammond postulate)[G. Hammond, JACS, 1955, 77, 334], όπου σε μια σειρά όμοιων



αντιδράσεων (ίδιου μηχανιστικού τύπου), όσο πιο εξώθερμη γίνεται η αντίδραση τόσο η μεταβατική κατάσταση 'μοιάζει' στα αντιδρώντα, εδώ την T_1 κατάσταση.

Το τελευταίο έχει σαν συνέπεια τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και την επιτάχυνση της αντίδρασης. Αυτό φαίνεται καθαρά στο ανωτέρω σχήμα συγκρίνοντας τα δύο ακραία παράγωγα **1** και **6**: αύξηση της εξωθερμικότητας από -0.3 kcal/mol στο **1** σε -9.6 kcal/mol στο **6** συμπιέζει την ενέργεια ενεργοποίησης E_a (**6**[‡] έναντι **1**[‡], δεξ Πίνακα 5). Η μεταβολή της τάξης δεσμού C-Si (bond order, $p_{\text{C-Si}}$) στην μεταβατική κατάσταση (Σχήμα 18) συνεπικουρεί το ερμηνευτικό αυτό πλαίσιο.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Το όλο φαινόμενο που πραγματευόμαστε εδώ δεν περιορίζεται στις ποιοτικές συσχετίσεις Hammond, αλλά έχει και αναβαθμισμένη ποσοτική διάσταση μέσω των πολύτιμων σχέσεων Evans-Polanyi. Όλες αυτές οι σχέσεις λόγω της συνεισφοράς πολλών σημαντικών επιστημόνων αποκαλούνται με το ακρωνύμιο ΒΕΜΑ ΗΑΡΟΤΗΛΕ (Bell-Marcus-Hammond-Polanyi-Thorton-Leffler) παραλείποντας πάλι άλλους όπως τους Evans, Semenov κλπ. Οι σχέσεις Evans-Polanyi (Εξίσωση 9) είναι το κλειδί που συσχετίζει τις ενέργειες ενεργοποίησης E_a με τις θερμοότητες της αντίδρασης ΔH_r και αναφέρονται στην υπερεπιφάνεια της τριπλής κατάστασης επί της οποίας συμβαίνει η διάσπαση του δεσμού C-Si. Τα διαγράμματα των Σχημάτων 10/11γ,δ και 12γ,δ και Πίνακας 7 αποκαλύπτουν ότι σχέσεις Evans-Polanyi είναι δυνατό να περιγράψουν όχι μόνο φαινόμενα βασικής κατάστασης αλλά και αντιδράσεις διεγερμένων καταστάσεων καθορίζοντας την κινητική και επομένως τη δραστικότητα αυτών. Εν προκειμένω πρόκειται απ' όσο γνωρίζουμε για την πρώτη περίπτωση στη βιβλιογραφία.

Η ανάλυση δεν περιορίστηκε σε συσχετίσεις διεγερμένων καταστάσεων αλλά επιχειρήθηκε να ενσωματωθούν και ενεργειακά μεγέθη της βασικής κατάστασης, όπως η ενέργεια ομολυτικής διάσπασης D_0 που αποτελεί την πιο σημαντική ενεργειακή παράμετρο συνυφασμένη με την έννοια του χημικού δεσμού. Σε αυτό μας βοήθησε η συσχέτιση D_0 και ενέργειας διέγερσης $\sigma\sigma^*$ (v_{max}) ενός σ-δεσμού που ανέφερε ο Pearson [65] (δες Εισαγωγή) και σχολίασε ο Michl [J. Michl, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 128] υποδεικνύοντας ότι πρόκειται κυρίως για την τριπλή διέγερση $^3\sigma\sigma^*$ που οδηγεί σε ομόλυση και λιγότερο για την απλή κατάσταση $^1\sigma\sigma^*$ που οδηγεί σε ετερόλυση. Αυτό οδηγεί στα διαγράμματα των Σχημάτων 10/11 ε, ζ και 12 ε, ζ και Πίνακα 8 που εκφράζονται με την Εξίσωση 10. Η εξίσωση 10 μπορεί να εξαχθεί με την βοήθεια των σχέσεων (5)-(7) και την σχέση (8),

$$(\Delta H_r)_0 = b \cdot D_0 + a \quad (8)$$

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Το τελευταίο φαίνεται και στα διαγράμματα των Σχημάτων 10/11α,β και 12α,β και Πίνακα 6. Έτσι η Εξίσωση 10 συνδέει την E_a που αναφέρεται στη διεγερμένη κατάσταση (T_1) με μέγεθος βασικής που είναι η ισχύς του δεσμού

$$(E_a)_0 = b_2 \cdot D_0 + a_2 \quad (10)$$

D_0 . Οι τιμές των συντελεστών b_2 είναι περίπου 0.25, δηλαδή μικρότερες της μονάδας πράγμα που δείχνει εξώθερμη αντίδραση όπως και συμβαίνει.

Συνέπεια αυτών είναι η εξαγωγή των τιμών της σταθεράς ταχύτητας της διάσπασης k_r (Πίνακας 10) μέσω της εξίσωσης Arrhenius. Αυτό σε τελευταία ανάλυση καθιστά εφικτή την πρόβλεψη της ευκολίας φωτοδιάσπασης ενός δεσμού γνωρίζοντας την ισχύ του δεσμού D_0 που είναι συνήθως μια πολύ καλά γνωστή ιδιότητα. Η χρησιμότητα τέτοιων σχέσεων είναι μεγάλη, διότι πέρα του βαθέματος των θεωρητικών επεξεργασιών, μας δίνει μια εύκολη εκτίμηση για τη φωτοσυμπεριφορά χρήσιμων υλικών, σε αντίθεση με τις πειραματικές μετρήσεις που απαιτούν απαιτητικές οργανολογίες, διατάξεις και γνώσεις (δες και προβληματισμό στην Εισαγωγή 1 και § 3.1-2). Το μειονέκτημα είναι όμως ότι θα πρέπει οι σχέσεις αυτές να διατυπωθούν για κάθε χρωμοφόρο σύστημα ξεχωριστά.

Τα αποτελέσματα αυτά συνεπικουρούν τις πρότερες μελέτες σε ημιεμπειρικό επίπεδο (PM3) των *Budyka, Zyubina* και *Zarkadis* σε αρωματικές N-υποκατεστημένες ανιλίνες [64] και σε αρωματικά παράγωγα του βενζυλοσιλάνιου [63], όπως και πειραματικά δεδομένα φωτοδιασπάσεων των παραπάνω συστημάτων που λήφθηκαν κατά την εκπόνηση των Διδ. Διατριβών E. Ράγγα (ανιλίνες, 2006), B. Γεωργακίλα (βενζυλοσιλάνια, 1998) και Γ. Περδικομάτη (βενζυλοσιλάνια, 2004). Έρχονται δε αντίθεση με τις προβλέψεις του *Allinger et al* [269] και *Allonas et al.* [*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 127].

Να σημειωθεί τέλος ότι η παραπάνω οπτική μας έχει μας οδηγήσει να συσχετίσουμε διάσπαρτα δεδομένα στη βιβλιογραφία με καλά αποτελέσματα, όπως οι Norrish τύπου-I διασπάσεις κετονών [E. W.-G. Diau, C. Kötting, A. H. Zewail, *ChemPhysChem*, 2001, 2, 273 και συλλογή δεδομένων στο A. K. Zarkadis et al. , 2nd

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

Mediterranean Meeting on Photochemistry, Giardini-Naxos, Sicily (Italy), 28 June - 2 July 2003] και φωτοδιασπάσεις C-H αλκανίων [V. G. Plotnikov, A. A. Onchinnikov, *Russ. Chem. Rev.*, **1978**, *47*, 247].

5. Συμπέρασμα

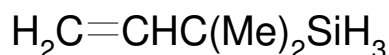
Από τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας προκύπτει ευθέως η επίδραση ενός υποκαταστάτη στην εξασθένηση της ισχύος του χημικού δεσμού C-Si στην διεγερμένη τριπλή ηλεκτρονική κατάσταση T_1 όταν αυτός ο υποκαταστάτης (-ες) συνδέεται άμεσα με τον C του ατόμου του πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο αριθμός και το μέγεθος των άλυκο υποκαταστατών τόσο πιο πολύ εξασθενίζει η ισχύς του εν λόγω δεσμού και τόσο πιο εξώθερμη γίνεται η αντίστοιχη φωτοχημική αντίδραση διάσπασης του δεσμού στην T_1 διεγερμένη κατάσταση. Ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης διάσπασης των εξεταζόμενων ενώσεων προς σχηματισμό ριζών, η οποία αντανακλάται στην σταδιακή μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης κατά την μετάβαση από την T_1 στην $T_1(TS)$ ηλεκτρονική κατάσταση. Αποδείχθηκε επίσης ότι για την διεγερμένη κατάσταση T_1 η σχέση που συνδέει τα μεγέθη ΔH_r και D_0 (θερμότητα αντίδρασης για την διάσπαση του δεσμού C-Si από την T_1 προς σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών και ενέργεια διασπάσεως δεσμού από την βασική κατάσταση) είναι απολύτως γραμμική, $(\Delta H_r)_0 = b \cdot D_0 + a$, με όλα τα συναρτησιακά σύνολα βάσης (6-31G(d), 6-31+G(d) και 6-31G(d,p)) χρησιμοποιώντας τις κβαντοχημικές ab-initio μεθόδους CASSCF και CASPT2.

Επίσης η σχέση των Evans-Polanyi (εξίσωση (9)) η οποία συνδέει στην προκειμένη περίπτωση την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) για την μετάβαση $T_1 \rightarrow T_1(TS)$ με την θερμότητα της αντίδρασης (ΔH_r) φαίνεται ότι ισχύει και για τις διεγερμένες καταστάσεις. Ακόμα πιο ασφαλές συμπέρασμα θα μπορούσε να εξαχθεί εάν εξετάζονταν μεγαλύτερος αριθμός μορίων με μεγαλύτερη διαφοροποίηση των τιμών της ισχύος του δεσμού D_0 διευρύνοντας την μελέτη σε μεγαλύτερη κλίμακα ενεργειών, αυτό όμως απαιτούσε μεγαλύτερη υπολογιστική ισχύ που δεν ήταν διαθέσιμη.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Υπολογιστικό παράρτημα

Σε αυτό το εδάφιο παραθέτουμε έναν υποδειγματικό τρόπο υπολογισμού της γεωμετρίας και της ενέργειας και λοιπών παραμέτρων για όλες τις εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις, παίρνοντας ως παράδειγμα την ένωση 4,



1. Βασική κατάσταση, S_0

Ξεκινάμε αρχικά βρίσκοντας την μοριακή γεωμετρία χρησιμοποιώντας μια ημιεμπειρική μέθοδο (πχ PM3) η οποία θα μας δώσει τις αρχικές καρτεσιανές συντεταγμένες.

1. (files: mol2_pm3_opt / gjf/log/chk). Η αρχική γεωμετρία δημιουργείται με το γνωστό πρόγραμμα λογισμικού Gauss View. Τα δεδομένα εισαγωγής (input data) δίνονται παρακάτω:

```
%chk=mol2_pm3_opt
```

```
#p opt pm3 nosymm geom=connectivity
```

```
mol2_pm3_opt
```

```
0 1
```

```
C
```

```
H      1      B1
```

```
H      1      B2  2      A1
```

```
C      1      B3  3      A2  2      D1
```

```
H      4      B4  1      A3  3      D2
```

```
C      4      B5  1      A4  3      D3
```

```
C      6      B6  4      A5  1      D4
```

```
H      7      B7  6      A6  4      D5
```

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

H	7	B8	6	A7	4	D6
H	7	B9	6	A8	4	D7
C	6	B10	4	A9	1	D8
H	11	B11	6	A10	4	D9
H	11	B12	6	A11	4	D10
H	11	B13	6	A12	4	D11
Si	6	B14	4	A13	1	D12
H	15	B15	6	A14	4	D13
H	15	B16	6	A15	4	D14
H	15	B17	6	A16	4	D15

B1	1.07000000
B2	1.07000000
B3	1.35520000
B4	1.07000000
B5	1.54000000
B6	1.54000000
B7	1.07000000
B8	1.07000000
B9	1.07000000
B10	1.54000000
B11	1.07000000
B12	1.07000000
B13	1.07000000
B14	1.94000000
B15	1.47000000
B16	1.47000000
B17	1.47000000

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

A1	119.88652694				
A2	119.88652694				
A3	120.22694612				
A4	119.88652694				
A5	109.47123134				
A6	109.47120255				
A7	109.47120255				
A8	109.47123134				
A9	109.47120255				
A10	109.47120255				
A11	109.47120255				
A12	109.47123134				
A13	109.47120255				
A14	109.47120255				
A15	109.47120255				
A16	109.47123134				
D1	180.00000000				
D2	0.00000000				
D3	180.00000000				
D4	59.88890000				
D5	159.96589246				
D6	-80.03409275				
D7	39.96589986				
D8	-60.11109260				
D9	-166.49624867				
D10	-46.49623387	D11	73.50375873	D12	179.88889260
D13	179.70279330	D14	-60.29719191	D15	59.70280070

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

2. Ένας υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για το ελάχιστο σημείο :
mol2_pm3_freq.

```
#p freq pm3 nosymm geom=connectivity
```

3. Στη συνέχεια θα χρειαστούμε τα αρχικά τροχιακά για τον CASSCF υπολογισμό. Αυτά θα τα πάρουμε από έναν RHF υπολογισμό και από τα οποία στην συνέχεια θα επιλέξουμε τα ενεργά τροχιακά. Από τον PM3 υπολογισμό (log file) αντιγράφουμε την βέλτιστη γεωμετρία (Z-matrix) και κατόπιν κάνουμε έναν RHF υπολογισμό χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης STO-3G.

```
%chk=mol2_rhf_sto3g ← το ίδιο όνομα και για τα αρχεία gif και out ή log.
```

```
#P RHF/STO-3G nosymm pop=full
```

```
single point energy calculation at the PM3 optimized geometry
```

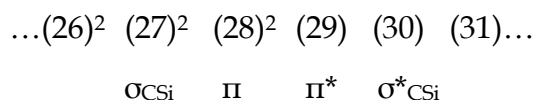
```
(charge=0 multiplicity=1)
```

Κατόπιν αντιγράφουμε εδώ την βέλτιστη κατά PM3 γεωμετρία.

- - - - -

Παρατήρηση Χρησιμοποιούμε τον κωδικό nosymm γιατί κάθε φορά που εκτελούμε έναν υπολογισμό στο μόριο, το πρόγραμμα Gaussian επαναπροσανατολίζει το μόριο για την συγκεκριμένη αλγεβρική ομάδα και καταστρέφει τον ενεργό χώρο. Επομένως η χρήση αυτού του κωδικού απενεργοποιεί αυτό το χαρακτηριστικό.

Όταν ο υπολογισμός τελειώσει ανοίγουμε το αρχείο chk., και εξετάζουμε γραφικά όλα τα δημιουργηθέντα μοριακά. Για έναν CASSCF(6,6) υπολογισμό επιλέγουμε ως ενεργό χώρο τα τέσσερα μοριακά τροχιακά σ, σ^* , π και π^* του δεσμού C=C και τα δύο τροχιακά σ και σ^* του υπό διάσπαση δεσμού C-Si με τα αντίστοιχα έξι (6) ηλεκτρόνια. Η διάταξη των τροχιακών έχει ως εξής:



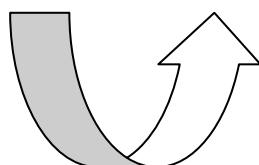
Εξετάζουμε όλα τα μοριακά τροχιακά (MOs) και βρίσκουμε ότι τα τροχιακά (18) και (46) είναι αντίστοιχα τα σ, σ^* του δεσμού C=C. Άρα αυτά θα αντικαταστήσουν τα

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

αντίστοιχα αρχικά (26) και (31), δηλαδή θα είναι: (18)→(26) και (46)→(31). Συνεπώς φέρουμε αυτά τα τροχιακά στις αντίστοιχες θέσεις και έτσι η διάταξη των MOs με την νέα αρίθμηση στον νέο ενεργό χώρο θα είναι η ακόλουθη :

(26) ²	(27) ²	(28) ²	(29)	(30)	(31)
σ _{CC}	σ _{CSi}	π	π*	σ* _{CSi}	σ* _{CC}

Ενεργός χώρος
Μοριακών τροχιακών



4. Η παραπάνω ανταλλαγή των τροχιακών βρίσκεται στο κάτωθι αρχείο και γίνεται ως εξής,

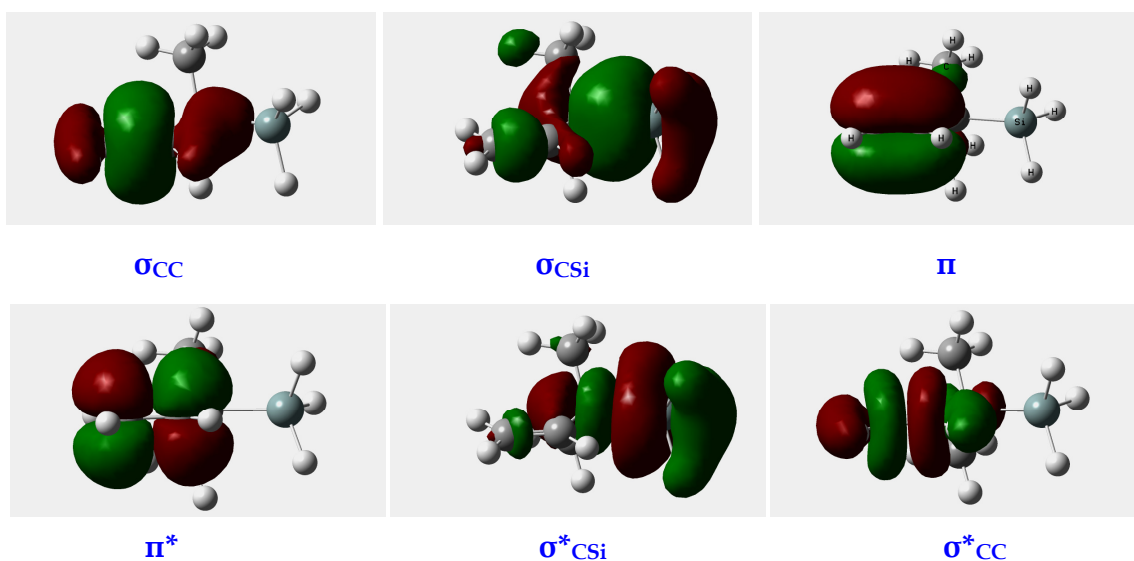
```
%chk=mol2_cas_sto3g
#P CAS(6,6)/STO-3G nosymm pop=full guess=(read,alter)
geom=check
configuring the active space
0,1
18,26
31,46
```

Όταν τελειώνει ο υπολογισμός, η ενέργεια συγκλίνει ομαλά και η μορφή της μήτρας πυκνότητας είναι εντάξει :

```
      1      2      3      4      5      6
Γ=(1 0.198377D+01
  2 -0.180218D-05 0.197717D+01
  3 0.186976D-08 -0.135426D-07 0.189205D+01
  4 0.104656D-07 0.487856D-07 -0.824090D-05 0.107435D+00
  5 0.114111D-04 0.210549D-04 -0.323258D-07 0.635522D-08 0.226501D-01
  6 0.133116D-05 -0.237982D-04 0.223688D-07 -0.105352D-07 -0.412675D-05 0.169273D-01)
```

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

Παρατηρούμε ότι τα διαγώνια στοιχεία της Γ (αριθμοί κατάληψης ή κατοχής τροχιακών) δεν είναι ούτε μηδέν, ούτε πολύ κοντά στον αριθμό δύο(2). Εξετάζοντας τα προκύψαντα μοριακά τροχιακά διαπιστώνουμε ότι είναι τα ζητούμενα και συμπεριλαμβάνονται στον ενεργό χώρο όπως εξάλλου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 20. Μοριακά τροχιακά ενεργού χώρου για την ένωση 4 [CAS(6,6)/STO-3G]

Στην συνέχεια κρατώντας αυτόν τον ενεργό χώρο θα βελτιστοποιήσουμε την παραπάνω γεωμετρία με την βάση sto-3g.

```
5. %chk=mol2_cas_sto3g_opt
```

```
#P CAS(6,6)/STO-3G Opt=CalcFC nosymm pop=full guess=read geom=check
```

Ο υπολογισμός είναι επιτυχής και η πλήρης βελτιστοποίηση επιτυγχάνεται σε 30 βήματα (5'29'')

6. Στην βελτιστοποιημένη κατά sto3g γεωμετρία κάνουμε έναν υπολογισμό συχνοτήτων

```
%chk=mol2_cas_sto3g_freq
```

```
#P CAS(6,6)/STO-3G Freq nosymm pop=full guess=read geom=check
```

Όλες οι συχνότητες είναι θετικές πιστοποιώντας έτσι ότι πρόκειται περί του ελαχίστου σημείου στην sto-3g επιφάνεια μοριακής δυναμικής ενέργειας.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

6. Κατόπιν κάνουμε έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας χρησιμοποιώντας την (double zeta) συναρτησιακή βάση 3-21G.

Παρατήρηση. Για να καταλήξουμε στην χρήση της βάσης 6-31G(d) είναι σημαντικό να 'ανεβούμε' σταδιακά προς την μεγαλύτερη κυματοσυνάρτηση, αφού η κατευθείαν μετάβαση από την βάση sto-3g στην 6-31g(d) περιλαμβάνει μεγάλη μεταβολή στην κυματοσυνάρτηση.

```
%chk=mol2_cas_321g
```

```
#P CAS(6,6)/3-21G nosymm pop=full guess=read geom=check
```

```
3-21g single point energy calculation
```

7. Συνεχίζουμε με ακόμη έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας χρησιμοποιώντας τώρα την βάση 6-31g(d) %chk=mol2_cas_631g(d)

```
#P CAS(6,6)/6-31G(d) nosymm pop=full guess=read geom=check
```

8. Ακολουθεί πλήρης βελτιστοποίηση της S_0 min. γεωμετρίας με την βάση 6-31g(d) :

```
%chk=mol2_cas_631g(d)_opt
```

```
#P CAS(6,6)/6-31G(d) Opt nosymm pop=full guess=read geom=check
```

Το ελάχιστο βρίσκεται σε μόλις 8 βήματα. Το βέλτιστο μήκος του δεσμού C–Si είναι 1.942Å και η ενέργεια είναι ίση με -485.27691 hartrees.

9. Ο υπολογισμός συχνοτήτων δεν βρίσκει καμιά μιγαδική συχνότητα

```
%chk=mol2_cas_631g(d)_freq
```

```
#P CAS(6,6)/6-31G(d) Freq nosymm pop=full guess=read geom=check
```

Η τελική μήτρα πυκνότητας έχει την μορφή

```
      1      2      3      4      5      6
Γ = (  1 0.198045D+01
      2 0.310919D-08 0.198233D+01
      3 0.202818D-07 -0.977545D-08 0.192462D+01
      4 0.296304D-06 0.172472D-05 -0.783130D-08 0.749644D-01
      5 -0.231057D-07 -0.882353D-07 0.140775D-06 -0.137622D-07 0.197382D-01
      6 -0.568422D-07 0.156026D-08 -0.866307D-06 -0.221573D-07 0.668179D-08 0.179042D-01 )
```

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Να σημειώσουμε εδώ ότι έχουμε 118 basis functions, 240 primitive gaussians, 118 cartesian basis functions και 28 alpha electrons 28 beta electrons, ενώ δημιουργούνται 175 ορίζουσες Slater.

10. Στην συνέχεια ένας caspt2 ή casmp2 υπολογισμός πάνω στην τελική βελτιστοποιημένη γεωμετρία θα μας δώσει την caspt2 τιμή της ενέργειας,

```
%chk=mol2_caspt2_631g(d)
```

```
#P CAS(6,6)/6-31G(d) MP2 nosymm pop=full guess=read geom=check
```

Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια είναι $E(\text{caspt2}) = -485.95912 \text{ h}$, και έχουμε 210 ορίζουσες Slater. { Να αναφέρουμε εδώ ότι ο MP2 υπολογισμός caspt2-casmp2 γίνεται FULL και αυτό απαιτεί αρκετή μνήμη για έναν incore calculation. (Για παράδειγμα ένας caspt2 υπολογισμός στην ένωση 6 με το σύνολο βάσης 6-31G** απαιτήσε ελεύθερη μνήμη RAM κατά πολύ μεγαλύτερη των 2.3GB περίπου.) Μπορεί ωστόσο να γίνει και direct υπολογισμός χρησιμοποιώντας πολύ λιγότερη μνήμη ram, όπου τώρα εδώ τα μοριακά ολοκληρώματα υπολογίζονται σε κάθε στάδιο-βήμα της επαναληπτικής SCF διαδικασίας, αλλά με κατά πολύ μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα ολοκλήρωσης των υπολογισμών.]

11. Στην συνέχεια υπολογίζουμε τις τάξεις των χημικών δεσμών με την μέθοδο NBO (Natural Bonding Orbital analysis)

```
%chk=mol2_cas_631g(d)_NBO
```

```
#P CAS(6,6)/6-31G(d) pop=nboread density=current nosymm pop=full guess=read  
geom=check
```

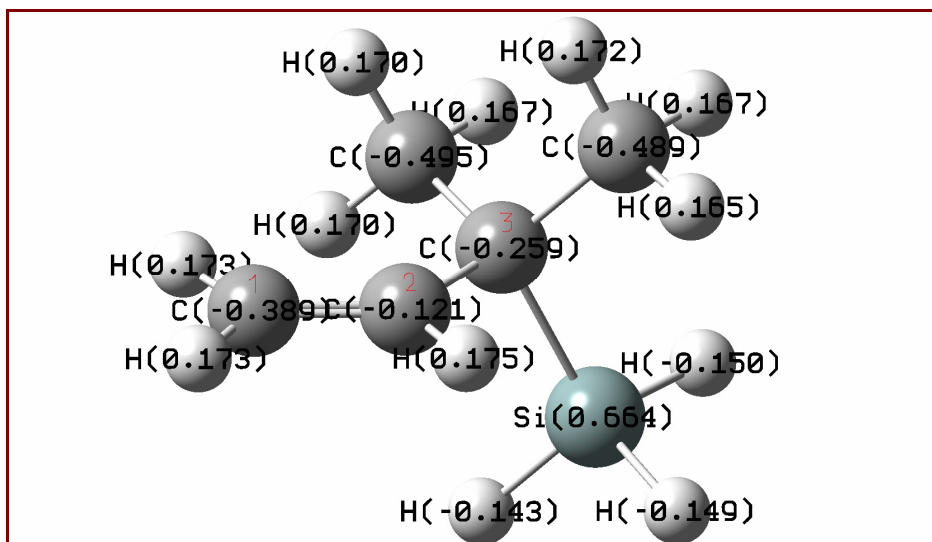
```
0,1
```

```
...
```

```
$NBO bndidx $end
```

Η βέλτιστη γεωμετρία, τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken, οι τάξεις δεσμών και ορισμένες επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι δίνονται παρακάτω.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



Σχήμα 21. Βέλτιστη μοριακή γεωμετρία της ένωσης 4 στην S_0 min. υπολογισμένη με CASSCF(6,6)/6-31G(d), και ηλεκτρικά φορτία ατόμων κατά Mulliken.

Πίνακας 12. Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι της ένωσης 4 στην S_0 min. ηλεκτρονική κατάσταση. Μήκη δεσμών σε Å γωνίες θ και φ (δεδροσ) σε μοίρες ($^\circ$), ρ_{AB} η τάξη δεσμού.

<i>Ένωση</i>	<i>r_{C1C2}</i>	<i>r_{C2C3}</i>	<i>r_{C3Si}</i>	<i>θ_{C1C2C3}</i>	<i>θ_{C2C3Si}</i>	<i>$\varphi_{C1C2C3Si}$</i>
H ₂ C=CHC(Me) ₂ SiH ₃	1.357	1.516	1.942	127.71	107.60	110.52
	<i>ρ_{C1C2}</i>	<i>ρ_{C2C3}</i>	<i>ρ_{C3Si}</i>			
	1.81	1.01	0.71			

Τελειώνοντας με την S_0 κατάσταση προχωράμε στην διάσπαση του δεσμού C–Si από το σημείο ισοροπίας μέχρι τα 5Å.

12. Αντιγράφουμε το αρχείο mol2_cas_631g(d)_opt.chk και το μετονομάζουμε σε mol2_cas_631g(d)_scan. Μετά ανοίγουμε το αρχείο log. mol2_cas_631g(d)_opt και στα δεδομένα εισαγωγής εκεί που αντιστοιχεί το μήκος του υπό διάσπαση δεσμού θέτουμε ...S 16 0.2, όπου 16 είναι ο αριθμός των βημάτων (steps) και 0.2 (Å) παριστάνει το μήκος βήματος

```
%chk=mol2_cas_631g(d)_scan
```

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

```
#p opt=z-matrix casscf(6,6)/6-31g(d) nosymm guess=read geom=connectivity
```

```
pop=full
```

```
S0 PES scan
```

```
0 1
```

```
C
```

```
H      1      B1
```

```
H      1      B2  2      A1
```

```
C      1      B3  2      A2  3      D1
```

```
H      4      B4  1      A3  2      D2
```

```
C      4      B5  1      A4  2      D3
```

```
C      6      B6  4      A5  1      D4
```

```
H      7      B7  6      A6  4      D5
```

```
H      7      B8  6      A7  4      D6
```

```
H      7      B9  6      A8  4      D7
```

```
C      6      B10 4      A9  1      D8
```

```
H      11     B11 6      A10 4      D9
```

```
H      11     B12 6      A11 4      D10
```

```
H      11     B13 6      A12 4      D11
```

```
Si     6      B14 4      A13 1      D12
```

```
H      15     B15 6      A14 4      D13
```

```
H      15     B16 6      A15 4      D14
```

```
H      15     B17 6      A16 4      D15
```

```
B1      1.07433288
```

```
B2      1.07520565
```

```
B3      1.35687955
```

```
B4      1.07977366
```

```
B5      1.51556285
```


3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

B6	1.54316720
B7	1.08589434
B8	1.08711580
B9	1.08631236
B10	1.53751147
B11	1.08585816
B12	1.08510728
B13	1.08699030
B14	1.94207931 S 16 0.2
B15	1.48008408
B16	1.47896449

.....

Στο σημείο που το σύστημα έχει χωριστεί σε ρίζες εκτελούμε υπολογισμούς συχνότητας και caspt2, ενώ κάνουμε και scan για $r_{\text{csi}} \leq 1.942\text{\AA}$. (αρχεία mol2_cas_631g(d)_scan_freq, mol2_caspt2_631g(d)_scan, mol2_cas_631g(d)_scan-1 : gif/log.out/chk)

2. Πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁

1. Όπως και στην περίπτωση της S₀ έτσι και εδώ την αρχική μοριακή γεωμετρία την παίρνουμε χρησιμοποιώντας μια ημιεμπειρική μέθοδο, πχ AM1.

```
%chk=mol2_am1_t1
```

```
#P am1 opt nosymm freq
```

```
0,3
```

Το ελάχιστο βρίσκεται πολύ γρήγορα και ο υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαιώνει ότι πρόκειται πράγματι για ελάχιστο σημείο. Κατόπιν θα βελτιστοποιήσουμε το T₁ min. χρησιμοποιώντας την μέθοδο UHF (Unrestricted Hartree-Fock) με την βάση STO-3G

2. Αντιγράφουμε (στο input file) την γεωμετρία της T₁ που πήραμε παραπάνω και επιπλέον

```
%chk=mol2_uhf_t1_opt
```

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

```
#P UHF/STO-3G Opt nosymm pop=full / 0,3
```

```
3. %chk=mol2_uhf_t1_freq
```

```
#P UHF/STO-3G Freq nosymm pop=full guess=read geom=check
```

Ο υπολογισμός των συχνοτήτων δόνησης μας δείχνει ότι πρόκειται περί του ελαχίστου σημείου.

Στην συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε τα αρχικά απαιτούμενα τροχιακά για τον casscf υπολογισμό, και αυτή τη φορά θα χρησιμοποιήσουμε UHF φυσικά τροχιακά (natural orbitals).

```
4. %chk=mol2_uhf_natorb
```

```
#P UHF/STO-3G Pop=NaturalOrbitals nosymm geom=check. Ανοίγουμε το αρχείο .chk του τελευταίου υπολογισμού και εξετάζουμε γραφικώς όλα τα προκύψαντα μοριακά τροχιακά.
```

Εφόσον για έναν casscf(6,6) υπολογισμό η αρχική ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι,

(26)² (27)² (28)¹ (29)¹ (30) (31)

όπου (26)= σ_{CC} , (27)= σ_{CSi} , (28)= π_{CC} , (29)= π^*_{CC} και (30)= σ^*_{CSi} , βρίσκεται ότι το τροχιακό (34) είναι το άλλο ζητούμενο σ^*_{CC} μοριακό τροχιακό. Επομένως θα γίνει η ανταλλαγή (34)→(31).

```
5. %chk=mol2_cas_a_uno
```

```
#P CAS(6,6,uno)/STO-3G nosymm pop=full guess=(read,alter) geom=check
```

```
0,3
```

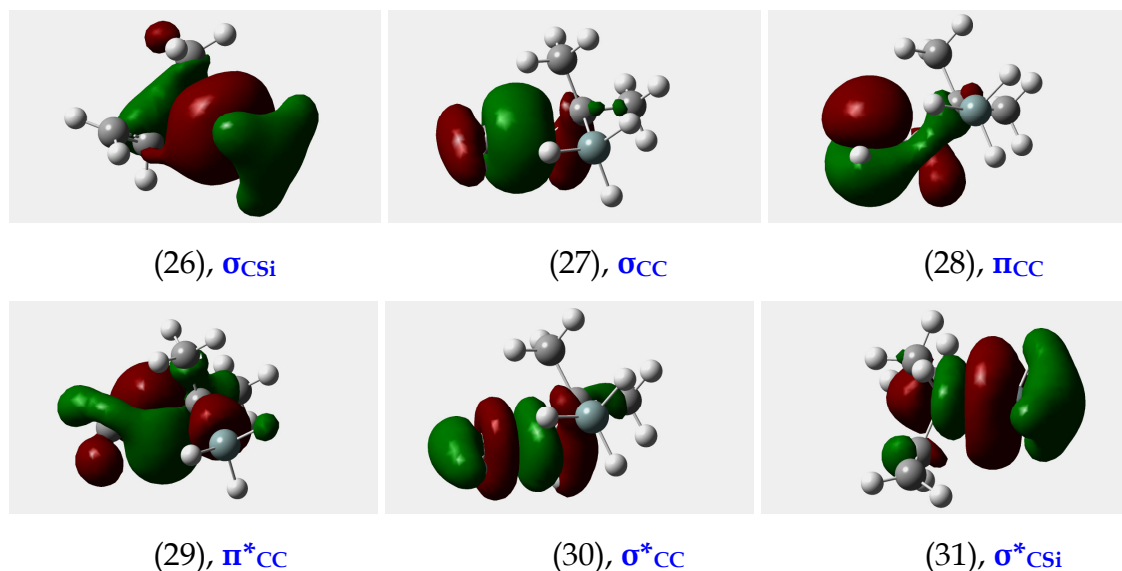
```
31,34
```

Ο υπολογισμός τελειώνει επιτυχώς και η μήτρα πυκνότητας Γ έχει την ακόλουθη σωστή μορφή:

	1	2	3	4	5	6
1 $\Gamma = ($	0.197948D+01					
2	-0.176366D-04	0.198123D+01				
3	0.148346D-04	-0.227030D-07	0.999977D+00			
4	0.643855D-05	0.323919D-04	-0.105028D-03	0.999590D+00		
5	0.228832D-04	-0.111495D-04	0.667814D-05	0.211775D-04	0.188203D-01	
6	-0.183108D-04	0.531937D-04	-0.320002D-05	-0.844443D-04	-0.204377D-04	0.209019D-01

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Τα τελικά μοριακά τροχιακά μαζί με το νέο σύστημα αρίθμησης έχουν το παρακάτω σχήμα,



Σχήμα 22. Φυσικά μοριακά τροχιακά της T_1 ηλεκτρονικής κατάστασης υπολογισμένα με την μέθοδο CASSCF(6,6,uno) και το σύνολο βάσης STO-3G

6. Στην συνέχεια κάνουμε βελτιστοποίηση με την βάση sto-3g,

```
%chk=mol2_cas_t1_opt_sto3g
```

```
#P CAS(6,6)/STO-3G Opt nosymm pop=full guess=read geom=check
```

```
0,3
```

7. %chk=mol2_cas_t1_freq_sto3g : ο υπολογισμός των συχνοτήτων δεν βρίσκει καμιά μιγαδική συχνότητα

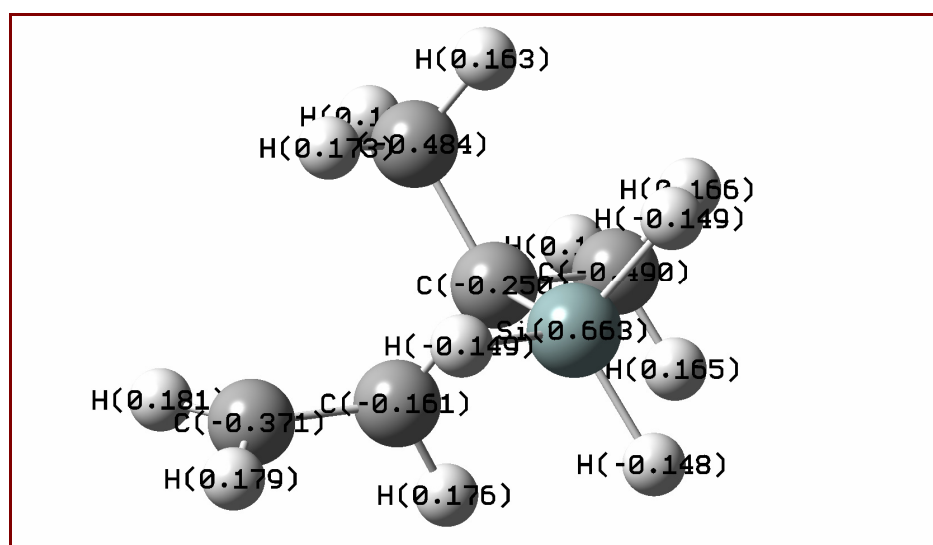
8. %chk=mol2_cas_t1_321g : απλός υπολογισμός της ενέργειας με την βάση 3-21G

9. %chk=mol2_cas_t1_631g(d) : απλός υπολογισμός της ενέργειας με την βάση 6-31G(d). Στην συνέχεια ακολουθεί πλήρη βελτιστοποίηση με την βάση 6-31G(d), υπολογισμός συχνοτήτων πάνω στην ευρεθείσα μοριακή γεωμετρία ο οποίος πιστοποιεί ότι πρόκειται πράγματι για το ελάχιστο στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας της T_1 και τέλος ένας υπολογισμός caspt2 και υπολογισμός της τάξεως των χημικών δεσμών για την δομή ισορροπίας.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλυλο σιλάνια

10. %chk=mol2_cas_t1_631g(d)_opt, 9. %chk=mol2_cas_t1_631g(d)_freq, 10.
%chk=mol2_caspt2_t1_631g(d), 11. %chk=mol2_cas_t1_631g(d)_NBO

Η βέλτιστη γεωμετρία, τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken, οι τάξεις δεσμών και ορισμένες επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι δίνονται στο παρακάτω σχήμα και πίνακα



Σχήμα 23. Βέλτιστη μοριακή γεωμετρία της ένωσης 4 στην T_1 min. υπολογισμένη με CASSCF(6,6)/6-31G(d), και ηλεκτρικά φορτία ατόμων κατά Mulliken.

Πίνακας 13. Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι της ένωσης 4 στην S_0 min. ηλεκτρονική κατάσταση. Μήκη δεσμών σε Å γωνίες θ και φ (διεδρος) σε μοίρες ($^\circ$), p_{AB} η τάξη δεσμού

Ένωση	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3Si}	θ_{C1C2C3}	θ_{C2C3Si}	$\varphi_{C1C2C3Si}$
$H_2C=CHC(Me)_2SiH_3$	1.497	1.513	1.947	123.28	108.67	77.37
	p_{C1C2}	p_{C2C3}	p_{C3Si}			
	1.03	1.02	0.71			

Η διάταξη και το σχήμα των μοριακών τροχιακών για την βελτιστοποιημένη γεωμετρία της T_1 είναι παρόμοια με εκείνα του τελευταίου σχήματος. Τέλος να

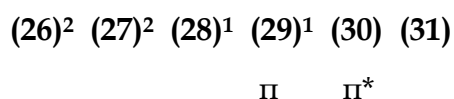
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

επισημάνουμε εδώ το γεγονός της περίπου κάθετης στρέψης της μεθυλενικής ομάδας στην T_1 ηλεκτρονική κατάσταση, κάτι που είναι λογικό και αναμενόμενο.

2^{ος} τρόπος εύρεσης των μοριακών τροχιακών για τον ενεργό χώρο.

(Όλα τα αντίστοιχα αρχεία στους φακέλους Mol2_Re). Ξεκινάμε και πάλι με την ημιεμπειρική μέθοδο PM3 και με την UHF/STO-3G : mol2_pm3_t1_opt, mol2_uhf_t1_minimum_opt, mol2_uhf_t1_minimum_freq. Στην συνέχεια και πάλι χρησιμοποιούμε φυσικά τροχιακά : %chk=mol2_uhf_natorb

Κατόπιν εκτελούμε έναν cas(6,6,uno)/sto-3g [%chk=mol2_casscf_uno] απλό υπολογισμό χρησιμοποιώντας τους κωδικούς : #P CAS(6,6,UNO)/STO-3G nosymm pop=full guess=read geom=check. Σε σχέση με την πρώτη περίπτωση δεν αλλάξαμε κάποιο τροχιακό (δεν χρησιμοποιήσαμε το keyword guess=(read,alter)), αλλά κάναμε τον casscf υπολογισμό χρησιμοποιώντας μόνο τα φυσικά τροχιακά τα οποία και δηλώθηκαν με τον κωδικό UNO=UseNaturalOrbitals. Με άλλα λόγια αφήνουμε τον ενεργό χώρο όπως είναι. Εξετάζοντας τα προκύψαντα τροχιακά βλέπουμε ότι, (23)= σ_{CSi} , (25)= σ_{CC} , (33)= σ^*_{CC} , (34)= σ^*_{CSi} και εφόσον η αρχική ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι ,



θα κάνουμε τις ακόλουθες αλλαγές : (23)→(26), (25)→(27), (33)→(30), (34)→(31).

Αυτός ο υπολογισμός βρίσκεται στο αρχείο mol2_casscf_alt.chk/log/gif. Όταν ο υπολογισμός τελειώνει, η ενέργεια συγκλίνει ομαλά και η ηλεκτρονική μήτρα πυκνότητας έχει την σωστή διάταξη. Στη συνέχεια προχωράμε όπως και στον πρώτο τρόπο : mol2_casscf_t1_sto3g_opt, mol2_casscf_t1_sto3g_freq, mol2_casscf_t1_321g, mol2_casscf_t1_631g(d)_opt, mol2_casscf_t1_631g(d)_freq, mol2_casmp2_t1_631g(d) και mol2_casscf_t1_631g(d)_NBO. Βρίσκουμε ακριβώς την ίδια γεωμετρία, τις ίδιες τιμές ενέργειας και τις ίδιες τάξεις δεσμών.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια

3ος τρόπος εύρεσης των μοριακών τροχιακών για τον ενεργό χώρο.

Η μέθοδος που ακολουθούμε εδώ είναι σύμφωνα με την υπόδειξη του βιβλίου Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Foresman, Frisch, σελ.228-229, Gaussian, 2nd ed. (1996).

Παίρνουμε το αρχείο mol2_uhf_natorb.chk και το μετονομάζουμε ως mol2_cas_b_uno.chk. Κατόπιν κάνουμε έναν υπολογισμό (αρχεία mol2_cas_b_uno.gjf/out/chk) χρησιμοποιώντας τους κωδικούς,

#P CAS(6,6,uno) nosymm guess=(read,only) geom=check. Αφού η αρχική διαμόρφωση είναι ,

(26)² (27)² (28)¹ (29)¹ (30) (31)

με τα τροχιακά (26)-(30) να είναι αντίστοιχα τα σ_{CC} , σ_{CSi} , π_{CC} , π^*_{CC} , σ^*_{CSi} και ακόμα (34)= σ^*_{CC} , κάνοντας την αντικατάσταση (34)→(31) {mol2_cas_uno.gjf/out/chk με #P CAS(6,6,uno)/STO-3G nosymm guess=(read,alter) geom=check , κλπ} παίρνουμε ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα όπως και στον 1^ο τρόπο εύρεσης των μοριακών τροχιακών ενεργού χώρου.

3. Μεταβατική κατάσταση της πρώτης διεγερμένης τριπλής - T₁(TS)

Σε αυτό το εδάφιο θα εξετάσουμε την φωτοχημική διάσπαση του δεσμού C-Si στην T₁. Προς τούτο, παίρνουμε το αρχείο mol2_cas_t1_631g(d)_opt.chk , το αντιγράφουμε και το μετονομάζουμε σε mol2_cas_t1_ts_631g(d).chk

1. Ανοίγουμε στη συνέχεια το αρχείο mol2_cas_t1_631g(d)_opt.log και στο γραφικό του log file επιμηκύνουμε τον δεσμό C-Si στα 2.53Å. Κατόπιν από το γραφικό περιβάλλον του Gauss View πηγαίνουμε στο “ Calculate →Gaussian” και μετά θέτουμε : #P CASSCF(6,6)/6-31G(d) nosymm pop=full

Opt=(ts,CalcFC,noeigentest) guess=read geom=connectivity
0,3

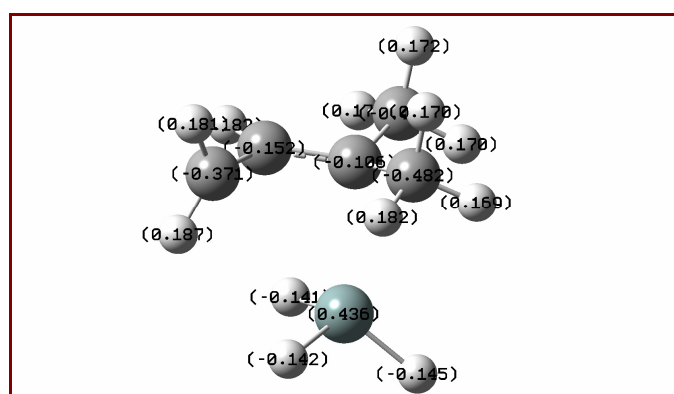
Ο υπολογισμός είναι επιτυχής και το μέγιστο (1st order saddle point) βρίσκεται σε 26 βήματα από τα 96 προκαθορισμένα συνολικά :

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Εξετάζοντας τον κανονικό τύπο δόνησης των ατόμων που αντιστοιχεί στην παραπάνω μιγαδική συχνότητα,

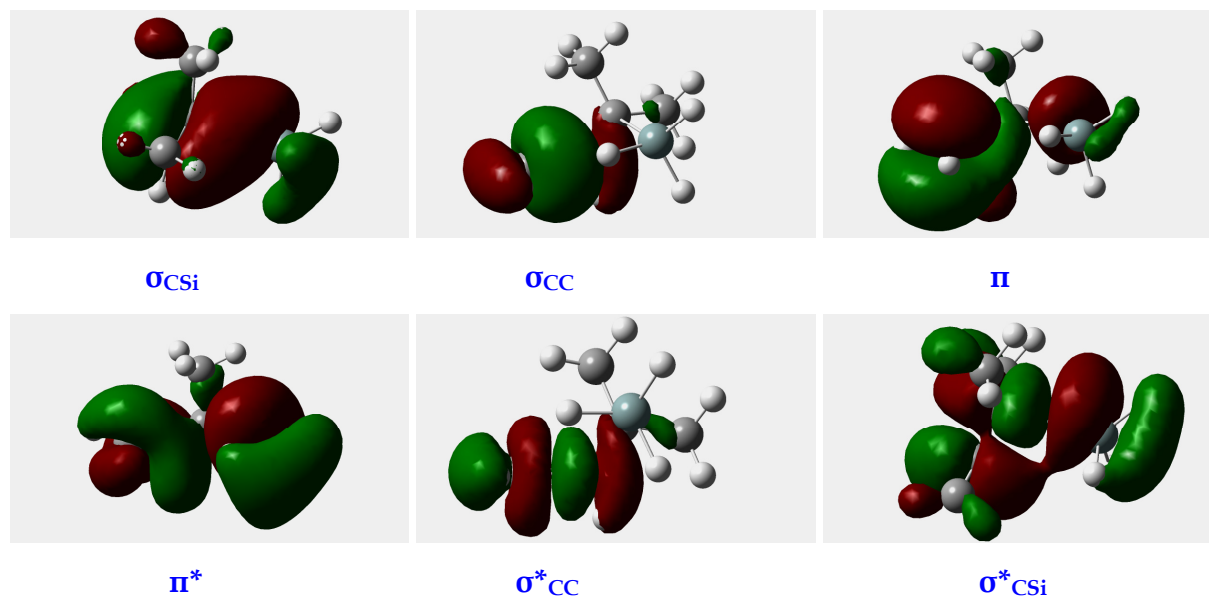
Atom	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.01	-0.01
2	1	-0.03	-0.03	-0.01
3	1	0.00	-0.01	0.00
4	6	-0.01	0.05	-0.05
5	1	-0.02	0.03	-0.02
C 6	6	-0.14	-0.16	0.40
7	6	-0.01	-0.02	0.01
8	1	-0.20	0.02	-0.12
9	1	0.16	0.04	-0.06
10	1	0.04	-0.01	0.02
11	6	0.00	0.00	0.03
12	1	0.02	-0.04	-0.02
13	1	0.06	-0.08	-0.12
14	1	-0.03	0.22	0.03
Si 15	14	0.05	0.06	-0.15
16	1	-0.05	-0.09	0.17
H 17	1	0.50	-0.10	-0.50
18	1	-0.02	-0.09	0.17

βλέπουμε ότι η γεωμετρική παραμόρφωση, όπως αυτή περιγράφεται από τις παραπάνω καρτεσιανές συντεταγμένες, που αντιστοιχεί στην διάσπαση του δεσμού C–Si αφορά τον C(6), το Si και το H που συνδέεται άμεσα με το άτομο του πυριτίου. Η δομή ισορροπίας, το σχήμα των μοριακών τροχιακών καθώς και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι της $T_1(TS)$ κατάστασης δίνονται παρακάτω.



Σχήμα 24. Βέλτιστη μοριακή γεωμετρία της ένωσης 4 στην $T_1(TS)$ υπολογισμένη με CASSCF(6,6)/6-31G(d), και ηλεκτρικά φορτία ατόμων κατά Mulliken.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



Σχήμα 25. Μοριακά τροχιακά της ένωσης 4 στην $T_1(\text{TS})$ για την φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si.

Πίνακας 14. Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι της ένωσης 4 στην $T_1(\text{TS})$ ηλεκτρονική κατάσταση. Μήκη δεσμών σε Å γωνίες θ και φ (διεδρος) σε μοίρες ($^\circ$), p_{AB} η τάξη δεσμού.

<i>Ένωση</i>	<i>r_{C1C2}</i>	<i>r_{C2C3}</i>	<i>r_{C3Si}</i>	<i>θ_{C1C2C3}</i>	<i>θ_{C2C3Si}</i>	<i>$\varphi_{\text{C1C2C3Si}}$</i>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2\text{SiH}_3$	1.502	1.396	2.517	124.97	97.08	87.29
	<i>p_{C1C2}</i>	<i>p_{C2C3}</i>	<i>p_{C3Si}</i>			
	1.01	1.42	0.33			

3. Συνεχίζουμε με έναν caspt2 υπολογισμό και στην συνέχεια υπολογίζουμε και τις τάξεις δεσμών στην μεταβατική κατάσταση : αρχεία mol2_caspt2_t1_ts_631g(d), mol2_cas_t1_ts_631g(d)_NBO. Η caspt2 ενέργεια είναι ίση με -485.80564 hartrees.

2^{ος} τρόπος εύρεσης της μεταβατικής κατάστασης για την φωτοδιάσπαση του δεσμού C – Si στην T_1

Παίρνουμε αρχικά το αρχείο mol2_cas_t1_631g(d)_opt.chk που αντιστοιχεί στην T_1 min. και το μετονομάζουμε σε 2_cas_t1_ts_prelim.chk. Σε αυτόν τον υπολογισμό ξεκινάμε από την δομή ισορροπίας της T_1 min. και επιμηκώνουμε σταδιακά τον δεσμό

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

C – Si, και γίνεται πλήρης βελτιστοποίηση της γεωμετρίας για κάθε στάδιο του υπολογισμού μέχρι συνολικού μήκους 2.647Å και σε βήματα των 0.1Å

1. %chk=2_cas_t1_ts_prelim. Μόλις τελειώσει ο υπολογισμός, από το γράφημα της συνάρτησης E / r_{CSi} βλέπουμε πτώση της ενέργειας στα 2.647Å. οπότε συμπεραίνουμε ότι η μεταβατική κατάσταση βρίσκεται πριν τα 2.647Å και επομένως ξαναξεκινάμε και πάλι ένα relaxed scan από τα 2.477Å μέχρι τα 2.497Å.

2. %chk=2_cas_t1_ts_prelim(2). Τελειώνοντας αυτός ο υπολογισμός αντιγράφουμε αυτό το checkpoint file και το μετονομάζουμε σε 2_cas_t1_ts_prelim(2)_opt και κατόπιν εφόσον είμαστε πολύ κοντά στην μεταβατική κατάσταση ξαναξεκινάμε την εύρεσή της,

3. %chk=2_cas_t1_ts_prelim(2)_opt : #P CAS(6,6)/6-31G(d)

Opt=(ts,CalcFC,noeigentest) nosymm pop=full guess=read geom=check. Τα αποτελέσματα είναι ακριβώς τα ίδια με εκείνα που ελήφθησαν με τον πρώτο τρόπο εύρεσης της μεταβατικής κατάστασης

Παρατήρηση. Για να σιγουρευτούμε για την ακρίβεια εύρεσης της μεταβατικής κατάστασης εκτελούμε και έναν δεύτερο υπολογισμό πάνω στην ευρεθείσα μεταβατική κατάσταση μικραίνοντας επιπλέον το βήμα αναζήτησης του αλγόριθμου χρησιμοποιώντας τον κωδικό IOp(1/8=2). Τα αποτελέσματα είναι και πάλι ακριβώς τα ίδια [αρχεία, 2_cas_t1_ts_prelim(2)_opt_final] .

Από την T₁(TS) στην συνέχεια συνεχίζουμε την διάσπαση του δεσμού C-Si μέχρι την απόσταση των 5.11691Å. Σε αυτό το σημείο κάνουμε υπολογισμούς συχνότητας, caspt2, τάξης δεσμών όπως επίσης και υπολογισμό της spin density στο διαχωρισμένο πλέον σύστημα ριζών. [Αρχεία: mol2_cas_t1_ts_scan, mol2_cas_t1_ts_scan_reopt, mol2_cas_t1_ts_scan_reopt_freq,mol2_caspt2_t1_ts_scan_reopt, mol2_cas_t1_ts_scan_reopt_NBO(1), mol2_tdDFT(2)_t1_ts_scan_reopt]. Στην απόσταση των 5.11691Å η τάξη του δεσμού C-Si είναι $r_{\text{CSi}} = 0.000$ και ο δεσμός έχει διασπαστεί πλήρως. Τέλος να σημειώσουμε ότι η μεταβατική κατάσταση συνδέεται

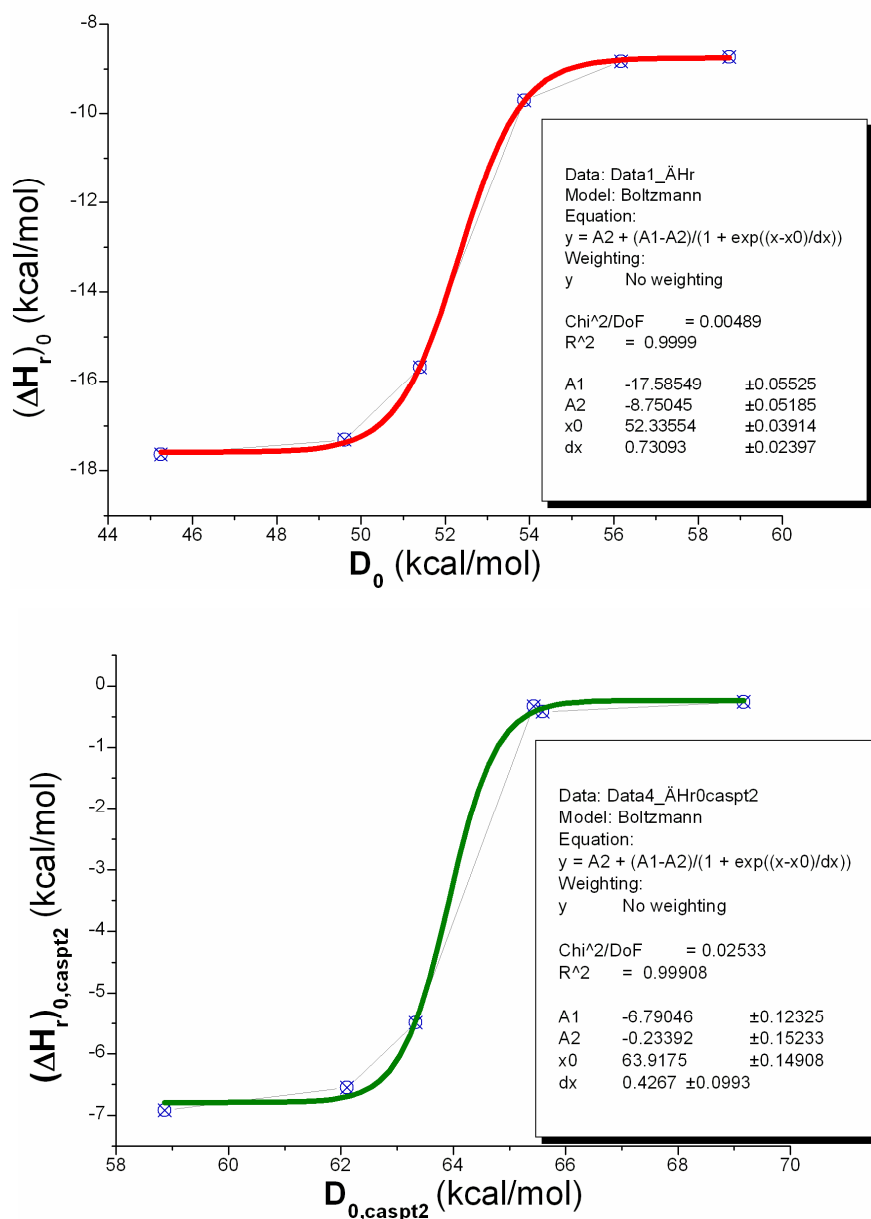
3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

ομαλά τόσο με την T_1 min., όσο και με τις προκύψαντες ρίζες [mol2_cas_t1_ts_scan-1.gif/log/chk].

Σημείωση

Είναι πολύ σημαντικό σε όλους τους υπολογισμούς και για όλη την ομάδα των προς εξέταση μορίων να χρησιμοποιείται ο ίδιος ενεργός χώρος των τροχιακών, γιατί σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν εσφαλμένα αποτελέσματα. Για παράδειγμα, σε ένα υπολογιστικό πείραμα εξετάσαμε την σχέση που προκύπτει μεταξύ των μεγεθών ΔH_r και D_0 (θερμότητα αντίδρασης διάσπασης των εξεταζόμενων ενώσεων από την T_1 προς σχηματισμό ριζών και ενέργεια διασπάσεως του δεσμού C-Si από την βασική κατάσταση, S_0) κρατώντας για τις ενώσεις **1**, **4** και **5** τους ίδιους ενεργούς χώρους όπως αυτοί περιγράφηκαν πιο πάνω, ενώ για τις υπόλοιπες ενώσεις **2**, **3** και **6** κρατήθηκαν στον ενεργό χώρο τα τροχιακά σ_{CSi} , π , π^* και σ^*_{CSi} , τα οποία είναι και τα πιο σημαντικά μοριακά τροχιακά που αφορούν την διέγερση και την φωτοδιάσπαση του δεσμού. Όπως φαίνεται από τα κάτωθι γραφήματα τόσο για την μέθοδο casscf όσο και για την caspt2, με την βάση 6-31G(d), οι σχέσεις μεταξύ των ΔH_r και D_0 δεν είναι γραμμικές αλλά περιγράφονται από σιγμοειδείς καμπύλες τύπου Boltzmann με πλεονασματικό αριθμό σταθερών οι οποίες προσπαθούν να προσαρμόσουν τα σημεία της γραφικής παράστασης και να μειώσουν τον λεγόμενο «θόρυβο». Αυτό όμως δεν είναι σωστό και απορρίπτεται, γιατί είναι γενικά γνωστό [165, σελ. 553] ότι μη-γραμμικές συσχετίσεις θα μπορούσαν να γίνουν δεκτές αν υπάρχουν σοβαροί και ηχηροί θεωρητικοί και πειραματικοί λόγοι που να επέτρεπαν κάτι τέτοιο, δηλαδή μια μη-γραμμική συσχέτιση των δεδομένων του προβλήματος. Αυτού του είδους οι λόγοι δεν υφίστανται στην παρούσα έρευνα.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια



Σχήμα 26. Σιγμοειδείς καμπύλες τύπου Boltzmann υποδεικνύοντας μη-γραμμικές σχέσεις μεταξύ των μεγεθών ΔH_r και D_0 χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ενεργούς χώρους.

Συνεπώς το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από αυτήν την μελέτη εδώ είναι ότι θα πρέπει πάντα να χρησιμοποιείται ο ίδιος ενεργός χώρος τροχιακών για όλη την ομάδα των μορίων.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

Σημαντική παρατήρηση.

Όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο που αφορά την μεταβατική κατάσταση, αυτή συνδέεται ομαλά τόσο με το ελάχιστο σημείο της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 min., όσο και με τα προϊόντα που προκύπτουν, δηλαδή τις ρίζες. Όπως αναφέρεται ειδικά για τις διεγερμένες καταστάσεις από τους Garavelli, Bernardi και Cembran [139, σελ. 208] ακόμα και ένας υπολογισμός IRC μπορεί να αποτύχει να συνδέσει επιτυχώς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα με την μεταβατική κατάσταση, επειδή ο αλγόριθμος ή μπορεί να αποτύχει να συγκλίνει, ή να συγκλίνει προς την λάθος κατεύθυνση. Σε αυτή την περίπτωση σαν την πιο δραστική λύση συνιστάται να γίνεται **relaxed scan**, κάτι το οποίο και εφαρμόστηκε και εδώ.

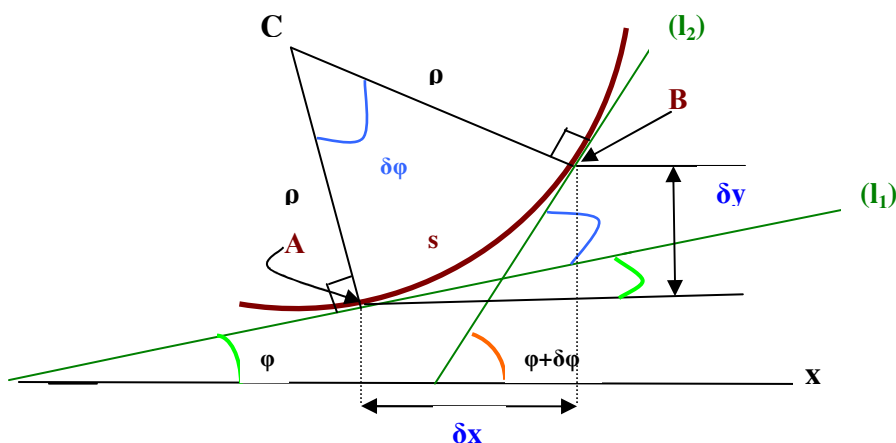
Μαθηματικό Παράρτημα²⁷¹

Η καμπυλότητα (curvature) μιας καμπύλης όπως ήδη έχει αναφερθεί μας παρέχει το μέτρο της ταχύτητας ή του ρυθμού μεταβολής της στρέψης της. Θεωρούμε το παρακάτω σχήμα που δείχνει μέρος μιας καμπύλης γραμμής και στα σημεία A και B φέρουμε τις αντίστοιχες εφαπτόμενες στην καμπύλη (l_1 και l_2) και έστω φ η γωνία της ευθείας l_1 με τον άξονα x και $\varphi + \delta\varphi$ η γωνία της l_2 με τον x . Η καμπυλότητα, κ , στο σημείο A ορίζεται ως,

$$\kappa = \lim_{\delta s \rightarrow 0} \frac{\delta\varphi}{\delta s} = \frac{d\varphi}{ds} \quad (1)$$

Εάν στα σημεία A και B φέρουμε τις κάθετες στις εφαπτόμενες, τότε αυτές συναντούνται στο σημείο C το οποίο είναι το κέντρο του κύκλου που περνά από τα A και B με ρ να είναι η ακτίνα του.

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλοιο σιλάνια



Το κυκλικό τόξο $AB \equiv s$ είναι $s = \rho \delta\varphi$ και όπως $A \rightarrow B$, $AB \rightarrow \delta s$, δηλαδή θα είναι $\delta s \approx \rho \delta\varphi$ ή $\rho \approx \delta s / \delta\varphi$ και για την οριακή περίπτωση που $\delta s \rightarrow 0$ θα έχουμε,

$$\rho = \frac{ds}{d\varphi} = \frac{1}{\kappa} \quad (2)$$

όπου ρ είναι η ακτίνα καμπυλότητας στο σημείο A της δοθείσης καμπύλης. Επομένως η ακτίνα καμπυλότητας είναι αντιστρόφως ανάλογη της καμπυλότητας σε δοθέν σημείο. Επιπροσθέτως αν $y=f(x)$ είναι η εξίσωση της καμπύλης τότε

$$\frac{dy}{dx} = \tan \varphi \Rightarrow \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{d(\tan \varphi)}{dx} = \sec^2 \varphi \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (3)$$

Για μικρό δs , $\delta x \approx \delta s \cdot \cos \varphi$ ή $\delta x / \delta s = \cos \varphi$ και για $\delta s \rightarrow 0$ θα είναι $dx / ds = \cos \varphi$. Από αυτήν την σχέση και την (3) θα έχουμε

$$\rho = \frac{ds}{d\varphi} = \left(\frac{ds}{dx} \right) \left(\frac{dx}{d\varphi} \right) = \sec \varphi \cdot \left(\frac{\sec^2 \varphi}{d^2 y / dx^2} \right) \quad (4)$$

και επειδή $\sec^2 \varphi = 1 + \tan^2 \varphi = 1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2$, τελικά παίρνουμε την εξίσωση (5)

3 Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε υποκατεστημένα άλλολο σιλάνια

$$\rho = \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}{\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)} \quad \text{ή} \quad \kappa = \frac{\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} \quad (5)$$

Στην περίπτωση μας τον ρόλο του y τον παίζει η ενέργεια E και τον ρόλο του x μια γεωμετρική μεταβλητή του μορίου π.χ. το μήκος του χημικού δεσμού r_{C-Si} . Επειδή η καμπύλωση περιλαμβάνει την δεύτερη παράγωγο της ενέργειας γίνεται αμέσως αντιληπτό και η άμεση σχέση της με την μήτρα Hessian,

$\mathbf{H} = (\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j)$, η οποία περιλαμβάνει τις σταθερές (k) των δυνάμεων (force constants) που συνδέονται με τις συχνότητες δόνησης μέσω της σχέσης

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad (6)$$

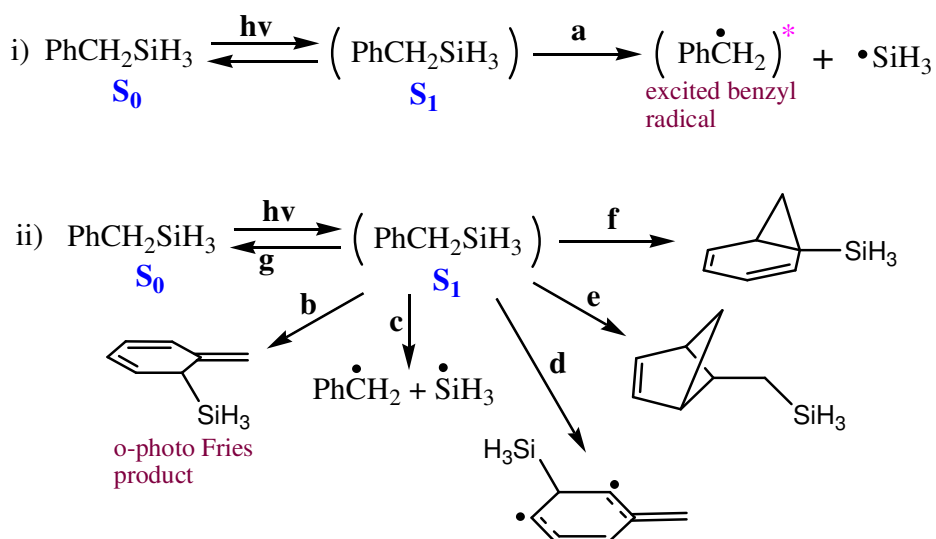
Επομένως βλέπουμε τώρα πιο ξεκάθαρα ότι η καμπύλωση (κ) μιας ενεργειακής επιφάνειας συνδέεται άμεσα με τις συχνότητες δόνησης των ατόμων στα μόρια.

**B. Διεγερμένες καταστάσεις και
φωτοχημεία του βένζυλο
σιλάνιου**

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου.

3.5 Περίληψη

Η δομή, οι ιδιότητες της βασικής (S_0) και των διεγερμένων καταστάσεων S_1 (πρώτη διεγερμένη απλή) και T_1 (πρώτη διεγερμένη τριπλή) αλλά και η φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου εξερευνήθηκαν πλήρως με CASSCF/CASMP2 σε αυτή την έρευνα. Τόσο η διάσπαση του βενζυλοσιλανίου από την S_1 όσο και από την T_1 οδηγούν προς σχηματισμό των ελευθέρων ριζών βενζύλιο ($\text{PhCH}_2\cdot$) και σίλυλο ρίζας ($\cdot\text{SiH}_3$) και είναι εξώθερμες αντιδράσεις, με την S_1 αντίδραση να δείχνει την μεγαλύτερη



εξώθερμικότητα. Οι πειραματικά παρατηρηθείσες ρίζες (**πορεία c**) αλλά και το *ortho*-προϊόν της αντίδρασης *photo*-Fries (**πορεία b**) βρέθηκε ότι προκύπτουν μη-αδιαβατικά από την S_1 διεγερμένη κατάσταση, δηλαδή μέσω κωνικής τομής του τύπου S_1/S_0 .

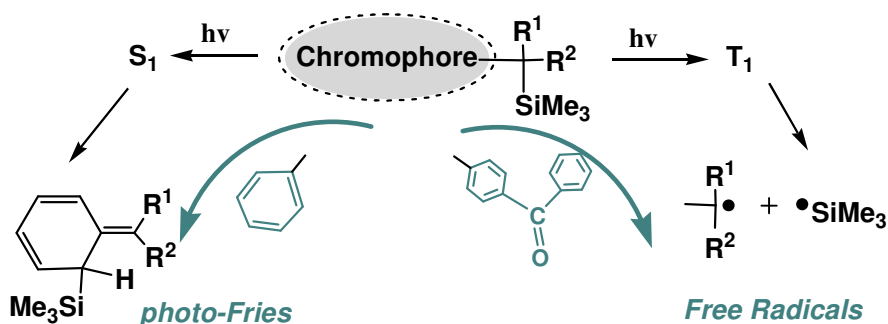
Ακόμη, από την διεξοδική μελέτη της S_1 υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας βρέθηκαν συνολικά έξι κωνικές τομές τύπου S_1/S_0 και έξι φωτοπροϊόντα (**πορείες b-g**), εκ των οποίων τα τρία (**πορείες d-f**) παρατίθενται για πρώτη φορά χωρίς όμως να έχουν παρατηρηθεί μέχρι σήμερα πειραματικά. Βρέθηκε επίσης ότι η αδιαβατική διάσπαση του βενζυλοσιλανίου στην S_1 (**πορεία a**) προς ρίζες οδηγεί στον σχηματισμό διεγερμένου βενζυλίου μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης* η πορεία αν και συμμετρικά-επιτρεπόμενη, είναι ενεργειακά εντούτοις αδύνατη. Όλες οι παραπάνω διαπιστώσεις συνοψίζονται στο παραπάνω σχήμα.

3.6 Εισαγωγή

Η φωτοδιάσπαση των οργανοπυρρικών ενώσεων του βενζυλοσιλανίου ($\text{PhCH}_2\text{-SiR}_3$) και των παραγώγων του ($\text{A-C}_6\text{H}_4\text{-CRR}'\text{-SiMe}_3$), έχει γίνει το αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνών τα τελευταία χρόνια [A. G. Brook, *The Chemistry of organic silicon compounds*, Editors: S. Patai, Z. Rappoport, J. Wiley **1989**, p. 965; A. G. Brook, *The Chemistry of organic silicon compounds*, Editors: Z. Rappoport, Y. Apeloig, Vol. 2, J. Wiley **1998**, p. 1233; M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1527]. Οι αρχικές μελέτες χαρακτηρίζουν το βένζυλο τριμέθυλο σιλάνιο ως φωτοχημικά αδρανή ένωση [P.B. Valkovich, T. J. Ito, W.P. Weber, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3543], άλλες δείχνουν ότι η διάσπαση του δεσμού Si-C γίνεται με μικρή αλλά μετρήσιμη απόδοση [M. Kira, H. Yoshida, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7767]. Ο Hiratsuka και οι συνεργάτες του μάλιστα σε μια σειρά λεπτομερών ερευνών εξετάζοντας την φωτοχημική συμπεριφορά του βένζυλο τριμέθυλοσιλανίου βρήκε ότι η φωτοδιάσπαση του δεσμού Si-C λαμβάνει χώρα στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1) ή ανώτερη τριπλή (T_1) με σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών $\text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$ (0.7%). Ενώ λοιπόν η θεμελιώδης ένωση της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων φαίνεται να είναι περιέργως φωτοσταθερή, άλλα πολύ παρόμοια παράγωγα, όπως το σιλα-κυκλοβούτυλο παράγωγο $\text{PhCH}_2\text{-Si}(\text{CH}_2)_3\text{Me}$ κάθε άλλο παρά αδρανές είναι φωτοδιασπώμενο με 98% απόδοση ! [W. J. Leigh, T. R. Owens, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1459]. Επίσης εκτεταμένες μελέτες σε άλλα αρωματικά υποκατεστημένα βενζυλοσιλάνια από τον Ζαρκάδη και Συνεργάτες [A. K. Zarkadis, V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. Trifonov, G. G. Gurzadyan, S. Skoulika, M. G. Siskos, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 469; M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, P. Gritzapis, O. Brede, R. Hermann, V. S. Melissas, G. G. Gurzadyan, A. S. Triantafyllou, V. Georgakilas, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, 182, 17; V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. S. Triantafyllou, M. G. Siskos and A. K. Zarkadis, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2441; D. Tasis, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4274; M.G. Siskos, S.K. Garas, A.K. Zarkadis and E.P. Bokaris, *Chem.*

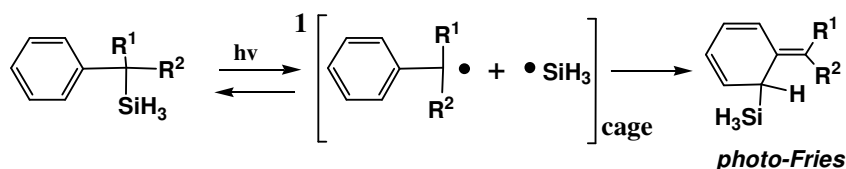
3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιου.

Ber. **1992**, 125, 2477; B. Γεωργακίλας (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **1998**); Δ. Τάσης (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **2001**); Σ. Γκάρας, Διδ. Διατριβή (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **2004**); Γ. Περδικομάτης (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **2004**); A. Τριανταφύλλου, Διατριβή ΜΔΕ (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **2003**); Π.



Γκριτζάλης, Διατριβή ΜΔΕ (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **2006**); Π. Γκριτζάλης, Διδ. Διατριβή (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, υπό συγγραφή); M. Αράβια, Διατριβή ΜΔΕ (Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **2009**)] έδειξαν έντονη φωτοδραστικότητα που ρυθμίζεται από το εκάστοτε χρωμοφόρο. Π.χ. το φαινυλο-χρωμοφόρο επιβάλλει S_1 πορεία (δες παρακάτω σχήμα) και προϊόν **φωτομετάθεσης** *photo-Fries*, ενώ το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης (καρβόνυλο-χρωμοφόρο) επιβάλλει T_1 διαδικασία - λόγω λίαν αποτελεσματικού μηχανισμού *isc* - και ελεύθερες ρίζες ως προϊόντα **φωτοδιάσπασης**. Αυτή είναι μια σημαντική διαπίστωση που μας επιτρέπει να καθορίσουμε την χημεία του συστήματος επιλέγοντας το κατάλληλο κάθε φορά χρωμοφόρο [A. K. Zarkadis, V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. Trifonov, G. G. Gurzadyan, S. Skoulika, M. G. Siskos, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 469].

Αδιευκρίνιστο στην αντίδραση φωτομετάθεσης των βενζυλοσιλανίων παραμένει αν ο μηχανισμός είναι ενός σταδίου, δηλαδή απευθείας μέσω της S_1 κατάστασης (βλέπε παραπάνω σχήμα), ή δύο σταδίων μέσω ριζικού ζεύγους που επανασυνδιάζεται εντός του κλωβού του διαλύτη προς προϊόν *photo-Fries* (δες παρακάτω σχήμα):



3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλανίου.

Ο Hiratsuka και οι συνεργάτες σε μια σειρά λεπτομερών ερευνών πρότεινε ότι η φωτοδιάσπαση του δεσμού Si-C λαμβάνει χώρα στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1) με σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών ($\text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$) και των περαιτέρω προϊόντων τους. Στηριζόμενοι και σε υπολογισμούς PM3 έδειξαν στην S_1 κατάσταση την ύπαρξη μιας παραμορφωμένης δομής η οποία ονομάστηκε κατάσταση X. Σε αυτή την κατάσταση το άτομο του Si βρίσκεται κοντά στους *ortho* και *ipso* άνθρακες και κάτω από το επίπεδο του βενζολικού δακτυλίου, ενώ στην συνέχεια από αυτή την κατάσταση προκύπτει το προϊόν (*ortho*-προϊόν) της αντίδρασης *photo*-Fries. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με παρατηρήσεις των Zarkadis et al. που χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ESR και femtosecond παλμική φωτόλυση laser διαπίστωσαν παραγωγή βένζυλο ριζών 800 fs μετά τη διάσπαση της S_1 κατάστασης, τοποθετούμενοι υπέρ του μηχανισμού δύο σταδίων. Ο μηχανισμός δύο σταδίων είναι και η επικρατούσα εκδοχή της κλασσικής αντίδρασης *photo*-Fries [M. A. Miranda, F. Galindo in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2nd Edition, Editors: W. Horspool and F. Lenci, CRC Press, Boca Raton, 2004, p. 1-42]

Με αυτό το σκεπτικό αποφασίστηκε να μελετηθούν με CASSCF/CASMP2 οι διεγερμένες καταστάσεις S_1 και T_1 του βενζυλοσιλανίου και ειδικότερα η χημική δραστηριότητα της S_1 και τα δυνατά φωτοχημικά της κανάλια. Η εξεταζόμενη ένωση ($\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$) αποτελεί την πρότυπη ένωση για τις αρωματικές οργανοπυριτικές ενώσεις και τα προκύπτοντα συμπεράσματα μπορούν να γενικευθούν και σε ανάλογες χημικές ενώσεις του πυριτίου. Ως αφετηρία και βάση για τους υπολογισμούς μας πάρθηκε η περίπτωση της φωτοχημείας του βενζολίου που μελετήθηκε εκτενώς από τον ίδιο τον Robb et al. [136] που είναι και ο συγγραφέας του αλγορίθμου CASSCF στο Gaussian. Αυτό αποτελεί και χαρακτηριστικό παράδειγμα της γενικευμένης εισαγωγής της έννοιας της **κωνικής τομής** στη μοντέρνα **μηχανιστική φωτοχημεία** [N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry, An Introduction*, University Science Books, 2009], έννοια που θα απασχολήσει έντονα στη συνέχεια και εμάς.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιου.

3.7 Μέθοδοι

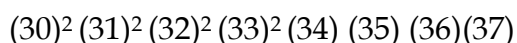
Ολόκληρη η έρευνα διεξήχθη χρησιμοποιώντας την ab-initio μέθοδο CASSCF [68, 140] τόσο για την εξερεύνηση των επιφανειών δυναμικής ενέργειας, όσο και για τον προσδιορισμό των μοριακών γεωμετριών, ενώ για τον ακριβή υπολογισμό των ενεργειών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος CASPT2 ή CASMP2. Ο ενεργός χώρος αποτελείται από οκτώ (8) ηλεκτρόνια και οκτώ (8) μοριακά τροχιακά : επιλέγουμε τα έξι (6) π-ηλεκτρόνια του βενζολικού δακτυλίου και τα άλλα δύο του δεσμού C-Si. Τέλος όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με το σύνολο βάσης 6-31G(d), εκτός κάποιων εξαιρέσεων όπου χρησιμοποιήθηκε επιπλέον και η βάση 6-31G(d,p). Ο CASSCF αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς είναι του M. A. Robb, ενώ οι τάξεις των χημικών δεσμών στις διάφορες ηλεκτρονικές καταστάσεις υπολογίστηκαν με την μέθοδο του F. Weinhold και των συνεργατών του (NBO version 3.1)

3.8 Περιγραφή υπολογισμών του PhCH₂-SiH₃ Η Βασική κατάσταση (S₀)

Η αρχική μοριακή γεωμετρία λαμβάνεται από το γραφικό μοριακό πακέτο μοντελοποίησης GaussView, και την ημιεμπειρική μέθοδο AM1 (files: gjf/log/chk benzsil_am1_s0). Στη συνέχεια για να εφαρμόσουμε την μέθοδο CASSCF θα χρειαστεί αρχικά να επιλέξουμε τα κατάλληλα μοριακά τροχιακά (MOs) και να ορίσουμε έτσι τον πλήρη ενεργό χώρο (active space). Συνεπώς θα ξεκινήσουμε με έναν υπολογισμό RHF/sto3g και τα ενεργά μοριακά τροχιακά θα επιλεγούν από αυτά τα προκύψαντα τροχιακά.

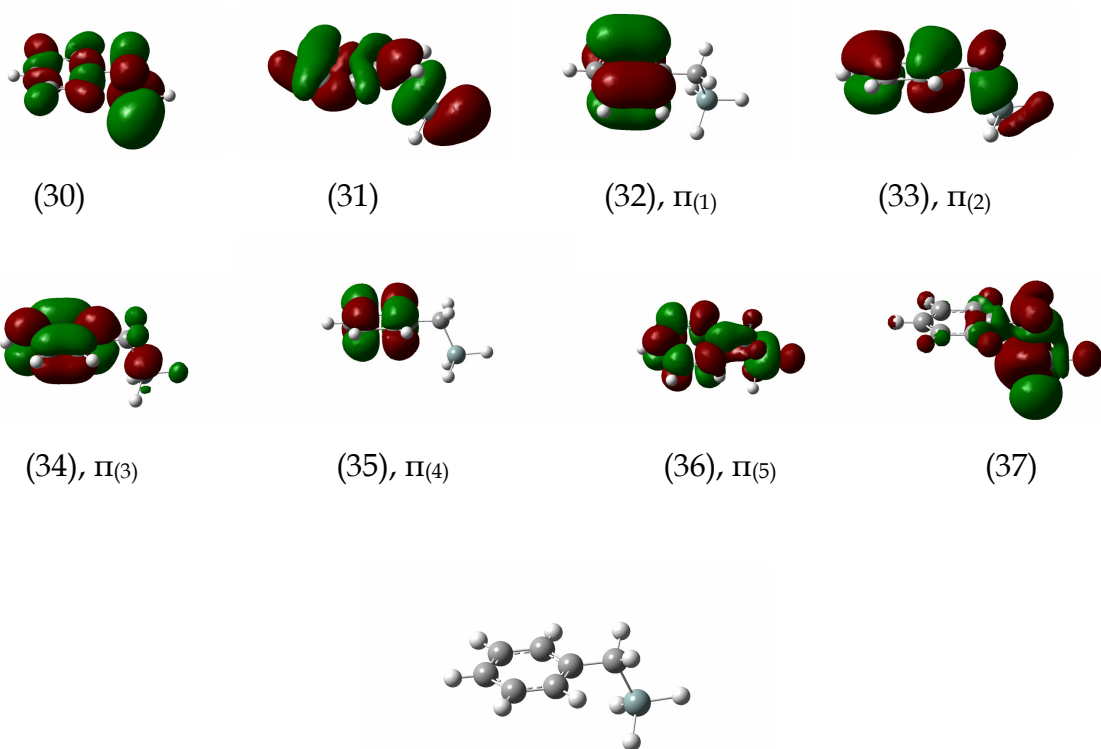
```
#P RHF/STO-3G pop=full nosymm
```

Η αρχική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για έναν CAS(8,8) υπολογισμό είναι η εξής :



Αυτά τα οκτώ μοριακά τροχιακά δείχνονται στο παρακάτω σχήμα.

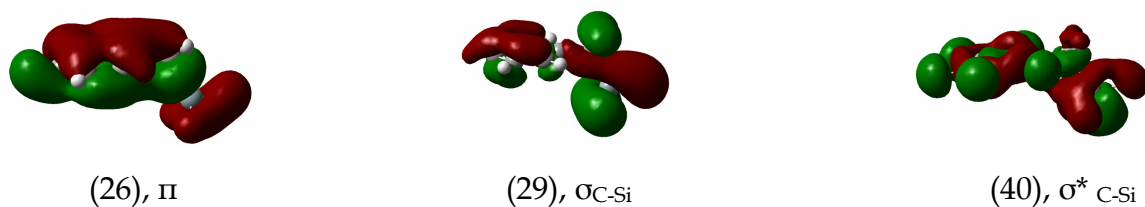
3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου.



Σχήμα 1 : Αρχικά μοριακά τροχιακά βένζυλο σιλάνιου με την μέθοδο RHF/STO-3G.

Θα επιλέξουμε όλα τα π και π^* μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου, όπως επίσης και τα σ και σ^* τροχιακά του δεσμού C-Si.

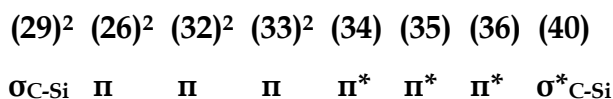
Μετά από έλεγχο των γραφικών μορφών με το GaussView orbital plotter βλέπουμε ότι τα τροχιακά (26), (29) και (40) είναι αντίστοιχα τα π (ολικό συμμετρικό), $\sigma_{\text{C-Si}}$ και $\sigma^*_{\text{C-Si}}$, όπως φαίνεται στο σχήμα 2 :



Σχήμα 2 : Τα υπόλοιπα τροχιακά που αφορούν στο βένζυλο σιλάνιο.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιου.

Συνεπώς οι προτεινόμενες αλλαγές είναι : (29)→(30) , (26)→(31) και (40)→(37), και ο τελικός ενεργός χώρος που προκύπτει καταυτών τον τρόπο έχει την μορφή,



Στην συνέχεια θα ελέγξουμε την ορθότητα του παραπάνω ενεργού χώρου κάνοντας έναν απλό CAS(8,8)/STO-3G υπολογισμό και μετατρέποντας τα διάχυτα μοριακά τροχιακά σε εντοπισμένα σύμφωνα με την μέθοδο του Boys.

1. #P CAS(8,8)/STO-3G guess=(read,alter) geom=check nosymm pop=full

0,1
29,30
26,31
37,40

Βλέπουμε ότι ο υπολογισμός είναι επιτυχής, με την ενέργεια να συγκλίνει στην τιμή -553.36704 hartrees (h) και την μονοηλεκτρονιακή μήτρα πυκνότητας να έχει την σωστή μορφή,

```
Γ= ( 1 2 3 4 5
1 0.198326D+01
2 0.213882D-05 0.194196D+01
3 0.808505D-07 0.266135D-07 0.186433D+01
4 -0.977490D-06 0.146328D-05 -0.379022D-07 0.186261D+01
5 0.325339D-04 0.118840D-04 0.772467D-07 -0.134311D-04 0.137298D+00
6 -0.182806D-07 -0.260749D-07 -0.474055D-05 0.105915D-06 -0.393944D-07
7 -0.162970D-04 -0.448803D-05 -0.417368D-07 0.455018D-05 -0.141113D-05
8 0.335004D-04 -0.156208D-04 -0.964213D-07 0.406921D-04 -0.119329D-04
6 0.137109D+00
7 0.181358D-07 0.565110D-01
8 0.484350D-07 0.104502D-04 0.169223D-01 )
```

με τους αριθμούς κατάληψης (διαγώνια στοιχεία της Γ) να μην είναι ούτε μηδέν ή δύο (εντός τριών δεκαδικών ψηφίων).

2. #P CAS(8,8)/STO-3G IOp(5/42=1) nosymm pop=full guess=read geom=check

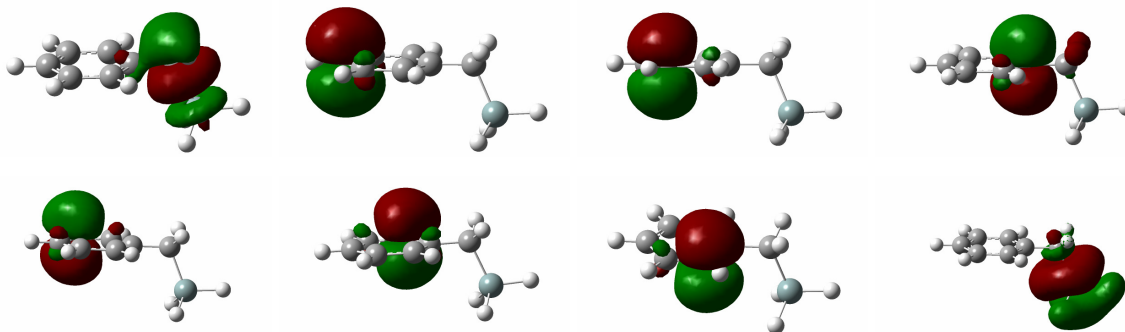
0,1

Για τα εντοπισμένα τροχιακά η μήτρα πυκνότητας Γ_{loc} (διαγώνια στοιχεία) έχει την μορφή ,

$$\Gamma_{loc} = (1.20988 \ 1.00673 \ 0.999153 \ 0.986603 \ 0.99148 \ 1.01432 \ 1.01431 \ 0.769852)$$

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιου.

Εδώ τα τροχιακά εντοπίζονται πάνω στις ατομικές θέσεις κυρίως όπως φαίνεται εξάλλου και από τα γραφήματά τους στο σχήμα 3 ,



Σχήμα 3: Εντοπισμένα κατά Boys μοριακά τροχιακά του PhCH₂SiH₃ στην κατάσταση S₀

Στην συνέχεια θα βελτιστοποιήσουμε την μοριακή γεωμετρία για το ελάχιστο της βασικής κατάστασης (S₀).

```
#P CAS(8,8)/STO-3G guess=(read,alter) geom=check nosymm pop=full
```

```
0,1
```

```
29,30
```

```
26,31
```

```
37,40
```

```
1. #P CAS(8,8)/STO-3G Opt=(CalcFC,maxcycles=100) nosymm pop=full guess=read  
geom=check
```

```
0,1
```

Το ελάχιστο βρίσκεται σε μόλις τέσσερα βήματα. Ένας υπολογισμός συχνότητας πιστοποιεί ότι πρόκειται πράγματι για το ελάχιστο στην υπερεπιφάνεια της δυναμικής ενέργειας. Προτού βελτιστοποιήσουμε την μοριακή γεωμετρία με μεγαλύτερη βάση, θα προβάλουμε την STO-3G μοριακή κυματοσυνάρτηση σε ένα μεγαλύτερο συναρτησιακό σύνολο βάσης(basis set). Για το σκοπό αυτό επιλέγουμε την βάση 3-21G και κάνουμε έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας χρησιμοποιώντας την προηγούμενη ευρεθείσα βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία . Με αυτό τον διαδοχικό τρόπο δεν επέρχεται απότομη και μεγάλη μεταβολή στην μορφή της

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιου.

κουματοσυνάρτησης και επιτυγχάνουμε ομαλή σύγκλιση στην τιμή της ενέργειας (#P CAS(8,8)/3-21G nosymm pop=full guess=read geom=check).

Στη συνέχεια βελτιστοποιούμε την γεωμετρία με την βάση 6-31G(d). Η αναζήτηση του ελάχιστου τελειώνει σε μόλις 5 βήματα , ενώ ο υπολογισμός συχνοτήτων δεν βρίσκει καμία μιγαδική(αρνητική) συχνότητα. (Αρχεία : A_cas_631g(d)_s0, gif/out/chk ,

#P CAS(8,8)/6-31G(d) Opt(maxcycles=100) nosymm pop=full guess=read geom=check και επίσης 1. #P CAS(8,8)/6-31G(d) Freq nosymm pop=full guess=read geom=check). Τα κριτήρια σύγκλισης ικανοποιούνται πλήρως όπως φαίνεται παρακάτω και η γεωμετρία δείχνεται στο σχήμα 4 .

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000035	0.000450	YES
RMS Force	0.000008	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001203	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000296	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-4.150445D-08
Optimization completed.
-- Stationary point found.

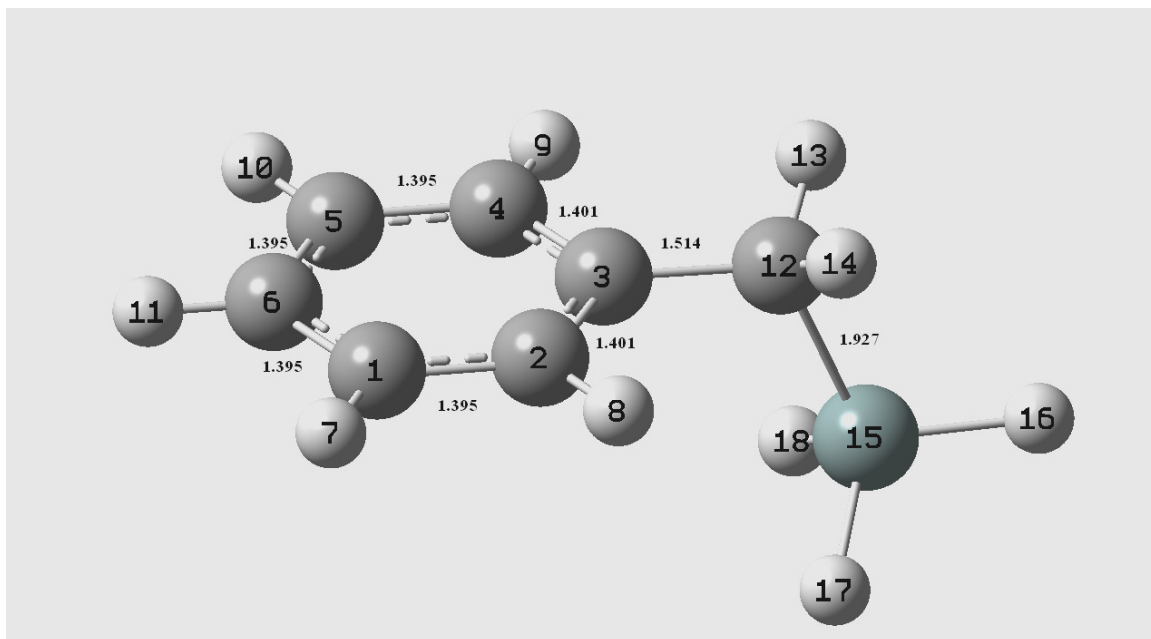
Η μονοηλεκτρονιακή μήτρα πυκνότητας έχει την ακόλουθη μορφή :

$\Gamma =$ (

1	0.198182D+01				
2	0.347345D-06	0.195989D+01			
3	-0.757461D-07	0.104510D-06	0.189954D+01		
4	-0.941625D-07	0.804539D-07	-0.197725D-03	0.189957D+01	
5	-0.240666D-06	0.680468D-06	0.627321D-05	0.532196D-05	0.101034D+00
6	-0.179043D-07	0.264693D-08	-0.355894D-05	0.411733D-05	-0.763076D-08
7	0.830857D-06	0.138074D-05	-0.194846D-05	-0.164585D-05	-0.106067D-06
8	0.437966D-06	0.111958D-05	-0.201077D-05	-0.165604D-05	0.122237D-06
	6	7	8		
6	0.102326D+00				
7	0.433105D-08	0.374867D-01			
8	0.382958D-08	0.935945D-06	0.183346D-01		

)

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου.



Σχήμα 4 : Η μοριακή γεωμετρία του βένζυλο σιλάνιου στην S_0 βασική κατάσταση. Τα μήκη δεσμών δίνονται σε angstroms(Å) και τα άτομα 1-6 και 12 παριστάνουν τα άτομα C, ενώ το άτομο 15 είναι το άτομο του Si.

Οι τιμές της ενέργειας των παραπάνω υπολογισμών δίνονται παρακάτω :

$$E_e(S_0) = -559.90266 \text{ hartrees (h)}$$

$$ZPE = 0.15106 \text{ h/particle}$$

$$E_0(S_0) = -559.7516 \text{ h}$$

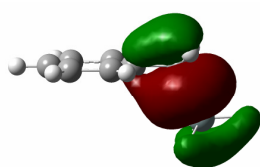
$$E_{\text{caspt2}}(S_0) = -560.749 \text{ h}$$

E_e , είναι η (casscf) ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου, ZPE η ενέργεια (δόνησης) μηδενικού σημείου, E_0 το άθροισμα της E_e και ZPE, ενώ η E_{caspt2} παριστάνει την CASPT2 υπολογισμένη τιμή της ενέργειας. Η διπολική ροπή του μορίου είναι

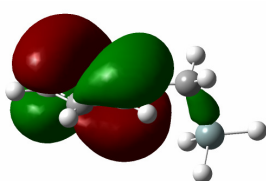
$$|\vec{\mu}|_{S_0} = \mu = 0.5991 D.$$

Τα $\sigma_{\text{C-Si}}$ και HOMO τροχιακά για την S_0 κατάσταση, όπως και το σ^* τροχιακό του C-Si φαίνονται παρακάτω.

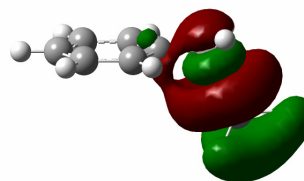
3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου.



Σχήμα 5 : σ_{CSi} (30)

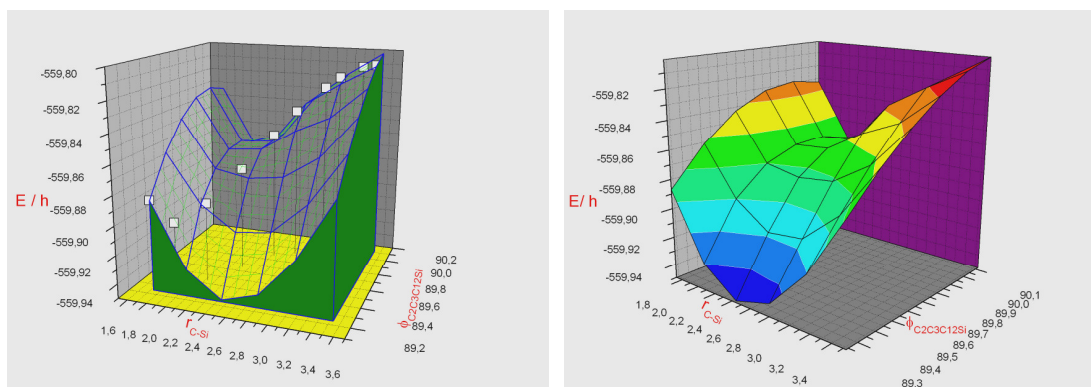


HOMO(33)



$\sigma^*_{\text{C-Si}}$ (37) {LUMO+3}

Στο παρακάτω σχήμα δίνονται σχηματικά η καμπύλη και η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του βένζυλου σιλάνιου προς τις ρίζες PhCH₂ (βενζύλιο) και SiH₃ (σίλυλο ρίζα) από την S₀ κατάσταση. Ξεκινώντας την διάσπαση από το ελάχιστο της S₀ (S₀ min) και μέχρι την απόσταση των 4.80 Å το σύστημα διασπάζεται σε ελεύθερες ρίζες. Εδώ φαίνεται ένα μέρος της επιφάνειας η οποία προκύπτει από το γράφημα της μεταβολής της ενέργειας E σε σχέση με την μεταβλητή r_{C-Si} και την διεδρο γωνία φ_{C2C3C12Si}. Οι τιμές αυτής της διεδρης γωνίας προκύπτουν κατά την διάρκεια του relaxed potential energy scan, όπως μεταβάλλεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων C12 και Si κατά την διάρκεια της διάσπασης του δεσμού C12-Si.



Σχήμα 6 : Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του δεσμού C-Si στην S₀ θεμελιώδη κατάσταση προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών.

Η caspt2 ενέργεια του συστήματος των δύο ριζών για την απόσταση r_{C-Si} = 4.80 Å είναι E_{caspt2} = - 560.63504 hartrees (h).

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Κάθετη ηλεκτρονιακή διέγερση Franck-Condon στην S_1 κατάσταση

Η κάθετη κατά Franck-Condon ηλεκτρονιακή διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ θα υπολογιστεί από την γεωμετρία της S_0 min. (1. #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) nosymm pop=full guess=read geom=check 2. #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) Freq nosymm,... 3. #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) MP2 nosymm pop=full guess=read geom=check)

Να σημειώσουμε εδώ ότι όταν υπολογίζουμε την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι σημαντικό να χρησιμοποιήσουμε την τιμή της ενέργειας η οποία έχει υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τα τροχιακά που έχουν βελτιστοποιηθεί για την συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, δηλαδή για παράδειγμα δεν θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η τιμή της $E(S_0)$ η οποία προκύπτει από υπολογισμό που αφορά την S_1 κατάσταση.

$$E_{e,v}(S_1) = -559.72080 \text{ h} , E_{0,v}(S_1) = -559.573708 \text{ h} , ZPE = 0.14709 \text{ h}$$

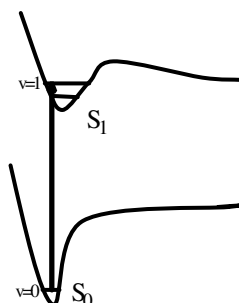
$E_{v,caspt2}(S_1) = -560.56409 \text{ h}$ και συνεπώς η ενέργεια διέγερσης FC είναι ίση με

$$\Delta E_{e,v}(S_1-S_0) = E_{e,v}(S_1) - E_e(S_0) = -559.72082 + 559.90266 \text{ h} = 0.18186 \text{ h} = 114.12 \text{ kcal/mol.}$$

$$\Delta E_{0,v}(S_1-S_0) = E_{0,v}(S_1) - E_0(S_0) = -559.57371 + 559.7516 \text{ h} = 0.17789 \text{ h} = 111.63 \text{ kcal/mol, και}$$

$$\Delta E_{0,v}(S_1-S_0)_{caspt2} = -560.41700 \text{ h} + 560.59794 \text{ h} = 0.18094 \text{ h} = 113.54 \text{ kcal/mol}$$

Τα ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken εδώ είναι πρακτικά τα ίδια με εκείνα της S_0 κατάστασης και οι διαφορές μεταξύ τους εντοπίζονται στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο.



Πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση, S_1

Στην συνέχεια θα εξερευνήσουμε την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για την S_1 διεγερμένη κατάσταση. Ξεκινάμε την εύρεση του ελάχιστου από το σημείο FC.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

- i) #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) Opt=(CalcFC,maxcycles=100) nosymm pop=full guess=read geom=check
- ii) #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) Freq nosymm pop=full guess=read geom=check
- iii) #P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) MP2 nosymm pop=full guess=read geom=check)

Ξεκινώντας την αναζήτηση του ελάχιστου (S_1 min.) από το σημείο FC, χρησιμοποιούμε την βάση 6-31G(d) και τον κωδικό Opt = CalcFC

Το ελάχιστο στην υπερειφάνεια δυναμικής ενέργειας βρίσκεται σε μόλις 6 βήματα (steps) και ο υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαιώνει ότι πρόκειται πράγματι για το ελάχιστο (όλες οι συχνότητες είναι θετικές).

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

$$E_e(S_1) = -559.72845 \text{ h}$$

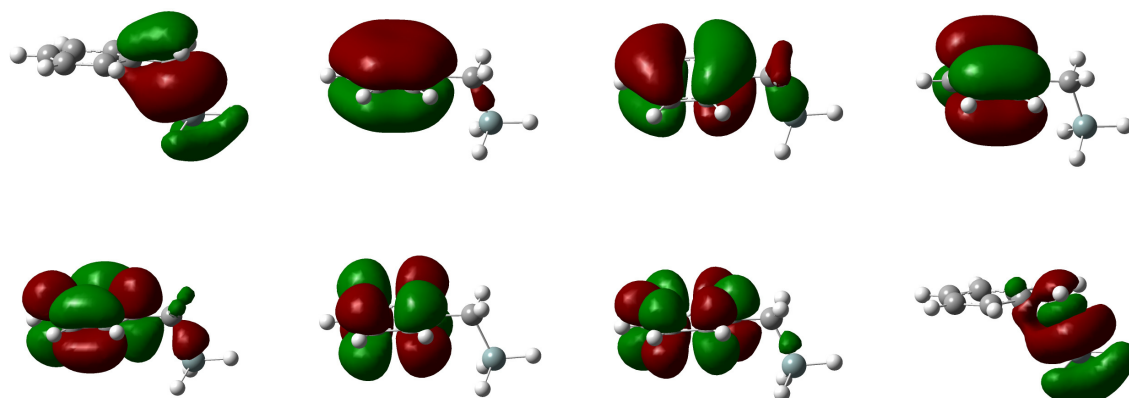
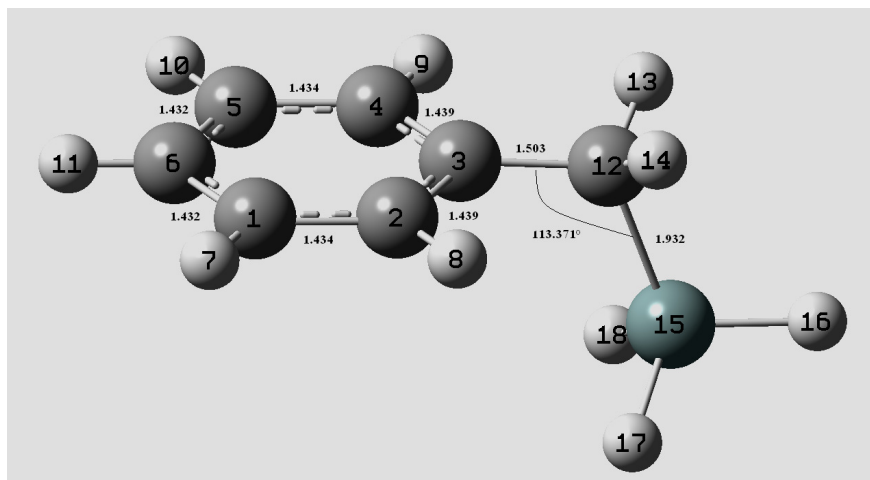
$$\text{ZPE} = 0.145863 \text{ h}$$

$$E_0(S_1) = -559.58258 \text{ h}$$

$$E_{\text{caspt2}}(S_1) = -560.56975 \text{ h}, \mu = 0.5838 \text{ D}$$

Παρατηρούμε ότι $\Delta E = |E_{0,\text{caspt2}}(S_1, \text{min}) - E_{0,\text{v,caspt2}}(S_1, \text{FC})| = 4.32 \text{ kcal/mol}$. Από το φάσμα υπερύθρου του βενζολίου [215] η δονητική 0-1 διέγερση είναι ίση με 4.23 kcal/mol και αντιστοιχεί στην δόνηση (ταλάντωση) του δεσμού C=C. Ακόμα από τα στοιχεία που παρατίθενται στο δεύτερο μέρος αυτής της έρευνας και αφορούν τις μοριακές γεωμετρίες για τις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και S_1 βλέπουμε ότι οι δύο γεωμετρίες του βένζυλο σιλάνιο είναι όμοιες (μικρές πλευρικές και πλάγιες μετατοπίσεις - ένα 'φουσκωμένο' επίπεδο σύστημα - βενζολικός δακτύλιος). Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η $S_0 \rightarrow S_1$ διέγερση είναι μια $v = 0 \rightarrow v' = 1$ (0-1) ηλεκτρονιακή διέγερση. Ακόμα βλέπουμε ότι από τον τριακοστό ένατο (39) κανονικό τύπο δόνησης (normal vibrational mode) μέχρι τον τελευταίο (48) και για τις δύο φασματοσκοπικές καταστάσεις οι τιμές των σταθερών των δυνάμεων,

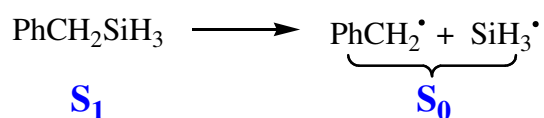
3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο



Σχήμα 7 : Μοριακή γεωμετρία του βένζυλο σιλάνιο και μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου στην πρώτη απλή (S_1) διεγερμένη κατάσταση. [1^ο τροχιακό $\sigma_{C_{Si}}$ = (30) και 8^ο τροχιακό κατά σειρά $\sigma^*_{C_{Si}}$ = (37), LUMO+1]

Πρώτη μεταβατική κατάσταση της αδιαβατικής διάσπασης του δεσμού C-Si στην S_1 διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, πειραματικά διαπιστώθηκε ότι η διάσπαση του βένζυλο σιλάνιο και των παραγώγων του στην S_1 διεγερμένη κατάσταση οδηγεί στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Έτσι για παράδειγμα, το βένζυλο σιλάνιο διασπάται στην S_1 σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση και δίνει τις αντίστοιχες ρίζες στην βασική τους κατάσταση (S_0)



3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Με την παραδοχή ότι οι παραπάνω ρίζες προκύπτουν αδιαβατικά από την S_1 , αποφασίστηκε η εύρεση της μεταβατικής κατάστασης που οδηγεί σε αυτές της ρίζες. Για να εντοπίσουμε αυτή την μεταβατική κατάσταση που αντιστοιχεί στην διάσπαση του δεσμού C-Si, την οποία καλούμε πρώτη διεγερμένη μεταβατική κατάσταση της S_1 , $S_1(\text{TS})$, ξεκινάμε από το ελάχιστο της S_1 και επιμηκύνουμε τον υπό διάσπαση δεσμό στα 2.53 Å.

```
#P opt=(ts,calcfc,maxcycles=100,noeigentest) casscf(8,8,nroot=2)/6-31g(d) nosymm  
geom=connectivity pop=full guess=read
```

```
#P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) Freq nosymm pop=full guess=read geom=check
```

```
#P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) MP2 nosymm pop=full guess=read geom=check )
```

Η εύρεση της μεταβατικής κατάστασης επιτυγχάνεται σε 66 βήματα, ενώ οι ενέργειες και η τιμή της διπολικής ροπής για την δομή ισορροπίας δίνονται παρακάτω,

$$E_e(S_1/\text{TS}) = -559.68391 \text{ h}$$

$$\text{ZPE} = 0.14175 \text{ h}$$

$$E_0(S_1/\text{TS}) = -559.54216 \text{ h}$$

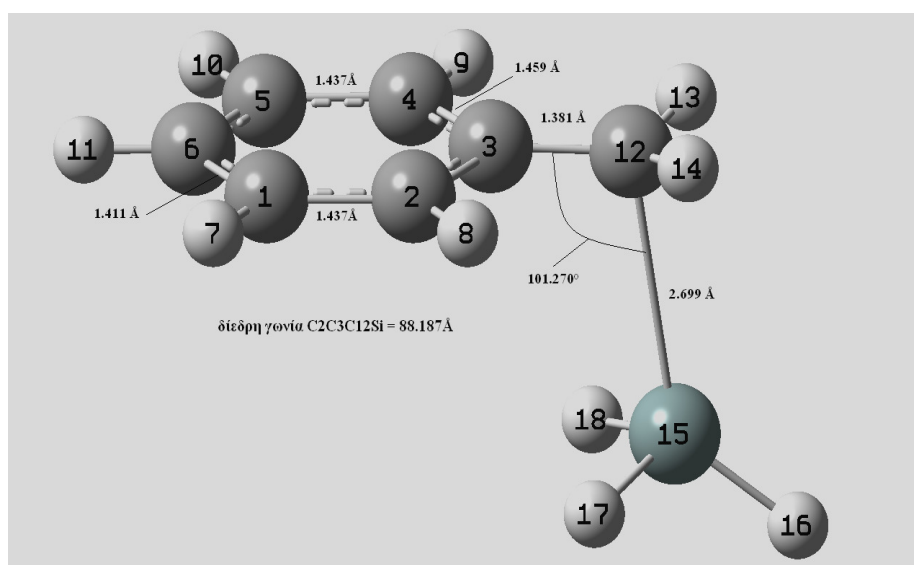
$$E_{\text{caspt2}}(S_1/\text{TS}) = -560.51914 \text{ h}$$

$$\mu = 1.7639 \text{ D.}$$

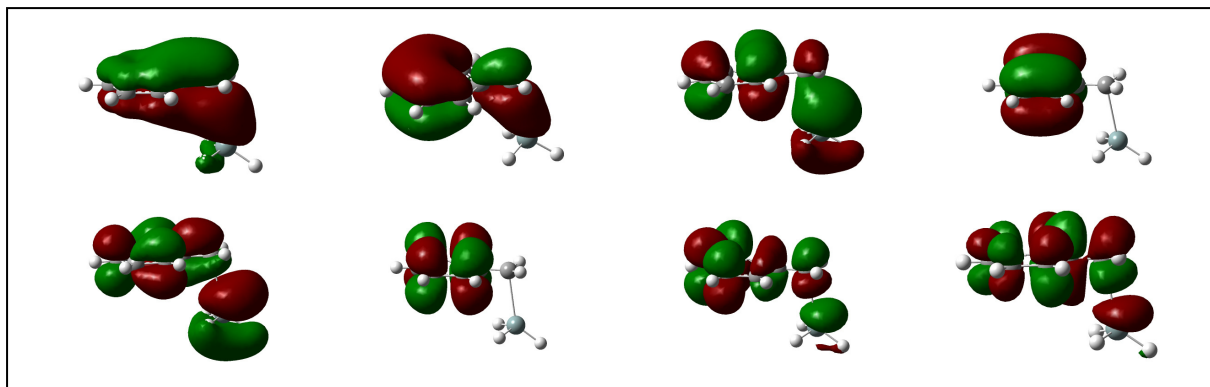
Η μοριακή γεωμετρία και τα τροχιακά του ενεργού χώρου στην ευρεθείσα $S_1(\text{TS})$ απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.

Σχήμα 8α :

Μοριακή γεωμετρία μεταβατικής κατάστασης του βένζολο σιλάνιο στην S_1 κατά την αδιαβατική διάσπαση του δεσμού C-Si.

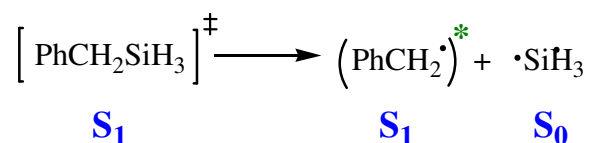


3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο



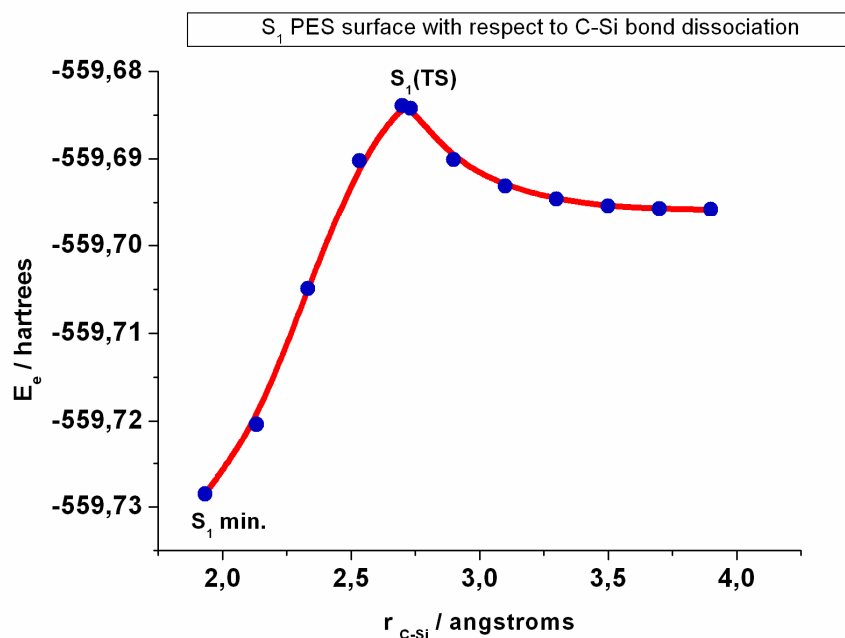
Σχήμα 8β : Τροχιακά ενεργού χώρου του βένζυλο σιλάνιου στην $S_1(\text{TS})$

Η διάσπαση του δεσμού C-Si τόσο από το ελάχιστο της S_1 , όσο και από την $S_1(\text{TS})$ οδήγησε τελικά στον σχηματισμό διεγερμένης βένζυλο ρίζας με την μέθοδο του RPES scan (Relaxed Potential Energy Surface scan) :



Η παραπάνω αντίδραση γίνεται μέσα από ένα αδιαβατικό κανάλι που οδηγεί στα παραπάνω προϊόντα και η καμπύλη της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας στην S_1 σε σχέση με την διάσπαση του δεσμού δείχνεται στο ακόλουθο σχήμα.

Σχήμα 9 : Μεταβολή δυναμικής ενέργειας στην S_1 διεγερμένη κατάσταση σε σχέση με την διάσπαση του δεσμού C-Si



3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Από την παραπάνω γραφική παράσταση του σχήματος 9 βλέπουμε την σταθερή οριζοντίωση της καμπύλης σε σχέση με τον άξονα r_{C-Si} .

Εάν E_{caspt2} (σύστημα ριζών/ S_1) = -560.52839 h είναι η caspt2 ενέργεια του συστήματος των δύο ριζών όπως αυτές προκύπτουν από την διάσπαση του βένζυλο σιλάνιου από την $S_1(TS)$ κατάσταση (με ZPE=0.13893 h) και E_{caspt2} (σύστημα ριζών/ S_0) = -560.63504 h είναι η αντίστοιχη ενέργεια του συστήματος των δύο ριζών όπως αυτές προκύπτουν από την διάσπαση του βένζυλο σιλάνιου στην βασική κατάσταση S_0 προς βενζόλιο και σίλυλο ρίζα, με ZPE=0.14305 h, τότε η διαφορά

$$E_{0,caspt2}(\text{σύστημα ριζών}/S_1) - E_{0,caspt2}(\text{σύστημα ριζών}/S_0) = 64.34 \text{ kcal/mol}$$

παριστάνει την πρώτη ενέργεια διεγέρσεως της βένζυλο ($C_6H_5CH_2 \cdot$) ρίζας.

Πράγματι, η πειραματική τιμή είναι ίση με 64 kcal/mol [Melnikov, M. Ya, Smirnov, V. A. Handbook of Photochemistry of Organic Radicals, Begell House, NY, (1996)], σε πολύ καλή συμφωνία με την θεωρητικά υπολογισμένη τιμή που υπολογίστηκε παραπάνω με την μέθοδο caspt2.

Η ενέργεια διεγερσης της βένζυλο ρίζας υπολογίστηκε επίσης ξεχωριστά υπολογίζοντας πρώτα την ενέργεια του βενζυλίου στην βασική κατάσταση και κατόπιν την ενέργεια της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Η διαφορά τους θα μας δώσει την πρώτη (αδιαβατική) ενέργεια διεγερσης του βενζυλίου.

i) Βενζόλιο

Τα αρχικά μοριακά τροχιακά που θα αποτελέσουν τον ενεργό (7,7) χώρο είναι τα εξής:

$$(22)^2 (23)^2 (24)^2 (25)^1 (26) (27) (28)$$

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Όμως το τροχιακό (20) είναι ένα π μοριακό τροχιακό και θα πρέπει να αντικαταστήσει το (22) που δεν είναι τύπου π. Άρα ο τελικός ενεργός χώρος θα είναι,

$$(20)^2(23)^2(24)^2(25)^1(26) (27) (28)$$

Παρατήρηση : Επιλέχθηκε να γίνει CASSCF(7,7) υπολογισμός αντί για CASSCF(7,8) για οικονομία χρόνου, αφού εξάλλου για την συγκεκριμένη περίπτωση η διαφορά είναι πολύ μικρή. Για παράδειγμα χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό Γκαουσιανό σύνολο βάσης STO-3G η διαφορά στις ενέργειες είναι 0.0188 kcal/mol.

ii) Διεγερμένο βενζύλιο. Εδώ παίρνουμε την βελτιστοποιημένη δομή στην θεμελιώδη κατάσταση και υπολογίζουμε αρχικά την κάθετη, Franck-Condon, πρώτη ενέργεια διέγερσης. Στην συνέχεια από το σημείο FC πραγματοποιούμε βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας με το σύνολο βάσης 6-31G(d).

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών δίνουν τις ακόλουθες τιμές,

$$E_{\text{caspt2}} = -269.95119 \text{ h}, \text{ ZPE} = 0.11998 \text{ h}$$

$$E^*_{\text{caspt2}} = -269.84329 \text{ h}, \text{ ZPE} = 0.11514 \text{ h}.$$

$$\Delta E = E^*_{0,\text{caspt2}} - E_{0,\text{caspt2}} = 0.10306 \text{ h} = 64.67 \text{ kcal/mol}.$$

Για τον έλεγχο της ορθότητας εύρεσης της σωστής διεγερμένης μεταβατικής κατάστασης πραγματοποιήθηκε πλήρης βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας του βένζυλο σιλάνιου από το S_1 min της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας με σταδιακή αύξηση του μήκους του χημικού δεσμού C-Si κατά 0.2 Å (Relaxed Potential Energy Surface Scan) μέχρι την απόσταση των 2.7322 Å, η οποία υποθέτουμε ότι προσεγγίζει (ή αντικατοπτρίζει) την πραγματική τιμή του μήκους του δεσμού C-Si σε αυτήν την μεταβατική κατάσταση (S_1 (TS))

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Στην συνέχεια από αυτό το σημείο εξερευνήθηκε η γύρω περιοχή :

```
#P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) Opt=(ts,calcFC,maxcycles=100,noeigentest)
nosymm pop=full guess=read geom=check
searching for the s1/ts state
0,1.
```

Πλήρης σύγκλιση επιτεύχθηκε σε 95 βήματα, με το αποτέλεσμα να είναι ακριβώς το ίδιο. Ο υπολογισμός συχνοτήτων βρήκε την ίδια αρνητική συχνότητα ταλάντωσης που αντιστοιχεί στην δόνηση-διάσπαση του δεσμού C-Si και απέδειξε ότι πρόκειται για την ίδια μεταβατική κατάσταση που βρέθηκε παραπάνω.

Η μεταβατική κατάσταση της πρώτης διεγερμένης, $S_1(TS)$, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό της διεγερμένης βένζολο ρίζας αποδείχθηκε ότι είναι πράγματι αυτή και με την μέθοδο **QST3, Quadratic Synchronous Transit** [165].

Σύμφωνα προς αυτή την μέθοδο στο αρχείο GJF (input file) βάζουμε κατά σειρά προτεραιότητας την βέλτιστη δομή του αντιδρώντος, δηλαδή του S_1 minimum, την βέλτιστη δομή των προϊόντων (στην περίπτωση μας, της διεγερμένης βένζολο ρίζας και της σίλυλο ρίζας) και μια πιθανή δομή για την μεταβατική κατάσταση. Εδώ θέσαμε ως υποτιθέμενη μεταβατική κατάσταση αυτή που βρέθηκε από τους προηγούμενους υπολογισμούς.

Πράγματι ο αλγόριθμος βρήκε ακριβώς την ίδια μεταβατική κατάσταση με αυτή που βρέθηκε στους δύο προηγούμενους υπολογισμούς. (Αρχεία, benzylsilane_cas_s1_qst3, και benzylsilane_cas_s1_qst3_freq : gjf/log/chk στον φάκελο benzylsilane)

Ακριβώς στην ίδια μεταβατική κατάσταση φθάνουμε και με έναν άλλο τρόπο με την μέθοδο QST3 (Αρχεία, benzylsilane_cas_s1_qst3_3rd : gjf/log/chk).

Ως αντιδρών παίρνουμε την βελτιστοποιημένη γεωμετρία της S_1 ενώ ως προϊόν το σύστημα της διεγερμένης βένζολο ρίζας και της σίλυλο ρίζας (A_cas_s1_ts_scan : gjf/log/chk). Στην συνέχεια για την προτεινόμενη δομή της $S_1(TS)$ παίρνουμε (από το αρχείο A_cas_631g(d)_s1) την δομή της S_1 minimum και μεταβάλλουμε την γωνία CCSi στις 105° , ενώ ταυτόχρονα επιμηκύνουμε τον δεσμό C-Si στα 2.70\AA .

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Οι τιμές της ενέργειας και της διπολικής ροπής του μορίου στην δομή ισορροπίας της T_1 είναι οι εξής,

$$E_e(T_1) = -559.77316 \text{ h}$$

$$\text{ZPE} = 0.144298 \text{ h}$$

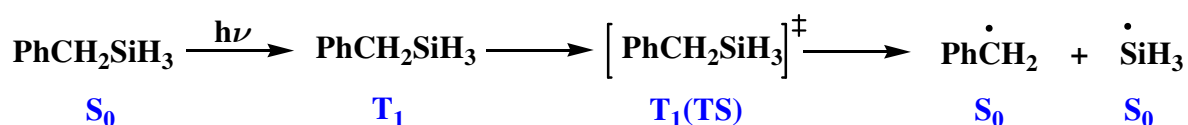
$$E_0(T_1) = -559.62887 \text{ h}$$

$$E_{\text{caspt2}}(T_1) = -560.61849 \text{ h}$$


$$\mu = 0.4751 \text{ D}$$

T_1 μεταβατική κατάσταση (T_1 /TS) για τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si

Σε αυτό το εδάφιο θα εξερευνήσουμε την φωτοχημική διάσπαση του βένζολο σιλάνιου στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1), η οποία οδηγεί στον σχηματισμό των ριζών βενζύλιο και σιλύλιο στην βασική τους κατάσταση (S_0) και θα προσπαθήσουμε να βρούμε την μεταβατική κατάσταση μεταξύ του αντιδρώντος και των προϊόντων. Η συνολική αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής,



Για την αναζήτηση της επιθυμητής μεταβατικής κατάστασης στην επιφάνεια της T_1 θα ξεκινήσουμε από την γεωμετρία του ελαχίστου της T_1 ($T_1 \text{ min}$), με τον δεσμό C–Si επιμηκυμένο αρχικά στα 2.40 Å περίπου.

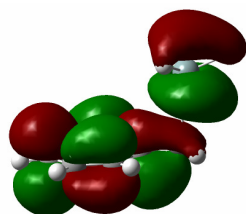
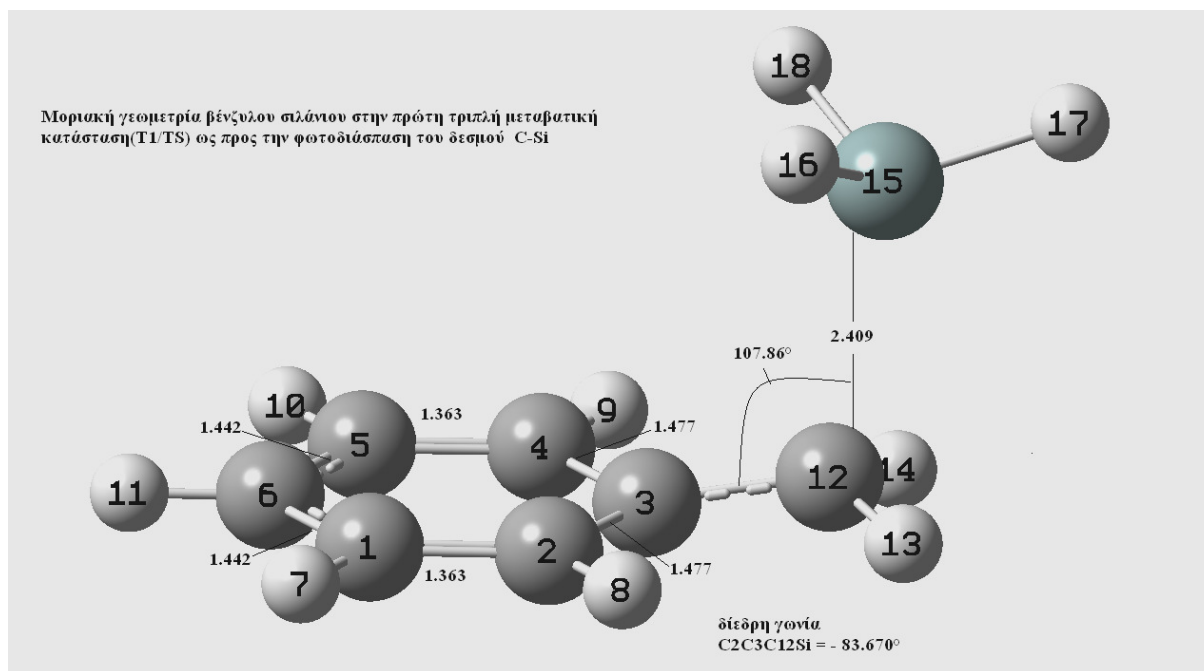
 #P CAS(8,8)/6-31G(d) Opt=(CalcFC, ts, maxcycles=100, noeigentest) nosymm pop=full guess=read geom=connectivity

Η αναζήτηση της $T_1(\text{TS})$ διαρκεί 81 βήματα (12 hrs 8 min 25 s) και όλα τα κριτήρια σύγκλισης του μαθηματικού αλγόριθμου ικανοποιούνται πλήρως :

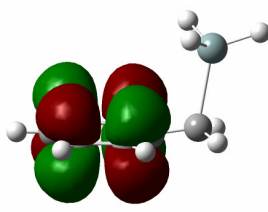
Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000008	0.000450	YES
RMS Force	0.000002	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001431	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000286	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-4.670532D-09			
Optimization completed.			
Stationary point found.			

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

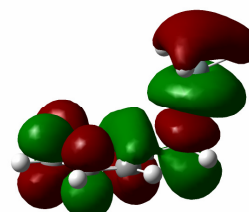
Η μοριακή γεωμετρία της μεταβατικής κατάστασης στην πρώτη διεγερμένη τριπλή ηλεκτρονική κατάσταση δείχνεται παρακάτω.



HSOMO



LUMO



σ^*_{CSi} (LUMO+1)

Σχήμα 12 : Μοριακή γεωμετρία του βένζυλο σιλάνιου στην $T_1(TS)$, μήκη δεσμών σε Å, και τα μοριακά τροχιακά HSOMO (Highest Singly Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied MO) και LUMO+1

Από τον υπολογισμό συχνοτήτων προκύπτει μία μιγαδική συχνότητα ($\nu = -771.64 \text{ cm}^{-1}$) και όπως θα αναλυθεί στο δεύτερο μέρος πρόκειται πράγματι για την μεταβατική κατάσταση που αντιστοιχεί στην διάσπαση του δεσμού C-Si. Το μήκος του δεσμού εδώ είναι ίσο με 2.409 Å.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η ηλεκτρονική μήτρα πυκνότητας καθώς και οι τιμές ενέργειας και διπολικής ροπής για την δομή ισορροπίας της μεταβατικής κατάστασης στην T_1 είναι οι ακόλουθες.

$$\Gamma = \begin{pmatrix} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & & \\ 1 & 0.193200D+01 & & & & & & & \\ 2 & 0.333346D-06 & 0.189322D+01 & & & & & & \\ 3 & -0.344272D-06 & 0.193894D-06 & 0.187395D+01 & & & & & \\ 4 & -0.167941D-05 & -0.391229D-05 & 0.100165D-04 & 0.107243D+01 & & & & \\ 5 & -0.225546D-05 & -0.189629D-05 & -0.136176D-05 & 0.706018D-08 & 0.930751D+00 & & & \\ 6 & -0.629681D-06 & -0.111989D-05 & -0.119800D-07 & 0.114450D-05 & -0.899087D-05 & & & \\ 7 & -0.779866D-06 & -0.156276D-05 & 0.162451D-06 & 0.149667D-05 & 0.425628D-05 & & & \\ 8 & -0.390314D-06 & -0.517444D-06 & -0.711517D-06 & 0.121928D-05 & 0.732390D-06 & & & \\ & & 6 & 7 & 8 & & & & \\ 6 & 0.126694D+00 & & & & & & & \\ 7 & 0.136352D-06 & 0.107745D+00 & & & & & & \\ 8 & 0.529761D-06 & -0.464139D-06 & 0.632235D-01 & & & & & \end{pmatrix}$$

$$E_e(T_1/TS) = -559.75108 \text{ h}$$

$$ZPE = 0.142903 \text{ h}$$

$$E_0(T_1/TS) = -559.60818 \text{ h}$$

$$E_{\text{caspt2}}(T_1/TS) = -560.59427 \text{ h}$$

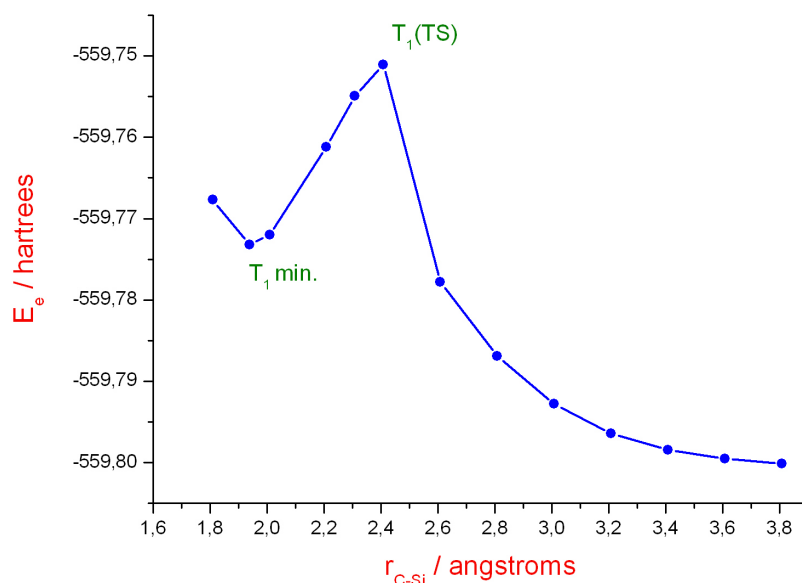
$$\mu = 1.2670 \text{ D.}$$

Στην συνέχεια θεωρούμε την διάσπαση του δεσμού C-Si στην T_1 μέχρι τα 3.81 Å. Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας ως προς την φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si στην τριπλή διεγερμένη εξερευνήθηκε, πλήρως θεωρώντας το μήκος του δεσμού C-Si σαν την συντεταγμένη της φωτοχημικής αντίδρασης (reaction coordinate). Οι υπολογισμοί έγιναν με πλήρη βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας για κάθε εξεταζόμενο μήκος του χημικού δεσμού.

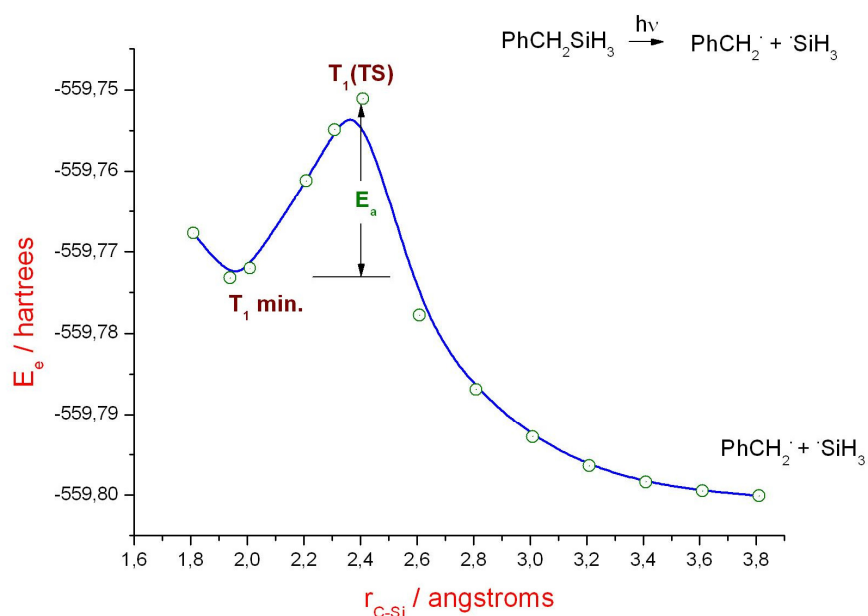
Οι προκύπτουσες καμπύλες δυναμικής ενέργειας δείχνονται στα σχήματα 13 και 14, όπου στο σχήμα 14 η αρχική καμπύλη του σχήματος 13 έχει προσαρμοστεί με την μέθοδο των cubic splines [247], ενώ στο τρισδιάστατο σχήμα 15 αναπαρίσταται η

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

μεταβολή της δυναμικής ενέργειας σε σχέση με τις μεταβλητές r_{C-Si} και την διεδρο γωνία $\varphi_{C_2C_3C12Si}$.



Σχήμα 13



Σχήμα 14

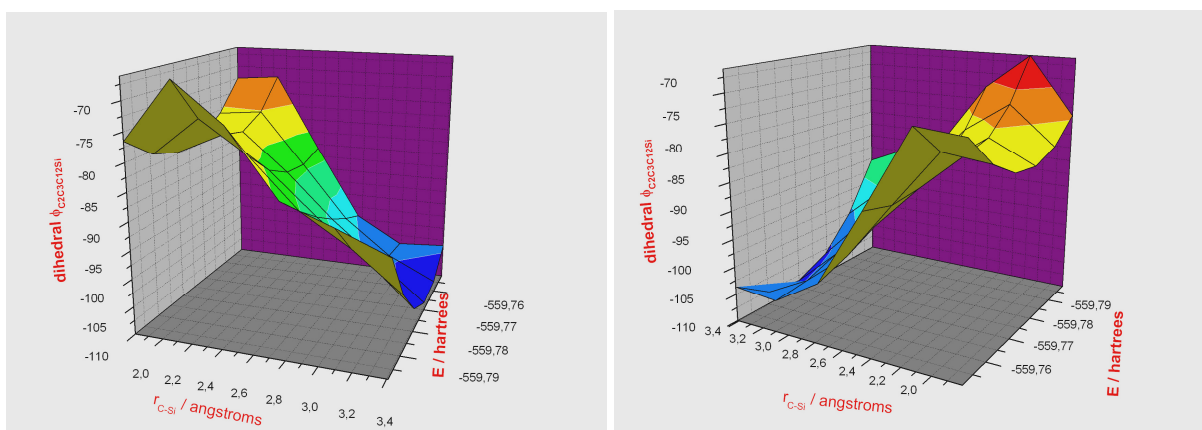
Σχήματα 13-14 : Καμπόλες δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του δεσμού C-Si και η ενέργεια μεταβατικής κατάστασης E_a .

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a για την μετάβαση από το ελάχιστο της T_1 στην $T_1(TS)$ δίνεται από τον τύπο,

$$(E_a)_{0,caspt2} = E_{0,caspt2}(T_1/TS) - E_{0,caspt2}(T_1) = 14.32 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

Η υπολογισθείσα τιμή της E_a περιλαμβάνει την caspt2 ενέργεια και την ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου (Zero Point Energy, ZPE). Οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης όπως αυτές υπολογίστηκαν με τις μεθόδους PM3 και B3LYP με την βάση 6-31G(d,p) [63] είναι 13.3 και 6.3 kcal/mol. Βλέπουμε ότι η τιμή της PM3 είναι πολύ πιο κοντά σε αυτή που υπολογίζεται με την μέθοδο caspt2, ενώ εκείνη της DFT διαφέρει κατά 8.02 kcal/mol. Ακόμα να προσθέσουμε ότι στην παρούσα έρευνα το μήκος ισορροπίας του δεσμού C-Si στην $T_1(TS)$ βρέθηκε ίσο με 2.409 Å, ενώ και οι δύο προαναφερόμενες μέθοδοι το υπολογίζουν ίσο προς 2.32 Å.

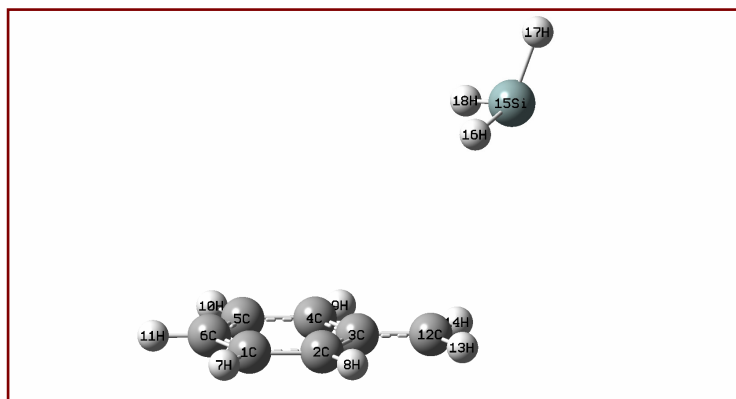


Σχήμα 15 : Τρισδιάστατες απεικονίσεις της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας ως προς τις τρεις μεταβλητές r_{C-Si} , $\phi_{C_2C_3C_12Si}$ και E (περιστροφή εικόνας κατά 180°). Οι τιμές της διεδρης γωνίας είναι αυτές που προκύπτουν κατά την διάρκεια της εξερεύνησης της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας για την διάσπαση του δεσμού CSi (relaxed PES scan)

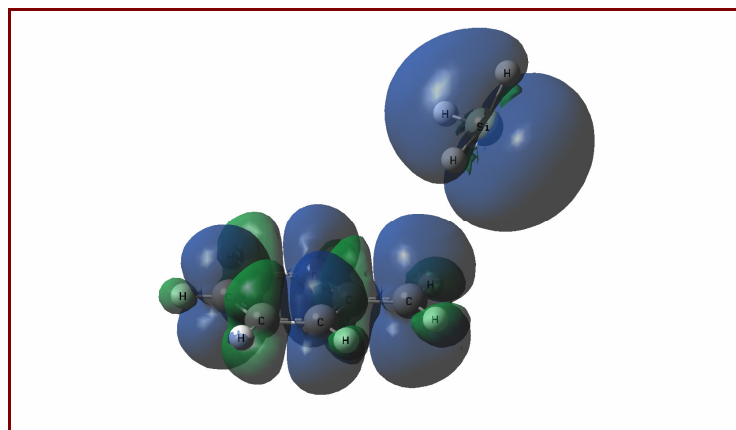
Για πιο μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς, αποφασίστηκε να γίνει περαιτέρω εξερεύνηση της διάσπασης του δεσμού C-Si στην T_1 μέχρι την απόσταση των 4.81 Å. Διαπιστώθηκε από υπολογισμούς τόσο της πυκνότητας του spin, όσο και των τάξεων

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

των χημικών δεσμών (bond orders) ότι στην απόσταση των 4.81 Å το σύστημα έχει διασπαστεί στις ρίζες PhCH₂ και SiH₃, με την σίλυλο ρίζα να βρίσκεται κάθετα πάνω από το επίπεδο της βένζυλο ρίζας - η diedρη γωνία <C4C3C12Si είναι ίση με 89.76° (σχήμα 16).



Σχήμα 16 :Μοριακή γεωμετρία του συστήματος των ριζών κατά την διάσπαση του δεσμού C-Si στο βένζυλο σιλάνιο από την T₁ διεγερμένη κατάσταση, για r_{C-Si} = 4.81 Å



Σχήμα 17 : Γράφημα της πυκνότητας του spin - μπλε = θετική και πράσινη = αρνητική spin density.

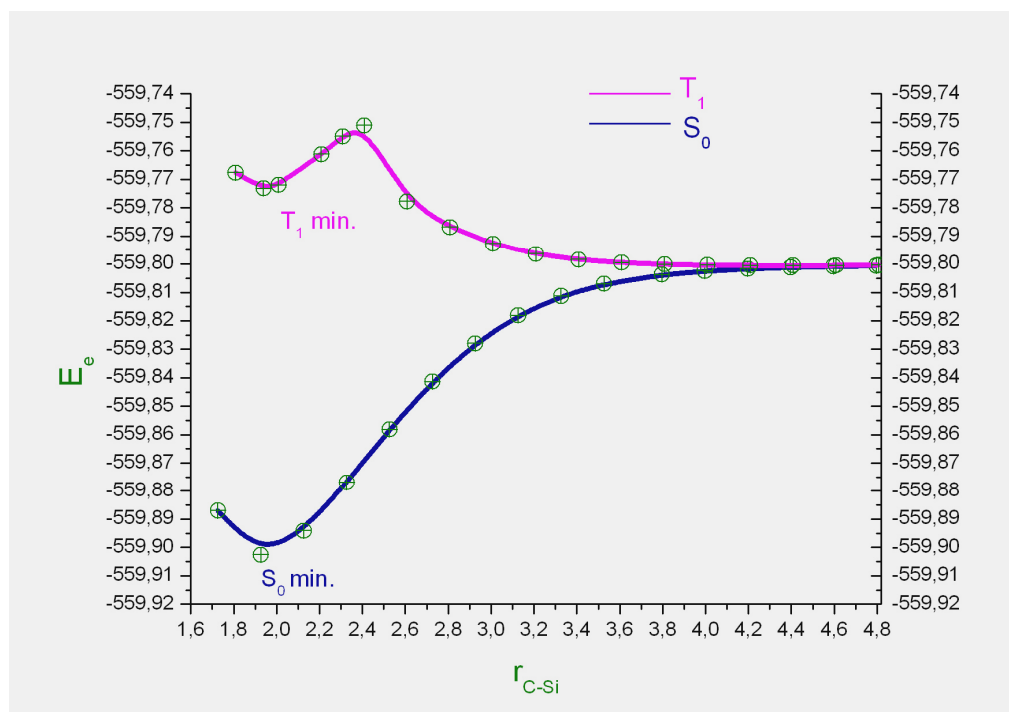
Πίνακας 1. Τάξεις χημικών δεσμών για το σύστημα των ριζών του σχήματος 16 υπολογισμένες με την μέθοδο NBO (Natural Bonding Orbitals)

$p_{1,2} = 1.430$	$p_{2,3} = 1.225$	$p_{5,6} = 1.330$	$p_{3,12} = 1.294$
$p_{4,5} = 1.430$	$p_{3,4} = 1.225$	$p_{1,6} = 1.330$	$p_{12, Si} = 6 \cdot 10^{-4}$

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Πίνακας 2. Ατομικές πυκνότητες spin κατά Mulliken για το σύστημα των ριζών του σχήματος 17. (Sum of Mulliken spin densities = 2.00000)

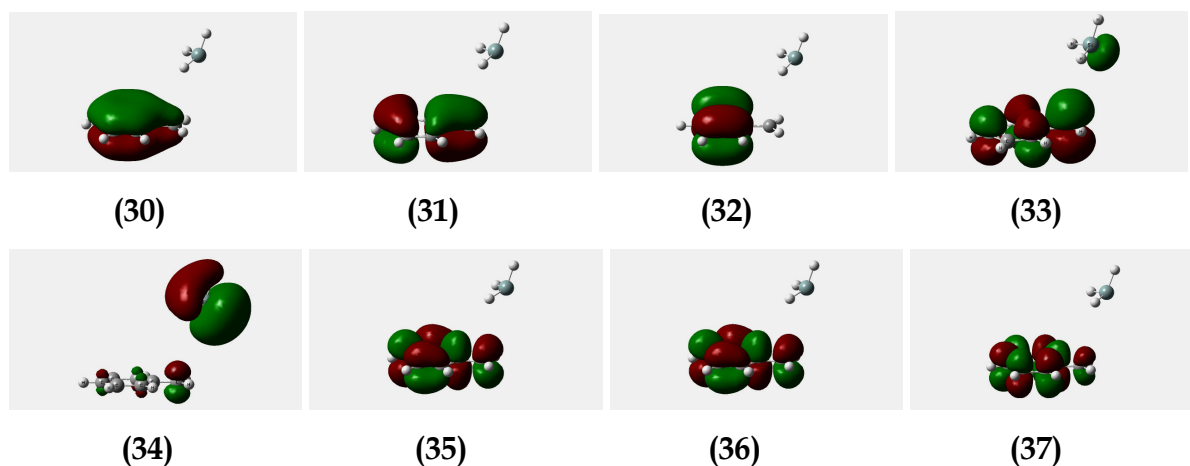
Mulliken atomic spin densities:		
1	C	-0.137680
2	C	0.250863
3	C	-0.200671
4	C	0.250870
5	C	-0.137682
6	C	0.281242
7	H	0.005232
8	H	-0.011505
9	H	-0.011506
10	H	0.005232
11	H	-0.013521
12	C	0.792770
13	H	-0.038154
14	H	-0.038164
15	Si	0.990427
16	H	0.003842
17	H	0.004560
18	H	0.003844



Σχήμα 18 : Επεκταμένο διάγραμμα καμπύλων δυναμικής ενέργειας για την φωτοδιάσπαση του δεσμού C–Si στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και T_1 . (CASSCF ενέργειες – βάση 6-31G(d))

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Θα πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι οι υπολογισμοί της πυκνότητας spin έγιναν με την TDDFT μέθοδο UB3LYP/6-31G(d) παίρνοντας υπόψη την γεωμετρία των προκουψάντων ριζών που υπολογίστηκε με την μέθοδο CASSCF(8,8)/6-31G(d). Τέλος στο σχήμα 19 παρουσιάζονται όλα τα τροχιακά του ενεργού χώρου για τις ρίζες στην απόσταση των 4.81 Å.



Σχήμα 19 : Μοριακά τροχιακά ενεργού χώρου για το διαχωρισμένο σύστημα των ριζών στην απόσταση $r_{\text{CSI}} = 4.81 \text{ \AA}$

Η αρίθμηση των τροχιακών του σχήματος 19 ακολουθεί την αρίθμηση του ενεργού χώρου, με τα τροχιακά 33 και 34 να παριστάνουν αντίστοιχα τα μοριακά τροχιακά της βένζυλο και της σίλυλο ρίζας. Επειδή η διαγώνια μορφή της μήτρας πυκνότητας είναι

$$\Gamma = (0.195456\text{D}+01 \quad 0.189009\text{D}+01 \quad 0.189079\text{D}+01 \quad 0.100163\text{D}+01 \quad 0.999914\text{D}+00 \quad 0.110701\text{D}+00 \quad 0.110396\text{D}+00 \quad 0.419247\text{D}-01)$$

διαπιστώνουμε πράγματι ότι τα τροχιακά των δύο ριζών καταλαμβάνονται από ένα ηλεκτρόνιο το καθένα.

Εξάλλου, από το διάγραμμα του σχήματος 18 παρατηρούμε ότι η διάσπαση του βένζυλο σιλάνιου στην T_1 διεγερμένη κατάσταση προς σχηματισμό ριζών είναι εξώθερμη αντίδραση, όπου η θερμότητα της αντίδρασης $(\Delta H_r)_{0,\text{caspt}2}$ υπολογίζεται ως

$$(\Delta H_r)_{0,\text{caspt}2} = E_{0,\text{caspt}2}(\text{σύστημα ριζών}) - E_{0,\text{caspt}2}(T_1) = -11.07 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Στην εξίσωση (2), οι ενέργειες $E_{0,caspt2}$ είναι οι caspt2 ενέργειες που συμπεριλαμβάνουν και τις ενέργειες δόνησης μηδενικού σημείου.

3.9 Αποτελέσματα και συζήτηση

1. Δομικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι και ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken, όπως υπολογίστηκαν με την μέθοδο CASSCF(8,8) και το συναρτησιακό σύνολο βάσης 6-31G(d) για όλες τις φασματοσκοπικές καταστάσεις.

Κατά την μετάβαση $S_0 \rightarrow S_1$ η μοριακή γεωμετρία (δομή και σχήμα) δεν αλλάζει αισθητά. Για παράδειγμα, στην διεδρο γωνία που αφορά τα άτομα C4, C3, C12 και Si βλέπουμε ότι είναι $\Delta\phi(S_0 \rightarrow S_1) \approx 1^\circ$. Και στις δύο περιπτώσεις η διεδρη γωνία C4C3C12Si είναι σχεδόν ίση με 90° . Όλα τα μήκη που αφορούν τους δεσμούς CC αυξάνονται, όπως επίσης και του δεσμού C-Si εκτός του C3C12 το μήκος του οποίου μειώνεται από 1.514 σε 1.503Å.

Πηγαίνοντας στην συνέχεια στην T_1 διεγερμένη κατάσταση βλέπουμε και πάλι ότι όλα τα προαναφερθέντα μήκη αυξάνονται ακόμα περισσότερο εκτός του C3C12 που μειώνεται επιπλέον και ισχύει η σχέση, $r_{C3C12}(S_0) > r_{C3C12}(S_1) > r_{C3C12}(T_1)$. Για τον δεσμό C-Si είναι $r(S_0) < r(T_1)$ αφού από την ανάλυση των συχνοτήτων δόνησης προκύπτει ότι $\nu_{C-Si}(S_0) = 647.079 \text{ cm}^{-1}$, $k_1 = 0.7411 \text{ mdyne/\AA}$ (σταθερά δυνάμεως), (10^{ος} τύπος δόνησης) και $\nu_{C-Si}(T_1) = 604.979 \text{ cm}^{-1}$, $k_2 = 0.6848 \text{ mdyne/\AA}$, (13^{ος} τύπος δόνησης).

Εφόσον γενικά ισχύει η σχέση

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{και} \quad \nu_{C-Si}(S_0) > \nu_{C-Si}(T_1) \Leftrightarrow k_1 > k_2, \quad \text{κάτι που αναμένεται αφού η}$$

συχνότητα ταλάντωσης στην τριπλή διεγερμένη είναι μικρότερη από εκείνη στην βασική κατάσταση και ακόμα έχουμε την ύπαρξη ενός αντιδεσμικού ηλεκτρονίου στο μοριακό τροχιακό HOMO (ή HSOMO) το οποίο είναι του τύπου π^* (σχήμα 11). Στον

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

επόμενο πίνακα παρατίθενται οι γεωμετρίες του βένζυλο σιλάνιου σε όλες τις εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις.

Πίνακας 3. Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι για το βένζυλο σιλάνιο σε διάφορες φασματοσκοπικές καταστάσεις. Τα μήκη δεσμών (r) σε angstroms(Å), ενώ οι γωνίες θ και φ (διεδρη) σε μοίρες($^\circ$).

Κατάσταση	r_{C12Si}	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C1C6}	r_{C3C12}
S_0	1.927	1.395	1.401	1.401	1.395	1.395	1.395	1.514
T_1	1.939	1.359	1.481	1.481	1.359	1.461	1.461	1.498
$T_1(TS)$	2.409	1.363	1.477	1.477	1.363	1.442	1.442	1.405
S_1	1.932	1.434	1.439	1.439	1.434	1.432	1.432	1.503
$1^{\eta} S_1(TS)$	2.699	1.437	1.459	1.459	1.437	1.411	1.411	1.381

Κατάσταση	$\theta_{C1C3C12}$	$\theta_{C3C12Si}$	θ_{C1C2C3}	θ_{C2C3C4}	$\varphi_{C2C3C12Si}$	$\varphi_{C1C2C3C12}$	$\varphi_{C5C4C3C12}$	$\varphi_{C4C3C12Si}$
S_0	120.881	113.290	120.985	118.223	89.285	-178.862	178.862	-89.282
T_1	120.073	114.171	121.433	116.821	-79.846	159.641	-159.641	79.839
$T_1(TS)$	121.185	107.860	121.249	116.470	-83.670	169.042	-169.039	83.606
S_1	120.622	113.371	120.705	118.669	88.296	-177.261	177.261	-88.283
$1^{\eta} S_1(TS)$	121.787	101.270	121.076	116.317	88.187	-177.250	177.247	-88.043

Από τον παραπάνω πίνακα βλέπουμε ότι $|\varphi_{C1C2C3C12}(S_0)| = \varphi_{C5C4C3C12}(S_0) = 178.862^\circ$ και ακόμα , $\varphi_{C1C2C3C12}(T_1) = |\varphi_{C5C4C3C12}(T_1)| = 159.641^\circ$. Η παράσταση $(180^\circ - \varphi)$ μας δίνει το μέτρο της απόκλισης του δεσμού C3-C12 από την συνεπιπεδότητα σε σχέση με τον βενζολικό δακτύλιο. Έτσι ενώ στην S_0 η διαφορά είναι πάρα πολύ μικρή (1.38°) στη κατάσταση T_1 γίνεται ίση με 20.359° . Παρατηρώντας στην συνέχεια την μεταβολή της διεδρης γωνίας C4C3C12Si (σχήματα 4 & 11) για την διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ βλέπουμε ότι η συνολική της μεταβολή είναι ίση με 169.121° . Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί από το

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

γεγονός ότι κατά την απορρόφηση ενέργειας και μετάβαση από την S_0 στην T_1 κατάσταση, επέρχεται στροφή στην διεδρη γωνία συνολικά ίση με 169.121° . Αξίζει να σημειώσουμε εδώ ότι στην θεμελιώδη κατάσταση, το αντιδεσμικό τροχιακό σ^*_{C-Si} είναι το LUMO+3 και καταλαμβάνεται από περίπου 0.183 e, ενώ στην S_1 κατάσταση γίνεται το LUMO+1 και κατέχεται από 0.0186 e. Βασική προαπαιτήση είναι η εποίκησή του για την διάσπαση του δεσμού C-Si. Κατά την επιμήκυνση του δεσμού αυτού και μετάβαση του συστήματος στην (πρώτη) S_1 μεταβατική κατάσταση, $S_1(TS)$, προς σχηματισμό της διεγερμένης (S_1) βένζυλο ρίζας και της σίλυλο ρίζας στην βασική της κατάσταση, η ενέργεια του τροχιακού σ_{C-Si} αυξάνεται (καταλαμβάνεται από 1.33e) ενώ του σ^*_{C-Si} ελαττώνεται και γίνεται τώρα το τροχιακό LSOMO (0.786e). Η μίξη αυτών των δύο τροχιακών εξηγεί την δημιουργία ενεργειακού φράγματος και την περαιτέρω διάσπαση του δεσμού C-Si. Αναφορικά με τις γεωμετρίες στις δύο μεταβατικές καταστάσεις $S_1(TS)$ και $T_1(TS)$, σχήματα 8α και 12, βλέπουμε ότι τα μήκη των δεσμών C1C2 και C5C4 στην $S_1(TS)$ είναι μεγαλύτερα από ότι στην $T_1(TS)$, κάτι που συμπεραίνεται και από τις τάξεις δεσμών (bond orders) ενώ τα μήκη C1C6, C6C5 και C2C3, C3C4 είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα της $T_1(TS)$. Η κύρια διαφορά εντοπίζεται στο μήκος του δεσμού C-Si όπου για την $S_1(TS)$ είναι ίσο προς 2.699\AA , ενώ στην $T_1(TS)$ γίνεται 2.409\AA . Κατά την επιμήκυνση του δεσμού C-Si από τα ελάχιστα των διεγερμένων καταστάσεων προς τις μεταβατικές καταστάσεις παρατηρείται ελάττωση στην γωνία $\theta_{C3C12Si}$ με μεγαλύτερη εκείνη που αντιστοιχεί στην μεταβολή $S_1 \rightarrow S_1(TS)$, ενώ η τιμή της γωνίας στην T_1 είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της S_1 κατά $\sim 1^\circ$. Τέλος να σημειώσουμε εδώ ότι η απόκλιση του δεσμού C3-C12 από την συνεπιπεδότητα (γωνία $\varphi_{C1C2C3C12}$) είναι μεγαλύτερη στην τριπλή μεταβατική κατάσταση (περίπου 11°), ενώ στην $S_1(TS)$ η απόκλιση είναι μόλις 2.75° . Οι ευρεθείσες μεταβατικές καταστάσεις είναι πράγματι αυτές που ψάχνουμε όπως αποδεικνύεται από την ακόλουθη διαδικασία :

1. Οι μεταβατικές καταστάσεις φαίνονται σωστές. Οι αντίστοιχες δομές βρίσκονται ενδιάμεσα μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

2. Σε κάθε περίπτωση βρίσκεται μία και μόνο μία μιγαδική (αρνητική) συχνότητα - για την $S_1(TS)$ έχουμε $\nu = -381.346 \text{ cm}^{-1}$, ενώ για την $T_1(TS)$ $\nu = -771.64 \text{ cm}^{-1}$. Επειδή η μιγαδική συχνότητα που αντιστοιχεί στην μεταβατική κατάσταση της πρώτης τριπλής είναι μεγαλύτερη από το διπλάσιο εκείνης της $S_1(TS)$ θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι η τριπλή έχει πιο έντονο χαρακτήρα διάσπασης προς ελεύθερες ρίζες από ότι η πρώτη απλή διεγερμένη. Αυτό είναι λογικό αφού η τριπλή κατάσταση είναι συνυφασμένη και σχετίζεται με τις ελεύθερες ρίζες.

3. Οι αντίστοιχες μιγαδικές συχνότητες αντιστοιχούν στην συντεταγμένη της αντίδρασης (r_{C-Si}) και αυτό φαίνεται ξεκάθαρα από την προσομοίωση της κίνησης των ατόμων C και Si στο GaussView στις υπό εξέταση μεταβατικές καταστάσεις. Σαν παράδειγμα εδώ παραθέτουμε τον κανονικό τύπο δόνησης των ατόμων του βένζολου σιλάνιου που αντιστοιχεί στην μιγαδική συχνότητα της $T_1(TS)$

		1 A		
Frequencies		--	-771.6407	
Red. masses		--	6.6080	
Frc consts		--	2.3182	
IR Inten		--	0.0000	
Atom	AN	X	Y	Z
1	6	-0.06	0.01	0.02
2	6	-0.04	0.00	-0.02
3	6	0.00	-0.03	-0.01
4	6	0.04	0.00	-0.02
5	6	0.06	0.01	0.02
6	6	0.00	0.00	-0.05
7	1	-0.05	0.00	0.01
8	1	-0.03	-0.01	-0.01
9	1	0.03	-0.01	-0.01
10	1	0.05	0.00	0.01
11	1	0.00	0.00	-0.05
12	6	0.00	0.59	0.17
13	1	0.08	-0.18	0.05
14	1	-0.08	-0.18	0.05
15	14	0.00	-0.21	-0.06
16	1	0.02	0.07	0.12
17	1	-0.01	-0.65	0.08
18	1	-0.02	0.07	0.12

Διαπιστώνουμε ότι η γεωμετρική παραμόρφωση αντιστοιχεί στην επιμήκυνση - διάσπαση του δεσμού C12-Si15 και η μέγιστη κίνηση αφορά τα άτομα C12, Si15, H17,

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

το οποίο άτομο του υδρογόνου είναι συνδεδεμένο με το άτομο του πυριτίου με απλό ομοιοπολικό χημικό δεσμό. Ανάλογα ισχύουν και για την πρώτη απλή διεγερμένη μεταβατική κατάσταση.

4. Η ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης είναι μεγαλύτερη από εκείνη του αντιδρώντος.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές της τάξεως των χημικών δεσμών όπως αυτές υπολογίστηκαν με την μέθοδο των φυσικών τροχιακών (Natural Orbitals-Gaussian NBO Version 3.1) των F. Weinhold κλπ.

Πίνακας 4. Τάξεις δεσμών (bond orders), p_{rs} , του βένζυλο σιλάνιου στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

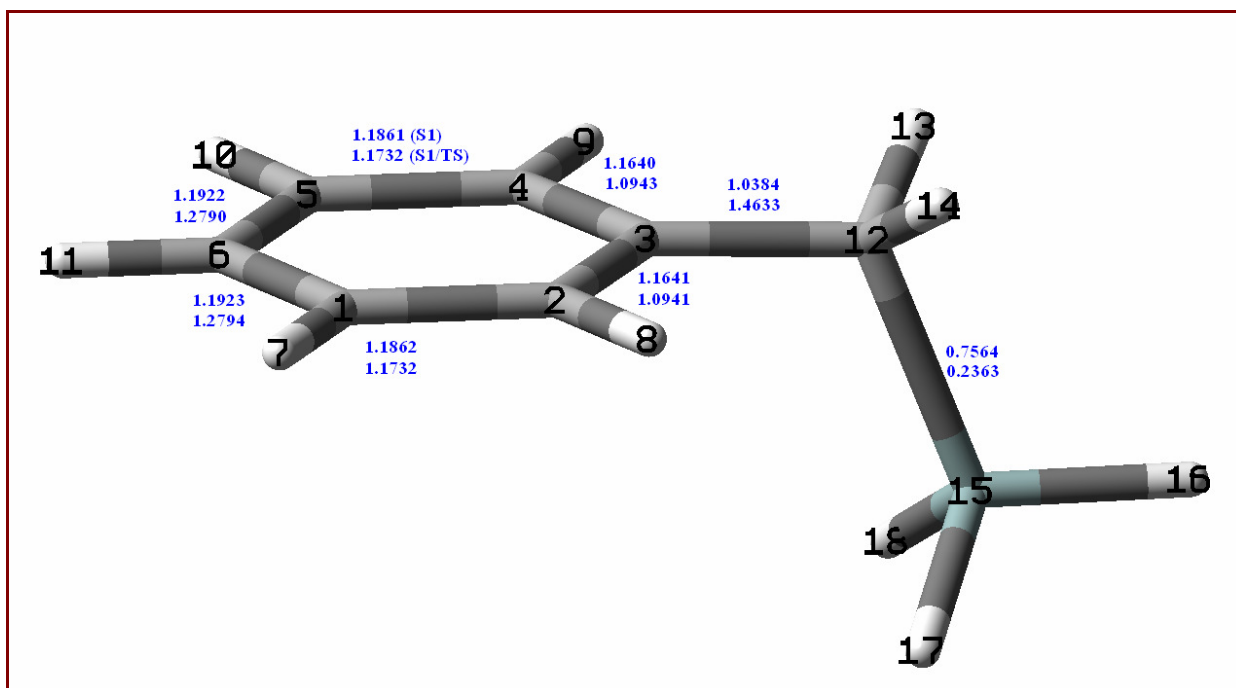
	p_{C1C2}	p_{C2C3}	p_{C3C4}	p_{C4C5}	p_{C5C6}	p_{C6C1}	p_{C3C12}	p_{C12Si}
S₀	1.3810	1.3508	1.3508	1.3810	1.3756	1.3756	1.0216	0.7616
T₁	1.624	1.0475	1.0475	1.6245	1.0954	1.0954	1.0499	0.7532
T₁(TS)	1.5911	1.0505	1.0505	1.5911	1.1543	1.1543	1.3321	0.3991
S₁	1.1862	1.1641	1.1640	1.1861	1.1922	1.1923	1.0384	0.7564
S₁(TS)	1.1732	1.0941	1.0943	1.1732	1.2790	1.2794	1.4633	0.2363

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα βλέπουμε ότι κατά την διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ ελαττώνεται ο χαρακτήρας του διπλού δεσμού μεταξύ των ανθρακατόμων, όπως το ίδιο συμβαίνει και στην κατάσταση $S_1(TS)$ με την διαφορά ότι εδώ τώρα ο δεσμός C3C12 αποκτά σημαντικό χαρακτήρα διπλού δεσμού ($p_{C3C12} = 1.4633$), και επειδή $p_{CSi} = 0.2363$ ο δεσμός CSi είναι κατά πολύ διασπασμένος στην πρώτη απλή διεγερμένη μεταβατική κατάσταση. Στις καταστάσεις T_1 και $T_1(TS)$ οι δεσμοί C1C2 και C4C5 αποκτούν αρκετά αυξημένο ποσοστό διπλού δεσμού (μεγαλύτερο ακόμη και από την βασική κατάσταση) ενώ στην μεταβατική κατάσταση της τριπλής (όπως και στην αντίστοιχη περίπτωση της $S_1(TS)$) ο δεσμός C3-C12 αποκτά και αυτός χαρακτήρα

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

διπλού δεσμού, ενώ τέλος στην μεταβατική κατάσταση της τριπλής διεγερμένης βλέπουμε ότι και ο δεσμός C-Si είναι αρκετά διασπασμένος αφού $\rho_{\text{CSi}}=0.3991$. Φαίνεται ότι η $T_1(\text{TS})$ θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως προϋμότερη μεταβατική κατάσταση σε σχέση με εκείνη της $S_1(\text{TS})$.

Για καλύτερη οπτικοποίηση του παραπάνω πίνακα παρακάτω δίνεται και σχηματική παράσταση των αποτελεσμάτων.



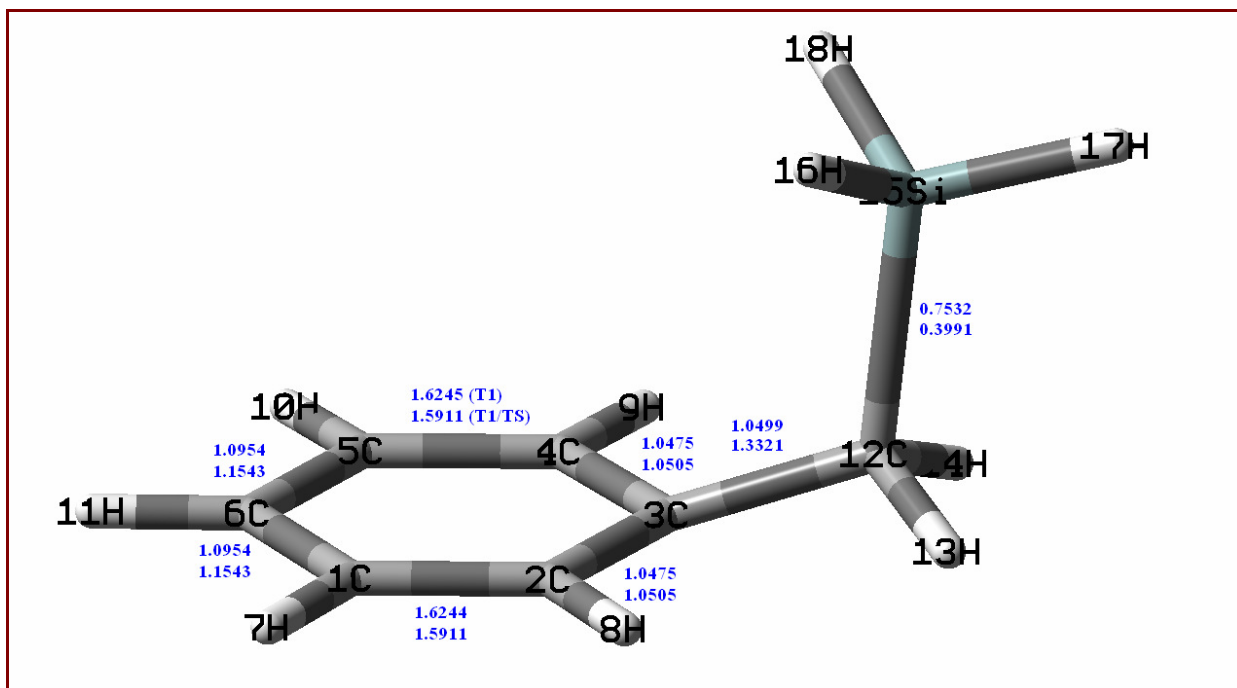
Σχήμα 20α: Τάξεις χημικών δεσμών (chemical bond orders) του βένζυλου σιλάνιου για τις ηλεκτρονιακές διεγερμένες καταστάσεις S_1 και $S_1(\text{TS})$.

Η πρώτη σειρά αναφέρεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση, ενώ η δεύτερη στην $S_1(\text{TS})$.

Συμπερασματικά, κατά τη διέγερση από την S_0 στην S_1 διατηρείται το επίπεδο συμμετρικό σύστημα, 'φουσκωμένο' όμως κατά 3% όσον αφορά τα μήκη των δεσμών του δακτυλίου και με ταυτόχρονη εξασθένιση κατά 14% της τάξης των δεσμών (bond order, ρ). Σε αυτό συμφωνούν και οι μειωμένες τιμές των δεικτών Wiberg (Πίνακας 6) καθώς και οι μηδενικές πυκνότητες spin (Πίνακας 7).

Η μετάβαση στη T_1 σηματοδοτεί όμως μεγαλύτερες μεταβολές: τόσο τα μήκη και οι γωνίες όσο και τάξεις των δεσμών του δακτυλίου δείχνουν μια διρριζοειδή, κοινοειδή μορφή, συνήθεις των τριπλών καταστάσεων.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 20β : Τάξεις χημικών δεσμών βένζολο σιλάνιου για τις ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις T_1 και $T_1(TS)$.

2. Ηλεκτρικά φορτία και ηλεκτροστατικά δυναμικά.

Σύντομη εισαγωγή στην έννοια του ηλεκτροστατικού δυναμικού.

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό (electrostatic potential, ESP) είναι το μέτρο της κατανομής των ηλεκτρικών φορτίων (θετικών-ατομικοί πυρήνες, αρνητικών-ηλεκτρόνια) στα μόρια. Ως γνωστό το ηλεκτροστατικό δυναμικό, V , σε ένα σημείο P ενός μορίου ορίζεται σαν την ενέργεια (έργο) που απαιτείται για την μεταφορά ενός μοναδιαίου (δοκιμαστικού) θετικού φορτίου από το άπειρο στο P . Το ESP μας δείχνει το πόσο αρνητικό ή θετικό είναι το μόριο στο σημείο P - μια θετική τιμή του δυναμικού υποδηλώνει ότι στο δοκιμαστικό φορτίο θα εξασκηθεί άπωση, ενώ σε ένα αρνητικό φορτίο θα εξασκηθεί έλξη με αποτέλεσμα να έχουμε έκλυση ενέργειας κατά την μεταφορά του αρνητικού φορτίου από το άπειρο στο σημείο P .

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Να σημειώσουμε εδώ ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι το συνολικό αποτέλεσμα των θετικών πυρήνων και των ηλεκτρονίων του μορίου σε αντίθεση με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα που είναι το συνολικό αποτέλεσμα μόνο των ηλεκτρονίων - ηλεκτρονικής κατανομής.

Έτσι, για ένα μόριο το δυναμικό που οφείλεται σε ένα σημειακό φορτίο Z το οποίο βρίσκεται σε μια απόσταση r από το μοναδιαίο θετικό φορτίο θα δίνεται από την σχέση,

$$V(P) = \int_r^{\infty} \frac{Z \cdot 1}{r^2} dr = \frac{Z}{r} \quad (3)$$

Το ESP που οφείλεται στους ατομικούς πυρήνες δίνεται από την σχέση (4),

$$V_{nuc.}(P) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_p - \vec{r}_A|} \quad (4)$$

Η παράσταση $|\vec{r}_p - \vec{r}_A|$ εκφράζει την απόσταση μεταξύ του πυρήνα A και του σημείου P , πάντα σε σχέση με ένα σύστημα Καρτεσιανών συντεταγμένων. Για τον υπολογισμό του ESP που οφείλεται στα ηλεκτρόνια του μορίου ο παραπάνω τύπος του αθροίσματος αντικαθίσταται από ένα χωρικό (volume) ολοκλήρωμα σε σχέση με απειροστικούς όγκους της ηλεκτρονικής πυκνότητας ή πυκνότητας φορτίου (charge density) και για όλο τον μοριακό χώρο. Επομένως το συνολικό ESP υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση,

$$V_{tot}(P) = V_{nuc.}(P) + V_{el}(P) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_p - \vec{r}_A|} + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}_p - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (5)$$

όπου $\rho(\vec{r})$ είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό υπολογίζεται σε πολλά σημεία στην επιφάνεια του προς εξέταση μορίου και κατόπιν πραγματοποιείται προσαρμογή των ηλεκτρικών φορτίων στο υπολογισθέν ESP με την

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (least-squares). Για την αλγοριθμική υλοποίηση βλέπε [165, σελ. 381].

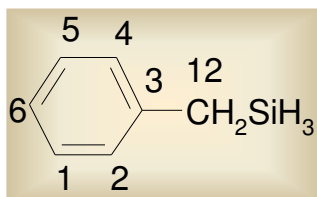
Το ESP απεικονίζεται στην επιφάνεια van der Waals του μορίου με χρωματική κωδικοποίηση σαν μια έγχρωμη επιφάνεια, όπου η βαθμιαία μείωση του αρνητικού φορτίου προς το θετικό απεικονίζεται αντίστοιχα με τα χρώματα **κόκκινο-πορτοκαλί-κίτρινο-πράσινο-θαλασσί-μπλε**. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό έχει χρησιμοποιηθεί στην εξήγηση της χημικής δραστηρότητας και των ενεργών κέντρων των μορίων.

Ηλεκτρικά φορτία και ηλεκτροστατικά δυναμικά στις διεγερμένες καταστάσεις του βένζυλο σιλάνιου.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι τιμές των ηλεκτρικών φορτίων (q) κατά Mulliken όπως επίσης και με την μέθοδο των φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO-Natural Bonding Orbitals) [111, 140]

Πίνακας 5A : Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (σε e) για το βένζυλο σιλάνιο στις εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις

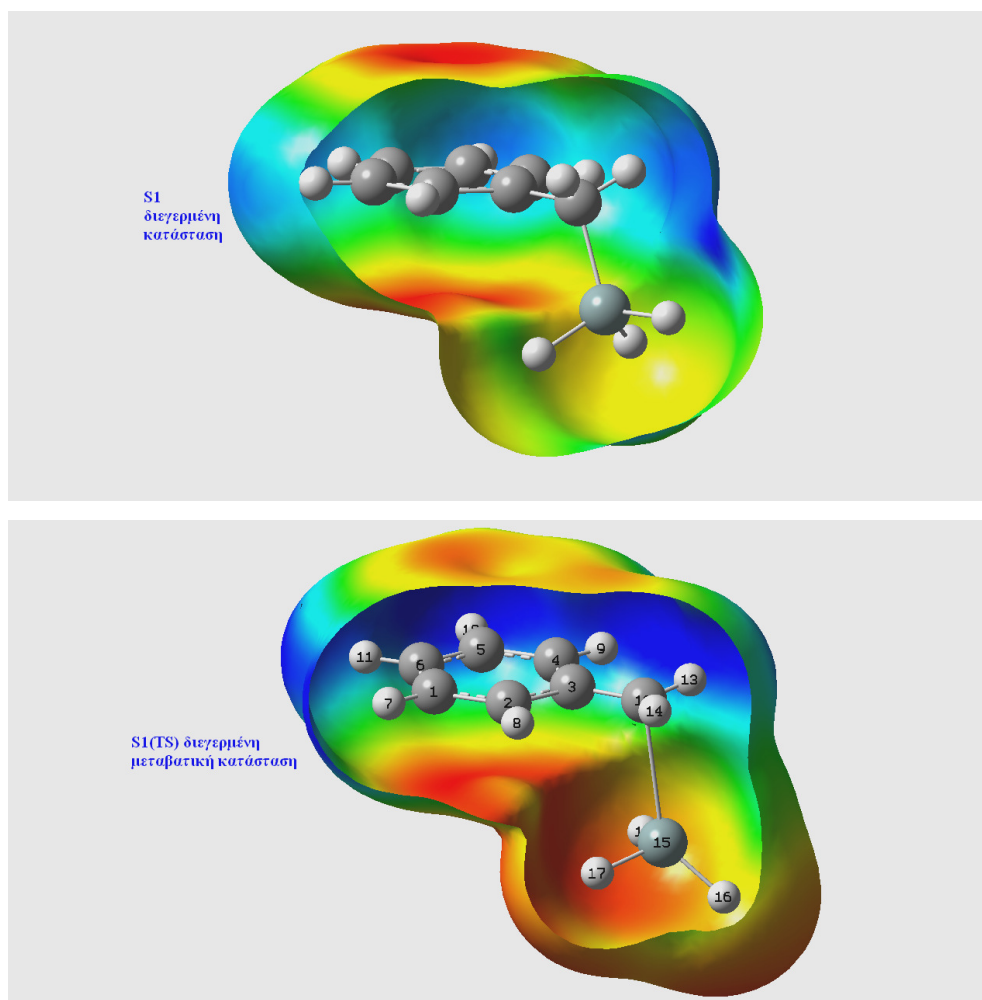
	q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{C4}	q_{C5}	q_{C6}	q_{C12}	q_{Si}
S_0	-0.191	-0.214	0.039	-0.214	-0.191	-0.201	-0.610	0.670
T_1	-0.184	-0.194	0.016	-0.194	-0.184	-0.217	-0.615	0.665
$T_1(TS)$	-0.188	-0.193	0.058	-0.193	-0.188	-0.211	-0.537	0.461
S_1	-0.198	-0.210	0.026	-0.210	-0.198	-0.198	-0.610	0.669
$S_1(TS)$	-0.190	-0.202	0.086	-0.202	-0.190	-0.201	-0.497	0.384



3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

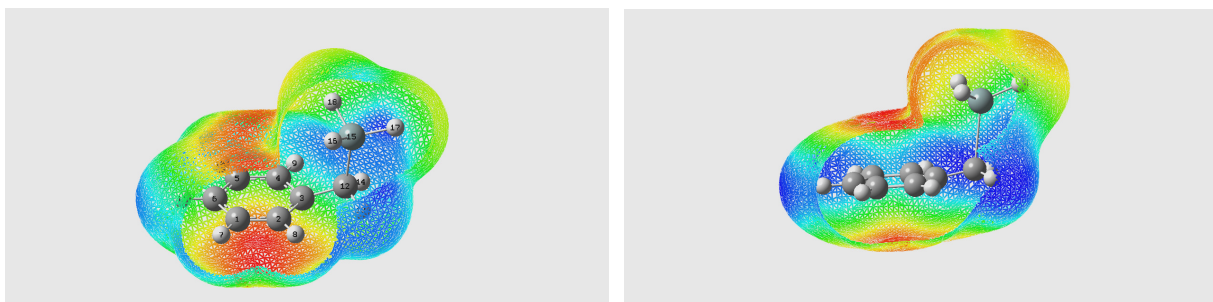
Πίνακας 5B : NBO ηλεκτρικά φορτία (σε e)

	q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{C4}	q_{C5}	q_{C6}	q_{C12}	q_{Si}
S_0	-0.210	-0.217	-0.037	-0.217	-0.210	-0.225	-0.887	1.114
T_1	-0.237	-0.224	0.029	-0.224	-0.237	-0.157	-0.905	1.095
$T_1(TS)$	-0.238	-0.198	-0.036	-0.198	-0.238	-0.166	-0.581	0.796
S_1	-0.208	-0.205	-0.027	-0.205	-0.208	-0.205	-0.895	1.108
$S_1(TS)$	-0.195	-0.150	-0.100	-0.150	-0.195	-0.248	-0.487	0.712



Σχήμα 21 : Ηλεκτροστατικά δυναμικά των διεγερμένων καταστάσεων S_1 και $S_1(TS)$ του βένζυλου σιλάνιου.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 22 : Ηλεκτροστατικά δυναμικά των διεγερμένων καταστάσεων T_1 και $T_1(TS)$ του βένζολο σιλάνιου

Από την εξέταση των πινάκων 5A και 5B προκύπτει ότι κατά την μετάβαση $S_1 \rightarrow S_1(TS)$ παρατηρείται μια μικρή μεταφορά αρνητικού φορτίου στα άτομα C6 και Si (σχήμα 21). Επίσης βλέπουμε ότι εκτός από τις αριθμητικές διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των NBO και Mulliken φορτίων, υπάρχουν και διαφορές στο πρόσημο των φορτίων που αφορούν το ίδιο άτομο. Για παράδειγμα, η μέθοδος Mulliken εκχωρεί στον C3 πάντα θετικό φορτίο κάτι που δεν συμβαίνει στην μέθοδο NBO- ο C3 εμφανίζεται στον πίνακα με θετικό φορτίο στην κατάσταση T_1 ενώ στις άλλες ηλεκτρονικές καταστάσεις φέρει αρνητικό φορτίο. Για την πορεία $T_1 \rightarrow T_1(TS)$ και οι δύο μέθοδοι προβλέπουν ελάττωση του αρνητικού φορτίου στον C12 και θετικού φορτίου στο Si. Όμως για τον C3 η μεν μέθοδος Mulliken προβλέπει αύξηση του θετικού του φορτίου, ενώ η μέθοδος NBO προβλέπει μεταβολή από θετικό σε αρνητικό φορτίο. Ακόμη, η διπολική ροπή του μορίου, μ , ελαττώνεται κατά την σειρά S_0, S_1, T_1 , με ανάλογο αποτέλεσμα να ισχύει και για τις μεταβατικές καταστάσεις.

3. Δείκτες Wiberg (ελεύθερο σθένος) – spin density

Ο δείκτης δεσμού ενός ατόμου κατά Wiberg (Wiberg bond index) εκφράζει τον συνολικό βαθμό συμμετοχής στον σχηματισμό δεσμών ενός ατόμου ή με άλλα λόγια τον συνολικό βαθμό δεσμικότητας ενός ατόμου. Αποτελεί σήμερα την σύγχρονη έκδοση του δείκτη N_r που στις δεκαετίες 1940 και 1950 υπολογιζόταν με την μέθοδο Huckel [178, 179, 184 -187] ως

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

$$N_r = \sum_{r \rightarrow s} p_{rs} \quad (6)$$

όπου p_{rs} είναι η συνολική τάξη ενός χημικού δεσμού και ο συμβολισμός $r \rightarrow s$ υποδηλώνει ότι τα άτομα r και s συνδέονται μεταξύ τους. Ο δείκτης δεσμού N_r συνδέθηκε παλαιότερα στις προαναφερόμενες δεκαετίες με την έννοια του ελεύθερου σθένους F_r - free valence (αλλά και με την χημική δραστικότητα των μορίων), μια έννοια που εισήχθηκε πριν από περισσότερα από 180 χρόνια από τον Thiele (μερικό σθένος). Το ελεύθερο σθένος συνδέεται με τον δείκτη N_r μέσω της σχέσης

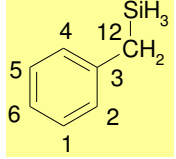
$$F_r = N_{\max} - N_r \quad (7)$$

Για ένα ανθρακάτομο $N_{\max} = 4.732$ και επομένως μπορούμε να γράψουμε την (7) ως

$$F_r = 4.732 - N_r \quad (8)$$

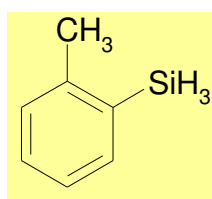
Όσο μικρότερος είναι ο δείκτης δεσμού ή δείκτης Wiberg, τόσο μεγαλύτερο είναι το ελεύθερο σθένος ενός ατόμου και αντίστροφα. Επομένως ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της χημικής δραστικότητας των μορίων και των ατόμων τους. Για κάποιες αντιδράσεις έχει βρεθεί στενή σχέση μεταξύ της ταχύτητάς των και του ελεύθερου σθένους σε ορισμένα ενεργά κέντρα των αντιδρώντων μορίων. Στον πίνακα 6 παρατίθενται οι τιμές δεικτών Wiberg για επιλεγμένα άτομα του βένζολο σιλάνιου και για όλες τις ηλεκτρονικές καταστάσεις του μορίου,

Πίνακας 6 : Δείκτες Wiberg όπως υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος NBO

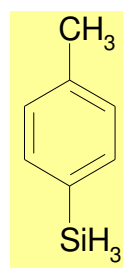
	Δείκτης Wiberg S_0	Δείκτης Wiberg S_1	Δείκτης Wiberg $S_1(TS)$	Δείκτης Wiberg T_1	Δείκτης Wiberg $T_1(TS)$
C1	3.8072	3.3516	3.4280	3.6913	3.7325
C2	3.8067	3.3405	3.2683	3.6563	3.6388
C3	3.8598	3.4175	3.7029	3.2200	3.4953
C6	3.8063	3.3560	3.5291	3.1973	3.3062
C12	3.6867	3.6835	3.6285	3.6857	3.6514
Si	3.5632	3.5485	2.9910	3.5460	3.1872

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Βλέπουμε ότι ο C2 έχει τον μικρότερο δείκτη δεσμού Wiberg τόσο στην S_1 διεγερμένη κατάσταση, όσο και στην $S_1(TS)$, άρα θα έχει και το μεγαλύτερο ελεύθερο σθένος. Συνεπώς κάποιος θα μπορούσε να πει ότι αυτή η πρόταση θα μπορούσε να δικαιολογήσει το πειραματικά παρατηρηθέν προϊόν της μετάθεσης του βένζυλο σιλάνιου στην S_1 διεγερμένη κατάσταση που είναι το ο-μέθυλο σίλυλο βενζόλιο (ή ο-σίλυλο τολουόλιο)



ο-σίλυλο τολουόλιο



p-σίλυλο τολουόλιο

Επίσης βλέπουμε ότι στις διεγερμένες καταστάσεις T_1 και $T_1(TS)$ ο C6 έχει τον μικρότερο δείκτη Wiberg και συνεπώς η μετάθεση της σίλυλο ρίζας (SiH_3 -) μπορούμε να προβλέψουμε ότι θα είναι στην πάρα (p-) θέση, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του p-σίλυλο τολουόλιου ως ένα πιθανό προϊόν της τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Ο σχηματισμός ελεύθερων ριζών στην τριπλή είναι επίσης δυνατός ως δεύτερο(;) φωτοχημικό δυναμικό κανάλι σχηματισμού προϊόντων, αλλά η κβαντοχημική απόδοση μπορεί να βρεθεί μόνο με υπολογισμούς φωτοδυναμικής. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και αν χρησιμοποιήσουμε την σχέση (6) για να υπολογίσουμε τον δείκτη N_r (σημερινός δείκτης Wiberg) διαπιστώνουμε την καλή σχετικά προσέγγιση που υπάρχει σήμερα με την σύγχρονη τιμή του δείκτη Wiberg όπως εξάλλου φαίνεται παρακάτω στο παράδειγμα που αφορά την $T_1(TS)$ ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση του βένζυλο σιλάνιου :

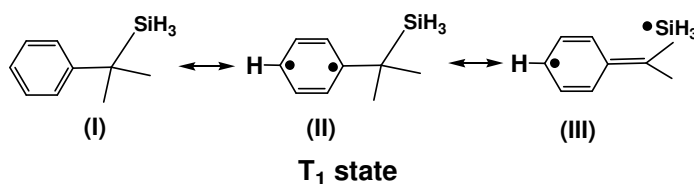
	<u>Δείκτης Wiberg</u>	<u>Δείκτης N_r</u>
Ατομο: C1	3.7325	3.6725
C2	3.6388	3.5720
C3	3.4953	3.4331
C6	3.3062	3.2480

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Δείκτης Wiberg Δείκτης Nr

C7 3.6513 3.5850

Αξίζει να σημειώσουμε εδώ ότι οι υπολογισμοί της πυκνότητας του spin (spin density, [214]), πίνακας 7, δείχνουν ότι μόνο στην τριπλή κατάσταση το βένζυλο σιλάνιο βρίσκεται υπό την μορφή διριζας και από την $T_1(TS)$ και μετά αρχίζει να φαίνεται ξεκάθαρα ο σχηματισμός ριζών. Η αρχή δημιουργίας ριζών από την τριπλή μεταβατική κατάσταση και στην συνέχεια όπως αποδεικνύεται (πίνακες 1 & 2 και σχήματα 17 - 19) ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών σαν αποτέλεσμα της πλήρους διάσπασης του δεσμού C-Si συμφωνεί απολύτως με τα πειραματικά δεδομένα παρατήρησης ελευθέρων ριζών από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του βένζυλου σιλάνιου.



Σχήμα 23 : Διριζοειδής χαρακτήρας του βένζυλου σιλάνιου στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση

Αυτός ο διριζοειδής χαρακτήρας και το β-φαινόμενο πυρίτιου καθιστούν και τη κανονική δομή (III) σημαντική, πράγμα που φαίνεται στα μήκη και τις τάξεις των δεσμών C3C12 και C12Si (φαινόμενο υπερσυσζυγίας). Χαρακτηριστικές είναι και εδώ οι μειωμένες τιμές των δεικτών Wiberg (Πίνακας 6) καθώς και οι μεγάλες τιμές πυκνοτήτων spin (Πίνακας 7) στις θέσεις para- και ipso (C6 και C3) και στο πυρίτιο. Οι μεταβατικές καταστάσεις $S_1(TS)$, $T_1(TS)$ διατηρούν γενικά τον επίπεδο χαρακτήρα του δακτυλίου με περαιτέρω μικρή χαλάρωση όλων των δεσμών (Σχήματα 20α,β και Πίνακας 3) εκτός του C12-Si που υφίσταται δραστική εξασθένιση. Οι δεσμοί όμως C6C5, C6C1 C3C12 αποτελούν εξαίρεση και ενισχύονται, πράγμα που προΐδεάζουν για επαναρωματοποίηση του δακτυλίου στην πορεία προς ολική διάσπαση του C12-Si και σχηματισμό βενζυλικής ρίζας.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Το τελευταίο φαίνεται ιδιαίτερα ανάγλυφα στη μεγάλη πυκνότητα του Si (0.61, Πίνακας 7)

Παρατήρηση. Όλοι οι υπολογισμοί της πυκνότητας του spin έγιναν με την μέθοδο της TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) στην αντίστοιχη βελτιστοποιημένη CASSCF μοριακή γεωμετρία του βένζυλο σιλάνιου με το συναρτησιακόν UB3LYP και το σύνολο βάσης 6-31g(d).

Η συνολική διαπίστωση που επιτρέπουν τα δεδομένα των Πινάκων 4 και 5 είναι ότι οι πολώσεις των δεσμών στις S_0 , S_1 και T_1 είναι παρόμοιες και γενικά μικρές. Στα άτομα όμως που μετέχουν στη διάσπαση (C3-C12-Si) έχουμε σημαντικές πολώσεις που στις $S_1(TS)$ και $T_1(TS)$ υφίσταται δραστική μείωση δεδομένου της ομολυτικής τελικά διάσπασης του C12-Si

Πίνακας 7 : Mulliken spin densities για τις τέσσερις διεγερμένες καταστάσεις του βένζυλου σιλάνιου. Για τις πρώτες δύο στήλες ισχύει ότι το συνολικό άθροισμα των πυκνοτήτων του spin είναι ίσο με μηδέν, ενώ για κάθε μία από τις δύο τελευταίες το άθροισμα αυτό είναι ίσο με δύο (2)

	Άτομο	S_1	$S_1(TS)$	T_1	$T_1(TS)$
1	C	0.000000	0.000000	-0.002266	-0.118978
2	C	0.000000	0.000000	0.168114	0.269384
3	C	0.000000	0.000000	0.819428	0.394903
4	C	0.000000	0.000000	0.168145	0.269307
5	C	0.000000	0.000000	-0.002287	-0.118909
6	C	0.000000	0.000000	0.829172	0.644860
7	H	0.000000	0.000000	-0.003010	0.002696
8	H	0.000000	0.000000	-0.010747	-0.014497
9	H	0.000000	0.000000	-0.010748	-0.014493
10	H	0.000000	0.000000	-0.003009	0.002693
11	H	0.000000	0.000000	-0.041639	-0.031658
12	C	0.000000	0.000000	-0.047290	0.096147
13	H	0.000000	0.000000	0.014496	0.000517
14	H	0.000000	0.000000	0.014504	0.000535
15	Si	0.000000	0.000000	0.099449	0.609780
16	H	0.000000	0.000000	-0.002491	-0.006695
17	H	0.000000	0.000000	0.012671	0.021088
18	H	0.000000	0.000000	-0.002492	-0.006682

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

4. Ενέργειες διεγερμένων καταστάσεων

Οι ενέργειες του βένζυλου σιλάνιου στις διάφορες ηλεκτρονικές καταστάσεις και οι διαφορές τους παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες και ακολουθεί συγκριτικό ενεργειακό διάγραμμα. Να σημειώσουμε εδώ ότι όλοι οι υπολογισμοί που αναφέρονται παρακάτω έγιναν με την μέθοδο **casscf** και το σύνολο βάσης 6-31G(d), όπως επίσης και με την θεωρία διαταραχής **caspt2** (**c**omplete **a**ctive **s**pace **p**erturbation **t**o **2**nd order). Η μονάδα ενέργειας που χρησιμοποιείται είναι το Hartree (h ή e_h) ενώ οι ενεργειακές διαφορές εκφράζονται σε kcal/mol, όπου $1 h = 627.5095 \text{ kcal/mol}$.

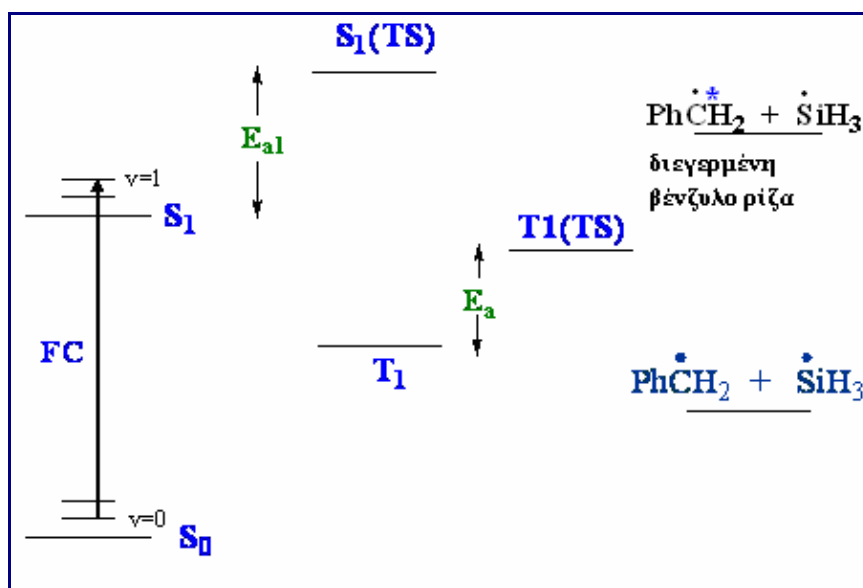
Πίνακες 8 & 9 : Ενέργειες και διαφορές των για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις του βένζυλου σιλάνιου. Η παράσταση $\Delta(\)$ παριστάνει την αδιαβατική ενεργειακή διαφορά, ενώ E_a και $E_{a,1}$ είναι αντίστοιχα οι ενέργειες ενεργοποίησης για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις $T_1 \rightarrow T_1(\text{TS})$ και $S_1 \rightarrow S_1(\text{TS})$.

Ενέργεια / hartrees	E_e	E_0	E_{caspt2}
S_0	-559.90266	-559.75160	-560.749
S_1	-559.72845	-559.58258	-560.56975
$S_1(\text{TS})$	-559.68391	-559.54216	-560.51914
T_1	-559.77316	-559.62887	-560.61849
$T_1(\text{TS})$	-559.75108	-559.60818	-560.59427

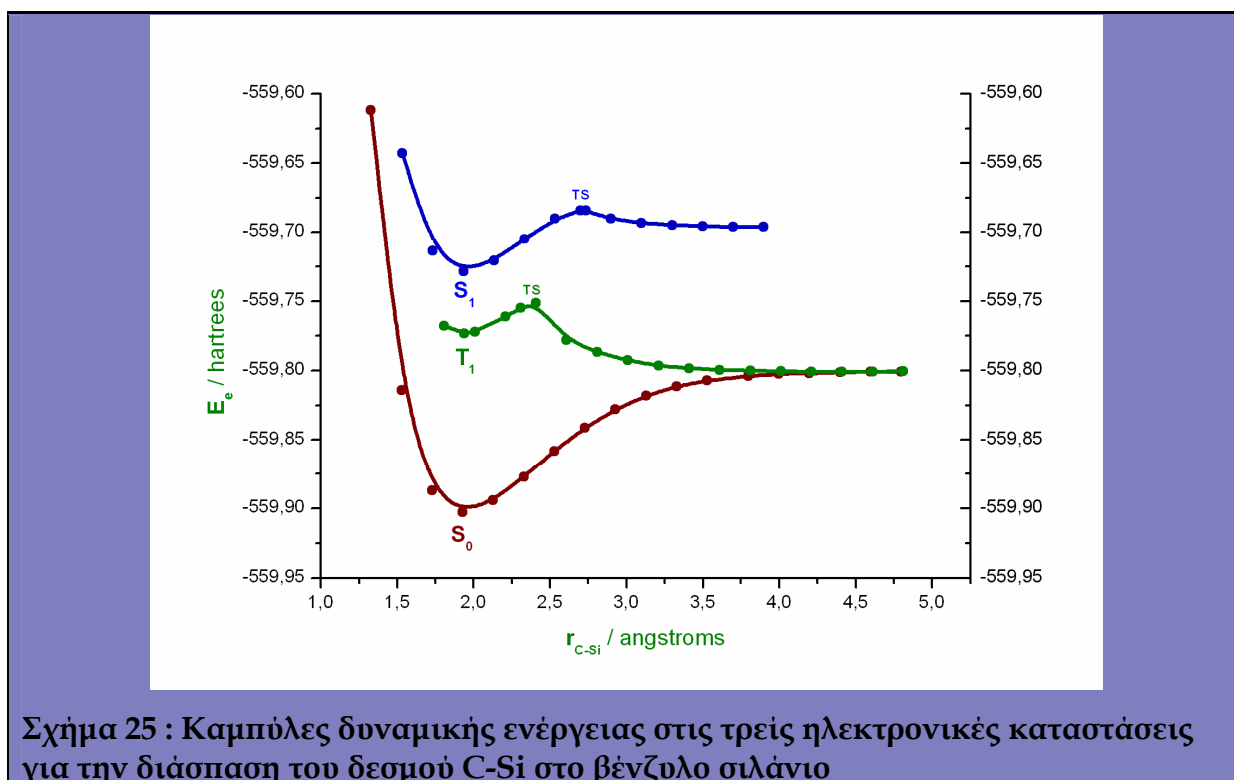
μέθοδος Kcal/mol	CASSCF	CASSCF+ZPE	CASPT2	CASPT2 + ZPE
$\Delta(T_1-S_0)$	81.263	77.014	81.896	77.65 ^α /78.50*
$\Delta(S_1-S_0)$	109.318	106.062	112.481	109.22 ^β /109.92*
E_a	13.855	12.893	15.198	14.32
$E_{a,1}$	27.949	25.364	31.758	29.18

Πειραματικές τιμές α : 82.10, [63] και β : 104.2 kcal/mol, ενώ για το βενζόλιο είναι 110 kcal/mol, [144]. * Τιμές υπολογισμένες στους 25 °C.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο



Σχήμα 24 : Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονικών διεγερμένων καταστάσεων βένζυλο σιλάνιο. (E_{caspt2} : FC = 113.54, E_{a1} = 29.18 και E_a = 14.32 kcal/mol)



Σχήμα 25 : Καμπύλες δυναμικής ενέργειας στις τρεις ηλεκτρονικές καταστάσεις για την διάσπαση του δεσμού C-Si στο βένζυλο σιλάνιο

Ο ενεργειακός χάρτης των διασπάσεων δείχνει ότι η δημιουργία της διεγερμένης βενζυλικής ρίζας από την S_1 είναι ενεργειακά αδύνατη παρότι συμμετρικά επιτρεπόμενη. Σε αντίθεση, η διάσπαση από την T_1 είναι ενεργειακά και συμμετρικά δυνατή.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

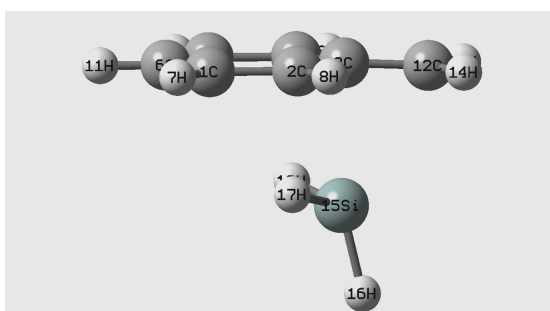
3.10 Κωνικές τομές υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας (Conical Intersections)

Οι υπερεπιφάνειες δυναμικής ενέργειας, S_0 και S_1 , εξερευνήθηκαν λεπτομερώς για πιθανή εύρεση κωνικών τομών (CI) οι οποίες οδηγούν σε συγκεκριμένα φωτοπροϊόντα [109, 139, 140, 250]. Από την έρευνα βρέθηκαν έξι S_0/S_1 κωνικές τομές οι οποίες τελικά οδήγησαν στον σχηματισμό συγκεκριμένων φωτοπροϊόντων.

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά όλα τα στάδια και όλες οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στην εύρεση των CI όπως επίσης και των αντίστοιχων προϊόντων που προέκυψαν.

Πρώτη S_0/S_1 κωνική τομή (1st S_0/S_1 CI)

Αρχίζοντας την αναζήτηση πιθανού CI, ξεκινάμε από την μοριακή γεωμετρία του βένζολου σιλάνιου στην $S_1(TS)$ ηλεκτρονιακή διεγερμένη κατάσταση και μεταβάλλουμε την γωνία C3C12Si στις 60°. Σε αυτή την περίπτωση το άτομο του Si βρίσκεται σχεδόν κάθετα και κάτω από τον C3, σε απόσταση περίπου 2.34 Å από αυτόν και ισοπέχοντας από τα ανθρακάτομα C2 και C4 (2.73 Å), όπως επίσης και από τα ανθρακάτομα C1 και C5 (3.39 Å) και αυτό φαίνεται καθαρά στο παρακάτω σχήμα της αρχικής μοριακής γεωμετρίας.



```
Gjf: #p opt=conical casscf(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/STO-3G nosymm guess=read geom=connectivity  
pop=full scfcon=6  
charge=0 spin multiplicity =1
```

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η εύρεση του βέλτιστου CI επιτυγχάνεται σε μόλις 29 βήματα ή στάδια που σημαίνει ότι η αρχική γεωμετρία ήταν σχετικά κοντά σε εκείνη της κωνικής τομής των δύο ενεργειακών επιφανειών. Η δε διαφορά ενέργειας στο σημείο CI είναι ίση με 0.0314 kcal/mol. Στην συνέχεια εκτελούμε έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας στην γεωμετρία της κωνικής με το σύνολο βάσης 3-21G, χρησιμοποιώντας state average orbitals,

```
#P CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/3-21G nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=7  
single point state average calculation
```

```
0,1
```

```
! Weight the two states equally
```

```
0.5 0.5
```

Στην συνέχεια βελτιστοποιούμε την παραπάνω γεωμετρία κωνικής τομής με το σύνολο βάσης 6-31G(d).

```
#P CAS(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/6-31G(d) Opt=Conical scfcon=6 nosymm pop=full guess=read  
geom=check
```

```
6-31g(d) optimized conical intersection
```

```
0,1
```

Πλήρης σύγκλιση επιτυγχάνεται σε 77 στάδια. Η τελική μήτρα πυκνότητας της μέσης κατάστασης (final state average density matrix) στο σημείο CI είναι η εξής :

1	2	3	4	5
1 0.189252D+01				
2 0.720292D-05 0.195161D+01				
3 0.102530D-04 0.433318D-04 0.141100D+01				
4 -0.937470D-05 -0.550341D-05 0.116540D-04 0.190117D+01				
5 0.591161D-05 -0.375761D-04 -0.449767D-05 0.118940D-04 0.558900D+00				
6 -0.104985D-04 -0.516526D-05 0.386155D-04 -0.106392D-06 0.449241D-04				
7 -0.140221D-04 0.131570D-04 -0.187788D-04 0.832530D-06 -0.800441D-05				
8 -0.115498D-04 -0.106127D-05 -0.229132D-04 0.690316D-05 -0.447480D-05				
6	7	8		
6 0.969488D-01				
7 0.115785D-04 0.140414D+00				
8 0.105916D-05 -0.695462D-05 0.474387D-01				

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων στο σημείο του CI εδώ είναι ακριβώς ίση με $\Delta E=0$ kcal/mol ($E_1=E_2= -559.73993$ h).

Η βέλτιστη μοριακή γεωμετρία σε αυτή την περίπτωση μαζί με μια ανάλυση με την μέθοδο των Φυσικών Δεσμικών Τροχιακών (NBOs),[140], φαίνεται στα παρακάτω σχήματα

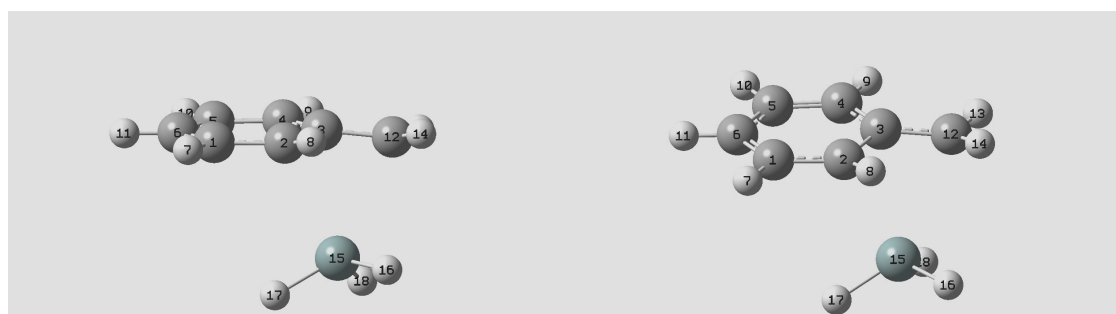
```
#P CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/6-31G(d) pop=nbo read density=current nosymm  
pop=full guess=read geom=check
```

.....

```
! Weight the two states equally
```

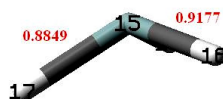
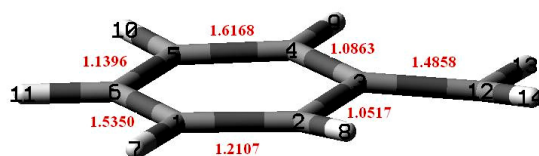
```
0.5 0.5
```

```
$nbo bndidx $end)
```



(α)

(β)



(γ)

Σχήμα 26 : (α), (β) - Διαφορετικές προοπτικές γεωμετρίας στο πρώτο S_0/S_1 σημείο CI του βένζολο σιλάνιου και (γ) τάξεις δεσμών (p_{rs})

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Πίνακας 10 : Υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι και τάξεις χημικών δεσμών για την πρώτη S_0/S_1 κωνική κωνική τομή (CI_1) των υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας στο βένζυλο σιλάνιο.

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C2Si}	r_{C3Si}	r_{C3C12}	r_{C12Si}
1.409	1.450	1.435	1.377	1.423	1.383	2.621	2.632	1.412	2.718
θ_{123}	θ_{234}	θ_{345}	θ_{456}	θ_{561}	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{3,12,15}$		
120.73	116.47	121.33	121.36	119.05	120.62	122.29	71.35		
$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,12,15}$	$\varphi_{1,2,3,4}$							
-174.03	62.54	-2.84							
$P_{1,2}$	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$P_{4,5}$	$P_{5,6}$	$P_{6,1}$	$P_{3,12}$	$P_{12,15}$	$P_{2,15}$	$P_{3,15}$
1.21	1.05	1.09	1.62	1.14	1.54	1.49	0.04	0.36	0.17

r (μήκος/Å), θ και φ (διεδρη) γωνίες σε μοίρες (°)

Πίνακας 11 : Ηλεκτρικά φορτία σε (e) ατόμων με την μέθοδο των φυσικών τροχιακών και Mulliken.

q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{C4}	q_{C5}	q_{C6}	q_{C12}	q_{Si}
-0.187	-0.417	-0.049	-0.219	-0.183	-0.267	-0.637	1.085
-0.145	-0.341	-0.030	-0.208	-0.182	-0.219	-0.476	0.535

Από την NBO ανάλυση στο σημείο της κωνικής τομής προκύπτει ότι υπάρχουν περίπου 1.55 e σε δεσμικό τροχιακό σ_{C2-Si} και 0.23 e στο αντιδεσμικό σ^*_{C2-Si} (αριθμός 130), η μορφή των οποίων είναι η εξής :

$$\sigma_{C2-Si} = 0.8488(p)_{C2} + 0.5287(sp^{3.42})_{Si} \text{ και } \sigma^*_{C2-Si} = 0.5287(p)_{C2} - 0.8488(sp^{3.42})_{Si} .$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι τόσο το δεσμικό όσο και το αντιδεσμικό τροχιακό σχηματίζονται πρακτικά από ένα p τύπου τροχιακό το οποίο ανήκει στον άνθρακα C2 και από ένα υβριδικό (φυσικό) $sp^{3.42}$ τροχιακό του ατόμου του πυριτίου. Τα τροχιακά p και $sp^{3.42}$ αποκλίνουν από την νοητή ευθεία που ενώνει τα άτομα C2 και Si κατά 21.5° και 13.6° αντίστοιχα. Τέλος να αναφέρουμε εδώ ότι η καταληψιμότητα των επίσης αντιδεσμικών τροχιακών π^*_{C1C6} (126) , π^*_{C3C12} (133) , π^*_{C4C5} (135) είναι 0.27913, 0.38090

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

και 0.20762 e αντίστοιχα με βάση την ανάλυση της CASSCF κυματοσυνάρτησης και της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και αυτά χαρακτηρίζονται ως μη-Lewis τροχιακά (Non-Lewis orbitals) από το πρόγραμμα NBO. Επίσης όπως είναι γνωστό τα σημεία CI δεν είναι στάσιμα σημεία όπως είναι τα ελάχιστα και τα μέγιστα και έχουν χαρακτηριστεί ως ιδιάζοντα ή ιδιόμορφα ή ανώμαλα (singular points - singularities) σημεία. Πράγματι ένας υπολογισμός συχνότητων σε αυτό το σημείο CI βρίσκει δύο αρνητικές συχνότητες με $\nu = -328.28 \text{ cm}^{-1}$ και -109.87 cm^{-1} .

Εξετάζοντας τον κανονικό τύπο δόνησης των ατόμων που αντιστοιχεί στην πρώτη μιγαδική (αρνητική) συχνότητα διαπιστώνεται μια έντονη ταλάντωση του C2 του βενζολικού δακτυλίου προς το μέρος του πυριτίου, με ταυτόχρονη παραμόρφωση του δακτυλίου, και του ατόμου του πυριτίου προς τον C2.

Στην συνέχεια θα προσπαθήσουμε να προβλέψουμε δυνατά φωτοπροϊόντα από αυτό το σημείο.

Ξεκινάμε από την συγκεκριμένη γεωμετρία της ευρεθείσας κωνικής τομής κατεβαίνοντας προς την ενεργειακή επιφάνεια της βασικής κατάστασης (S_0). Εφόσον αρχικά βρισκόμαστε στο ιδιάζον σημείο CI θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε αρχικά τροχιακά που έχουν βελτιστοποιηθεί για την συγκεκριμένη κατάσταση (state averaged orbitals - τροχιακά μέσης κατάστασης), δηλαδή σε έναν υπολογισμό state-averaged CASSCF τα τροχιακά βελτιστοποιούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παράσχουν την καλύτερη δυνατή περιγραφή της προκαθορισμένης ομάδας των ενεργειακών καταστάσεων. Καθορίζοντας την υψηλότερη κατάσταση που μας ενδιαφέρει με την επιλογή **nroot**, τότε όλες οι καταστάσεις μεταξύ της ενεργειακά υψηλότερας και της θεμελιώδους θα “μεσιαστούν”. Το δε ποσοστό συμμετοχής της κάθε κατάστασης εκφράζεται σαν ποσοστό στην μονάδα. Θα πρέπει να βελτιστοποιήσουμε ένα ελάχιστο της βασικής κατάστασης (S_0) ξεκινώντας από το σημείο CI. Συνεπώς θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε και το σωστό gradient (Grad) στην όλη βελτιστοποίηση. Η προς βελτιστοποίηση βασική κατάσταση υποδηλώνεται με τους κωδικούς **IOp(5/97=100)** και **IOp(10/97=100)**.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

```
#P CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/STO-3G guess=read geom=check nosymm  
Opt=CalcFC scfcon=6 IOp(5/17=41000200,5/97=100) IOp(10/10=700007,10/97=100) pop=full
```

optimising a ground state minimum starting from the CI geometry.

```
0,1  
! Weight the two states equally  
0.5 0.5
```

Από τον υπολογισμό προκύπτει ότι ικανοποιούνται μόνο τα δύο από τα τέσσερα κριτήρια σύγκλισης,

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000055	0.000450	YES
RMS Force	0.000011	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.018805	0.001800	NO
RMS Displacement	0.003591	0.001200	NO
Predicted change in Energy=-8.812700D-07			
Optimization stopped.			
-- Number of steps exceeded, NStep= 108			

Συνεχίζουμε τον υπολογισμό και πλήρης σύγκλιση επιτυγχάνεται σε μόλις τρία (3) βήματα. Εφόσον τώρα η διαφορά ενεργειών μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι $\Delta E(S_1 - S_0) = 119.15$ kcal/mol, αυτό σημαίνει ότι το σύστημα έχει πλέον απομακρυνθεί από το σημείο της S_0/S_1 κωνικής τομής με μετάβαση στην κατάσταση S_0 και επομένως θα γίνει επαναβελτιστοποίηση της προκύπτουσας μοριακής γεωμετρίας χωρίς τον κωδικό stateaverage.

```
#P CAS(8,8)/STO-3G Opt IOp(1/8=5) nosymm pop=full scfcon=6 guess=read geom=check  
sto-3g geom. opt.  
0,1
```

Να σημειωθεί εδώ ότι ο κωδικός **IOp(1/8=5)** χρησιμοποιείται για την ελάττωση του μήκους βήματος κατά την διάρκεια της μαθηματικής διαδικασίας βελτιστοποίησης, αφού τώρα είμαστε κοντά στο κρίσιμο (βέλτιστο) σημείο. Η διαδικασία βελτιστοποίησης με το σύνολο βάσης STO-3G τελειώνει σε έξι μόλις βήματα, και ένας υπολογισμός συχνοτήτων δεν βρίσκει καμία μιγαδική συχνότητα και υποδηλώνει ότι το σημείο αυτό είναι ένα ελάχιστο στην STO-3G επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Συνεχίζουμε με έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης 3-21G,

```
#P CAS(8,8)/3-21G nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=7
```

```
.....  
0,1
```

Τελειώνοντας τον υπολογισμό επαναβεβελτιστοποιούμε την παραπάνω γεωμετρία χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό σύνολο 6-31G(d).

1. #P CAS(8,8)/6-31G(d) Opt nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=7
2. #P CAS(8,8)/6-31G(d) freq nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=7.

Ο υπολογισμός δείχνει ότι όλες οι $(3N-6=3 \cdot 18-6=48)$ συχνότητες είναι θετικές. Ανοίγοντας το αρχείο αποτελεσμάτων (log file) διαπιστώνουμε ότι το φωτοπροϊόν είναι το βένζολο σιλάνιο ($E_e = -559.90266$ h)

Συνεπώς σε αυτή την περίπτωση είχαμε να κάνουμε με καθαρή φωτοφυσική. Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι πρόκειται για το κύριο φωτοπροϊόν με μεγάλη κβαντική απόδοση παραγωγής.

Εφαρμογή της θεωρίας διαταραχής στο σημείο CI,

```
#P CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/6-31G(d) MP2 nosymm pop=full guess=read  
geom=check
```

```
0,1
```

```
! Weight the two states equally
```

```
0.5 0.5
```

δίνει την τιμή $E_{\text{caspt2}} = -560.59766$ h

Στην συνέχεια επιστρέφουμε και πάλι στην μοριακή γεωμετρία του σημείου CI και θέτουμε την διεδρη γωνία $\phi_{\text{C1C2C3C12}}$ ίση με 180° από την αρχική της τιμή των 174.03° . Αυτή η μεταβολή είναι μικρή και έτσι ο ενεργός χώρος των τροχιακών παραμένει ανεπηρέαστος. Το μήκος r_{C12Si} γίνεται ίσο με 2.8245 \AA . Με αυτές τις τιμές θα

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

προσπαθήσουμε και πάλι να βρούμε και να βελτιστοποιήσουμε ένα άλλο ελάχιστο σημείο στην STO-3G επιφάνεια.

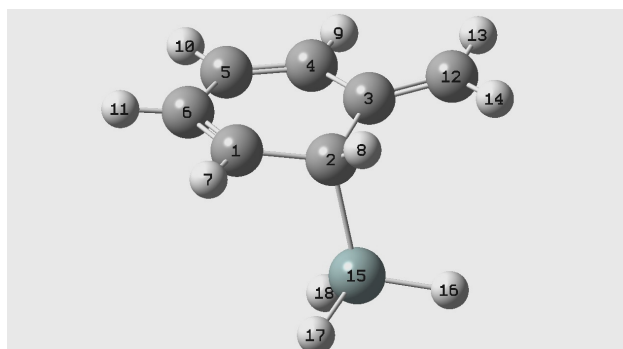
```
#p opt=calcFC casscf(8,8,nroot=2,stateaverage)/sto-3g nosymm guess=read geom=connectivity  
scfcon=6 pop=full IOp(5/17=41000200,5/97=100) IOp(10/10=700007,10/97=100)
```

Η αναζήτηση του ελάχιστου τελειώνει σε 36 βήματα. Ανοίγοντας το αρχείο αποτελεσμάτων βλέπουμε ότι το νέο φωτοπροϊόν που προκύπτει είναι εκείνο της αντίδρασης photo-Fries , [144 σελ. 540, 260], που χαρακτηρίζεται επίσης και ως 1,3 μετάθεση. Η διαφορά στις ενέργειες στο δοθέν σημείο είναι $\Delta E(S_1 - S_0) = 144.33$ kcal/mol, άρα το σύστημα έχει απομακρυνθεί από το S_1/S_0 CI σημείο και βρίσκεται πλέον στην S_0 ενεργειακή επιφάνεια και επομένως επιχειρούμε επαναβελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας στην S_0 επιφάνεια με το σύνολο βάσης STO-3G χωρίς τον κωδικό stateaverage. Ο υπολογισμός τελειώνει σε μόλις ένα(1) βήμα και ένας υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για ελάχιστο στην STO-3G επιφάνεια, αφού όλες οι συχνότητες είναι θετικές.

Πριν συνεχίσουμε την βελτιστοποίηση με μεγαλύτερο σύνολο βάσης κάνουμε ένα απλό υπολογισμό της ενέργειας με το σύνολο 3-21G (S.P.E calculation)

Στην συνέχεια γίνεται πλήρης βελτιστοποίηση χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό σύνολο 6-31G(d) και κατόπιν υπολογισμός συχνοτήτων. Όλες οι συχνότητες είναι θετικές και το ευρεθέν σημείο είναι πράγματι ένα ελάχιστο στην 6-31G(d) επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

Σχήμα 27 : Βελτιστοποιημένη (casscf(8,8)/6-31g(d)) μοριακή γεωμετρία φωτοπροϊόντος αντίδρασης photo-Fries.



3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Πίνακας 12 : Υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι και τάξεις χημικών δεσμών (NBO) με την μέθοδο casscf(8,8)/6-31g(d) για το προϊόν της αντίδρασης photo-Fries.
(r/μήκος, θ και φ γωνίες, με την τελευταία να παριστάνει την διεδρο γωνία)

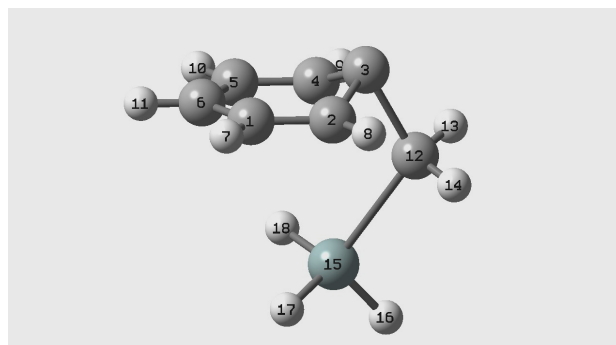
rC1C2	rC2C3	rC3C4	rC4C5	rC5C6	rC6C1	rC3C12	rC2Si
1.511	1.523	1.472	1.349	1.468	1.345	1.348	1.943
θ_{1,2,3}	θ_{2,3,4}	θ_{3,4,5}	θ_{4,5,6}	θ_{5,6,1}	θ_{1,2,Si}	θ_{3,2,Si}	θ_{2,3,12}
113.52	116.84	121.79	120.79	120.59	108.79	109.89	122.17
φ_{6,1,2,Si}	φ_{12,3,2,Si}	φ_{1,2,3,12}	φ_{1,2,3,4}	φ_{6,1,2,3}	φ_{2,3,4,5}	φ_{3,4,5,6}	φ_{4,5,6,1}
103.52	80.11	157.82	23.94	19.16	15.42	0.45	6.63
p₁₂	p₂₃	p₃₄	p_{3,12}	p₄₅	p₅₆	p₁₆	p_{2Si}
1.02	1.01	1.06	1.73	1.69	1.07	1.73	0.72

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι ο C2 έχει sp^3 υβριδοποίηση και η αρωματικότητα έχει χαθεί. Στον προκύψαντα δακτύλιο έχουν επέλθει σημαντικές μεταβολές ως προς την γεωμετρία του σε σχέση με τον αρχικό βενζολικό δακτύλιο, κάτι που μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί από τις τιμές των διεδρων γωνιών του πίνακα 12. Το παραπάνω προϊόν της photo-Fries έχει βρεθεί και πειραματικά και η κβαντική του απόδοση παραγωγής είναι περίπου 10%. Οι τιμές της ενέργειας σε hartrees, h, είναι οι ακόλουθες,

$$E_e = -559.85675 \text{ h}, \text{ ZPE} = 0.14949 \text{ h}, E_0 = -559.70726 \text{ h} \text{ και } E_{\text{caspt2}} = -560.70680 \text{ h}.$$

Κρατώντας στην συνέχεια σταθερό το μήκος C2-Si, ίσο με 3.859Å, καταλήγουμε μετά από αρκετές προσπάθειες σε ελεύθερες ρίζες. Πλήρης βελτιστοποίηση έγινε με την βάση 6-31G(d), χωρίς περιορισμό του μήκους. Η πλήρης διάσπαση επιβεβαιώθηκε τόσο με τα εντοπισμένα τροχιακά Boys, όσο και με την ανάλυση NBO, η οποία δείχνει καταληψιμότητα 0.904e για την ρίζα SiH₃ (SOMO orbital 34) και 0.9987e για την βένζολο ρίζα.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



```
#p opt=conical casscf(8,8, nroot=2, nocpmscf)/STO-3G nosymm guess=read  
geom=connectivity pop=full scfcon=6
```

.....

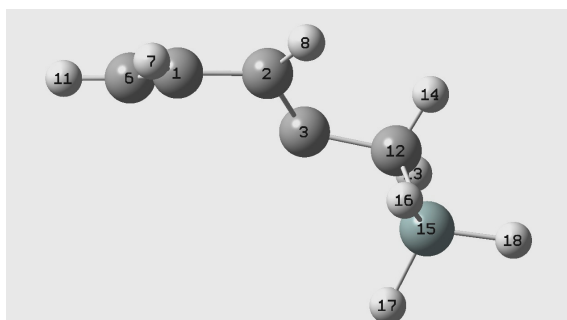
S₀/S₁ CI

.....

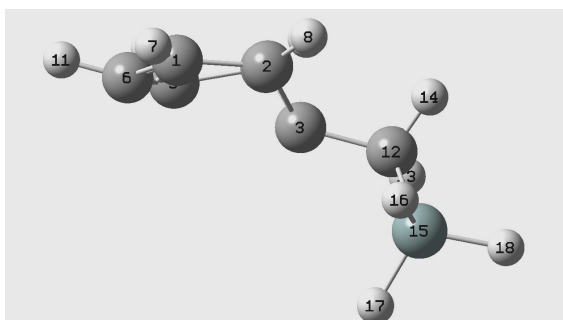
0,1

Ο υπολογισμός τελειώνει στα 97 προκαθορισμένα βήματα και ικανοποιούνται μόνο δύο από τα τέσσερα κριτήρια σύγκλισης του αλγόριθμου. Αυτό σημαίνει ότι η αρχική μας γεωμετρία απείχε αρκετά από αυτή που ψάχνουμε.

Στη συνέχεια παίρνουμε την προκύπτουσα μοριακή δομή (α) και μετατοπίζουμε τους C5 και C6 ελαφρώς προς τα κάτω (β),



(α)



(β)

Σχήμα 29 : Συγκριτικές μοριακές γεωμετρίες, με την (β) να χρησιμοποιείται ως αρχική γεωμετρία αναφοράς για τα δεδομένα εισαγωγής (input data) του προγράμματος.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

```
#p casscf(8,8,nroot=2,nocpmscf)/STO-3G nosymm geom=connectivity Opt=Conical guess=read  
pop=full scfcon=6
```

Η εύρεση του σημείου CI είναι επιτυχής και επιτυγχάνεται σε 27 βήματα. Σε αυτό το σημείο η διαφορά στις ενέργειες μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι μόλις 0.03765 kcal/mol, και επομένως οι δύο επιφάνειες αγγίζουν μεταξύ τους.

Στην συνέχεια εκτελούμε έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας (S.P.E) χρησιμοποιώντας την βάση 3-21G και state averaged τροχιακά,

```
#P CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/3-21G nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=7  
0,1  
! Weight the two states equally  
0.5 0.5
```

και κατόπιν πλήρη βελτιστοποίηση χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης 6-31G(d).

```
#P CAS(8,8,nroot=2,nocpmscf)/6-31G(d) Opt=Conical scfcon=6 nosymm pop=full guess=read  
geom=check IOp(1/8=2)
```

Στο τέλος του υπολογισμού (97^ο βήμα) μόνο το ένα από τα τέσσερα κριτήρια σύγκλισης έχει ικανοποιηθεί. Ωστόσο ανοίγοντας το αρχείο log και εξετάζοντάς το, παρατηρούμε ότι στο 70^ο βήμα ικανοποιούνται τα τρία από τα τέσσερα κριτήρια :

<u>Item</u>	<u>Value</u>	<u>Threshold</u>	<u>Converged?</u>
Maximum Force	0.000096	0.000450	YES
RMS Force	0.000024	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.003171	0.001800	NO
RMS Displacement	0.000891	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-2.743314D-07			

Τα παραπάνω αποτελέσματα δηλώνουν κατηγορηματικά ότι σε αυτό το σημείο η βελτιστοποίηση ήταν πάρα πολύ κοντά στο σημείο της κωνικής τομής, αλλά τελικά ξέφυγε από εκεί στα επόμενα στάδια της βελτιστοποίησης. Αντί λοιπόν να αυξήσουμε τον αριθμό των βημάτων, που ίσως τελικά και να μη λύσει το πρόβλημα, επιλέγουμε το εβδομηκοστό βήμα και επαναβελτιστοποιούμε. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι το πόσο κοντά βρίσκεται το επιθυμητό σημείο CI φαίνεται εξάλλου και από τις τιμές της

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

ενέργειας των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων (S_0 και S_1) που είναι ακριβώς ίσες με $E_1 = E_2 = -559.69786$ h και από την γωνία των διανυσμάτων \vec{X}_1 και \vec{X}_2 (ή \vec{g} και \vec{h}) που είναι ίση με 95.09° .

```
#P CAS(8,8,nroot=2,nocpmcscf)/6-31G(d) Opt=Conical IOp(1/8=1) scfcon=6 nosymm pop=full  
guess=read geom=(check,Step=70)
```

...

benzyl silane s0/s1 CI

0,1

Το σημείο CI βρίσκεται σε μόλις έξι (6) βήματα και ο υπολογισμός είναι απολύτως επιτυχής. Η γωνία των \vec{X}_1 , \vec{X}_2 είναι ίση με 90.19° και η διαφορά στις ενέργειες των δύο καταστάσεων πρακτικά ίση με μηδέν (0.00627 kcal/mol). Η τελική μήτρα πυκνότητας είναι η ακόλουθη,

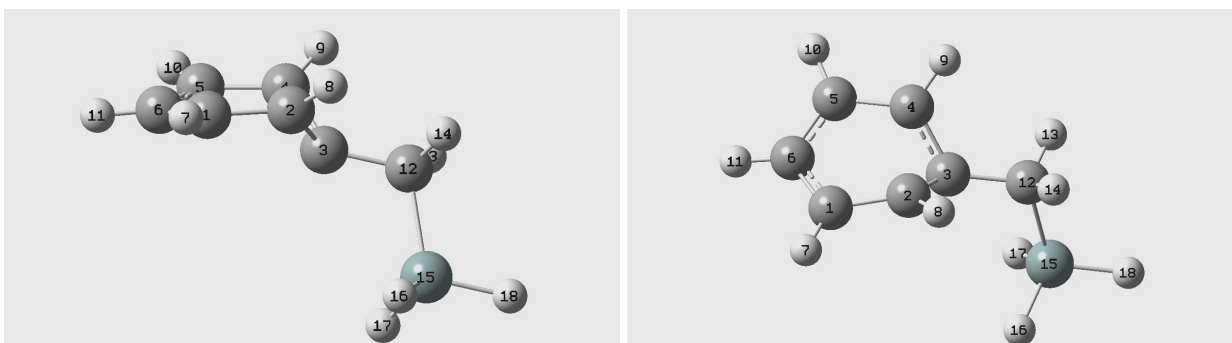
```
Final State Averaged Density Matrix  
1 0.193042D+01  
2 -0.743642D-06 0.198227D+01  
3 -0.305351D-05 -0.101534D-05 0.180139D+01  
4 -0.240675D-06 -0.929394D-06 -0.148489D-04 0.141488D+01  
5 0.131746D-04 0.348619D-05 0.243562D-05 -0.192349D-04 0.638992D+00  
6 0.278088D-04 0.484891D-05 0.432210D-04 0.496237D-04 -0.406579D-05  
7 -0.235189D-04 0.144971D-05 -0.685198D-05 -0.247593D-04 0.828977D-05  
8 0.523982D-05 0.187295D-05 0.346759D-05 0.143821D-05 -0.259943D-05  
6 0.130302D+00  
7 -0.122533D-05 0.838980D-01  
8 -0.625795D-07 0.429866D-06 0.178442D-01
```

Το μη-αδιαβατικό (ή διαβατικό - derivative coupling vector) διάνυσμα σύζευξης $\vec{X}_2 = \langle \Psi_0 | \partial \Psi_1 / \partial \mathbf{q} \rangle$, το οποίο παριστά εκείνη την κατεύθυνση κίνησης των ατομικών πυρήνων του μορίου κατά την οποία οι δύο αδιαβατικές κυματοσυναρτήσεις Ψ_0 και Ψ_1 'αναμιγνύονται' όσο το δυνατόν καλλίτερα στο σημείο της κωνικής τομής, έχει την ακόλουθη μορφή :

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Derivative Coupling			
0.0009944998	0.0028664095	0.0117980850	C1
-0.0197697814	-0.0452765467	-0.0204157742	C2
-0.0280261345	0.0336119065	-0.0022496105	C3
0.0544007059	0.0108244231	-0.0155723992	C4
-0.0043993139	0.0009109025	0.0166915570	C5
-0.0055703646	0.0010661078	0.0078609158	C6
0.0012378565	0.0037511778	0.0021832140	H7
-0.0040110206	-0.0068953365	-0.0016833714	H8
0.0084489536	0.0013618423	-0.0004532460	H9
-0.0047494393	0.0003180116	0.0016919017	H10
-0.0000838697	-0.0001018272	-0.0001730174	H11
0.0014549158	-0.0011901706	-0.0026875812	C12
0.0012081470	0.0006388646	0.0012408940	H13
-0.0015535733	-0.0002710187	0.0010402503	H14
0.0002356423	-0.0007212654	0.0005090773	Si15
-0.0002979028	-0.0004727722	-0.0001697756	H16
0.0004842316	-0.0003732623	-0.0001394867	H17
-0.0000035524	-0.0000474462	0.0005283672	H18

Επίσης από το τελικό αποτέλεσμα φαίνεται ότι και το προβαλλόμενο Gradient στον υποχώρο των $48-2=46$ διαστάσεων ο οποίος είναι κάθετος στα διανύσματα x_1 και x_2 τείνει στο μηδέν.



Σχήμα 30 : Διαφορετικές προοπτικές μοριακής γεωμετρίας στην δεύτερη S_0/S_1 κωνική τομή (Cl_2)

Πίνακας 13 : Υπολογισμένες γεωμετρικές παράμετροι και ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken για την δομή ισορροπίας της δεύτερης κωνικής τομής S_0/S_1

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C12}	r_{C12Si}
1.469	1.448	1.446	1.471	1.399	1.401	1.500	1.924
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{3,12,Si}$	
120.58	81.56	120.36	114.82	112.40	123.47	109.89	
$\varphi_{6,1,2,3}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{2,3,4,5}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,12,Si}$	$\varphi_{4,3,12,Si}$	$\varphi_{5,4,3,12}$
41.15	73.69	73.76	41.55	160.74	103.25	153.14	161.29
q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}
-0.175	-0.248	0.082	-0.248	-0.175	-0.196	-0.615	0.665

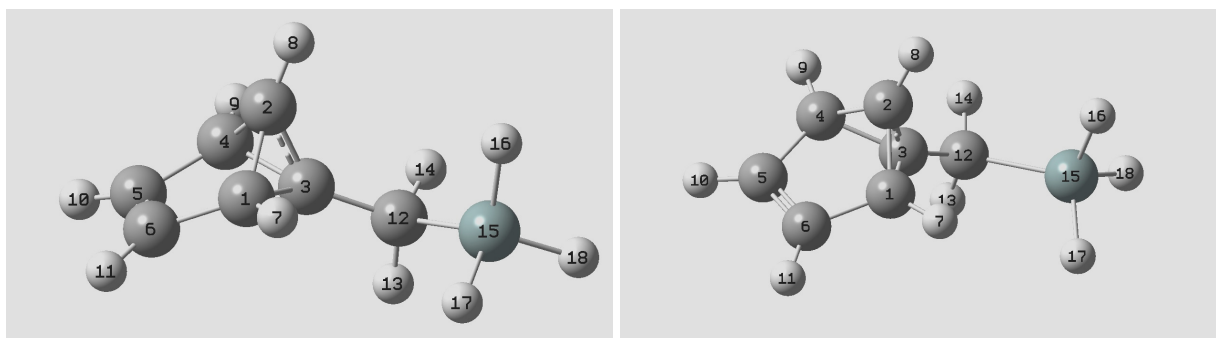
(r (μήκος/Å), θ και φ (διεδρη) γωνίες σε μοίρες ($^\circ$), q / e)

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Στην συνέχεια μεταβαίνουμε από το σημείο CI προς την θεμελιώδη κατάσταση (S_0) προσπαθώντας να εντοπίσουμε και να ελαχιστοποιήσουμε ένα πιθανό φωτοπροϊόν. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση έτσι και εδώ θα χρησιμοποιήσουμε state averaged orbitals. Το κρίσιμο σημείο φθάνεται σε 17 βήματα και ο υπολογισμός συχνότητων δείχνει όλες τις συχνότητες να είναι θετικές. Εφόσον και πάλι εδώ η διαφορά στις ενέργειες μεταξύ των δύο καταστάσεων, S_0 και S_1 , στο συγκεκριμένο σημείο που βρέθηκε είναι $\Delta E = 77.8 \text{ kcal/mol}$ θα επαναβελτιστοποιήσουμε και πάλι ξεκινώντας από αυτό το σημείο, αυτή την φορά χωρίς τον κωδικό "state average".

Το ελάχιστο εντοπίζεται στην STO-3G επιφάνεια και οι συχνότητες όλες έχουν θετικό πρόσημο. Συνεχίζουμε με την συναρτησιακή βάση 3-21G και τελειώνουμε την βελτιστοποίηση με το σύνολο βάσης 6-31G(d).

Πράγματι, το ελάχιστο βρίσκεται στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας S_0 και ανοίγοντας το αρχείο Log, βλέπουμε ότι το φωτοπροϊόν είναι το **σίλυλομέθυλο βενζβαλένιο**.



Σχήμα 31 : Βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία (CASSCF(8,8)/6-31G(d)) φωτοπροϊόντος.

Όλες οι συχνότητες είναι θετικές και οι υπολογισθείσες γεωμετρικές παράμετροι μαζί με τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken, όπως επίσης και τα αποτελέσματα για τις τάξεις των χημικών δεσμών για το παραπάνω φωτοπροϊόν με την μέθοδο CAS(8,8) και την βάση 6-31G(d) από την Natural Bonding Orbital (NBO) ανάλυση δείχνονται στους παρακάτω πίνακες.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βενζόλο σιλάνιο

Πίνακας 14 : Μήκη δεσμών (σε Å), γωνίες (σε °) και ηλεκτρικά φορτία (σε e) κατά Mulliken για την δομή ισορροπίας του σιλυλομέθυλου βενζβαλένιου.

$r_{1,6}$	$r_{1,3}$	$r_{1,2}$	$r_{3,4}$	$r_{4,5}$	$r_{2,3}$	$r_{2,4}$	$r_{5,6}$	$r_{3,12}$	$r_{12, Si}$
1.508	1.555	1.507	1.513	1.508	1.434	1.546	1.342	1.501	1.923
$\theta_{6,1,3}$	$\theta_{1,3,4}$	$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{3,2,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{1,3,12}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{3,12, Si}$	
108.83	88.87	63.75	60.86	109.96	105.49	136.46	137.33	114.83	
$\varphi_{6,1,3,4}$	$\varphi_{6,1,2,4}$	$\varphi_{6,1,2,3}$	$\varphi_{1,3,4,5}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{6,1,3,12}$	$\varphi_{1,3,12, Si}$	$\varphi_{2,3,12, Si}$	$\varphi_{1,2,4,5}$	
41.87	42.42	99.90	42.39	30.58	129.54	32.76	62.07	41.96	
q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}		
-0.285	-0.161	0.064	-0.283	-0.151	-0.155	-0.589	0.662		

Πίνακας 15 : Τάξεις χημικών δεσμών και ηλεκτρικά φορτία σύμφωνα με την μέθοδο NBO.

$P_{1,6}$	$P_{1,3}$	$P_{1,2}$	$P_{3,4}$	$P_{4,5}$	$P_{2,3}$	$P_{2,4}$	$P_{5,6}$	$P_{3,12}$	$P_{12, Si}$
1.02	0.89	0.96	0.95	1.02	0.97	0.90	1.76	1.01	0.77
q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}		
-0.255	-0.205	-0.027	-0.251	-0.213	-0.213	-0.886	1.106		

Παρατηρούμε ότι ενώ ο C3 έχει θετικό φορτίο σύμφωνα με την μέθοδο υπολογισμού Mulliken, στην δεύτερη περίπτωση (πίνακας 15) φέρει αρνητικό φορτίο, και ταυτόχρονα το άτομο του πυριτίου εμφανίζεται με αυξημένο θετικό ηλεκτρικό φορτίο. Το παραπάνω φωτοπροϊόν αναμένεται να έχει μικρό ποσοστό παραγωγής και δεν έχει παρατηρηθεί μέχρι πρόσφατα πειραματικά. Οι τιμές της ενέργειας στο σημείο CI, αλλά και για το φωτοπροϊόν έχουν ως εξής ($A_{caspt2_nonpIn_s0_631g(d)}$)

CI: $E_e = -559.69785 \text{ h}$

Φωτοπροϊόν: $E_e = -559.76392 \text{ h}$, $ZPE = 0.14956 \text{ h}$, $E_{caspt2} = -560.64379 \text{ h}$

Τρίτη S_0/S_1 κωνική τομή (3rd S_0/S_1 CI)

Η εύρεση της τρίτης κωνικής τομής ήταν εντελώς αναπάντεχη και βρέθηκε τυχαία σε μια προσπάθεια εντοπισμού δημιουργίας των ελευθέρων ριζών βενζύλιο και σιλύλιο. Ξεκινώντας από την $S_1 \text{ min.}$ και για μια πληθώρα επιμηκύνσεων του δεσμού C-Si με

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

ταυτόχρονη εύρεση πιθανής κωνικής τομής, παρατηρήθηκε ότι για $r_{C-Si} = 3.00 \text{ \AA}$ ο υπολογισμός ήταν μεν ανεπιτυχής (δεν βρέθηκε κωνική τομή, ούτε κάποιο από τα κριτήρια σύγκλισης ικανοποιήθηκε), αλλά οδήγησε σε σχηματισμό μετα (m) - προϊόντος, δηλαδή δημιουργήθηκε χημικός δεσμός μεταξύ του πυριτίου (SiH_3) και του C5. Αποφασίστηκε έτσι να γίνει νέα έρευνα εύρεσης κωνικής τομής ξεκινώντας από την προκύπτουσα μοριακή δομή.

```
#P CAS(8,8,nroot=2,nocpmscf)/STO-3G Opt=conical nosymm pop=full Guess=read  
geom=check scfcon=6
```

```
.....  
0,1
```

Μελετώντας τα αποτελέσματα του αντίστοιχου αρχείου Log, βλέπουμε ότι στα υπ' αριθμόν 37, 40 και 41 βήματα (στάδια του υπολογισμού) ικανοποιούνται τα τρία από τα τέσσερα κριτήρια σύγκλισης, αλλά επειδή στο βήμα 41 περιλαμβάνεται η μικρότερη προβλεπόμενη μεταβολή στην ενέργεια μεταξύ δύο διαδοχικών υπολογισμών αποφασίζουμε να ξεκινήσουμε την νέα βελτιστοποίηση της κωνικής τομής, η οποία τώρα πρέπει να βρίσκεται πολύ κοντά σε σχέση με την γεωμετρία του 41^ο υπολογιστικού βήματος, από αυτό το σημείο.

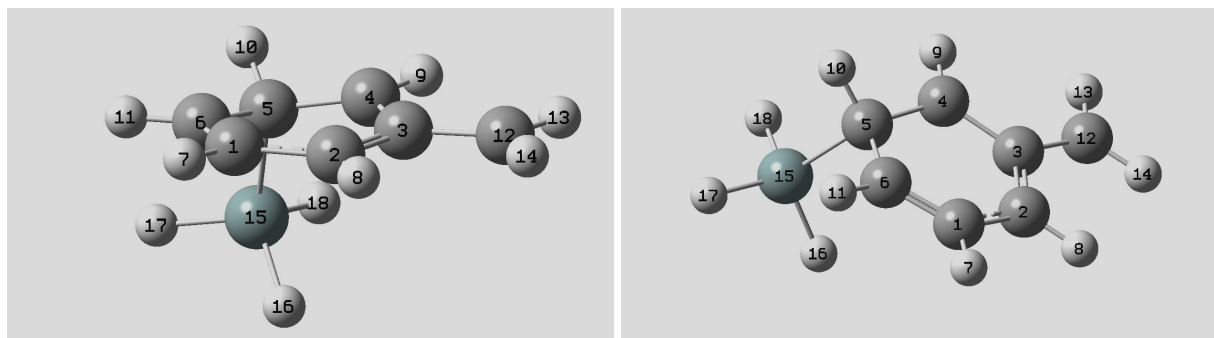
```
#P CAS (8, 8, nroot=2, nocpmscf)/STO-3G Opt=conical nosymm pop=full  
Guess=read geom= (check, step=41) scfcon=6
```

Η βέλτιστη κωνική τομή βρίσκεται σε μόλις δώδεκα βήματα και σε αυτό το σημείο η διαφορά ενέργειας μεταξύ των S_0 και S_1 είναι $\Delta E = 0.013 \text{ kcal/mol}$.

Με υπολογιστική διαδικασία ανάλογη των προηγούμενων περιπτώσεων βρίσκεται η νέα S_0/S_1 κωνική τομή των επιφανειών, την οποία θα συμβολίσουμε ως CI_3 .

Η γεωμετρία του μορίου σε αυτό το σημείο είναι αυτή του παρακάτω σχήματος.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 32 : Διαφορετικές προοπτικές μοριακής γεωμετρίας στην τρίτη S_0/S_1 κωνική τομή (CI_3)

Από τα ανωτέρω σχήματα φαίνεται καθαρά η δημιουργία χημικού δεσμού στην θέση 5. Οι τιμές της ενέργειας στο CI σημείο είναι: $E_e = -559.75704$ h και $E_{\text{caspt2}} = 560.60710$ h. Οι ευρεθείσες γεωμετρικές παράμετροι και τα ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken δείχνονται στον πίνακα 16, ενώ στον πίνακα 17 τα ηλεκτρικά φορτία υπολογισμένα με την μέθοδο NBO.

Πίνακας16: Γεωμετρικές παράμετροι και μερικά ηλεκτρικά φορτία ατόμων κατά Mulliken στο CI_3 σημείο, υπολογισμένα με την μέθοδο $\text{casscf}(8,8)/6-31G(d)$.

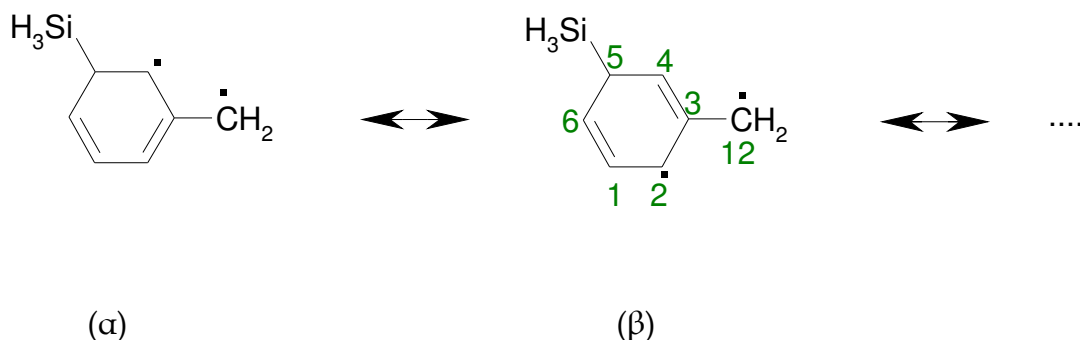
r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C12}	r_{C5Si}
1.445	1.377	1.45	1.499	1.503	1.356	1.465	1.952
$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{2,3,4}$	$\theta_{3,4,5}$	$\theta_{4,5,6}$	$\theta_{5,6,1}$	$\theta_{6,1,2}$	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{6,5,Si}$
121.57	117.97	121.63	112.72	121.19	121.85	120.28	109.08
$\Phi_{6,1,2,3}$	$\Phi_{1,2,3,4}$	$\Phi_{2,3,4,5}$	$\Phi_{3,4,5,6}$	$\Phi_{1,2,3,12}$	$\Phi_{1,6,5,Si}$	$\Phi_{3,4,5,Si}$	
5.90	1.10	12.94	20.69	177.28	106.87	101.42	
q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}
-0.172	-0.229	0.079	-0.209	-0.442	-0.197	-0.405	0.670

Πίνακας17: Μερικά ηλεκτρικά φορτία ατόμων με την μέθοδο NBO στο CI σημείο υπολογισμένα με την μέθοδο $\text{casscf}(8,8)/6-31G(d)$.

q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}
-0.229	-0.209	-0.126	-0.152	-0.716	-0.197	-0.282	1.116

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Από την ανάλυση με βάση την μέθοδο NBO συμπεραίνεται ότι στο σημείο CI το μόριο έχει την μορφή δίριζας. Δύο από τις κύριες δομές συντονισμού είναι οι ακόλουθες,



Το πρόγραμμα αναλύοντας την δομή (β) αναφέρει την φύση και την ηλεκτρονιακή καταληψιμότητα της. Πιο συγκεκριμένα, υποδεικνύονται ότι τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια βρίσκονται σε p_{π} τύπου τροχιακά, η σύσταση των οποίων είναι:

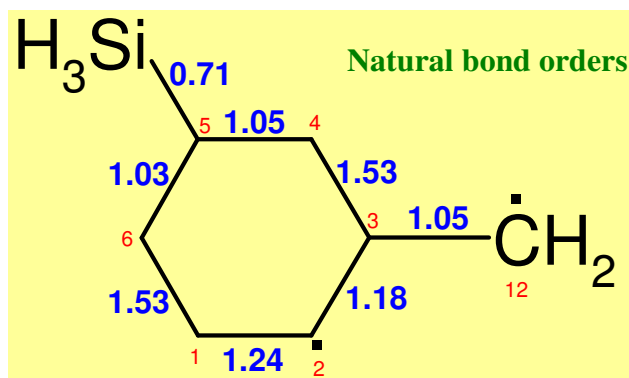
(1.02190) LP (1) C 2	s(0.00%)p 1.00(99.97%)d 0.00(0.02%)
	0.0000 0.0023 0.0016 0.0000 -0.3893
	0.0103 -0.6666 0.0191 0.6349 -0.0166
	-0.0042 0.0092 -0.0046 -0.0107 -0.0020
(0.99507) LP*(1) C 12	s(0.01%)p 1.00(99.99%)d 0.00(0.00%)
	0.0000 0.0078 0.0010 0.0003 -0.3945
	0.0213 -0.6443 0.0332 0.6530 -0.0344
	0.0025 0.0014 -0.0003 -0.0026 -0.0048

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι στον C2 υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο (ηλεκτρονιακή καταληψιμότητα = 1.02 e περίπου) και ότι το είδος του τροχιακού (LP) που κινείται αυτό το ηλεκτρόνιο είναι βασικά ένα p_{π} τύπου τροχιακό. Πιο αναλυτικά, εάν καλέσουμε ψ την κυματοσυνάρτηση αυτού του τροχιακού μπορούμε να γράψουμε:

$$\psi = 0.0023(2s) + 0.0016(3s) - 0.3893(2p_x) + 0.0103(3p_x) - 0.6666(2p_y) + 0.0191(3p_y) + 0.6349(2p_z) - 0.0166(3p_z) - 0.0042(3d_{xy}) + 0.0092(3d_{xz}) - 0.0046(3d_{yz}) - 0.0107(3d_{x^2-y^2}) - 0.0020(3d_{z^2}).$$

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Από την τελευταία εξίσωση βλέπουμε ότι πρακτικά η παραπάνω κυματοσυνάρτηση είναι γραμμικός συνδυασμός [179 σελ.185] των $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακών αφού αυτά εμφανίζονται με τους μεγαλύτερους συντελεστές. Ανάλογα ισχύουν και για το άλλο τροχιακό.



Τάξεις χημικών δεσμών υπολογισμένες με την μέθοδο CASSCF(8,8)/6-31G(d)-NBO στο σημείο της κωνικής τομής (S_0/S_1), CI_3 .

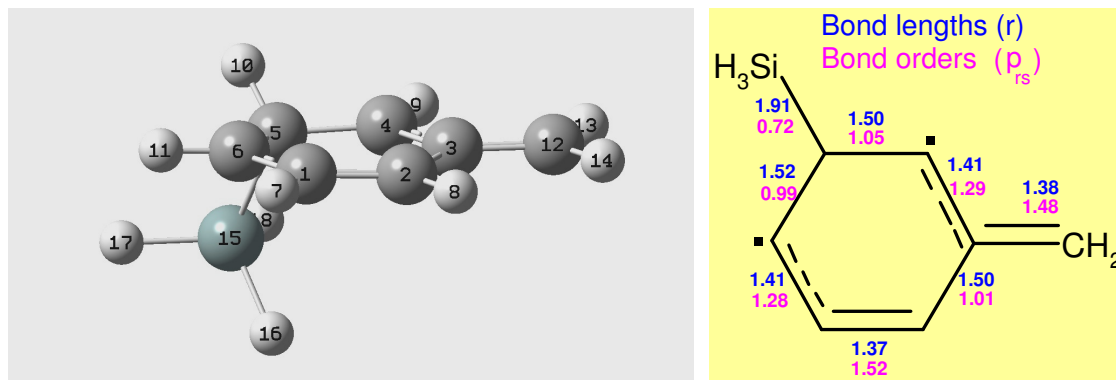
Φαίνεται ξεκάθαρα σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός απλού χημικού δεσμού μεταξύ των ατόμων C5 και Si. Τα σ_{C5-Si} και σ^*_{C5-Si} (δεσμικό και αντιδεσμικό) τροχιακά έχουν τις ακόλουθες συναρτησιακές μορφές

$$\sigma_{C5-Si} = 0.8514 \cdot (sp^{3.62})_{C5} + 0.5245 \cdot (sp^{2.84})_{Si}$$

$$\sigma^*_{C5-Si} = 0.5245 \cdot (sp^{3.62})_{C5} - 0.8514 \cdot (sp^{2.84})_{Si}$$

Κατά την μετάβαση του μορίου από την S_1 κατάσταση στη S_0 μέσω της κωνικής τομής, προκύπτει φωτοπροϊόν της S_0 το οποίο είναι και αυτό μια δίριζα. Όλες οι συχνότητες δόνησης είναι θετικές και συνεπώς πρόκειται για ελάχιστο στην S_0 επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Αν και ο σχηματισμός της ανωτέρω δίριζας ως φωτοπροϊόν ήταν αναπάντεχος, είναι όμως ήδη γνωστό από παλιά [144] ότι πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις παράγουν δίριζες ή διριζοειδείς δομές ως κύρια φωτοχημικά προϊόντα.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 33 : Δομή ισορροπίας, μήκη και τάξεις χημικών δεσμών φωτοπροϊόντος στην S_0 επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

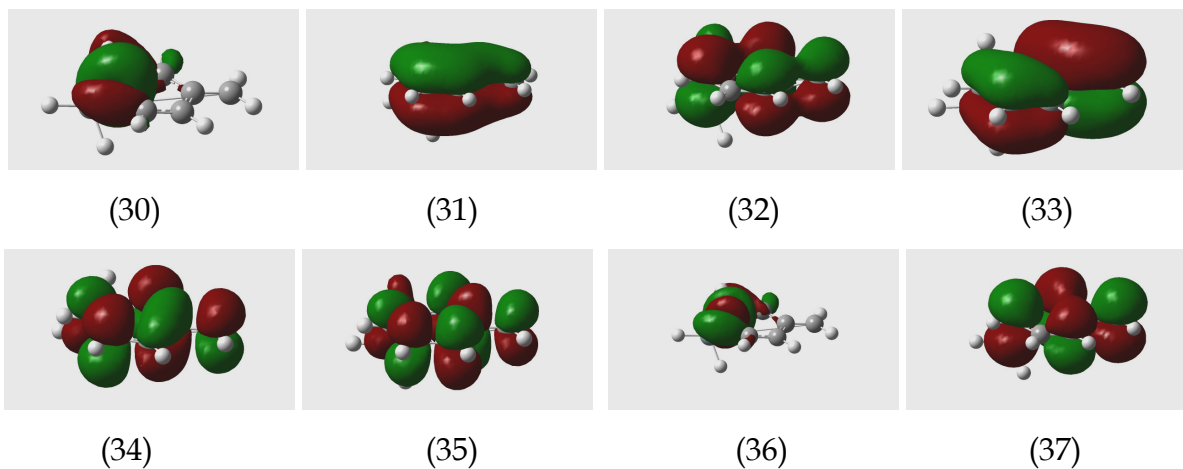
Οι τιμές της ενέργειας είναι οι εξής: $E_e = -559.78728 \text{ h}$, $E_0 = -559.64232 \text{ h}$

(ZPE= 0.14496 h) $E_{\text{caspt2}} = -560.63362 \text{ h}$

Η τελική μήτρα πυκνότητας έχει την ακόλουθη μορφή,

1	0.198142D+01				
2	-0.204465D-06	0.191433D+01			
3	0.114123D-05	-0.357783D-04	0.755605D+00		
4	0.298241D-06	-0.528642D-05	-0.235888D-04	0.191274D+01	
5	0.269111D-05	-0.839588D-04	0.609394D-04	0.146609D-04	0.993873D-01
6	0.270389D-05	0.115893D-04	0.461417D-04	0.607464D-04	0.159436D-04
7	-0.163163D-05	0.873172D-06	0.299975D-05	0.311052D-05	-0.783307D-06
8	0.285462D-06	0.662111D-04	0.433454D-05	0.520342D-04	-0.519963D-04
	6	7	8		
6	0.748121D-01				
7	-0.319432D-06	0.184494D-01			
8	-0.400071D-04	-0.496049D-05	0.124326D+01		

και τα τελικά μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου είναι αυτά του σχήματος 35,



Σχήμα 34 : Τελικά { CASSCF(8,8)/6-31G(d) } μοριακά τροχιακά φωτοπροϊόντος

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Αναλύοντας περαιτέρω την προκύπτουσα δομή του φωτοπροϊόντος (δίριζας) με την μέθοδο NBO παρατηρούμε ότι τα τροχιακά σ_{C5-Si} και σ^*_{C5-Si} γράφονται ως εξής,

$$\sigma_{C5-Si} = 0.8575 \cdot (sp^{3.44})_{C5} + 0.5145 \cdot (sp^{2.82})_{Si}$$

$$\sigma^*_{C5-Si} = 0.5145 \cdot (sp^{3.44})_{C5} - 0.8575 \cdot (sp^{2.82})_{Si}$$

Το δεσμικό τροχιακό καταλαμβάνεται από περίπου 1.92 ηλεκτρόνια και διαπιστώνουμε ότι τόσο η υβριδοποίηση το ατόμου του άνθρακα (C5) όσο και του πυριτίου πρακτικά παραμένει η ίδια τόσο στο σημείο της κωνικής τομής, όσο και στο τελικό φωτοπροϊόν. Μια πάρα πολύ μικρή μείωση στο μήκος του δεσμού C-Si επέρχεται κατά την μετάβαση από το σημείο CI στο τελικό φωτοπροϊόν - από 1.95Å σε 1.91Å.

Πίνακας 18 : Ηλεκτρικά φορτία Mulliken

q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}
-0.174	-0.205	0.098	-0.210	-0.468	-0.201	-0.440	0.689

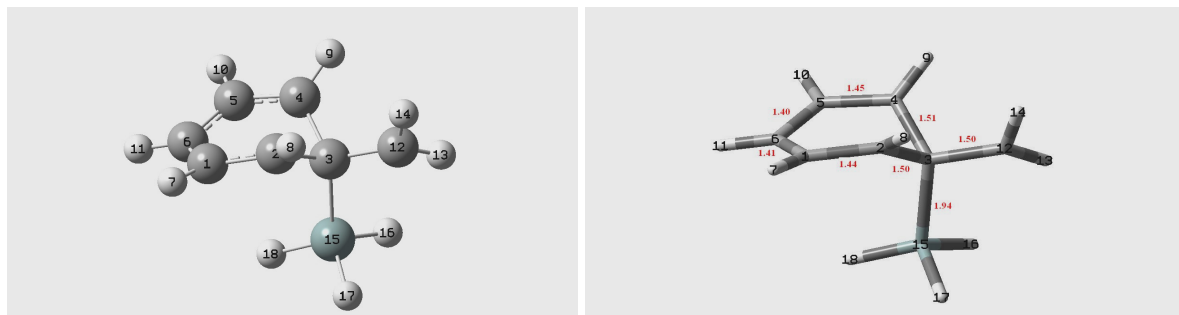
Αξιίζει να σημειωθεί εδώ ότι προϊόν τύπου meta (m-) δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικά.

Τέταρτη S_0/S_1 κωνική τομή (4th S_0/S_1 CI)

Ξεκινάμε την αναζήτηση της κωνικής τομής από την δομή ισορροπίας της S_1 διεγερμένης κατάστασης μεταβάλλοντας την γωνία C3C12Si στις 60°. Χρησιμοποιούμε αρχικά ως συνήθως την συναρτησιακή βάση STO-3G και η εύρεση της κωνικής τομής επιτυγχάνεται σε 112 βήματα. Συνεχίζουμε με έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας στην προηγούμενως ευρεθείσα δομή ισορροπίας με την 3-21G βάση και βελτιστοποιούμε κατόπιν την ευρεθείσα κωνική τομή με την 6-31G(d) βάση.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η μοριακή γεωμετρία της κωνικής τομής φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 35: Γεωμετρία της τέταρτης S_0/S_1 κωνικής τομής (μήκη χημικών δεσμών σε Å)

Οι τιμές της ενέργειας στο σημείο CI είναι οι εξής:

$$E_e = - 559.68501 \text{ h και}$$

$$E_{\text{caspt2}} = - 560.54930 \text{ h.}$$

Στον παρακάτω πίνακα δείχνονται όλες οι υπολογισθείσες γεωμετρικές παράμετροι καθώς και τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken.

Πίνακας 19

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3Si}	r_{C3C12}
1.441	1.503	1.512	1.447	1.398	1.405	1.943	1.501
θ_{123}	θ_{23Si}	θ_{234}	$\theta_{12,3, Si}$	θ_{345}	θ_{456}	θ_{561}	θ_{2312}
120.07	117.65	86.58	108.17	119.44	116.86	113.69	112.35
φ_{1234}	$\varphi_{123,12}$	φ_{123Si}	φ_{2345}	φ_{3456}	φ_{4561}	$\varphi_{543,12}$	φ_{543Si}
67.09	179.95	53.48	67.56	35.93	12.60	179.65	52.21
q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}
-0.168	-0.219	-0.237	-0.224	-0.164	-0.209	-0.361	0.676

Μήκη δεσμών (σε Å), γωνίες (σε °) και ηλεκτρικά φορτία (σε e)

Από το σχήμα 35 διαπιστώνουμε λοιπόν ότι αυτή η δομή κωνικής τομής (CI_4) έχει προκύψει ως 1,2-μετάθεση της σιλυλο ρίζας ξεκινώντας από το ελάχιστο της S_1 . Οι παραμορφώσεις του εξαγωνικού δακτυλίου αντικατοπτρίζονται στις τιμές των διεδρων γωνιών του πίνακα 19 και η μεθυλενομάδα ($-CH_2-$) όπως βλέπουμε είναι κάθετη στα επίπεδα που ορίζονται από τα

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

άτομα C1C2C3 και C5C4C3, όπως εξάλλου προκύπτει από τις αντίστοιχες διεδρες γωνίες $\varphi_{123,12}$ και $\varphi_{543,12}$.

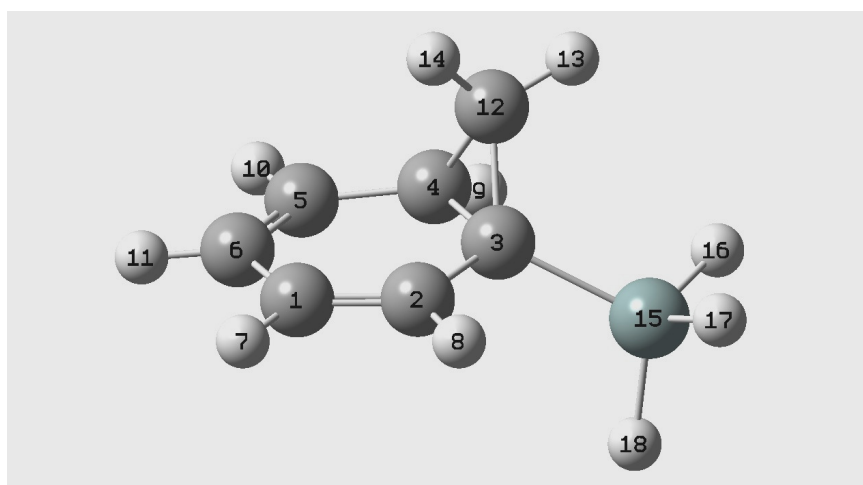
Στη συνέχεια θα προσπαθήσουμε να προβλέψουμε το φωτοπροϊόν της S_0 που θα προκύψει από την παραπάνω δομή κωνικής τομής. Ακολουθώντας την ίδια τακτική όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, ξεκινάμε από το σημείο CI_4 και μεταβαίνουμε στην επιφάνεια της S_0 σταδιακά.

Η τελική βελτιστοποιημένη με το συναρτησιακό σύνολο 6-31G(d) δομή του φωτοπροϊόντος δείχνεται στο παρακάτω σχήμα, και όλες οι γεωμετρικές παράμετροι στον πίνακα 20. Να σημειώσουμε εδώ ότι η προκύπτουσα τελική δομή είναι εκείνη μιας δίκυκλου ένωσης και είναι αρκετά ενδιαφέρουσα. Αυτό το φωτοπροϊόν, όπως και τα δύο προηγούμενα, δεν έχει μέχρι τώρα παρατηρηθεί πειραματικά και θα παρουσίαζε ενδιαφέρον να γνωρίζαμε και το ποσοστό της παραγωγής του, αφού θεωρητικά κάτι τέτοιο είναι δυνατόν να βρεθεί μόνο με υπολογισμούς φωτοδυναμικής. Οι τιμές της ενέργειας για την δομή ισορροπίας είναι οι εξής:

$$E_e = -559.83251 \text{ h}$$

$$E_0 = -559.68121 \text{ h με ZPE} = 0.15129 \text{ h}$$

$$E_{\text{caspt2}} = -560.70043 \text{ h}$$



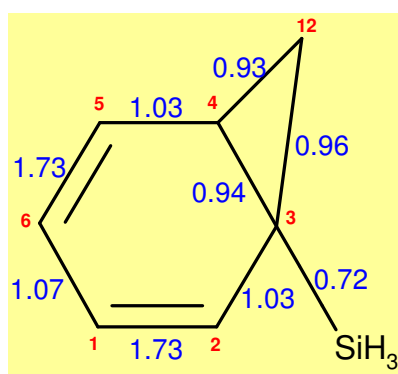
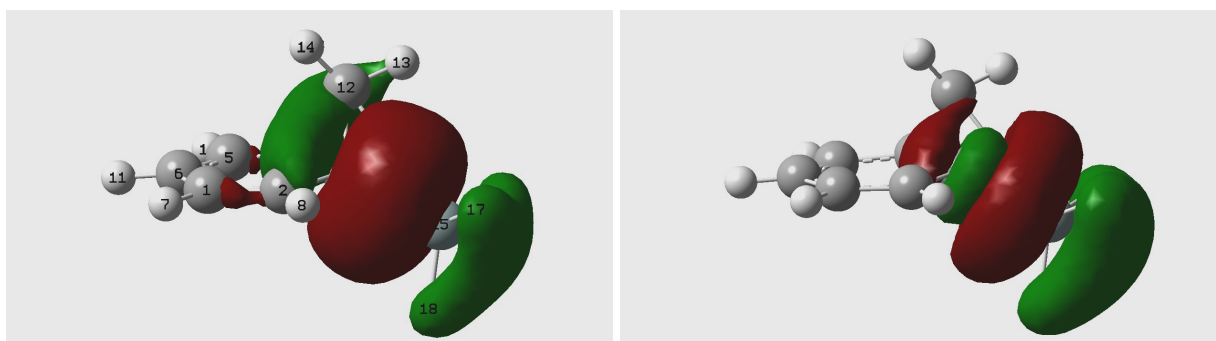
Σχήμα 36: Βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία τελικού φωτοπροϊόντος

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Πίνακας 20: Γεωμετρικές παράμετροι και ηλεκτρικά φορτία (σε e) Mulliken. Μήκη δεσμών (σε Å), γωνίες (σε °) { CAS(8,8)/6-31G(d) }

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C3C12}	r_{C4C12}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3Si}
1.347	1.497	1.529	1.513	1.520	1.488	1.346	1.468	1.904
θ_{123}	θ_{234}	$\theta_{3,12,4}$	θ_{345}	$\theta_{12,4,3}$	θ_{561}	θ_{23Si}	$\theta_{12,3,Si}$	θ_{43Si}
122.54	115.32	60.56	117.71	59.49	120.97	116.17	117.86	118.42
φ_{1234}	φ_{123Si}	$\varphi_{123,12}$	$\varphi_{23,12,4}$	φ_{2345}	φ_{3456}	φ_{4561}	φ_{543Si}	$\varphi_{4,12,3,Si}$
1.28	146.27	66.46	104.86	3.03	5.63	3.80	141.13	108.43
q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_{12}	q_{Si}	
-0.196	-0.170	-0.275	-0.214	-0.153	-0.203	-0.342	0.668	

Τα γραφικά των μοριακών τροχιακών $\sigma_{C_{Si}}$ και $\sigma^*_{C_{Si}}$ και οι τάξεις των χημικών δεσμών με την μέθοδο NBO παρατίθενται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 37: Δεσμικό ($\sigma_{C_{Si}}$) και αντιδεσμικό ($\sigma^*_{C_{Si}}$) τροχιακό τελικού φωτοπροϊόντος και τάξεις δεσμών σύμφωνα με την μέθοδο NBO.

{ Μέθοδος υπολογισμού : CAS(8,8)/6-31G(d) }

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η μαθηματική έκφραση των παραπάνω μοριακών τροχιακών είναι,
 $\sigma_{C3-Si} = 0.86(sp^{2.49})_{C3} + 0.51(sp^{2.79})_{Si}$ και $\sigma^*_{CSi} = 0.51(sp^{2.49})_{C3} - 0.86(sp^{2.79})_{Si}$,
και η ηλεκτρονιακή καταληψιμότητά τους είναι περίπου 1.95e και 0.04e αντίστοιχα
(1.98e και 0.017e αντίστοιχα σύμφωνα με την μέθοδο CASSCF).

Πέμπτη S_0/S_1 κωνική τομή (5th S_0/S_1 CI)

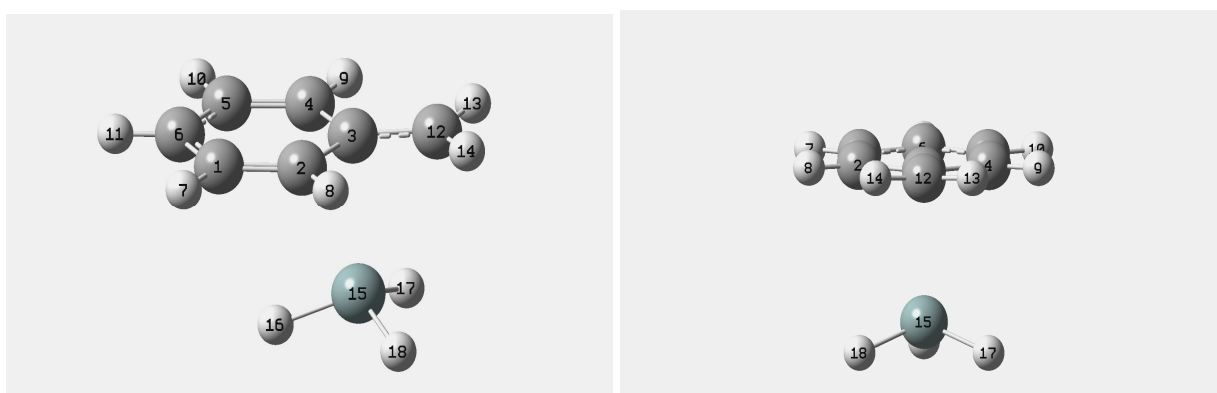
Μια άλλη μελέτη αφορά στην εύρεση μιας πέμπτης κωνικής τομής (CI_5) η οποία βρέθηκε εντελώς τυχαία σε μια προσπάθεια εύρεσης σχηματισμού ελευθέρων ριζών από την S_1 ηλεκτρονική κατάσταση. Κατά την διάρκεια διάσπασης του δεσμού C-Si στην S_1 διεγερμένη κατάσταση (PES scan) και ξεκινώντας από το σημείο FC (Franck-Condon), ενώ το σύστημα πέρασε κανονικά από το ελάχιστο της S_1 και στην συνέχεια από την ήδη ευρεθείσα 1^η μεταβατική κατάσταση, εντελώς ξαφνικά κατά την διάρκεια της διαδικασίας μοριακής γεωμετρικής βελτιστοποίησης στο scan point 6 (step no 28) και για μήκος $r_{csi} = 2.927\text{\AA}$ ο υπολογισμός σταμάτησε με πλήρη αποτυχία σύγκλισης στην τιμή της casscf κυματοσυνάρτησης και στην ενέργεια. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε απότομη πτώση της ηλεκτρονικής ενέργειας στα -559.72347 hartrees. Αυτή η τιμή είναι 10.33 kcal/mol μεγαλύτερη από εκείνη της πρώτης κωνικής τομής (CI_1). Αυτό μας θύμισε δύο παρατηρήσεις που αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία [140, σελ. 39 και 68], ότι προβλήματα σύγκλισης στην casscf κυματοσυνάρτηση συνήθως αναμένονται σε περιπτώσεις όπου υπάρχει σχεδόν εκφυλισμός μεταξύ δύο ή και περισσότερων ηλεκτρονικών καταστάσεων, όπως επίσης και σε περιπτώσεις κωνικών τομών.

Ακόμα, το σημείο εκείνο στο οποίο η διαδικασία της βελτιστοποίησης αποτυγχάνει αποτελεί μια καλή αφετηρία για έρευνα πιθανής κωνικής τομής. Με αυτό το σκεπτικό αποφασίστηκε η αναζήτηση μιας νέας πιθανής κωνικής τομής από το προαναφερθέν σημείο. Χρησιμοποιούμε αρχικά την βάση sto-3g (#P cas(8,8,nroot=2,nocpmscf)/sto-3g opt=conical scfcon=6 nosymm pop=full guess=read geom=check)

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Πράγματι η αναζήτηση της κωνικής τομής ήταν επιτυχής και τελείωσε σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η γνωστή διαδικασία και η ευρεθείσα μοριακή γεωμετρία της κωνικής τομής βελτιστοποιήθηκε με το συναρτησιακό σύνολο βάσης 6-31g(d).

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται η βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία στο σημείο CI_5 , μαζί με τα ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken.



Σχήμα 38 : Βελτιστοποιημένη μοριακή γεωμετρία (CASSCF(8,8)/6-31G(d)) στην πέμπτη κωνική τομή (CI_5) S_0/S_1 .

Πίνακας 21 : Γεωμετρικές παράμετροι και ηλεκτρικά φορτία (σε e) Mulliken. Μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε (°)

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C12}	$r_{C12Si(15)}$	r_{C2Si}
1.380	1.457	1.457	1.380	1.408	1.409	1.405	2.963	2.957
θ_{123}	θ_{234}	θ_{345}	θ_{456}	θ_{561}	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{3,12,15}$	$\theta_{2,3,15}$	$\theta_{4,3,15}$
121.52	115.48	121.52	121.19	119.08	122.22	59.80	90.44	90.12
$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{2,3,12,15}$	$\varphi_{4,3,12,15}$	$\varphi_{5,4,3,12}$	$\varphi_{1,2,3,4}$	$\varphi_{3,4,5,6}$	$\varphi_{4,5,6,1}$	$\varphi_{5,6,1,2}$	
176.05	91.71	91.42	176.03	1.01	0.60	0.08	0.05	
q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{C4}	q_{C5}	q_{C6}	q_{C12}	$q_{Si(15)}$	
-0.172	-0.212	-0.079	-0.213	-0.172	-0.219	-0.425	0.485	

Εξετάζοντας τις γεωμετρίες των μορίων στις δύο κωνικές τομές CI_1 και CI_5 βλέπουμε ότι πρόκειται για δύο διαφορετικές περιπτώσεις (σύγκριση πινάκων 10 & 21). Εξάλλου

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

και τα ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken διαφέρουν σημαντικά. Το άτομο του Si στην CI₅ ισαπέχει από τους C2 και C4 (2.957 και 2.951 Å αντίστοιχα, ενώ την ίδια στιγμή είναι κάθετα τοποθετημένο σε σχέση με τον C3 (γωνίες $\theta_{2,3,15}$ και $\theta_{4,3,15}$ και διεδρες $\phi_{2,3,12,15}$ και $\phi_{4,3,12,15}$). Εξετάζοντας προσεκτικά την παραπάνω δομή βλέπουμε ότι ήδη το σύστημα είναι έτσι διαμορφωμένο σαν να είναι έτοιμο προς τον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών – ο βενζολικός δακτύλιος είναι επίπεδος, και η σίλυλο ρίζα βρίσκεται σε σχετικά ικανοποιητική απόσταση από τον άνθρακα 12. Αφήνοντας το σύστημα ως έχει από αυτό το σημείο και κάνοντας έναν υπολογισμό state-average με την βάση STO-3G βλέπουμε ότι οδεύει προς τον σχηματισμό του βένζυλο σιλάνιου στην S₀. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε εάν μεταβάλλουμε την τιμή της διεδρης γωνίας $\phi_{1,2,3,12}$ από 176.05° (αρχική τιμή) στις 180° ή θέσουμε $\phi_{12,3,2,Si} = -80.00^\circ$ (από -92.522°) και $r_{C2Si} = 2.50$ Å. Εάν όμως μεταβάλλουμε την μοριακή γεωμετρία στο σημείο CI₅ και θέσουμε $r_{C12Si} = 3.12$ Å και $r_{C6Si} = 1.90$ Å, τότε προκύπτει το **o-photo Fries προϊόν**. Ξαναγυρίζουμε πάλι πίσω στο σημείο CI₅ και αυτή την φορά στο αρχείο εισαγωγής δεδομένων (input file) διαγράφουμε την γραμμή που αντιστοιχεί στην μεταβλητή B14 που παριστάνει την απόσταση του ατόμου του πυριτίου από τον ίψο άνθρακα (C12), η οποία είναι ίση με 2.5617 Å και την θέτουμε ίση με 4.30 Å μέσα στην Z-μήτρα. Σε αυτή την περίπτωση η απόσταση C12Si γίνεται ίση με 4.56794 Å, η διεδρη γωνία C2C3C12Si διατηρείται σταθερή (91.714°), όπως επίσης και άλλες γωνίες, π.χ. $\angle C2C3Si$ (90.436°), $\angle C4C3Si$ (90.188°) κλπ, ενώ πολύ μικρές μεταβολές συμβαίνουν σε άλλες γωνίες (π.χ. $\angle C1C2Si$ από 106.226 σε 101.022°).

Χρησιμοποιούμε και πάλι state-averaged orbitals :

```
#p CAS(8,8,nroot=2,stateaverage)/STO-3G guess=read geom=connectivity nosymm  
Opt=CalcFC scfcon=6 IOP(5/17=41000200,5/97=100) IOP(10/10=700007,10/97=100) pop=full
```

Ο υπολογισμός είναι επιτυχής και τελειώνει σε 38 βήματα (από ένα σύνολο 102). Η διαφορά ενεργειών μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι τώρα $\Delta E (S_1 - S_0) = 73.06$ kcal/mol, το σύστημα απομακρύνθηκε από το σημείο της κωνικής τομής με

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

ταυτόχρονη μετάβαση στην κατάσταση S_0 και επομένως επαναβελτιστοποιούμε και πάλι με την βάση sto-3g, αυτή τη φορά χωρίς τον κωδικό state-average.

```
#P CAS(8,8)/STO-3G Opt nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=6
```

```
#P CAS(8,8)/STO-3G Freq nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=6
```

Ο υπολογισμός συχνοτήτων όμως βρίσκει μια αρνητική συχνότητα στα -6.89 cm^{-1} στην επιφάνεια της S_0 και συνεπώς επαναλαμβάνουμε τον ίδιο υπολογισμό χρησιμοποιώντας τώρα τον κωδικό Opt=CalcFC.

```
#P CAS(8,8)/STO-3G Opt=CalcFC nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=6
```

```
#P CAS(8,8)/STO-3G Freq nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=6
```

Πλήρης βελτιστοποίηση επιτυγχάνεται σε 22 βήματα, ενώ από τον δεύτερο κατά σειρά υπολογισμό (Frequency calculation) διαπιστώνεται τώρα ότι όλες οι συχνότητες είναι θετικές. Συνεχίζουμε κατά τα γνωστά χρησιμοποιώντας την βάση 321g σε ένα απλό υπολογισμό και στην συνέχεια κάνουμε πλήρη βελτιστοποίηση με 631g(d).

Δυστυχώς εδώ τώρα δεν επιτυγχάνεται πλήρης βελτιστοποίηση με την βάση 631g(d) ούτε στα 102 συνολικά βήματα (default steps). Ανοίγοντας όμως το αρχείο log παρατηρούμε ότι στο 24^ο βήμα-στάδιο του υπολογισμού το σύστημα έφθασε πολύ κοντά στην πλήρη βελτιστοποίηση, και στην σύγκλιση της casscf κυματοσυνάρτησης και ενέργειας ικανοποιήθηκαν τρία από τα τέσσερα κριτήρια του αλγόριθμου.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000060	0.000450	YES
RMS Force	0.000010	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.003661	0.001800	NO
RMS Displacement	0.000727	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-3.021565D-09			

Επομένως επαναβελτιστοποιούμε και πάλι με την βάση 6-31g(d) ξεκινώντας από το 24^ο βήμα,

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

#P CAS(8,8)/6-31G(d) Opt nosymm pop=full guess=read geom=(check,step=24) scfcon=7

#P CAS(8,8)/6-31G(d) Freq nosymm pop=full guess=read geom=check scfcon=7

Πλήρης βελτιστοποίηση επιτυγχάνεται σε μόλις 7 βήματα και η τελική μήτρα πυκνότητας έχει την παρακάτω μορφή :

	1	2	3	4	5			
1	0.195467D+01							
2	0.885630D-06	0.189099D+01						
3	0.450282D-05	-0.940435D-07	0.101937D+01					
4	-0.907475D-06	-0.958814D-04	-0.628868D-05	0.189006D+01				
5	-0.166375D-05	-0.533169D-06	-0.794007D-05	0.183755D-05	0.110412D+00			
6	0.348243D-06	-0.798489D-06	0.198100D-05	-0.705912D-05	-0.265312D-05			
7	-0.919577D-06	0.314683D-05	-0.395835D-05	0.225465D-06	-0.863256D-04			
8	0.852286D-07	-0.446252D-07	0.318746D-05	0.278509D-05	0.702664D-06			
	6	7	8					
6	0.982163D+00	p_{π} (Si)						
7	-0.190763D-05	0.110485D+00						
8	0.669588D-06	0.158397D-05	0.418534D-01					

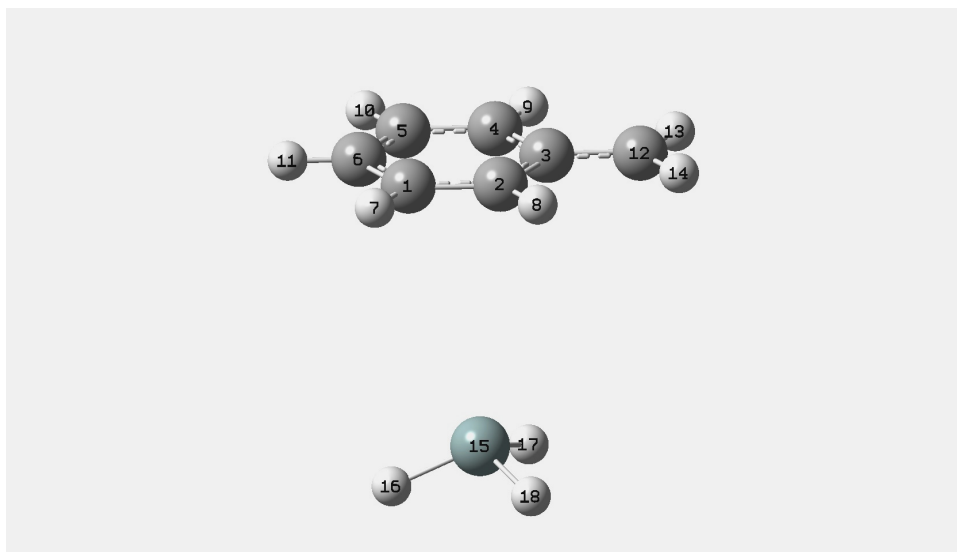
Από το αρχείο log βλέπουμε ότι το σύστημα έχει διαχωριστεί σε ρίζες στην βασική τους κατάσταση συγκρίνοντας τις τιμές της cas_{scf} ηλεκτρονικής ενέργειας (E_e) και της cas_{p2} , $E_{cas_{p2}}$, με εκείνες των ριζών που προέκυψαν από την διάσπαση του βένζυλο σιλάνιου από τις S_0 και T_1 ηλεκτρονικές καταστάσεις ($\delta E_e = 0.13 / 0.025$ kcal/mol και $\delta E_{cas_{p2}} = 0.106 / 0.144$ kcal/mol για σύγκριση με τις διασπάσεις από S_0 και T_1 αντίστοιχα), ενώ και η ηλεκτρονιακή μήτρα πυκνοτήτων συνηγορεί σε αυτό το συμπέρασμα.

$E_e = - 559.80037$ hartrees

$E_{cas_{p2}} = - 560.63521$ hartrees

Η μοριακή γεωμετρία του συστήματος των δύο ριζών, έτσι όπως αυτές προέκυψαν από την πέμπτη κωνική τομή δείχνεται στο παρακάτω σχήμα.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 39 : Βέλτιστη μοριακή γεωμετρία ριζών όπως αυτές προκύπτουν μέσα από την πέμπτη κωνική τομή CI_5 .

Οι τελικές αποστάσεις, οι γωνίες και οι τάξεις δεσμών δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 22.

r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C12}	r_{SiC12}	r_{SiC3}	r_{SiC2}	r_{SiC4}	r_{SiC1}	r_{SiC5}	r_{SiC6}
1.387	1.425	1.425	1.387	1.403	1.403	1.409	5.257	4.759	4.805	4.809	4.912	4.916	4.969
θ_{123}	θ_{234}	θ_{345}	θ_{456}	θ_{561}	θ_{612}	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{4,3,Si}$	$\theta_{2,3,Si}$	$\theta_{3,12,Si}$			
121.09	117.37	121.09	120.46	119.53	120.46	121.32	121.32	83.42	83.25	61.92			
$\varphi_{1,2,3,12}$	$\varphi_{5,4,3,12}$	$\varphi_{1,6,5,4}$	$\varphi_{6,1,2,3}$	$\varphi_{1,2,3,Si}$	$\varphi_{5,4,3,Si}$	$\varphi_{2,3,12,Si}$							
179.85	179.85	-0.05	0.04	-79.09	78.99	89.92							
$P_{1,2}$	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$P_{4,5}$	$P_{5,6}$	$P_{6,1}$	$P_{12,Si}$	$P_{3,Si}$	$P_{2,Si}$	$P_{4,Si}$	$P_{1,Si}$	$P_{5,Si}$	$P_{6,Si}$	$P_{3,12}$
1.4296	1.2249	1.2249	1.4296	1.3305	1.3305	0.0001	0.0000	0.0004	0.0004	0.0002	0.0002	0.0001	1.2930

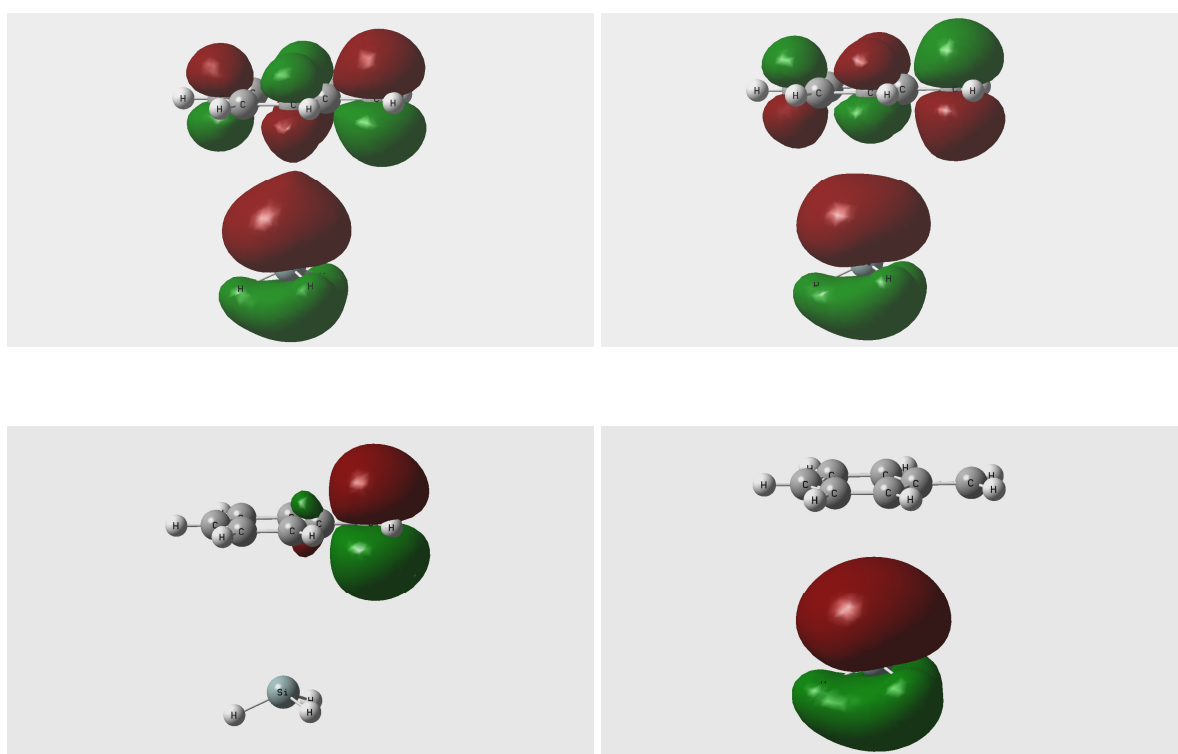
Εξετάζοντας την ηλεκτρονική μήτρα πυκνότητας διαπιστώνουμε ότι το ελεύθερο p_{π} τροχιακό του Si καταλαμβάνεται από $\sim 0.982e$, ενώ $\sim 1.019e$ είναι η καταληψιμότητα του τροχιακού της βένζυλου ρίζας.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και με ξεχωριστό υπολογισμό με την μέθοδο NBO χρησιμοποιώντας την casscf κυματοσυνάρτηση.

Το πρόγραμμα εδώ θεωρεί τα δύο “κομμάτια” βένζυλο και σίλυλο ρίζες εντελώς ξεχωριστά (αναφέρονται στο τέλος του αρχείου log ως molecular unit 1 & molecular unit2), με την καταληψιμότητα του $p_{\pi}(\text{Si})$ τροχιακού να είναι ίση με $\sim 0.904e$ και το σθένος του Si να είναι περίπου ίσο με ένα., ενώ το ελεύθερο σθένος κατά Wiberg ίσο με ~ 1.3 .

Στο σχήμα 40 δείχνονται στη μεν πρώτη σειρά τα κανονικά μοριακά τροχιακά που αντιστοιχούν στην βένζυλο ρίζα και στην σίλυλο ρίζα όπως αυτά υπολογίστηκαν με την μέθοδο casscf(8,8)/6-31g(d), ενώ στην δεύτερη σειρά εμφανίζονται τα ίδια, αλλά εντοπισμένα κατά Boys τροχιακά με την μέθοδο casscf(8,8)/6-31g(d) .



Σχήμα 40 : Κανονικά (διάχυτα) και εντοπισμένα τροχιακά της βένζυλου και σίλυλου ρίζας.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Η θερμότητα της αντίδρασης διάσπασης προς ελεύθερες ρίζες (στους 0 K) από την S_1 υπολογίζεται ως εξής,

$$\Delta H_{r,0} = E_{0,caspt2}(\text{radicals}) - E_{0,caspt2}(S_1) = (-560.49219 + 560.42389) \text{ hartrees} = -0.0683 \text{ hartrees} = -42.86 \text{ kcal/mol.}$$

Εύρεση μεταβατικής κατάστασης στην S_1 για τον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών

Σε όλη την διάρκεια της παραπάνω έρευνας έγινε μια πλήρης εξερεύνηση της υπερεπιφάνειας S_1 , σε μια προσπάθεια να βρεθεί εκείνη η μεταβατική κατάσταση η οποία θα οδηγεί στον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών βενζύλιο και σιλύλιο. Από πειραματικά δεδομένα ήταν σαφές ότι ο σχηματισμός των ριζών λαμβάνει χώρα γρήγορα και ότι πρέπει να υπάρχει μια μεταβατική κατάσταση με σχετικά μικρό ενεργειακό φράγμα. Έγιναν πολλές προσπάθειες να βρεθεί αυτή η συγκεκριμένη μεταβατική κατάσταση και ιδιαίτερα από το σημείο της S_1 min., με πολλούς τρόπους και μεθόδους, αλλά αυτό δεν κατέστη δυνατό. Κάποιες προσπάθειες οδηγούσαν και πάλι στην ήδη ευρεθείσα μεταβατική κατάσταση η οποία οδηγεί στον σχηματισμό της διεγερμένης βένζυλο ρίζας και της σιλυλο ρίζας. Σε μια ύστατη προσπάθεια αποφασίστηκε η εύρεση της πιθανής νέας μεταβατικής κατάστασης να ξεκινήσει από την νέα κωνική τομή CI_5 , αφού αυτή θα πρέπει να συνδέεται με την νέα $S_1(TS)$. Έτσι λοιπόν στην βελτιστοποιημένη γεωμετρία της πέμπτης κωνικής τομής μειώσαμε το μήκος του δεσμού C12-Si από τα 2.963 στα 2.2Å, ενώ η τιμή της γωνίας C3, C12, Si τέθηκε ίση με 85° (μια περίπου ενδιάμεση τιμή μεταξύ της τιμής που έχει στο CI_5 και στο ελάχιστο της S_1). Πλήρης βελτιστοποίηση επιτεύχθηκε σε 21 βήματα με το σύνολο βάσης STO-3G, ενώ ο υπολογισμός συχνοτήτων βρήκε μια αρνητική συχνότητα ($\nu_{im.} = -930.34 \text{ cm}^{-1}$) η οποία είναι σχετικά μεγάλη και αντιστοιχεί στην επιθυμητή διάσπαση του δεσμού C12-Si. Στην συνέχεια κατά τα γνωστά έγινε βελτιστοποίηση με το σύνολο 6-31G(d) και ο υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαίωσε τα συμπεράσματα που εξήχθησαν με την βάση STO-3G. Εδώ τώρα η μιγαδική συχνότητα βρίσκεται ότι είναι $\nu_{im.} = -1234.85 \text{ cm}^{-1}$.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

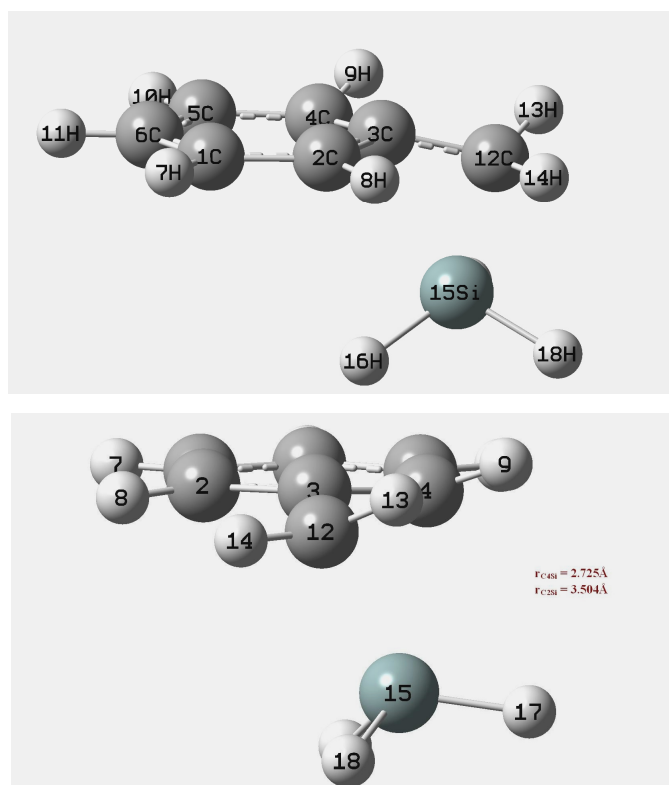
Από τους υπολογισμούς, οι διάφορες τιμές της ενέργειας για αυτήν την μεταβατική κατάσταση με την βάση 6-31g(d) είναι οι εξής,

$$E_e = - 559.68421 \text{ hartrees}$$

$$Z.P.E = 0.14585 \quad \gg$$

$$E_{\text{caspt2}} = -560.55412 \gg.$$

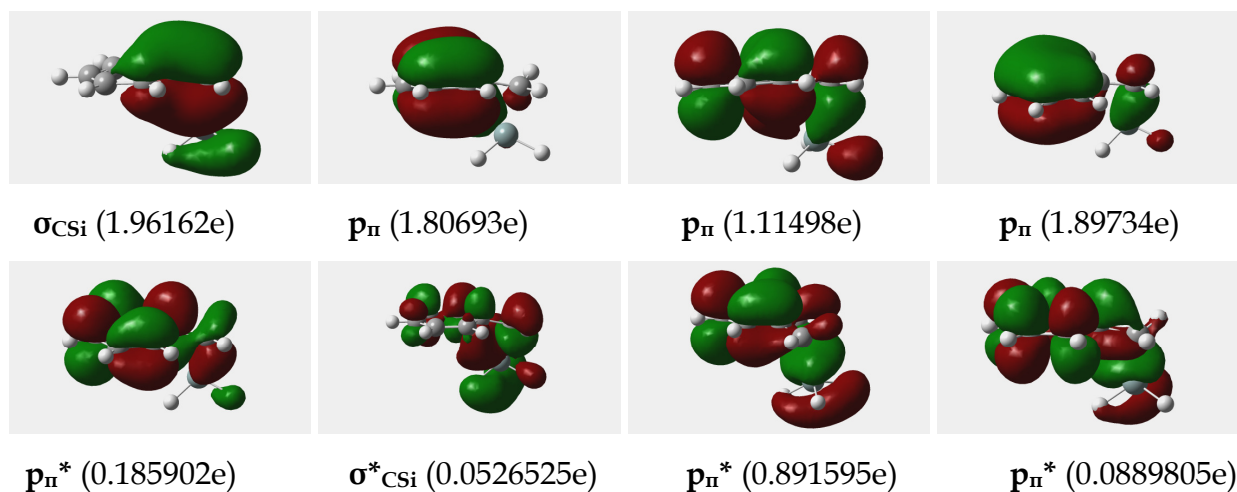
Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται η μοριακή γεωμετρία της δεύτερης μεταβατικής κατάστασης και όλα τα κανονικά μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου με την καταληψιμότητά τους, ενώ στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται η μοριακή γεωμετρία της νέας $S_1(\text{TS})$, οι τάξεις δεσμών και τα ηλεκτρικά φορτία κατά Mulliken.



Σχήμα 41 : Βέλτιστη μοριακή γεωμετρία της δεύτερης μεταβατικής κατάστασης στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση, $S_1(\text{TS})$.

Στο επόμενο σχήμα εμφανίζονται όλα τα μοριακά τροχιακά του ενεργού χώρου για την δεύτερη μεταβατική κατάσταση της S_1 μαζί με τις καταληψιμότητές τους.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 42 : Μοριακά τροχιακά στην δεύτερη ευρεθείσα μεταβατική κατάσταση της S_1 επιφάνειας { $S_1(\text{TS})$ } και οι καταληψιμότητες τους.

Πίνακας 23. Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι της δεύτερης μεταβατικής κατάστασης στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση και τάξεις δεσμών με την μέθοδο NBO.

Γ_{C1C2}	Γ_{C2C3}	Γ_{C3C4}	Γ_{C4C5}	Γ_{C5C6}	Γ_{C6C1}	Γ_{C3C12}	Γ_{SiC12}	Γ_{SiC3}	Γ_{SiC2}	Γ_{SiC4}	Γ_{SiC1}	Γ_{SiC5}	Γ_{SiC6}
1.411	1.427	1.460	1.429	1.412	1.418	1.423	2.119	2.576	3.504	2.725	4.373	3.807	4.479
θ_{123}	θ_{234}	θ_{345}	θ_{456}	θ_{561}	θ_{612}	$\theta_{2,3,12}$	$\theta_{4,3,12}$	$\theta_{4,3,\text{Si}}$	$\theta_{2,3,\text{Si}}$	$\theta_{3,12,\text{Si}}$			
120.44	120.56	117.17	120.84	121.53	119.09	121.27	115.44	79.70	119.34	91.14			
$\Phi_{1,2,3,12}$	$\Phi_{5,4,3,12}$	$\Phi_{1,6,5,4}$	$\Phi_{6,1,2,3}$	$\Phi_{1,2,3,\text{Si}}$	$\Phi_{5,4,3,\text{S}}$	$\Phi_{23,12,\text{Si}}$							
-165.71	168.72	2.70	1.83	-100.68	125.32	106.08							
$P_{1,2}$	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$P_{4,5}$	$P_{5,6}$	$P_{6,1}$	$P_{12,\text{Si}}$	$P_{3,\text{Si}}$	$P_{2,\text{Si}}$	$P_{4,\text{Si}}$	$P_{1,\text{Si}}$	$P_{5,\text{Si}}$	$P_{6,\text{Si}}$	$P_{3,12}$
1.2812	1.1884	1.0768	1.2122	1.2907	1.2506	0.4382	0.054	0.0215	0.1384	0.0018	0.0175	0.0049	1.2391

Πίνακας 24. Ηλεκτρικά φορτία ατόμων κατά Mulliken (σε μονάδες e) στην δεύτερη $S_1(\text{TS})$

q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{C4}	q_{C5}	q_{C6}	q_{C12}	q_{Si}
-0.205	-0.188	0.085	-0.297	-0.196	-0.181	-0.617	0.602

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι στην δομή ισορροπίας ο βένζυλο άνθρακας (C12) αποκλίνει από την συνεπιπεδότητα του βενζολικού δακτυλίου κατά $\sim 4^\circ$ και μετατοπίζεται ελαφρώς προς τα κάτω. Την ίδια στιγμή το άτομο του Si βρίσκεται πιο

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

κοντά στον C4 απ'ότι στον C2, ενώ το μήκος ισορροπίας του υπό διάσπαση δεσμού C12-Si είναι ίσο με 2.119Å. Τα καθαρά φορτία των ατόμων Si και C12 (atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms) είναι 0.181e και -0.182e αντίστοιχα, ενώ η συνολική διπολική ροπή είναι $\mu = 1.567$ D.

Παίρνοντας στην συνέχεια την βελτιστοποιημένη με το σύνολο βάσης 6-31G(d) μοριακή γεωμετρία αυτής της δεύτερης μεταβατικής κατάστασης (2^η S₁(TS)) υπολογίσαμε την ενέργεια του μορίου και με της βάσεις 6-31G(d,p) και 6-31+G(d), κάνοντας έναν απλό υπολογισμό της ενέργειας (single point energy calculation). Το ενεργειακό φράγμα το οποίο πρέπει να υπερπηδηθεί σε αυτή την περίπτωση, με άλλα λόγια η ενέργεια ενεργοποίησης E_a δίνεται στον πίνακα 25.

Πίνακας 25. Ενέργειες ενεργοποίησης για την δεύτερη μεταβατική κατάσταση. (E_{a2})_{0,casscf} και (E_{a2})_{0,caspt2} είναι οι casscf και caspt2 ενέργειες αντίστοιχα συμπεριλαμβανομένης και της ενέργειας δόνησης μηδενικού σημείου (Z.P.E)

	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31+G(d)
(E _{a2}) _{0,casscf} / kcal mol ⁻¹	27.76	27.74	26.82
(E _{a2}) _{0,caspt2} / kcal mol ⁻¹	9.80	9.73	8.16

Οι υπολογισμοί της ενέργειας ενεργοποίησης έγιναν με βάση τον παρακάτω τύπο :

$$E_a = E(S_1/TS) - E(S_1)$$

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του πίνακα 25 βλέπουμε την μεγάλη διαφορά που υπάρχει μεταξύ της casscf και της caspt2 ενέργειας (διαφορές που κυμαίνονται από 17.96 έως 18.66 kcal/mol). Από τα πειραματικά δεδομένα της ερευνητικής μας ομάδας μόνο οι caspt2 τιμές είναι οι αναμενόμενα σωστές, και αυτό είναι ένα καθοριστικό παράδειγμα για τον σημαντικό ρόλο που παίζει η μέθοδος caspt2 στην επίλυση τέτοιων προβλημάτων.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

Στην συνέχεια θα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε την σταθερά ταχύτητας (k_r) και τον χρόνο ζωής (life time, τ) για την διάσπαση των ριζών.

Είναι γνωστό ότι η k_r δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [164 σελ. 283, 137] :

$$k_r = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \simeq \frac{k_B T}{h} e^{-E_{a,0}^\ddagger / RT}$$

Στην παραπάνω σχέση $k_B = 1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ είναι η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin, $h = 6.626176 \text{ Js}$ η σταθερά του Planck, ΔG^\ddagger η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης και επίσης $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Πολλές φορές η ΔG^\ddagger προσεγγίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης ($E_{a,0}^\ddagger$) Ας σημειωθεί εδώ ότι η ($E_{a,0}^\ddagger$) παριστάνει την διαφορά των ενθαλπιών μεταξύ του αντιδρώντος και της μεταβατικής κατάστασης στους 0 K. Η λογική της παραπάνω προσέγγισης προκύπτει από το γεγονός ότι οι περιστροφικές και δονητικές συναρτήσεις διαμερισμού κατά την μετάβαση από το αντιδρών στην μεταβατική κατάσταση δεν αλλάζουν σε υψηλές πιέσεις. Έτσι λοιπόν οι ταχύτητες σε οριακά χαμηλές πιέσεις εμφανίζονται χαμηλότερες των αντίστοιχων σε οριακές υψηλές πιέσεις κατά ένα παράγοντα της τάξεως του 1000.

Επομένως,

$$k_r = \frac{1.380662 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{6.626176 \cdot 10^{-34}} \exp\left(\frac{-9.80 \cdot 1000}{1.987 \cdot 298.15}\right) = 0.4065 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ με την βάση}$$

6-31G(d),

και

$$k_r = \frac{1.380662 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{6.626176 \cdot 10^{-34}} \exp\left(\frac{-9.73 \cdot 1000}{1.987 \cdot 298.15}\right) = 0.4575 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ με την βάση}$$

6-31G(d,p).

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

$$k_r = \frac{1.380662 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{6.626176 \cdot 10^{-34}} \exp\left(\frac{-8.16 \cdot 1000}{1.987 \cdot 298.15}\right) = 0.6476 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ με την}$$

βάση 6-31+G(d).

Στους παραπάνω υπολογισμούς λήφθηκαν υπόψη οι τιμές των caspt2 ενεργειών. Οι αντίστοιχοι χρόνοι ζωής είναι $\tau = 24.6 \cdot 10^{-7}$, $21.9 \cdot 10^{-7}$ και $1.54 \cdot 10^{-7}$ s αντίστοιχα.

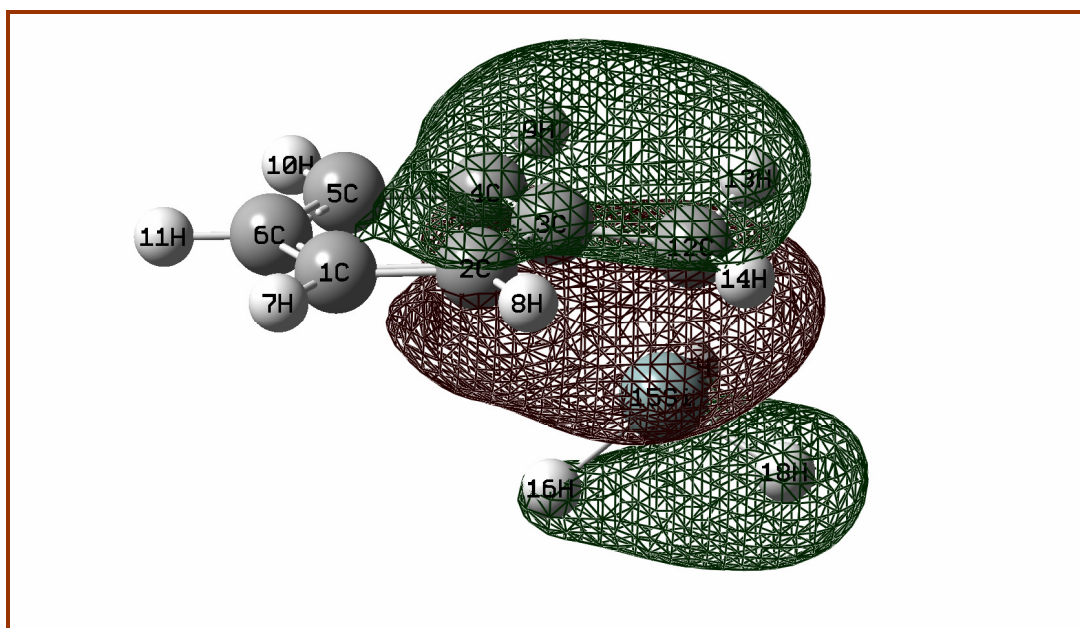
Συμπεραίνουμε επομένως ότι η ταχύτητα διάσπασης είναι πολύ μεγάλη. Συγκρίνοντας τώρα τις δύο S_1 μεταβατικές καταστάσεις παρατηρούνται βασικές διαφορές τόσο στην μοριακή τους γεωμετρία όσο και στο ενεργειακό τους περιεχόμενο. Το μήκος του υπό διάσπαση δεσμού C12-Si είναι 2.699Å στην πρώτη περίπτωση και 2.119Å στην δεύτερη, ενώ την ίδια στιγμή οι τάξεις του δεσμού C12-Si είναι $P=0.2363$ και 0.4382 αντίστοιχα με την πρώτη τιμή να είναι περίπου στο μισό της δεύτερης. Ακόμα σημαντικές διαφορές εντοπίζονται και στην καταληψιμότητα των μοριακών τροχιακών σ_{Csi} και σ^*_{Csi} όπου στη μεν πρώτη μεταβατική κατάσταση οι τιμές τους είναι 1.33 και 0.79e αντίστοιχα, ενώ για την δεύτερη έχουμε 1.96 και 0.05e. Συνεπώς στην πρώτη απλή διεγερμένη μεταβατική κατάσταση η διάσπαση του δεσμού C-Si έχει προχωρήσει πιο πολύ σε σχέση με την δεύτερη της οποίας ο εν λόγω δεσμός είναι μισοδιασπασμένος. Εξάλλου και τα φωτοπροϊόντα που προκύπτουν από αυτές τις δύο μεταβατικές καταστάσεις είναι και διαφορετικά, αλλά και η ενέργεια ενεργοποίησης της πρώτης είναι τριπλάσια της δεύτερης. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών βλέπουμε ότι κατά την μετάβαση από το ελάχιστο της S_1 στην δεύτερη μεταβατική κατάσταση παρατηρείται μείωση της εντροπίας του συστήματος, $\Delta S^\ddagger = -6.257 \text{ cal mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Αυτό είναι λογικό δεδομένου του γεγονότος ότι αν και το μήκος του δεσμού CSi αυξάνεται κατά 0.187Å, η γωνία C3C12Si ελαττώνεται κατά 22.23°. Κατ'αυτόν τον τρόπο το μόριο αποκτά μια πιο οργανωμένη δομή σε αυτή την μεταβατική κατάσταση απ'ότι στην S_1 , όπως άλλωστε φαίνεται και από τις γεωμετρίες των δύο δομών. Ακόμη, στην δεύτερη μεταβατική κατάσταση το πρώτο μοριακό τροχιακό του ενεργού χώρου που παριστάνει κυρίως τον δεσμό CSi φαίνεται ότι επικαλύπτεται και με τα τροχιακά των ατόμων C2, C3, C4 δημιουργώντας ένα

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

διάχυτο δεσμικό μοριακό τροχιακό (σχήμα 43). Σε αυτό συνηγορούν και οι μεγαλύτερες αριθμητικές τιμές της τάξης δεσμών μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων, π.χ. $p_{C_4Si}(S_1)=0.0031$ και $p_{C_4Si}(S_1/TS)=0.1384$.

Τέλος να σημειώσουμε εδώ ότι όταν η δομή της δεύτερης μεταβατικής κατάστασης παραμορφώθηκε έτσι ώστε ο δεσμός C-Si να επιμηκυνθεί στα 2.5Å από τα 2.12Å και με το σύνολο βάσης sto-3g οδηγηθήκαμε και πάλι στην πέμπτη κωνική τομή CI₅. Ακόμα, από αυτή τη μεταβατική κατάσταση με σταδιακή επιμήκυνση του δεσμού CSi και πλήρη βελτιστοποίηση της μοριακής δομής για κάθε επιμήκυνση του δεσμού (relaxed scan) το σύστημα δεν έδωσε ρίζες στην βασική τους κατάσταση.

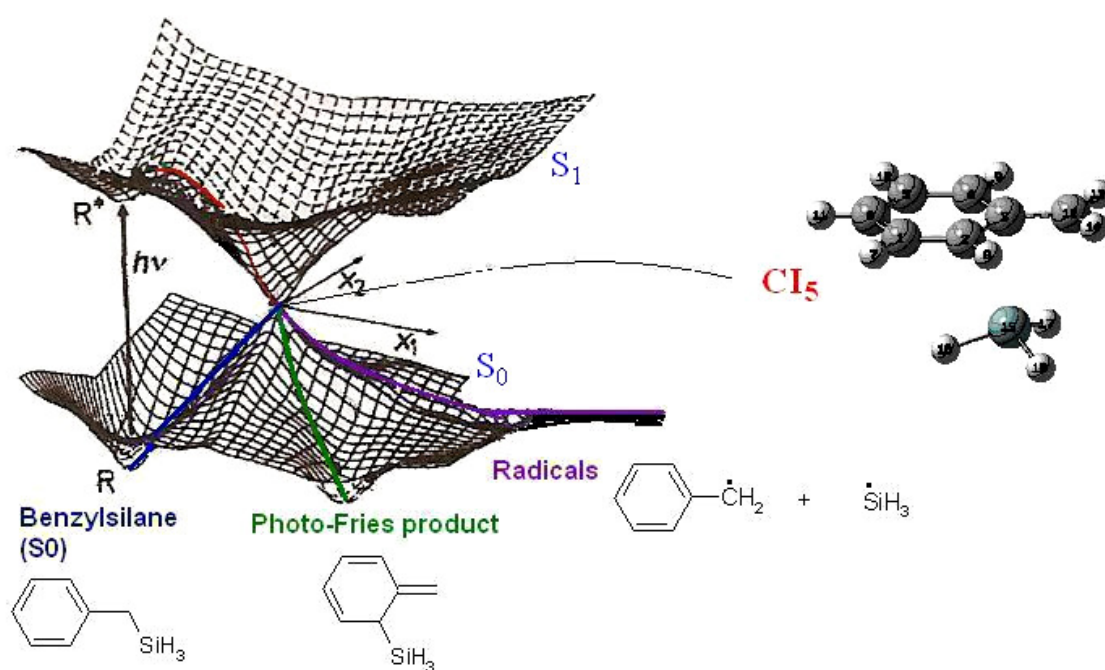
Άρα συμπεραίνουμε ότι οι ρίζες προκύπτουν μόνο μέσω της κωνικής τομής.



Σχήμα 43 : Πρώτο δεσμικό τροχιακό του ενεργού χώρου τύπου σ_{CSi} στην δεύτερη $S_1(TS)$.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Συνοψίζοντας βλέπουμε ότι και από την πέμπτη κωνική τομή CI_5 , η οποία βρίσκεται πιο κοντά στο S_1 min. απ'ότι η CI_1 , λαμβάνουμε όλα τα πειραματικώς παρατηρηθέντα προϊόντα, και στα παρακάτω σχήματα συνοψίζεται η βασική φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιου που αφορά τις S_0 και S_1 ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

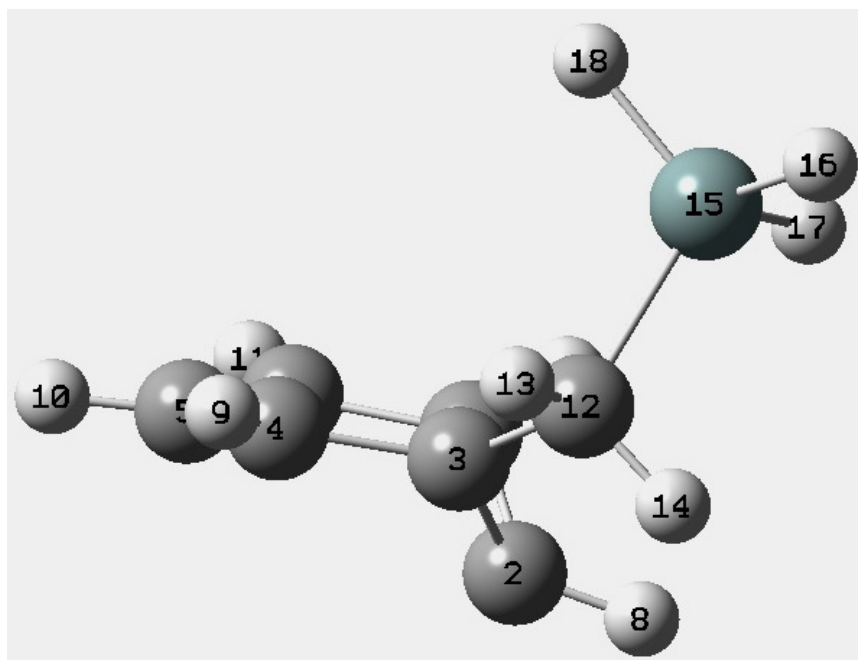


Σχήμα 44α : Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (S_0 και S_1) και η κωνική τους τομή CI_5 μαζί με τα αντίστοιχα προκύπτοντα φωτοπροϊόντα.

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Έκτη S_0/S_1 κωνική τομή (6th S_0/S_1 CI)

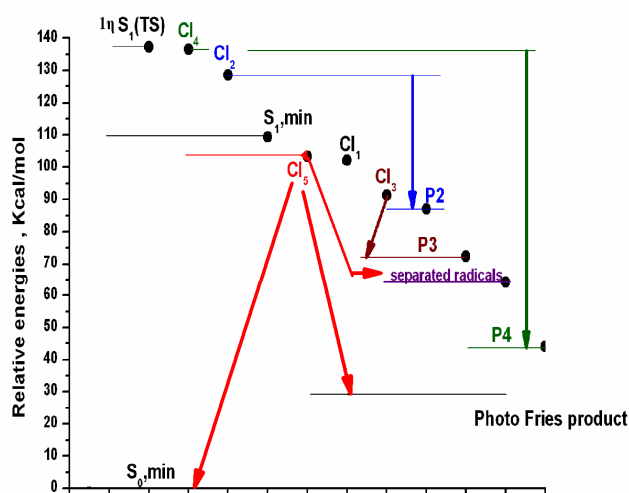
Από το S_1 min. με επιβολή συνεπιπεδότητας γύρω από τον βενζολικό άνθρακα C12 και μετά από παρόμοια διαδικασία όπως και κατά την ανεύρεση των άλλων CI, οι υπολογισμοί συνέκλιναν σε ένα CI παρόμοιο με το CI₂. Θα το ονομάσουμε CI₆ (σχήμα 45) και η ηλεκτρονική (casscf) ενέργειά του είναι $E_e = -559.54925$ h. Η μόνη αξιόλογη διαφορά του από το CI₂ είναι ο άνθρακας που αποκλίνει από το 'αρωματικό' επίπεδο. Ενώ στο CI₂ είναι ο ipso άνθρακας C3, εδώ είναι ο C2. Το CI₆ χωρίς καμία μεταβολή έδωσε παρόμοιο κυκλικό προϊόν, ενώ με τέντωμα του δεσμού C12-Si στα 2.5 , 3.0 και 3.5Å έδωσε το αντιδρών βένζυλο σιλάνιο. Ενεργειακά το CI₆ βρίσκεται αρκετά υψηλά. Άλλες προσπάθειες για ανεύρεση άλλων CI δεν οδήγησαν σε σύγκλιση: έγιναν οι δοκιμές με επιπεδοποίηση του βενζολικού άνθρακα C12 και ταυτόχρονο τέντωμα του δεσμού C12-Si στα 2.5 , 3.0 και 3.5 Å, όπως επίσης και με μόνο τέντωμα στα προαναφερόμενα μήκη.



Σχήμα 45 : Βέλτιστη μοριακή γεωμετρία έκτης κωνικής τομής (CI₆)

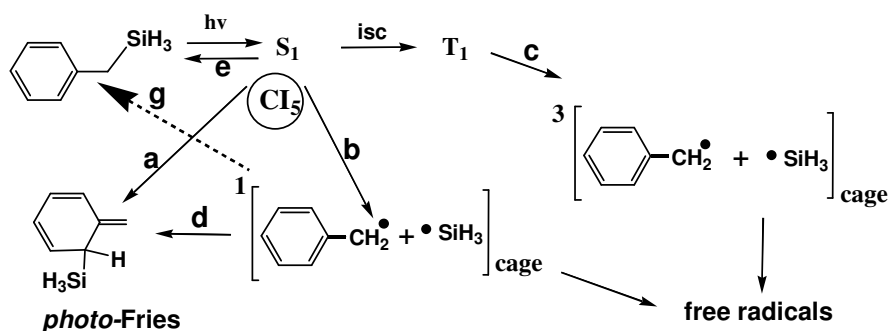
3.11 Συμπέρασμα

Στο παρακάτω σχήμα συνοψίζονται όλες οι ευρεθείσες κωνικές τομές και τα φωτοπροϊόντα που προέκυψαν από αυτή την έρευνα καθώς και οι σχετικές ηλεκτρονικές casscf ενέργειες σε σχέση με το S_0 minimum του βένζολο σιλάνιου.



Σχήμα 46 : Σχετικές ηλεκτρονικές (CASSCF) ενέργειες κωνικών τομών

Η έρευνα του κεφαλαίου τούτου πραγματεύεται τις διεγερμένες καταστάσεις και την φωτοχημεία του βενζυλοσιλάνιου $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ ως της απλούστερης ένωσης μιας ολόκληρης κατηγορίας οργανοπυριτικών παραγώγων. Όπως αναφέρθηκε και στον στόχο που θέσαμε στην αρχή της διατριβής, οι μελέτες εστίαστηκαν ιδιαίτερα σε μηχανιστικά ερωτήματα (δες Σχήμα 47) που αφορούν τόσο τη φωτοδιάσπαση από την S_1



Σχήμα 47

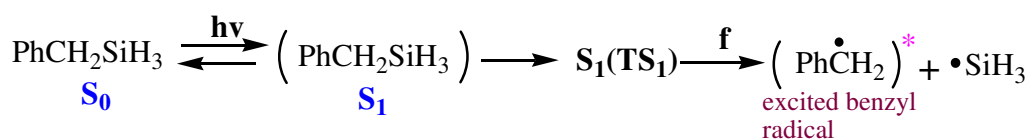
3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βενζυλο σιλάνιο

(πορεία **b**) και την T_1 (πορεία **c**) προς σχηματισμό των ελευθέρων ριζών βενζύλιο ($\text{PhCH}_2\bullet$) και σιλυλο ρίζας ($\bullet\text{SiH}_3$), όσο και τη φωτομετάθεση (πορεία **a** ή **d**) προς σχηματισμό του *photo-Fries* προϊόντος (*ortho*-προϊόν).

Ιδιαίτερα μας απασχόλησαν διχογνωμίες που θέλουν το σχηματισμό του *photo-Fries* προϊόντος σαν απόρροια ενός και μόνο σταδίου (**a**), είτε εναλλακτικά το αποτέλεσμα δύο σταδίων: της φωτοδιάσπασης (**b**) και *ortho*-επανασύνδεσης των ριζών $\text{PhCH}_2\bullet$ και $\bullet\text{SiH}_3$ (**d**), *Σχήμα 47*.

♣ Έτσι αρχικά μελετήθηκαν οι εμπλεκόμενες καταστάσεις S_1 και T_1 , οι δομές των οποίων διαφέρουν από την αφετηριακή S_0 : η S_1 διατηρεί το επίπεδο συμμετρικό σύστημα, διασταλμένο όμως κατά 3% όσον αφορά τα μήκη των δεσμών του δακτυλίου (Πίνακας 3), και με ταυτόχρονη εξασθένιση κατά 14% της τάξης των δεσμών (Πίνακας 4). Η μετάβαση στη T_1 επιφέρει μεγαλύτερες μεταβολές: τόσο τα μήκη και οι γωνίες όσο και τάξεις των δεσμών του δακτυλίου δείχνουν μια διρριζοειδή, κοινοειδή μορφή (*Σχήμα 23*). Στην εικόνα αυτή συνεισφέρουν γεωμετρικά στοιχεία (Πίνακας 3), τάξεις των δεσμών (Πίνακας 4), κατανομή spin-πυκνότητας (Πίνακας 7) και δείκτες Wiberg (Πίνακας 6).

♣ Η αδιαβατική διάσπαση του δεσμού **C-Si** στην S_1 προς ρίζες (*Σχήματα 9, 24, 25, 44β*) οδηγεί ενδόθερμα στον σχηματισμό διεγερμένου βενζυλίου μέσω της πρώτης

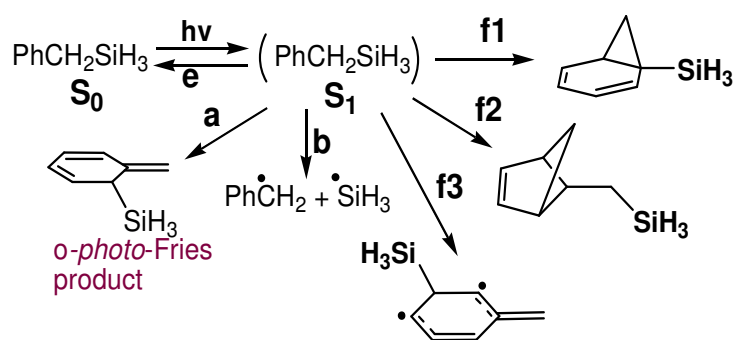


μεταβατικής κατάστασης $S_1(\text{TS}_1)$. Η θεωρητική αυτή πρόβλεψη περί σχηματισμού διεγερμένου βενζυλίου βοήθησε να ανιχνευτούν πειραματικά εκ των υστέρων φάσματα φθορισμού ριζών στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser διαφόρων φωτοδιασπάσεων (π.χ. του $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$) [*Διατριβή Π. Γκριτζάπη*]. Αντίθετα, από την πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1) διαπιστώθηκε αδιαβατικά ο σχηματισμός των ριζών (βασική κατάσταση) μέσω μεταβατικής κατάστασης $T_1(\text{TS})$ με την ενέργεια

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

ενεργοποίησης να ισούται με 14.32 kcal/mol, ενώ η συνολική ενέργεια της αντίδρασης για την δημιουργία των ριζών από την T_1 είναι ίση προς - 11.07 kcal/mol (Σχήμα 18, εξώθερμη αντίδραση). Γενικά, ο ενεργειακός χάρτης των διασπάσεων (Σχήμα 24, πίνακες 8 & 9) δείχνει ότι η δημιουργία της διεγερμένης βενζυλικής ρίζας από την S_1 είναι ενεργειακά αδύνατη παρότι συμμετρικά επιτρεπόμενη. Σε αντίθεση, η διάσπαση από την T_1 είναι ενεργειακά και συμμετρικά δυνατή.

♣ Επειδή το βένζολοσιλάνιο αποτελεί την πρότυπη αρωματική οργανοπυριτική ένωση η επιφάνεια της S_1 εξερευνήθηκε λεπτομερώς και οι μελέτες έδειξαν ότι διαθέτει



Σχήμα 48

πλούσια φωτοχημεία και μια πληθώρα φωτοπροϊόντων. Βρέθηκαν έξι κωνικές τομές τύπου S_1/S_0 (Σχήμα 46) από τις οποίες προέκυψαν έξι φωτοπροϊόντα, εκ των οποίων τα τρία (f_1 , f_2 , f_3 , Σχήμα 48) παρατίθενται χωρίς να έχουν όμως παρατηρηθεί πειραματικά· αυτά θυμίζουν τα φουλβενοειδή φωτοπροϊόντα του ίδιου του βενζολίου που σχηματίζονται έτσι κι αλλιώς σε ίχνη, δεδομένου ότι απαιτούν τη διάβαση υψηλών ενεργειακών φραγμάτων! [136, 140, 250]

Οι πειραματικά παρατηρηθείσες ρίζες (b) αλλά και το *όρθο*-προϊόν της αντίδρασης *photo*-Fries (a) βρέθηκε ότι προκύπτουν μη-αδιαβατικά από την S_1 διεγερμένη κατάσταση μέσω της κωνικής τομής CI_5 του τύπου S_1/S_0 (Σχήματα 38, 44a,β). Μέσω της κωνικής τομής CI_5 βρήκαμε επίσης ότι επαναδημιουργείται και η μητρική ένωση (e).

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

Υπολογίσαμε ένα χρόνο ζωής περίπου 150 ns για την S_1 ενώ για το πιο παρόμοιο παράγωγο ($\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$) που μετρήθηκε βρέθηκαν περίπου 20 ns, πράγμα που αποτελεί μια αποδεκτή προσέγγιση. Ο χρόνος ζωής αυτός επιβάλλεται από την διαμεσολάβηση της δεύτερης μεταβατικής κατάστασης $S_1(\text{TS}_2)$ $-E_{a2} = 8 \text{ kcal/mol}$ - που συναντάμε καθοδόν προς την CI_5 . (Σχήματα 41, 44a,β).

♣ Μέσω της εξαντλητικής διερεύνησης της υπερειφάνειας της S_1 βρέθηκαν όπως αναφέρθηκε έξι κωνικές τομές τύπου S_1/S_0 . Εκτιμούμε ότι η CI_5 είναι η πιο σημαντική για τη φωτοχημεία του βένζυλοσιλανίου, διότι οδηγεί στα πειραματικά παρατηρηθέντα προϊόντα (*photo-Fries*, επαναδημιουργία της μητρικής ένωσης, ρίζες, Σχήματα 44a,β,47,48) υπερκεράζοντας ένα σχετικά χαμηλό ενεργειακό φράγμα. Ιδιαίτερα η αβίαστη εξέλιξη της CI_5 προς επανασχηματισμό της μητρικής ένωσης δίνει μια ερμηνεία της μικρής έκτασης χημείας που λαβαίνει χώρα (*photo-Fries*, ρίζες) και που οδήγησε τους πρώτους ερευνητές να χαρακτηρίσουν την ένωση ως 'φωτοχημική ανενεργή'.⁶³ Η μέχρι τώρα ερμηνεία της επανασύνδεσης των ριζών $\text{PhCH}_2\cdot$ και $\cdot\text{SiH}_3$ εντός του κλωβού του διαλύτη (Σχήμα 47) προς μητρική και *ortho*-προϊόν (μηχανισμός δύο σταδίων) φαίνεται να υποχωρεί ενισχύοντας την εκδοχή του ενός σταδίου (a). Η διαπίστωση όμως αυτής της διατριβής, ότι με 'εξαναγκασμένη' παραμόρφωση της CI_5 μπορεί να προκύψουν ρίζες (b), αφήνει ανοιχτή τη δυνατότητα ένα μέρος της φωτοχημείας να οδεύει μέσω των πορειών b, d, g (Σχήμα 47). Η δημιουργία των ριζών μέσω μετάβασης σε μια θερμή S_0 (hot ground state) φαίνεται να αποκλείεται διότι η διασταύρωση των S_1/S_0 συμβαίνει πολύ υψηλά (~ 157 kcal/mol, σχήμα 50).

Ο τυχόν συνδυασμός των ελευθέρων ριζών προς σχηματισμό του *o-photo Fries* προϊόντος είναι ένα θέμα το οποίο μπορεί να απαντηθεί μόνο με υπολογισμούς φωτοδυναμικής.

Ακόμη, η αδιαβατική διάσπαση του δεσμού C-Si στην S_1 επιφάνεια δυναμικής ενέργειας οδήγησε στον σχηματισμό διεγερμένης βένζυλο ρίζας μέσω μεταβατικής κατάστασης με ενέργεια ενεργοποίησης (E_{a1}) ίση με 29.18 kcal/mol. Τέλος αξίζει να

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

σημειωθεί ότι από τις διάφορες κωνικές τομές του τύπου S_0/S_1 προβλέπονται μερικά νέα φωτοπροϊόντα τα οποία δεν έχουν παρατηρηθεί μέχρι τώρα πειραματικά.

3.12 Παρατηρήσεις

1. Η πρώτη κωνική τομή μπορεί επίσης να βρεθεί ξεκινώντας και από την S_1 min.

θέτοντας $r_{C12-Si} = 3.00 \text{ \AA}$, και $\angle C3C12Si = 70.00^\circ$ (*A_cas_r(2)_s0s1_conical_sto3g*)

2. Από το σημείο της κωνικής τομής CI_1 που οδηγεί στα φωτοπροϊόντα βένζυλο σιλάνιο (S_0) και ο-σίλυλο τολουόλιο οι μεταβολές :

i) $r_{C2Si} = 2.5 \text{ \AA}$

ii) $r_{C2Si} = 2.72 \text{ \AA}$, $\angle C2C3C12H14 = 0.0^\circ$, $r_{C12Si} = 2.64 \text{ \AA}$

iii) $r_{C2Si} = 2.72 \text{ \AA}$, $r_{C12Si} = 2.95 \text{ \AA}$, $\angle C2C3C12H14 = 0.0^\circ$, $\angle C2C3C12H13 = 0.0^\circ$

οδήγησαν ξανά στο προϊόν της αντίδρασης photo-Fries.

Ακόμα οι μεταβολές,

i) $r_{C2Si} = 2.76 \text{ \AA}$, $r_{C12Si} = 2.82 \text{ \AA}$

ii) $r_{C2Si} = 4.1 \text{ \AA}$, $r_{C12Si} = 3.5 \text{ \AA}$, $\angle C2C3C12Si = 75^\circ$, $\angle C3C12Si = 92^\circ$

iii) $\angle C2C3C12Si = 90.0^\circ$, $\angle C3C12Si = 107.0^\circ$, $r_{C2Si} = 4.1 \text{ \AA}$

iv) $r_{C2Si} = 4.3 \text{ \AA}$, $r_{C12Si} = 3.8 \text{ \AA}$, $\angle C2C3C12Si = 85^\circ$, $\angle C2C3C12H13 = 0.0^\circ$,

$\angle C3C12H12H13 = 180^\circ$, $\angle C3C12Si = 107.0^\circ$

v) $r_{C12-Si} = 3.81 \text{ \AA}$, $\varphi(C4C3C12Si) = -89.160^\circ$ και $\theta(C3C12Si) = 108^\circ$

vi) $\varphi(C1C2C3C12) = 180^\circ$, $\varphi(C2C3C12Si) = 90^\circ$, $\theta(C3C12Si) = 108.52^\circ$ και $r_{C12-Si} = 3.0$

\AA , οδήγησαν στον σχηματισμό του S_0 βένζυλο σιλάνιου.

3. Τόσο η $S_0 \rightarrow S_1$ ηλεκτρονιακή διέγερση, όσο και η $S_0 \rightarrow T_1$ είναι του τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$.

4. Σε μια προσπάθεια σύνδεσης του S_1 min., της 1^{ης} S_1 μεταβατικής κατάστασης και του σημείου CI_1 εργαστήκαμε ως ακολούθως (όλα τα αρχεία στον φάκελο *benzylsilane_EXTRAS*)

1^{ος} τρόπος.

Εφαρμόζουμε την μέθοδο QST3 σε μια προσπάθεια σύνδεσης των παραπάνω σημείων.

Παίρνουμε αρχικά τα αρχεία .chk του S_1 min, και του CI_1 τα οποία και τα θεωρούμε

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

ως αντιδρών και 'προϊόν' αντίστοιχα. Ως προτεινόμενη γεωμετρία για την $S_1(\text{TS})$ παίρνουμε την βέλτιστη δομή της $S_1 \text{ min.}$ και επιμηκώνουμε τον δεσμό C-Si στα 2.50 Å. (αρχεία, benzylsilane_cas_s1_ts_1st :gjf/log/chk // αντιγραφή-επικόλληση και μετονομασία του αρχείου A_cas_631g(d)_s1.chk σε benzylsilane_cas_s1_ts_1st.chk). Μετά το τέλος του υπολογισμού η ζητούμενη μεταβατική κατάσταση είναι εκείνη που βρέθηκε παραπάνω.

2^{ος} τρόπος

Εαναεφαρμόζουμε και πάλι την μέθοδο QST3, αυτή τη φορά χρησιμοποιώντας τα αρχεία .chk A_cas_631g(d)_freq_s1 , A_cas_rad_s0s1_conical_631g(d)_freq και A_cas_s1_ts_freq. Την ίδια στιγμή αντιγράφουμε και μετονομάζουμε το αρχείο A_cas_s1_ts_freq.chk σε benzylsilane_cas_s1_ts_2nd.

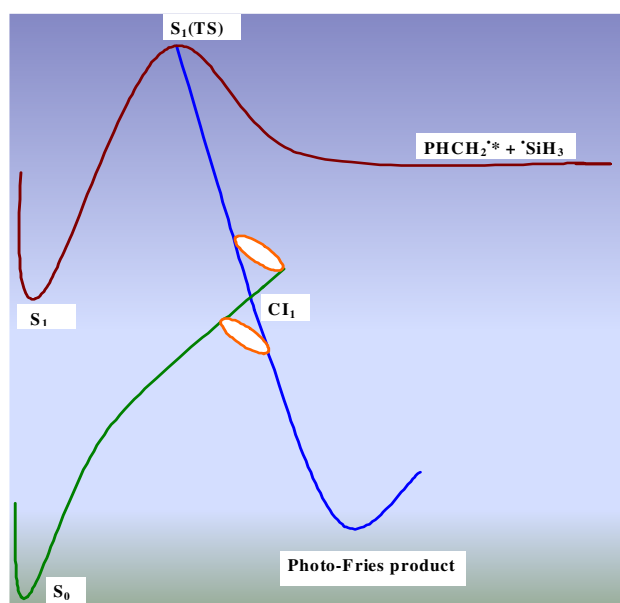
(Αρχεία, benzylsilane_cas_s1_ts_2nd: gjf/log/chk

```
#P CAS(8,8,nroot=2)/6-31G(d) Opt=(rcFC,QST3) nosymm pop=full guess=read geom=connectivity IOP(2/16=1)
```

0,1)

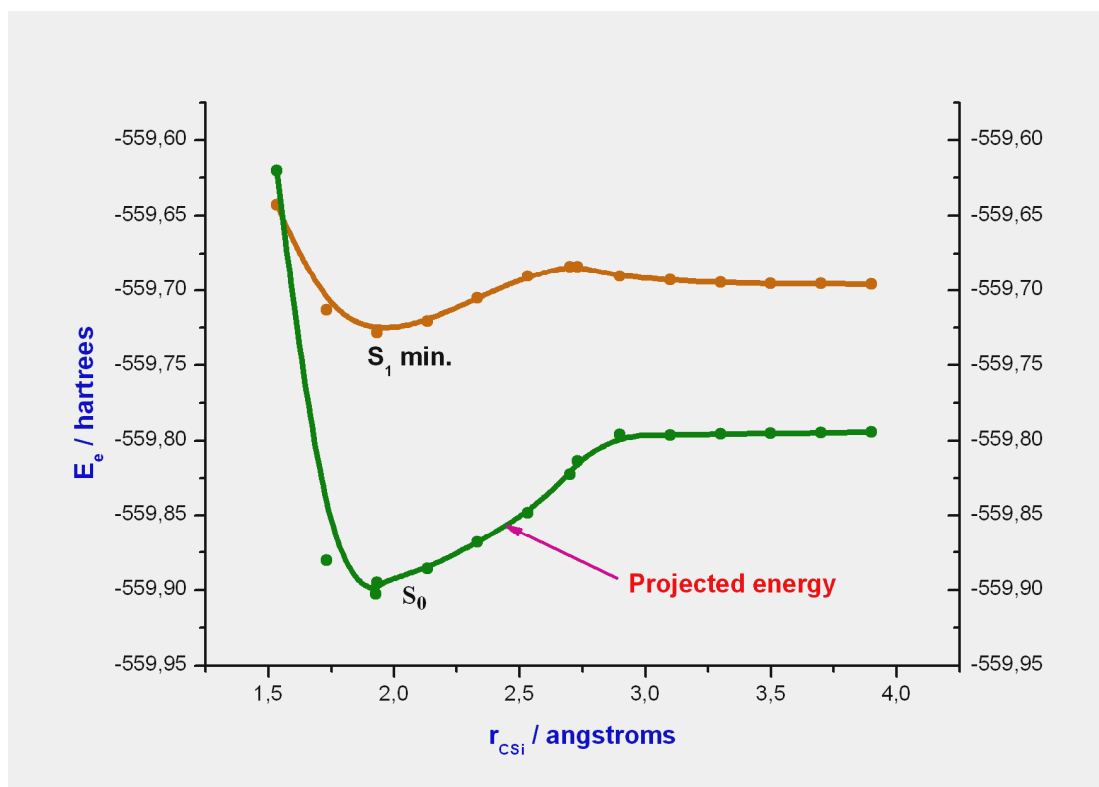
Με άλλα λόγια ως προτεινόμενη μεταβατική κατάσταση θέτουμε αυτή που βρήκαμε στην αρχή. Μετά το τέλος του υπολογισμού ανοίγοντας το αρχείο .LOG βλέπουμε ότι και πάλι η ευρεθείσα μεταβατική κατάσταση της S_1 είναι αυτή που βρέθηκε σε όλους τους προηγούμενους υπολογισμούς.

Σχήμα 49



3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

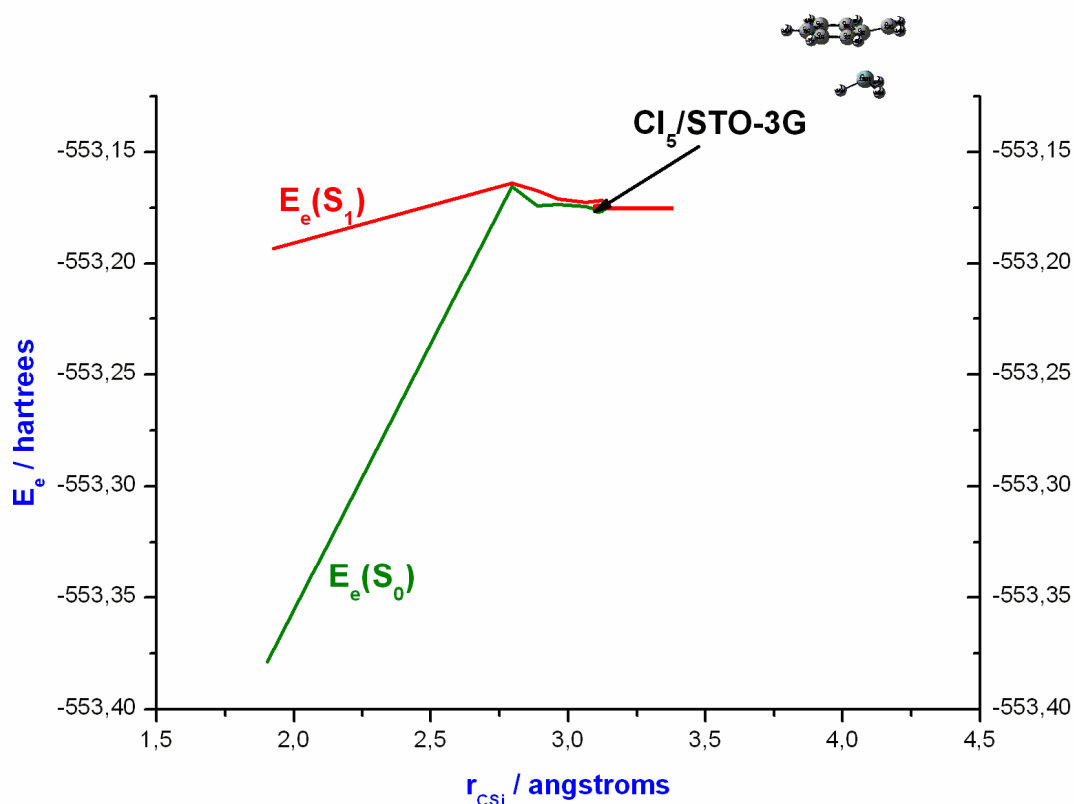
5. Το παρακάτω διάγραμμα παριστάνει την καμπύλη δυναμικής ενέργειας της S_1 διεγερμένης κατάστασης σε σχέση με την φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si, ενώ η κάτω της S_1 καμπύλη παριστάνει την προβαλλόμενη γεωμετρία της S_1 πάνω στην S_0 επιφάνεια, με τις αντίστοιχες τιμές της ενέργειας. Όπως φαίνεται οι δύο καμπύλες τέμνονται στα αριστερά του S_1 min., αρκετά υψηλά. Αυτά τα σημεία έχουν παρατηρηθεί πειραματικά και ονομάζονται hot points, η δε casscf ενέργεια που αντιστοιχεί σε αυτό το σημείο τομής είναι ίση με -559.65265 hartrees με το μήκος του δεσμού C-Si να είναι ίσο με 1.564 Å.



Σχήμα 50 : Τομή καμπύλων δυναμικής ενέργειας σε σημείο hot point.

6. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η πορεία προς το CI_5 με το σύνολο βάσης STO-3G

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



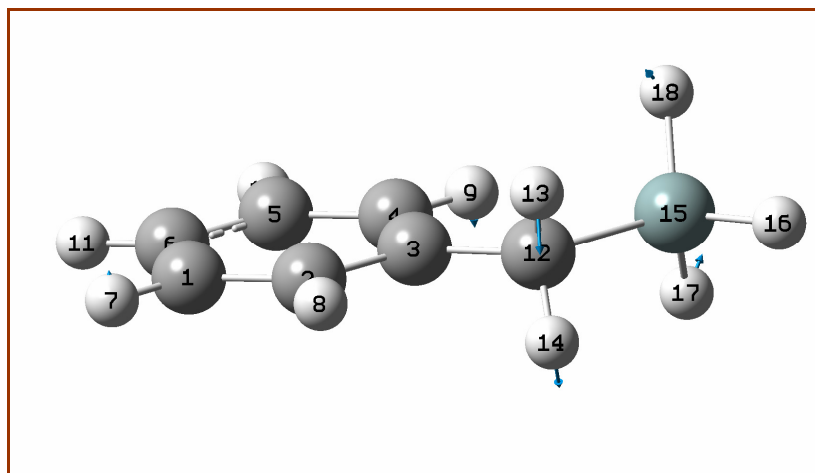
Σχήμα 51 : Μεταβολή ενεργειών με το σύνολο βάσης sto-3g σε σχέση με το μήκος C12-Si για τις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και S_1 , και η εξέλιξη της πορείας προς το CI_5

7. Η περιοχή γύρω από το σημείο FC της S_1 υπερειπιφάνειας εξερευνήθηκε για πιθανή ύπαρξη μεταβατικής κατάστασης η οποία να συνδέεται με την διάσπαση του δεσμού C-Si, αλλά κάτι τέτοιο δεν κατέστη δυνατό.

Από το σημείο FC όπου το μήκος του παραπάνω δεσμού είναι ίσο με 1.927 \AA και μέχρι την απόσταση των 2.30 \AA , το σύστημα οδηγήθηκε σε μια μεταβατική κατάσταση της S_1 η οποία αντιστοιχεί σε στροφική ταλάντωση των υδρογόνων της σιλυλου ρίζας με μικρή αρνητική συχνότητα, $\nu_{\text{im}} = -119.395 \text{ cm}^{-1}$. Για $2.30 \text{ \AA} < r_{\text{C}_{\text{Si}}}$ και μέχρι την απόσταση των 2.53 \AA , οδηγούμαστε και πάλι στην ήδη ευρεθείσα πρώτη μεταβατική κατάσταση.

Συμπιέζοντας στην συνέχεια τον παραπάνω δεσμό στα 1.727 \AA και χρησιμοποιώντας την βάση sto-3g το σύστημα οδηγείται σε άλλη μεταβατική κατάσταση της S_1 με $\nu_{\text{im}} = -51.893 \text{ cm}^{-1}$ (σχήμα 52).

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο



Σχήμα 52

Από την εξέταση της δόνησης που αντιστοιχεί στην μιγαδική συχνότητα, τα ανθρακάτομα της βένζολο ρίζας δονούνται αντιθέτως προς το άτομο του πυριτίου (άτομο 15). Και αυτή η δόνηση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως στροφική ταλάντωση μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και του ατόμου του πυριτίου. Βλέπουμε ακόμα την μεγάλη μεταβολή που υφίσταται η διεδρη γωνία C2C3C12Si, ($\delta\phi \sim 90.5^\circ$), σε αυτή την περίπτωση έχοντας σαν αποτέλεσμα όλα τα άτομα εδώ να βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο ($\phi_{\text{τελ.}} = 179.872^\circ$). Το βελτιστοποιημένο μήκος του δεσμού C-Si με την βάση sto-3g είναι 1.898Å.

Συνεχίζοντας την βελτιστοποίηση με την βάση 6-31g(d) παίρνουμε $r_{\text{C12Si}} = 1.923\text{Å}$. Αυτό το μήκος είναι περίπου το ίδιο με εκείνο του S_0 minimum (1.927Å), και ο υπολογισμός συχνοτήτων επιβεβαιώνει τα προαναφερθέντα με το σύνολο βάσης sto-3g. Ακόμη, $\angle\text{C2C3C12Si} = 179.95^\circ$ και $\angle\text{C3C12Si} = 119.49^\circ$. Οι τελικές ενέργειες είναι οι εξής :

$$E_e = -559.72354 \text{ hartrees} , ZPE = 0.14560 \text{ hartrees/particle} , E_0 = -559.57794 \text{ hartrees}$$

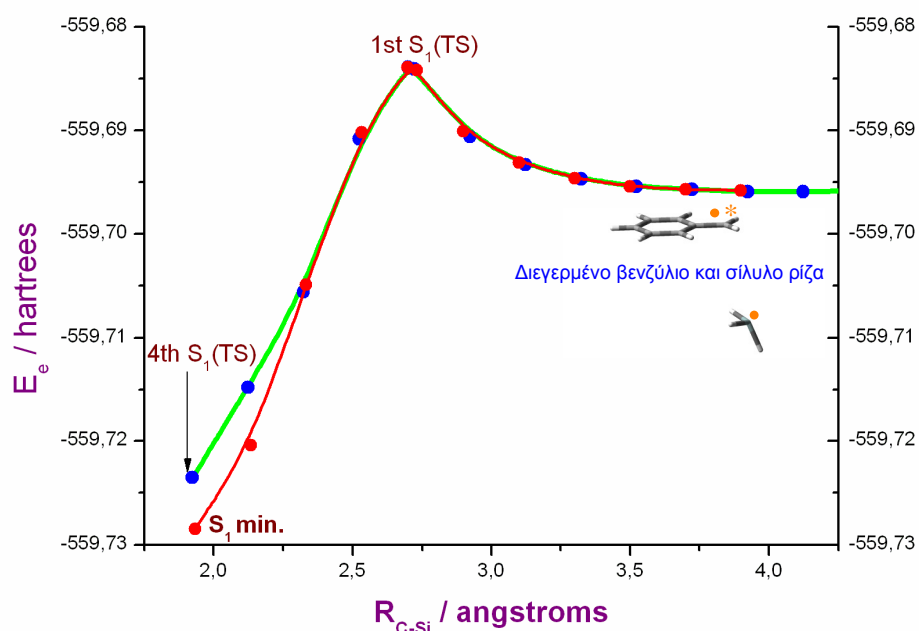
$$E_{\text{caspt2}} = -560.56586 \text{ hartrees} , E_{0,\text{caspt2}} = -560.42026 \text{ hartrees.}$$

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βενζόλο σιλάνιο

Συγκρίνοντας τις caspt2 ενέργειες μεταξύ αυτής της μεταβατικής κατάστασης και του ελαχίστου της S_1 , βλέπουμε την διαφορά τους να είναι περίπου ίση με 2.44 kcal/mol, μια πολύ μικρή τιμή πράγματι.

Διάφορες προσπάθειες για εύρεση νέας κωνικής τομής S_0/S_1 δεν έδωσαν αποτέλεσμα, ενώ σε μία από αυτές το σύστημα μετά από πολλά βήματα φαίνεται να οδηγείται στην κωνική τομή CI_2 .

Ξεκινώντας από την τελευταία μεταβατική κατάσταση, την οποία την ονομάζουμε τέταρτη $S_1(TS)$, και με σταδιακή επιμήκυνση-διάσπαση του δεσμού C-Si μέχρι την απόσταση των 4.923 Å το σύστημα περνάει από την πρώτη ευρεθείσα μεταβατική κατάσταση και καταλήγει τελικά να δώσει ως προϊόντα διεγερμένο βενζόλιο και την σίλυλο ρίζα, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



8. Δεν κατέστη δυνατόν να βρεθεί άλλη μεταβατική κατάσταση της S_1 που να συνδέει το σημείο της πρώτης κωνικής τομής (CI_1) με το S_1 min και τα φωτοπροϊόντα. Παίρνοντας την μοριακή γεωμετρία ισορροπίας της CI_1 και θέτοντας $r_{C12-Si} = 2.2 \text{ \AA}$, από την αρχική τιμή των 2.718 Å και με $\theta_{C3C12Si} = 85^\circ$ (από 71.35°) και

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

χρησιμοποιώντας την βάση STO-3G το σύστημα φαίνεται να οδηγείται σε μια μεταβατική κατάσταση της S_1 όπου υποδεικνύεται διάσπαση του δεσμού C-Si με μεγάλη μιγαδική συχνότητα, $\nu_{im} = -2764.94 \text{ cm}^{-1}$. Περαιτέρω βελτιστοποίηση όμως με την βάση 6-31G(d) οδήγησε το αντιδρών σύστημα στην ήδη ευρεθείσα δεύτερη μεταβατική κατάσταση ($2^{\text{nd}} S_1/TS$). Αυτό είναι ένα παράδειγμα όπου οι STO-3G και 6-31G(d) επιφάνειες δεν έχουν την ίδια τοπολογία.

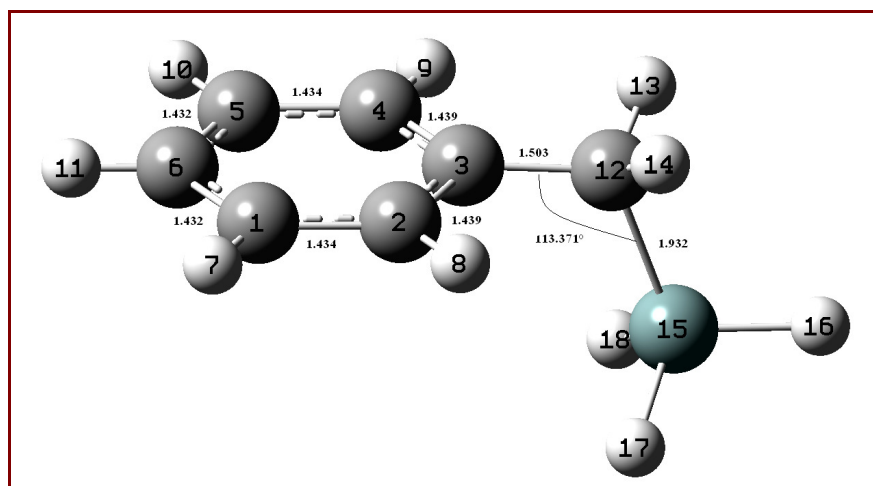
9. Τέλος να σημειώσουμε εδώ ότι υπολογίσθηκε και η ηλεκτρονική κάθετη (Franck-Condon) ενέργεια από την $S_1 \text{ min}$ στην S_2 και βρέθηκε ίση με

$$(\Delta E_{e,v})_{\text{casscf}} = E_{e,v}(S_2) - E_e(S_1) = 0.10464 \text{ hartrees} = 65.66 \text{ kcal/mol.}$$

(benzylsilane_cas_s1_s2_631g(d)_FC : gjf/out/chk / $E_{e,v} = -559.62381 \text{ hartrees}$)

10. NBO ανάλυση για τις $S_1 \text{ min.}$ και δεύτερη $S_1(TS)$ διεγερμένες καταστάσεις

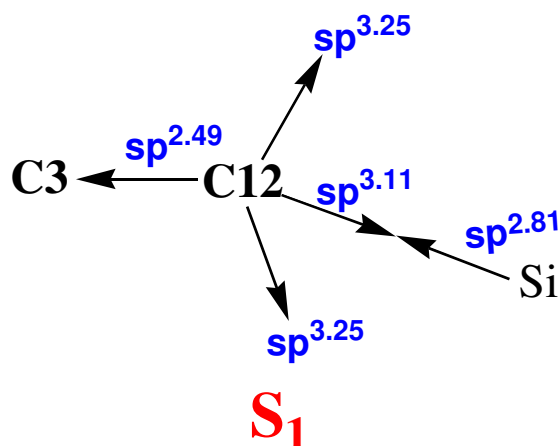
Ας θεωρήσουμε την δομή ισορροπίας του βένζολο σιλάνιου στην S_1 ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση ($S_1 \text{ min.}$)



Το μήκος του χημικού δεσμού μεταξύ των ανθρακατόμων C3 και C12 είναι ίσο με 1.503 Å, ενώ μεταξύ του C12 και του Si είναι 1.932 Å. Την ίδια στιγμή οι αντίστοιχες τιμές των γωνιών είναι: $\angle C2C3C12 = \angle C4C3C12 = 120.62^\circ$, και $\angle C3C12Si = 113.37^\circ$ με το άτομο του πυριτίου να ισαπέχει από τους όρθο άνθρακες. Από την ανάλυση των

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζυλο σιλάνιο

χημικών δεσμών με την μέθοδο NBO προκύπτει ότι οι υβριδοποιήσεις των ατόμων του υπό διάσπαση δεσμού C12-Si είναι οι παρακάτω.



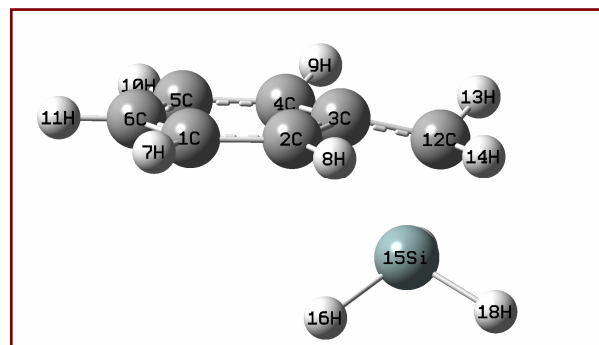
Οι μαθηματικές μορφές των φυσικών τροχιακών (NBO - Natural Bonding Orbital) σ_{C12-Si} και σ^*_{C12-Si} τα οποία σχηματίζονται από τα φυσικά υβριδικά τροχιακά (NHO - Natural Hybrid Orbitals) των επιμέρους ατόμων έχουν την ακόλουθη μορφή.

$$\sigma_{C12-Si} = 0.8473(sp^{3.11})_{C12} + 0.5311(sp^{2.81})_{Si}$$

$$\sigma^*_{C12-Si} = 0.5311(sp^{3.11})_{C12} - 0.8473(sp^{2.81})_{Si}$$

Από τους υπολογισμούς προκύπτει ότι η σύσταση του φυσικού υβριδικού τροχιακού του C12 είναι 24.34% s + 75.63% p + 0.03% d, ενώ για το πυρίτιο έχουμε αντίστοιχα 25.88% s + 72.60% p + 1.52% d. Την ίδια στιγμή, η συνεισφορά του NHO του C12 στο NBO σ_{C12-Si} είναι 71.79% και του Si 28.21%.

Κατά την μετάβαση από το ελάχιστο της S_1 προς την δεύτερη μεταβατική κατάσταση, $S_1(TS)$ (δωπλανό σχήμα) η οποία συνδέεται με την πέμπτη κωνική τομή (CI5) μέσω της οποίας προκύπτουν τα τρία φωτοπροϊόντα στην S_0 κατάσταση, δηλαδή βένζυλο σιλάνιο,

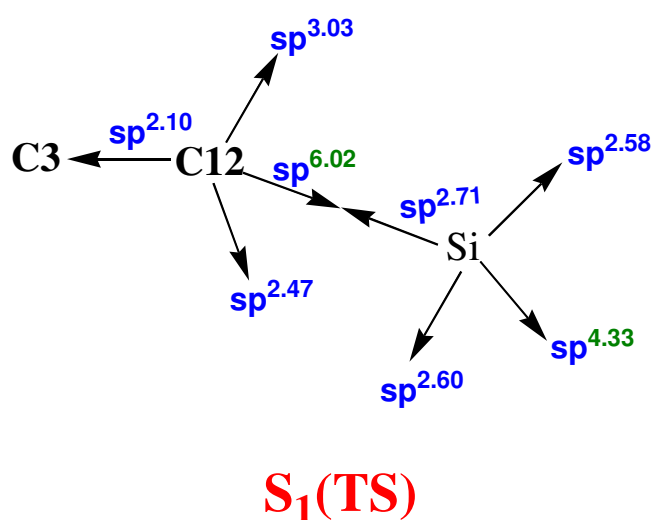


3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

ο-photo Fries προϊόν και ρίζες, επέρχεται μεταβολή στο μήκος του δεσμού C12-Si στα 2.119 Å (πίνακας 23), με ταυτόχρονη μεταβολή στην γωνία C3C12Si, όπου τώρα είναι $\angle C3C12Si = 91.14^\circ$, δηλαδή είναι $\delta\theta = -22.23^\circ$ (μείωση).

Επίσης είναι $\angle C2C3C12 = 121.27^\circ$ ($\delta\theta = 0.65$) και $\angle C4C3C12 = 115.44^\circ$ ($\delta\theta = -5.18^\circ$).

Το άτομο του πυριτίου μετατοπίζεται προς τον έναν από τους δύο όρθο άνθρακες, ενώ οι νέες υβριδοποιήσεις των ατόμων C12 και Si είναι οι εξής,



Στην μεταβατική κατάσταση, τα τροχιακά σ_{C12Si} και σ^*_{C12Si} περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις,

$$\sigma_{C12-Si} = 0.8536(sp^{6.02})_{C12} + 0.5210(sp^{2.71})_{Si}$$

$$\sigma^*_{C12-Si} = 0.5210(sp^{6.02})_{C12} - 0.8536(sp^{2.71})_{Si}$$

Η σύσταση του NBO του C12 είναι 14.23% s + 85.72% p + 0.05% d, ενώ για το άτομο του Si έχουμε 26.60% s + 72.16% p + 1.24% d, με το ποσοστό συμμετοχής του πρώτου στο φυσικό δεσμικό τροχιακό (NBO) να είναι 72.86%, ενώ του δεύτερου (άτομο Si) 27.14%.

Οι κύριες μεταβολές αφορούν στην υβριδοποίηση του C12 η οποία είναι της μορφής $sp^{6.02}$ και του ατόμου του Si $sp^{4.33}$, δηλαδή κατά την διάσπαση του δεσμού C-Si αυξάνεται η συμμετοχή των p τροχιακών στο φυσικό υβριδικό τροχιακό του C12 με

3 Διεγερμένες καταστάσεις και φωτοχημεία του βένζολο σιλάνιο

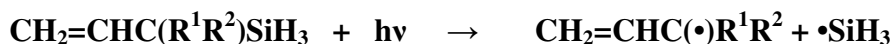
ταυτόχρονη μείωση της συμμετοχής του 2s τροχιακού. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό από τους συντελεστές των ατομικών τροχιακών που απαρτίζουν το υβριδικό τροχιακό ($sp^{6.02}$) του C12 στο τροχιακό σ_{C12Si} για τις δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις:

C12	1s	2s	3s	4s	2p_x	3p_x	2p_y	
S₁	-0.0003	-0.4924	-0.0309	-0.0006	-0.0103	0.0005	0.8106	
S₁(TS)	-0.0006	-0.3744	-0.0463	0.0008	-0.1352	0.0262	0.9123	
C12	3p_y	2p_z	3p_z	3d_{xy}	3d_{xz}	3d_{yz}	3d_{x²-y²}	3d_{z²}
S₁	-0.0392	-0.3124	0.0010	0.0003	-0.0001	0.0084	0.0129	0.0062
S₁(TS)	-0.0493	-0.054	-0.0249	0.0098	-0.0019	-0.0148	0.0124	0.0070

Επίσης, η απόκλιση των υβριδίων στην δομή ισορροπίας της δευτέρης μεταβατικής κατάστασης, $S_1(TS)$, του C12 και του Si σε σχέση με τον διαπυρηνικό άξονα των δύο αυτών ατόμων είναι 13° και 7.5° αντίστοιχα, ενώ στο S_1 min. είναι και οι δύο μηδέν. Με βάση όλη την παραπάνω παράθεση των στοιχείων της NBO ανάλυσης, αλλά και των υπόλοιπων δεδομένων της παρούσης έρευνας, κάποιος θα μπορούσε να πει ότι η ενέργεια διέγερσης στην S_1 δαπανάται κυρίως για την διάσπαση του δεσμού C-Si.

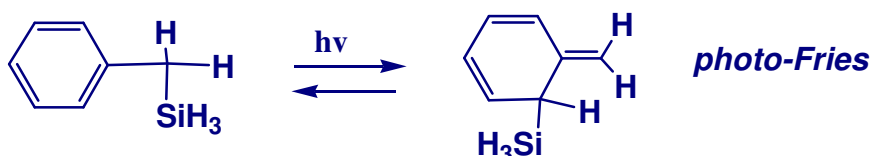
4. Επίλογος

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε με τις κβαντοχημικές μεθόδους CASSCF και CASPT2 η φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si αλλυλοσιλανίων της μορφής $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{SiH}_3$, όπου $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$., στην πρώτη τριπλή



διεγερμένη κατάσταση T_1 . Βρέθηκε ότι η θερμότητα αντίδρασης (ΔH_r) και ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) που είναι ενεργειακά μεγέθη διεγερμένης κατάστασης συσχετίζονται γραμμικά με την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-Si στην βασική κατάσταση (D_0). Επίσης ισχύει η Evans-Polanyi συσχέτιση στη διεγερμένη κατάσταση. Αυτά υποδεικνύουν για πρώτη φορά την δυνατότητα πρόβλεψης ιδιοτήτων διεγερμένης κατάστασης βασιζόμενοι σε εύκολα προσβάσιμα δεδομένα της βασικής ($\Delta H_r = bD_0 + a$, $E_a = b_1 \Delta H_r + a_1$, $E_a = b_2 D_0 + a_2$ σε kcal/mol)

Επίσης μελετήθηκε η πρότυπη αρωματική οργανοπυρρική ένωση βένζυλοσιλάνιο $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ στις διεγερμένες καταστάσεις T_1 και S_1 . Στην T_1 διαπιστώθηκε η διάσπαση της ενώσεως σε ελεύθερες ρίζες ($\text{PhCH}_2\bullet$ και $\bullet\text{SiH}_3$) κατ'αναλογία προς το σύστημα των αλλυλοσιλανίων. Η ένωση όμως αυτή, όπως και όλη η κατηγορία των βένζυλοσιλανίων, διαθέτει πλούσια φωτοχημεία και στην S_1 ηλεκτρονική διεγερμένη



κατάσταση με σημαντικότερη τη φωτομετάθεση προς το πειραματικά παρατηρηθέν προϊόν *photo-Fries*. Με διεξοδική εξερεύνηση της υπερεπιφάνειας της S_1 , βρέθηκε ότι η φωτομετάθεση χωρεί μέσω κωνικής τομής (conical intersections), έννοια που αποτελεί το νέο ερμηνευτικό 'παράδειγμα' που ανέδειξε η μοντέρνα θεωρητική και πειραματική έρευνα στη φωτοχημεία. Η εκδοχή του σχηματισμού του προϊόντος *photo-Fries* μέσω επανασύνδεσης των σχηματιζομένων ριζών ($\text{PhCH}_2\bullet$ και $\bullet\text{SiH}_3$) εντός του κλωβού του διαλύτη δεν μπορεί να αποκλειστεί εντελώς.

5. Βιβλιογραφία και αναφορές

1. Coulson C. A, Proc. Camb. Phil. Soc., **33**,104,1937
2. Longuet-Higgins H. C, Abrahamson E. W, J. Am. Chem. Soc.,**87**,2045,1965
3. Fukui K., Acc. Chem. Res.,**57**,1971
4. Fujimoto H, Fukui K, Adv. Quantum Chem.,**6**,177,1972
5. Murrell J. N, J. Mol. Spectr., **4**,446,1960
6. Morse P, Phys. Rev., **34**,57,1929
7. Cohen D, Basch H, Theor. Chim. Acta, **42**,199,1976
8. Coulson C. A, Longuet-Higgins H. C, Proc. Roy. Soc., **A191**,39,1947
9. Coulson C. A, Longuet-Higgins H. C, Proc. Roy. Soc., **A192**,16,1947
10. Coulson C. A, Longuet-Higgins H. C, Proc. Roy. Soc., **A193**,447,1948
11. Coulson C. A, Longuet-Higgins H. C, Proc. Roy. Soc., **A194**,188,1949
12. Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., **A195**,1,1949
13. Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., **A195**,14,1949
14. Mulliken R. S, Int. J. Quantum Chem., **I**,103,1967
15. James H. M, Coolidge A. S, J. Chem. Phys., **I**,825,1933
16. Coulson C. A, Trans. Faraday Soc., **33**,1479,1937
17. Coulson C. A, Bell R. P, Trans. Faraday Soc., **XLI**,141,1945
18. Hurley A. C, Proc. Roy. Soc., **A226**,170,1954
19. Hurley A. C, Proc. Roy. Soc., **A226**,179,1954
20. Hurley A. C, Proc. Roy. Soc., **A226**,193,1954
21. Hurley A. C, Proc. Roy. Soc., **A235**,224,1956
22. Zimmerman H. E, Acc. Chem. Res., **4**,272,1971
23. Carrington A, et. al., Mol. Phys., **45**,753,1982
24. Pople J. A, Longuet-Higgins H. C, Mol. Phys.,**2**,372,1958
25. Dykstra C. E, Schaefer H. F, J. Am. Chem. Soc.,**78**,1378,1978
26. Mulliken R. S, Tetrahedron, **6**,68,1959
27. Roothaan C. C. J, Rev. Mod. Phys., **23**,69,1951
28. Jahn H. A, Teller E, Proc. Roy. Soc., **A161**,220,1937
29. Lennard-Jones J. E, Coulson C. A, Trans. Faraday Soc., **35**,811,1939
30. Roberts P. J, Proc. Phys. Soc., **89**,495,1966

31. Dirac P. A. M, Proc. Roy. Soc., **A123**,714,1929
32. Feynman R. P, Phys. Rev., **56**,340,1939
33. Pople J. A, Trans. Faraday Soc., **49**,1375,1953
34. Pople J. A, Proc. Roy. Soc., **A233**,233,1955
35. Pople J. A, Schofield, Proc. Roy. Soc., **A233**,241,1955
36. Lennard-Jones J. A, Proc. Camb. Phil. Soc.,**27**,469,1931
37. Handy N. C, Yamaguchi Y., Schaefer H. F, J. Chem. Phys., **58**,4481,1986
38. Boys S. F, Proc. Roy. Soc., **A200**,542,1950
39. Hall G. G, Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., **A202**,155,1950
40. Lennard-Jones J., Pople J. A, Proc. Roy. Soc., **A202**,166,1950
41. Lennard-Jones J., Pople J. A, Proc. Roy. Soc., **A210**,190,1951
42. Hurley A. C, Lennard-Jones J., Pople J. A, Proc. Roy. Soc., **A220**,446,1953
43. Manning P. P, Proc. Roy. Soc., **A225**,136,1954
44. Manning P. P, Proc. Roy. Soc., **A225**,244,1954
45. Hall G. G, Proc. Roy. Soc., **A202**,336,1950
46. Hall G. G, Proc. Roy. Soc., **A213**,113,1952
47. Hall G. G, Proc. Roy. Soc., **A213**,102,1952
48. Hall G. G, Proc. Roy. Soc., **A205**,541,1952
49. Pople J. A, Proc. Roy. Soc., **A202**,323,1950
50. Barnett M. P, Coulson C. A, Phil. Trans. Roy. Soc., **A243**,221,1951
51. Boys S. F, Proc. Roy. Soc., **A206**,489,1951
52. Boys S. F, Proc. Roy. Soc., **A207**,181,1951
53. Parr R. G, Proc. Nat. Acad. Sci., **72**,763,1975
54. Mulliken R. S, Rieke C, Orloff D, Orloff H, J. Chem. Phys., **17**,1248,1949
55. Longuet-Higgins H. C, Opik U, Pryce M, Sack, Proc. Roy. Soc., **A244**,1,1958
56. Opik U, Pryce M. H. L, Proc. Roy. Soc., **A238**,425,1956
57. Berlin T, J. Chem. Phys., **XIX**,208,1951
58. Fujimoto H, Fukui K., Israel J. Chem.,**19**,317,1980
59. Klopman G, Israel J. Chem., **19**,323,1980
60. Schlegel H. B, J. Chem. Phys., **77**,3676,1982
61. Pople J. A, et. al., Int. J. Quantum Chem., **13**,225,1979
62. Clark T, Schleyer P v.R, J. Chem. Soc./ Chem. Com.,883,1979
63. Budyka M. F, Zyubina T. S, Zarkadis A. K, J. Mol. Struct., **668**,1,2004

64. Budyka M. F, Zyubina T. S, Zarkadis A. K, J. Mol. Struct., **594**,113,2002
65. Pearson R.G, J. Am. Chem. Soc., **110**,2092,1988
66. www.shodor.org/chemviz/basis/teachers/
67. Wright J. F, Quant. Chem., Chem. Informatics, c.c, 2002
68. Roos B, Adv. Chem. Phys., **69**,399,1987
69. Itatani J, Levesque J, Zeldler D, et. al., Nature, **432**,867,2004
70. Armentrout P. B, Simons J, J. Am. Chem. Soc., **114**,8627,1992
71. Michl J, Acc. Chem. Res., **23**,128,1990
72. Barden C, Schaefer H. F, Pure Appl. Chem., **72**,1405,2000
73. Dreuw A., Head-Gordon M, Chem. Rev., **105**,4009,2005
74. Gordon M. S, J. Chem. Phys., **76**,3049,1982
75. Galasso V, Chem. Phys., **161**,189,1992
76. Chantranupong L, Hirsch G, et. al., J. Mol. Struct.,**297**,373,1993
77. Matsika S, www.mcc.uiuc.edu
78. www.ch.ic.ac.uk/local/organic/tutorial/bonding
79. Lorant F, Behar F, Goddard W, Tang Y, J. Phys. Chem., **105**,7896,2001
80. Rogers D. M, Wells C, et. al., J. Mol. Struct. (Theochem), **434**,239,1998
81. Takahashi M, J. Phys. Chem A, **109**, 11902, 2005
82. Reguero M, Olivucci M, Bernardi F, Robb M. A, J. Am. Chem. Soc., **116**,2103,1994
83. Palmer I, et. al., J. Am. Chem. Soc., **116**,2121,1994
84. Yamamoto N, et. al., Chem. Phys. Lett., **250**,373,1996
85. Frisch M, Ragazos I, Robb M. A, Chem. Phys. Lett., **189**,524,1992
86. Hegarty D, Robb M. A, Mol. Phys., 38,1795,1979
87. Bernardi F, Bottoni A, Olivucci M, et. al., J. Am. Chem. Soc., **110**,5993,1988
88. Bernardi F, Bottoni A, Robb M. A, Venturini A, J. Am. Chem. Phys., **112**,2106,1990
89. Palmer I, Olivucci M, Bernardi M, Robb M. A, J. Org. Chem.,**57**,5081,1992
90. Olivucci M, <http://ccmao11.chim.unisi.it/>
91. Sakurai H, Silicon : organosilicon chem.,5158
92. Giordan J. C, J. Am. Chem. Soc., **105**,6544,1983
93. Golubeva A. A, et. al., J. Phys. Chem., **111**,13264,2007
94. Walker I. C, et. al., Chem. Phys., **119**,193,1988
95. Beijersbergen J. H. M, et. al., Chem. Phys., **160**,151,1992
96. Barbati M, Paier J, Lischka H, J. Chem. Phys., **121**,11614,2004

97. Nguyen M. T, et. al., J. Phys. Chem. A, **112**,2082 (2008)
98. Nishiwaki K, Yoshida J, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2589,1998
99. Palmer M. H, et. al., Chem. Phys., **117**,51,1987
100. Mirbach M. F, Mirbach M. J, Saus A, Chem. Rev., **82**,59,1982
101. Sampedro D, Chem. PhysChem., **7**,2456,2006
102. Roos B. O, Linse P, Siegbahn P, Blomberg M, Chem. Phys., **66**,197,1982
103. Andersson K, Malmqvist P, Roos B. O, Sadlej A, Wolinski K, J. Phys. Chem., **94**,5483,1990
104. Andersson K, Malmqvist P, Roos B. O, J. Chem. Phys., **96**,1219,1992
105. www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_0html
106. Zimmerman H. E, J. Phys. Chem. A, **102**,5616,1998
107. Su P, Song L, Wu W, Shaik S, Hiberty P. C, J. Phys. Chem. A, 2008
108. Dietlin C, Allonas X, Defoin A, J-P Fouassier, PhotoChem. PhotoBiol. Sci., **7**,558,2008
109. Klessinger M, Angew. Chem. Int. Engl. Ed., **34**,549,1995
110. Reinsch M, Howeler U, Klessinger M, Angew. Chem. Int. Engl. Ed., **26**,238,1987
111. Weinhold F, Landis C. R, Chemistry Education, **2**,91,2001
112. Sobolewski A. L, Domcke W, J. Phys. Chem A, **105**,9275,2001
113. Yarkony D. R, Rev. Mod. Phys., **68**,985,1996
114. Matsika S, Yarkony D. R, J. Chem. Phys., **115**,2038,2001
115. Vanni S, Garavelli, Robb M. A, Chem. Phys., **347**,46,2008
116. Tokmachev A, Boggio-Pasqua M, Bearpark M. J, Robb M. A, J. Phys. Chem., **112**,10881,2008
117. Scott A. P, Radom L, J. Phys. Chem., **100**,16502,1996
118. Ya-Jun Liu, Lunell S, PCCP, **7**,3938,2005
119. Dunning T. H, J. Phys. Chem., **104**,9062,2000
120. Kassal I, Jordan S. P, Love J, Mohseni A, As.-Guzik, PNAS, **105**,18681,2008
121. Wodrich M. D, et. al., Chem. Eur. J., **13**,7731,2007
122. Hoffmann R, Schleyer P. von R, Shaefer H. F III, Agew. Chem. Int. Ed., **47**,7164,2008
123. Truhlar D. G, J. Am. Chem. Soc., **130**,16827,2008
124. Sebastian J. F, J. Chem. Ed., **48**,97,1971
125. Rao C. N, Goldman G. K, Balasubramanian A, Can. J. Chem., **38**,2508,1960

126. Soling T. I, Diau E, Kotting C, DeFayeter S, Zewail A. H, Chem. Phys. Chem., **3**,79,2002
127. Diau E, Kotting C, Zewail A. H, Chem. Phys. Chem., **2**,273,2001
128. Diau E, Kotting C, Soling T. I, Zewail A. H, Chem. Phys. Chem., **3**,57,2002
129. Bernardi F, Olivucci M, Robb M. A, Tonachini G. J, J. Am. Chem. Soc., **114**,5805,1992
130. Weninger E. J, Int. J. Quantum Chem., **109**,1706,2009
131. Menon A. S, Radom L, J. Phys. Chem. A, **112**,13225,2008
132. Levine B. G, Coe J. D, Martinez T. J, J. Phys. Chem. B, **112**,405,2008
133. Campbell M.K, J. Chem. Ed., **57**,757,1980
134. Matsika S, Rev. Computational Chem., **23**,83,2007
135. Carra C, Ghigo G, Tonachini G, J. Org. Chem., **68**,6083,2003
136. <http://www.ch.ic.ac.uk/robb/casscf.php>
137. J. W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian, help@gaussian.com (2000)
138. J. W. Ochterski, Vibrational analysis in Gaussian, help@gaussian.com (1999)
139. M. Olivucci (Ed.), Computational photochemistry, Elsevier (2005)
140. A. G Kutateladze (Ed.), Computational methods in photochemistry, Taylor & Francis (2005)
141. W. Domcke, D. R Yarkony, H. Köppel, Conical Intersections, World scientific (2004)
142. J. Michl, V. B Koutecký, Electronic aspects of organic photochemistry, Wiley (1990)
143. M. Klessinger, J. Michl, Excited states and photochemistry of organic molecules, VCH (1995)
144. N. J Turro, Modern molecular photochemistry, Benjamin-Cummings (1978)
145. F. C De Shryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (Ed.), Femtochemistry, Wiley-VCH (2001)
146. Zewail A. H, Pure Appl. Chem., **72**,2219,2000
147. I. N Levine, Quantum Chemistry, Pearson international edition, 6th ed. (2009)
148. A. Szabo, N. S Ostlund, Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory, Dover (1996)
149. D. A McQuarrie, Quantum Chemistry, University science books, 2nd ed. (2008)
150. J. P Lowe, K. A Peterson, Quantum Chemistry, Elsevier (2006)
151. F. L Pilar, Elementary Quantum Chemistry, Dover (2001)
152. H. Eyring, J. Walter, G. E Kimball, Quantum Chemistry, Wiley (1944)

153. D. B Cook, Quantum Chemistry, Imperial College press (2008)
154. M. Mueller, Fundamentals of quantum chemistry, Springer (2001)
155. E. Steiner, The determination and interpretation of molecular wave functions, CUP (1976)
156. W. J Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A Pople, Ab initio molecular orbital theory, Wiley (1985)
157. W. G Richards, D. L Cooper, Ab initio molecular orbital calculations for chemists, Clarendon press, Oxford (1983)
158. P. W Atkins, Molecular quantum mechanics: an introduction to quantum chemistry, Parts I & II, Oxford, Clarendon press (1982)
159. P. W Atkins, Molecular quantum mechanics: an introduction to quantum chemistry, Part III, Oxford, Clarendon press (1970)
160. P. W Atkins, Molecular quantum mechanics, OUP, 2nd ed. (1984)
161. N. H March (ed.), Orbital theories of molecules and solids, Clarendon press, Oxford (1974)
162. E. R Davidson, Reduced density matrices in quantum chemistry, AP (1976)
163. C. J Cramer, Essentials of computational chemistry, Wiley, 2nd ed. (2008)
164. E. Lewars, Computational chemistry, Kluwer academic publishers (2003)
165. F. Jensen, Introduction to computational chemistry, Wiley, 2nd ed. (2007)
166. S. M Bachrach, Computational Organic chemistry, Wiley (2007)
167. W. J Hehre, A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations, Wavefunction Inc., (2003)
168. D. Young, Computational chemistry, Wiley-Interscience (2001)
169. J. B Foresman, AEleen Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian, 2nd ed. (1996)
170. K. I Ramachandran, G. Deepa, K. Nambori, Computational chemistry and molecular modelling: principles and applications, Springer (2008)
171. C. Trindle, D. Shillady, Electronic structure modelling: connections between theory and software, CRC press, Taylor & Francis group (2008)
172. J. C Slater, Quantum theory of molecules and solids – Electronic structure of molecules, V.1, Mc-Graw-Hill (1963)
173. A. C Hurley, Introduction to the electron theory of small molecules, AP (1976)
174. P. W Atkins, Quanta: a handbook of concepts, Clarendon press, Oxford (1979)

175. G. J Bullen, D. J Greenslade (Eds.), Problems in molecular structure, Pion, (1983)
176. J. N Murrell, S. F. A Kettle, J. M Tedder, Valence theory, Wiley, 2nd ed. (1978)
177. J. N Murrell, S. F. A Kettle, J. M Tedder, The chemical bond, Wiley, 2nd ed. (1985)
178. C. A Coulson, Valence, OUP, 2nd ed. (1961)
179. R. McWeeny, Coulson's Valence, OUP, 3rd ed. (1979)
180. C. A Coulson, The shape and structure of molecules, Clarendon press, Oxford (1982)
181. G. I Brown, A new guide to modern valency theory, Longman (1980)
182. J. N Murrell, A. J Harget, Semi-empirical SCF Molecular Orbital Theory of Molecules, Wiley (1972)
183. P. W Atkins, M. S Child, C. S. G Phillips, Tables for group theory, OUP (1984)
184. L. Salem, The molecular orbital theory of conjugated systems, Benjamin (1966)
185. A. Streitweiser, Molecular orbital theory for organic chemists, Wiley (1961)
186. K. Yates, Hückel molecular orbital theory, AP (1978)
187. C. A Coulson, B. O'Leary, R. B Mallion, Hückel theory for organic chemists, AP (1978)
188. D. S Urch, Orbitals and symmetry, McMillan press (1979)
189. S. F. A Kettle, Symmetry and structure, Wiley (1985)
190. J. N Murrell, S. Carter, S. C Farantos, P. Huxley, A. J. C Varandas, Molecular potential energy functions, Wiley (1984)
191. D. M Hirst, Potential energy surfaces, Taylor and Francis (1985)
192. M. J. S Dewar, R. C Dougherty, The PMO theory of organic chemistry, Plenum/Rosetta (1975)
193. R. D Levine, R. B Bernstein, Molecular reaction dynamics and chemical reactivity, OUP (1987)
194. I. Fleming, Frontier orbitals and organic chemical reactions, Wiley (1980)
195. T. L Gilchrist, R. C Storr, Organic reactions and orbital symmetry, CUP, 2nd ed. (1979)
196. N. D Epiotis, Theory of organic reactions, Springer-Verlag (1978)
197. Per-olov Löwdin, B. Pullman (Eds.), Molecular orbitals in chemistry, physics and biology, AP
198. A. J Stone, Theories of organic reactions, Theoretical chemistry – special periodical reports, V.3, Chemical Society

199. M. Kotani, K. Ohno, K. Kayama, Quantum mechanics of electronic structure of simple molecules, Encyclopedia of physics, XXXVII/2, Springer-Verlag (Berlin)
200. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Eds.), Electronic properties of atoms and molecules, Physical chemistry: an advanced treatise, V.3, AP (1969)
201. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Eds.), Valency, Physical chemistry: an advanced treatise, V.5, AP (1970)
202. H. Eyring, S. H Lin, Potential energy surfaces, in Physical chemistry: an advanced treatise, V.6 AP (1971)
203. J. C Tully, Adv. Chem. Phys., **42**,63,1980
204. C. Bottcher, Adv. Chem. Phys., **42**,169, 1980
205. J. S Murray, K. Sen (Eds.), Molecular electrostatic potentials, Elsevier (1996)
206. J. Barrett, Introduction to atomic and molecular structure, Wiley (1979)
207. M. J Winter, Chemical bonding, OUP (1995)
208. L. Pauling, The nature of the chemical bond, Oxford and IBH (1967)
209. J. N Murrell, The theory of electronic spectra of organic molecules, Methuen (1963)
210. O. Howarth, Theory of spectroscopy, Nelson, London (1973)
211. C. N Banwell, Fundamentals of molecular spectroscopy, Mc-Graw Hill (1983)
212. G Herzberg, The structure and spectra of simple free radicals, Dover (1988)
213. E. B Wilson Jr, J. C Decius, P. C Cross, Molecular vibrations. The theory of infrared and Raman spectra, Dover (1980)
214. J. E Wertz, J. R Bolton, Electron spin resonance, Chapman and Hall, (1986)
215. B. Gilbert, Investigation of molecular structure, Mills and Boon, London (1975)
216. N. H March, Self-Consistent fields in atoms, Pergamon press (1975)
217. E. U Condon, G. H Shortley, The theory of atomic spectra, CUP (1979)
218. P. W Atkins, Quanta: a handbook of concepts, Clarendon press, Oxford (1979)
219. E. U Condon, H. Odobasi, Atomic structure, CUP (1980)
220. M. D Fayer, Elements of quantum mechanics, OUP (2001)
221. D. T Gillespie, A quantum mechanics primer, Open University (1983)
222. P. A. M Dirac, The principles of quantum mechanics, Clarendon press, Oxford, 4th ed. (1983)
223. F. Mandl, Quantum mechanics, Butterworths, London (1957)
224. A. I. M Rae, Quantum mechanics, Adam Hilger Ltd., Bristol (1985)
225. L. D Landau, E. M Lifshitz, Quantum mechanics, Pergamon press (1985)

226. E. Merzbacher, Quantum mechanics, Wiley (1970)
227. D. ter Haar (Ed.), Problems in quantum mechanics, Pion, London (1978)
228. L. Brillouin, Wave propagation and group velocity, AP (1960)
229. M. Born, H. Kun, Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon press, Oxford (1985)
230. W. Pauli, Wave mechanics, MIT press (1973)
231. J. M Ziman, Elements of advanced quantum theory, CUP (1980)
232. W. Heisenberg, The physical principles of quantum theory, Dover (1949)
233. R. P Feynman, R. B Leighton, M. Sands, The Feynman lectures on physics, V.3 (Quantum Mechanics), Addison-Wesley (1982)
234. B. H Bransden, C. J Joachin, Physics of atoms and molecules, Longman (1983)
235. P. W Atkins, Physical Chemistry, OUP, 5th ed. (1994)
236. W. J Moore, Physical Chemistry, Longman (1978)
237. L. P Hammett, Physical Organic Chemistry, Mc-Graw Hill, 2nd ed. (1970)
238. J. A Hirsh, Concepts in theoretical organic chemistry, Allyn and Bacon Inc. (1974)
239. R. B Woodward, R. Hoffmann, The conservation of orbital symmetry, AP (1970)
240. P. Sykes, The search for organic reaction pathways, Longman (1979)
241. J. M Harris, C. C Wamser, Fundamentals of Organic reaction mechanisms, Wiley (1976)
242. T. H Lowry, K. S Richardson, Mechanism and theory in organic chemistry, Harper and Row (1976)
243. J. March, Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure, Mc-Graw-Hill, 2nd ed. (1977)
244. F. A Carey, R. J Sundberg, Advanced organic chemistry: structure and mechanism, Part A, Plenum/Rosetta (1980)
245. Gould E. S, Mechanism and structure in organic chemistry, Holt, Rinehart and Winston (1959)
246. J. B Pedley, J. Rylance, N.P.L. Computer analysed thermochemical data: organic and organometallic compounds, University of Sussex (1977)
247. C. F Gerald, P. O Wheatley, Applied numerical analysis, Addison-Wesley, 3rd ed. (1984)
248. D. E Bourne, P. C Kendall, Vector analysis and Cartesian tensors, Van Nostrand Reinhold (UK), 2nd ed. (1984)

249. Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
250. Robb M. A, Garavelli M., Olivucci M., Bernardi F., *Rev. Comp. Chem.*, 15,87,2000
251. J. Cioslowski (Ed.), *Quantum mechanical prediction of thermochemical data*, Kluwer academic publishers, (2001)
252. Gagliardi L, Roos B. O, *Chem. Soc. Rev.*, **36**,893,2007
253. Θ. Γ Καλατζής, Διδακτορική διατριβή, Ιωάννινα (2007)
254. Κ. Α Τσίπη, Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία, Τόμος ΙΙ, Μοριακή δομή, Β Έκδοση, Θεσσαλονίκη (1984), φωτοστοιχειοθεσία εκτύπωση Π. Ζήτη
255. Γ. Μανουσάκη, Χ. Τσιάμη, Σημειώσεις Θεωρητικής Χημείας, Εκδοτικός οίκος Αφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη (1983)
256. Γ. Μπαμπινιώτη, Λεξικό της νέας Ελληνικής γλώσσας, Β' έκδοση, Ανατύπωση, Κέντρο λεξικολογίας (2006)
257. Κ. Κανναβάς, Αγγλο-Ελληνικόν Λεξικόν Χημικών Όρων, Καρδαμίτσας, Αθήναι (1976)
258. Π Παπαγιαννακόπουλος, Αγγλο-Ελληνικόν Λεξικόν Μαθηματικών Όρων, Καρδαμίτσας, Αθήναι (1976)
259. Π Παπαγιαννακόπουλος, Αγγλο-Ελληνικόν Λεξικόν Φυσικών Όρων, Καρδαμίτσας, Αθήναι (1979)
260. Lochbrunner L, Zissler M, Piel J, Riedle E, Spiegel A, Bach T, *J. Chem. Phys.*, **120**, 11634, 2004
261. Ragazos I.N, Robb M.A, Bernardi F, Olivucci M., *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 217, 1992

262. Bearpark M.J, Robb M.A, Schlegel H.B., Chem. Phys. Lett., **223**, 269, 1994
263. Robb M.A., Pure & Appl. Chem., **87**, 783, 1995
264. Garavelli M., Theor. Chem. Acc., **116**, 87, 2006
265. Polanyi J.C, Zewail A.H., Acc. Chem. Res., **28**, 119, 1995
266. Longuet-Higgins H.C., Proc. R. Soc. Lond., A **344**, 147, 1975
267. Levine B.G., Martinez T.J., Annu. Rev. Phys. Chem., **58**, 613, 2006
268. Luis Serrano-Andrés., Merchán M., Lindh R, J. Chem. Phys., **122**, 104107, 2005
269. N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De John, C. R. Johnson, N. A. Label, C. L. Stevens, Organic Chemistry, Worth publishers, 2nd edition (1976)
270. OriginPro 7, OriginLab Corporation, 2002 (<http://www.OriginLab.com>)
271. L. Bostock, S. Chandler, C. Rourke, Further Pure Mathematics, Stanley Thornes Publishers (1982)
272. Qi F., Sorkhabi O., Suits A G., J. Chem. Phys., **112**, 10707, 2000
273. S. L. Murov, I. Carmichael, L. Hug, Handbook of photochemistry, 2nd ed., Marcel Dekker, NY, 1993. (αδιαβατική διαφορά ενέργειας S₀-T₁ αιθυλενίου 78.9 kcal/mol)
274. N. Matsunaga, D. W Rogers, A. A. Zavitsas, J. Org. Chem., **68**, 3158, 2003

Συντομεύσεις: OUP (Oxford University Press)
 CUP (Cambridge University Press)
 AP (Academic Press)

Σημείωση Μετάφραση και ετυμολογία της λέξεως Intersection

i) Intersect : τέμνω, διχοτομώ

Intersection : τομή

Intersection of two curves : τομή δύο καμπόλων

Αγγλο-Ελληνικόν λεξικόν Μαθηματικών όρων., Π. Παπαγιαννακόπουλος, Επιστημονικά λεξικά Μ. Καρδαμίτσα, Αθήναι (1976)

ii) Intersect : τέμνω/-ομαι

Intersection : τομή

Oxford English-Greek Learner's Dictionary., D. N. Stavropoulos, A. S. Hornby, Oxford University Press (1977)

iii) Intersection : 1. the act of intersecting

2. a point or line common to lines or planes that intersect

3. a place where two roads intersect

Intersect : 1. divide (a thing) by passing or lying across it

2. (of lines, etc) cross or cut each other

The Concise Oxford Dictionary, Clarendon Press, Oxford (1990)

iv) Τομή : (Μαθ.) Το σύνολο των κοινών σημείων δύο γραμμών, επιφανειών ή στερεών.

Λεξικό της νέας Ελληνικής γλώσσας, Γ. Μπαμπινιώτη, Β' έκδοση - Γ' ανατύπωση, Κέντρο λεξικολογίας, Αθήνα (2006)

v) Τομή : (Μαθ.) Τόπος όπου συναντώνται γραμμές, επιφάνειες ή στερεά.

Λεξικό Πάπυρος - Λαρούς - Μπριτάννικα

Abstract

Title Computational Quantum Photochemistry : A mechanistic study of the photodissociation of substituted allyl silanes and the photorearrangement of benzyl silane using the CASSCF/CASPT2 ab-initio quantum chemical methods.

In the present thesis, an effort has been undertaken in order to understand the photochemical reactivity of molecules under the influence of uv light. The ab-initio CASSCF method was used throughout this research, since it is currently the most appropriate method for the description of excited states and reaction paths providing very good equilibrium geometries both in the ground and excited states, and depicting at the same time the topography of the potential energy surfaces (PES) very satisfactorily.

Multiconfigurational second-order perturbation theory (CASPT2 or CASMP2) is used for the accurate calculation of energies such as activation energies and heats of reactions.

This research consists of two parts.

- In the first part we study the photodissociation of the C-Si bond in the first excited triplet (T_1) state of substituted allyl silanes of the general form $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{SiH}_3$, where $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Et}$.

It is found that the photodissociation reaction,



produces free radicals in their ground states and that a linear relationship of the form $\Delta H_r = b \cdot D_0 + a$ exists between the heat (ΔH_r) of the above photoreaction and the bond dissociation energy, BDE (D_0) of the C-Si bond in the S_0 state. The parameters a and b are constants.

As the number and size of the substituents (R^1, R^2) increases, the BDE and the heat of the bond dissociation reaction (ΔH_r) in the T_1 state were found to decrease, and thus the reaction becomes more exothermic. This suggests a weakening of the C-Si bond with increasing substitution.

Calculations of the minimal energy path for the C-Si bond dissociation in the T_1 state predict also a useful Evans-Polanyi linear relationship ($E_a = b_1 \cdot \Delta H_r$

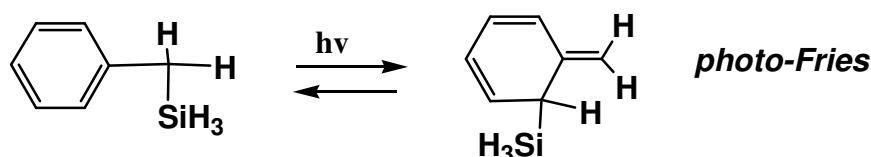
+a₁) between activation energy E_a, which is an excited state property and D₀, a ground state property. This enables us to estimate important reactivity parameters such as activation energy and rate constant of an excited state, based on an easily accessible ground state property such as the BDE.

The kinetics of the photoreactions in the T₁ state is also examined.

○ In the second part we examine the excited states S₁, T₁ and the photochemistry of benzyl silane (PhCH₂SiH₃). This molecule is considered to be the prototype aromatic organosilicon compound, and therefore conclusions based on its photochemistry concern the whole homologous series derived from it.

In particular, it was found that in the T₁ state the molecule dissociates exothermically (-11.07 kcal/mol) giving benzyl (PhCH₂•) and silyl (•SiH₃) radicals in their ground states.

The S₁ excited singlet potential energy surface was explored in great depth and the results show that benzyl silane has a very rich photochemistry. Furthermore, it is shown that the experimentally observed ortho (o-) photo-Fries product is formed via an S₀/S₁ peaked conical intersection (**CI**),



something which to the best of our knowledge is referred to for the first time in the chemical literature.

Due to the existence of other photochemical channels in the S₁ hypersurface, we report a total of six conical intersections with their corresponding products, three of which have not yet been observed experimentally.

Είπαν.....

Photoreactions are at once blessed with richness of chemistry and cursed by the profound complexity which results from the multidimensionality of excited-state surfaces.

[N. J. Turro \(1978\)](#)

... it is as nature said to us: " I have some very important principles but I am subtle - I cannot always be treated as if I only had one idea in my head... mother nature has some feminine characteristics which from time to time will reveal themselves - perhaps to your discomfiture !

[C. A. Coulson](#)

Let us learn to dream gentlemen and then we shall learn the truth

[F. A. Kekulé](#)

I have made such wonderful discoveries that I'm myself lost in astonishment : out of nothing, I've created a new and another world

[John Bolyai](#)

... the notion of infinity astonishes our dimension of brains, which is only about six inches long, five broad and six in depth, in the largest heads.

[Voltaire](#)

It is important to have beauty in one's equations than to have them fit experiment

[P. A. M. Dirac, Sci. Am., 208, 45, 1963](#)

Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered profoundly irrational and contrary to the spirit of chemistry. If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry - an aberration which is happily almost impossible - it would occasion a rapid and widespread degeneration of that science.

[A. Comte, Philosophie Positive, 1830](#)

We are in the position of a visitor from another dimension who comes to earth and sees a chess match. Assuming he knows it's a game, he's got two problems : first figure out the rules and second figure out how to win.

Ninety percent of science, including virtually all of chemistry is in that second category.

They are trying to apply the laws that are already known.

[Sheldon Glashow \(1979\)](#)

We are perhaps not far removed from the time when we shall be able to submit the bulk of chemical phenomena to calculation

[Joseph Louis Gay-Lussac, Memoires de la Societe d'Aroueil, 2, 207, 1838](#)

The more progress physical sciences make, the more they tend to enter the domain of mathematics, which is a kind of centre to which they all converge. We may even judge the degree of perfection to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation.

[Adolphe Quetelete, Instructions populaires sur le calcul des probabilities.](#)

[Tarlier, Brussels \(1828\)](#)

The true test of any theory is its ability to make risky predictions, predictions which only that theory and no competitive theories can make.

[Karl R. Popper](#)

I described a bond, a normal single bond; and I gave many details of its character (and could have given many more).

Sometimes it seems to me that a bond between two atoms has become so real, so tangible, so friendly that I can almost see it. And then I awake with a little shock : for a chemical bond is not a real thing - it doesn't exist. No one has ever seen it, no one ever can. It is a figment of my own imagination.

[C. A. Coulson \(The Tilden Lecture\)](#)

... for the nature of the chemical bond is the problem at the heart of all chemistry.

[Bryce Crawford J. R. \(1953\)](#)

... but if molecular orbital theory predicts the impossibility of a particular new phenomenon or relationship, the conclusion should be taken only as a somewhat, not as completely discouraging... In science we should, I think, do all we can to encourage the man who is willing to gamble against reasonable long odds of this sort.

[L. P. Hammett](#)

Do not imagine that mathematics is hard and crabbed and repulsion to common sense. It is merely the etherealization of common sense.

[Lord Kelvin](#)

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

[P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. \(London\) A123, 714, 1929](#)

It is the behaviour and distribution of the electrons around the nucleus that gives the fundamental character of an atom : it must be the same for molecules.

[Unknown](#)

One thing I have learned in a long life : that all our science, measured against reality, is primitive and childlike - and yet it is the most precious thing we have.

[A. Einstein](#)

Experiments are the only means of knowledge at our disposal. The rest is poetry, imagination.

[Max Planck](#)

Do not suppose that I am or was a very deep thinker, and was marked as a precocious person. I was a lively imaginative person and could believe in the Arabian nights as easily as in the encyclopedia. But facts were important to me and saved me.

[Michael Faraday](#)

Music is the pleasure the human soul experiences from counting without being aware that it is counting.

[Gottfried Leibniz](#)

It is by logic that we prove, but by intuition that we discover.

[J. H. Poincaré, 1900](#)

Everything should be made as simple as possible, but not simpler.

[Albert Einstein](#)

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Κ. ΒΑΡΡΑΣ
ΚΑΛΥΨΟΥΣ 2
ΤΗΛ: 2431073265, 6973019470
e-mail: panostch@yahoo.gr
ΤΡΙΚΑΛΑ 42100
ΘΕΣΣΑΛΙΑ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Ονομάζομαι Παναγιώτης Βάρρας του Κων/νου και γεννήθηκα στις 30/3/1964 στην Αθήνα Αττικής και έκτοτε κατοικώ στα Τρίκαλα. Είμαι παντρεμένος, πατέρας δύο παιδιών.

Το 1981 αποφοίτησα από το 2^ο Γενικό Λύκειο Τρικάλων. Στην συνέχεια, κατόπιν εξετάσεων έγινα δεκτός στο κολλέγιο <<ΜΩΡΑΪΤΗ>> Αθηνών, όπου παρακολούθησα τα μαθήματα G.C.E. (General Certificate of Education) για τον κλάδο της Χημείας.

Το 1984 εισήχθηκα μετά από εξετάσεις στη σχολή <<Χημείας και Μοριακών Επιστημών>> του Πανεπιστημίου του SUSSEX Αγγλίας. Το 1987 έλαβα το πτυχίο Θεωρητικής Χημείας με γενικό βαθμό σπουδών 8.75 (αναγόμενος στην Ελληνική κλίμακα).

Το θέμα της προπτυχιακής προτότυπης έρευνας ήταν στην μοριακή δομή του μορίου Cl_2F_2 . Επιπλέον κατά την διάρκεια των σπουδών μου κατέθεσα στο Πανεπιστήμιο τις κάτωθι εργασίες:

- α) Θερμοχημικός προσδιορισμός της ενέργειας συντονισμού στα οργανικά μόρια,
- β) Στατιστική μηχανική των μη-ιδανικών αερίων (με έμφαση στον τρίτο συντελεστή Virial)
- γ) Οξέα και βάσεις

Μετά την λήψη του πτυχίου μου έκανα έρευνα (research) στις διαμοριακές δυνάμεις του H_5^+ στο πανεπιστήμιο του Sussex (1987- αρχές 1988) υπό την εποπτεία του καθηγητή J. N. Murrell. Κατόπιν έκανα την αναγνώριση του πτυχίου μου στο ΔΙ.Κ.Α.Τ.Σ.Α, όπου και αναγνωρίστηκε αυτό ως ΙΣΟΤΙΜΟ και ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟ με τα απονεμόμενα πτυχία των χημικών σχολών των ελληνικών Α.Ε.Ι. Ο βαθμός του πτυχίου μου είναι 8.75. Επίσης είμαι κάτοχος του πτυχίου αγγλικής γλώσσας J.M.B (Joint Matriculation Board) το οποίο απονέμεται από τα αγγλικά πανεπιστήμια Manchester, Leeds, Liverpool, Sheffield και Birmingham, και επιπλέον κατέχω επάρκεια διδασκαλίας της Αγγλικής γλώσσας από το Υπουργείο Παιδείας και Θρησκευμάτων. Εκπλήρωσα τις στρατιωτικές μου υποχρεώσεις (1989-1991) ως δόκιμος έφεδρος αξιωματικός και κατά την διάρκεια της θητείας μου δίδαξα την αγγλική γλώσσα στη Σχολή Μονίμων Υπαξιωματικών (Σ.Μ.Υ). Για την επίδοσή μου αυτή έλαβα Δίπλωμα Ευδοκίμου Υπηρεσίας Εφέδρου Αξιωματικού.

Το 2004 πήρα το δίπλωμα πιστοποίησης πληροφορικής από την EU.C.I.P (European Certification of Informatics Professionals) έχοντας παρακολουθήσει μαθήματα Η/Υ (από 09/02/2004 έως 27/07/2004) στο Πρόγραμμα Εναλλασσόμενης Κατάρτισης για την Ανάπτυξη Εξειδικευμένων Δεξιοτήτων Τεχνολογιών Πληροφορίας και Επικοινωνίας συνολικής διάρκειας 850 ωρών με τίτλο «Στελέχη Ανάπτυξης

Εφαρμογών στο Διαδίκτυο» το οποίο υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού Προγράμματος «Κοινωνία της Πληροφορίας».

Επίσης το 2009 παρακολούθησα στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων σεμινάρια του Κύκλου Ομιλιών με θέμα 'Το μέλλον της Χημείας και οι προκλήσεις για το τμήμα της Χημείας'. Είμαι μέλος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών και από το 1992 έως το 2000 δίδασκα το μάθημα της Χημείας σε φροντιστήριο. Τα υπόλοιπα χρόνια παρέδίδα κατ' οίκον ιδιαίτερα μαθήματα. Από το σχολικό έτος 2002 και μετά δίδαξα το μάθημα της Χημείας σε διάφορα δημόσια Λύκεια του νομού Τρικάλων εργαζόμενος ως νομαρχιακός ωρομίσθιος καθηγητής.

Με τιμή

Παναγιώτης Κ. Βάρρας