

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 544.222.3(043)

BĂLAN IOLANTA

**STUDIUL *ab initio* AL EFECTELOR VIBRONICE
ÎN MOLECULE ȘI PROCESE CHIMICE**

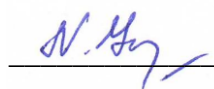
144.01 – CHIMIE FIZICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

Ogurțov Ivan, doctor habilitat în științe
fizico-matematice, profesor universitar

Consultant științific :



Gorincioi Natalia, doctor în științe chimice

Autor:



Bălan Iolanta

CHIȘINĂU, 2019

© Bălan Iolanta, 2019

CUPRINS

ADNOTARE	5
ANNOTATION.....	6
АННОТАЦИЯ.....	7
LISTA TABELELOR	8
LISTA FIGURILOR	10
LISTA ABREVIERILOR	13
INTRODUCERE.....	14
1. ASPECTELE GENERALE ALE EFECTELOR VIBRONICE.....	20
1.1. Efectul Jahn-Teller	20
1.2. Pseudo Efectul Jahn-Teller	26
1.3. Școala Jahn-Teller din Chișinău	29
1.4. Rolul calculelor ab initio în elucidarea problemelor JT	30
1.5. Metode de calcul.....	30
1.6. Unele probleme Jahn-Teller și Pseudo Jahn-Teller abordate în teză.....	36
1.7. Concluzii la capitolul 1.....	45
2. STUDIUL <i>AB INITIO</i> AL EFECTELOR VIBRONICE ÎN MOLECULE.....	46
2.1. Instabilitatea Jahn-Teller în seria trifluorurilor MF ₃ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	46
2.2. Momentele multipolare și polarizabilitatea sistemelor MF ₃ , M ₃ și C ₃ H ₃	56
2.3. Instabilitatea Pseudo Jahn-Teller în aqua – clusterii protonați.....	63
2.4. Pseudo Efectul Jahn-Teller în moleculele C _n H ₄ (unde n=2-5)	81
2.5. Concluzii la capitolul 2.....	87
3. STUDIUL <i>ab initio</i> AL EFECTELOR VIBRONICE IN PROCESE CHIMICE	88
3.1. Schimbările structurale în moleculele de tip AH ₃ în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller	88
3.2. Pseudo Efectul Jahn-Teller în formele redox ale moleculelor tetraatomice de tip X ₂ CE	94

3.3. Activarea fosforului alb indusă de Efectul Jahn-Teller	99
3.5. Concluzii la capitolul 3	104
4. CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	105
BIBLIOGRAFIE	107
ANEXĂ. ACT DE IMPLEMENTARE.....	119
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	120
CV-UL AUTORULUI.....	121

ADNOTARE

Bălan Iolanta „Studiul *ab initio* al efectelor vibronice în molecule și procese chimice”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2019.

Structura tezei: Teza constă din introducere, patru capitole în care sunt prezentate noțiuni teoretice și contribuții proprii ce constau din rezultate obținute prin calcule *ab initio*, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 155 surse, 121 pagini (106 pagini textul de bază), 47 figuri, 21 tabele și 54 de ecuații. Rezultatele obținute sunt publicate în 21 lucrări științifice (10 articole și 11 rezumate la conferințe internaționale și naționale).

Cuvinte cheie: *ab initio*, calcule cuanto-chimice, Efectul Jahn-Teller (EJT), Pseudo-Efectul Jahn-Teller (PEJT), degenerare, pseudodegenerare, interacțiuni vibronice, constante vibronice, energia de stabilizare Jahn-Teller.

Scopul tezei: studierea prin intermediul calculului *ab initio* a structurii electronice și a efectelor vibronice în diverse sisteme moleculare și procese chimice.

Obiectivele cercetării: Studiul structurii electronice și proprietăților electrice specifice moleculelor cu stări electronice degenerate; Studiul teoretic al instabilității JT și PJT a configurațiilor nucleare ale moleculelor; Studiul influenței PEJT asupra structurii geometrice și transferului protonului în aqua-clusterii protonați de diferite dimensiuni; Determinarea schimbărilor structurale ale sistemelor moleculare în procesele redox și de coordonare induse de schimbarea EJT și PEJT.

Noutatea și originalitatea științifică: Pentru prima dată au fost calculate valorile momentelor multipolare și ale polarizabilității pentru sistemele de tip Jahn-Teller (sisteme moleculare cu stări electronice degenerate). Pentru prima dată s-a stabilit că descompunerea aqua-clusterilor protonați mari până la cationul de dihidroniu și transferul protonului în el se datorează PEJT. S-a arătat că schimbările structurale ale moleculelor de tip AH_3 ($A = N, C$) și X_2CE ($X = H, F$; $E = O, S, Se$) în procesele redox sunt cauzate de schimbările PEJT.

Problema științifică soluționată: stabilirea originii vibronice a instabilității configurației nucleare înalt-simetrice în sistemele moleculare considerate în baza calculului *ab initio* și efectelor vibronice (EJT și PEJT).

Semnificația teoretică: Teza contribuie la înțelegerea originii instabilității structurale a sistemelor moleculare libere și coordonate, în stările lor neutre și ionizate. Demonstrarea măririi sau suprimării EJT și PEJT în procesele redox oferă un „instrument” de manipulare a structurii moleculare.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în posibilitatea utilizării procedeelelor elaborate pentru studiul altor sisteme moleculare și procese chimice (redox, de adsorbție, de coordonare, catalitice, etc.), în care stabilitatea sau instabilitatea configurației nucleare au un rol semnificativ. Studiul teoretic elaborat poate fi aplicat în diverse domenii științifice pentru completarea și explicarea rezultatelor experimentale și oferă posibilitatea de a obține substanțe cu structuri și proprietăți dorite.

Rezultatele teoretice asupra efectelor vibronice în molecule și procese chimice publicate de noi sunt citate în literatura de specialitate.

Implementarea rezultatelor științifice. Un șir de rezultate servesc ca material didactic în prezentarea cursului ”Chimie computațională” în cadrul Departamentului de Chimie al Universității de Stat din Moldova.

ANNOTATION

Bălan Iolanta "Ab initio study of vibronic effects in molecules and chemical processes", thesis for Ph.D. in chemical sciences, Chisinau, 2019.

Thesis structure: The thesis consists of introduction, four chapters containing theoretical concepts and personal contributions of results obtained by *ab initio* calculations, general conclusions and recommendations, bibliography with 155 sources, 121 pages (106 pages of main text), 47 figures, 21 tables and 54 equations. The obtained results were published in 21 scientific publications (10 articles and 11 theses at international and national conferences).

Keywords: *ab initio*, quantum-chemical calculations, Jahn-Teller Effect (JTE), Pseudo Jahn-Teller Effect (PJTE), degeneration, pseudodegeneration, vibronic interaction, vibronic constants, Jahn-Teller stabilization energy.

The purpose of the thesis: the study of the electronic structure and the vibronic effects in different molecular systems and chemical processes on the base of *ab initio* calculations.

Objectives of the research: Study of electronic structure and unusual electrical properties of molecules with degenerate electronic states; Theoretical study of JT and PJT instability of nuclear configurations of molecules; Investigation of influence of the PJTE on the geometrical structure and proton transfer in protonated water clusters of different dimensions; Determination of structural changes for a number of molecular systems in the redox processes and by their coordination induced by changes of JTE and PJTE.

Scientific novelty and originality: For the first time, the values of multipole moments and polarizability for the Jahn-Teller systems (molecular systems with the degenerate electronic states) were calculated. For the first time, it was established that decomposition of the large protonated water clusters up to dihydronium cation and proton transfer in it are due to PJTE. It is shown that the structural changes of AH_3 ($A = N, C$) and X_2CE ($X = H, F; E = O, S, Se$) molecules in redox processes are caused by the changes of the PJTE.

The solved important scientific problem: is to identify the vibronic origin of structural instability of high-symmetry nuclear configurations of considered molecular systems on the basis of *ab initio* calculations and the vibronic effects (JT and PJT).

Theoretical significance: The thesis contributes to the understanding of the origin of the instability of the geometry of free and coordinated molecular systems in their neutral and ionized states. Demonstration of the increase or suppression of EJT and PEJT in redox processes provides a "tool" for manipulating the molecular structure.

The applicative value of the present work is the possibility of using the developed procedures for the investigation of other molecular systems and chemical processes (redox, adsorption, coordination, catalytic, etc.), in which the stability or instability of the nuclear configuration play a significant role. The elaborated theoretical study can be applied in various scientific fields to complete and explain the experimental results and offers the possibility to obtain substances with desired structures and properties.

The theoretical results of the vibronic effects in molecules and chemical processes published by us are cited in the scientific literature.

Implementation of scientific results. A series of results serve as a teaching material in the "Computational Chemistry" course at the Department of Chemistry of the Moldova State University.

АННОТАЦИЯ

Бэлан Иоланта «Неэмпирические исследование вибронных эффектов в молекулах и химических процессах», диссертация на степень доктора химических наук, Кишинев, 2019.

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 155 источников, 121 страниц (106 страниц основного текста), 47 рисунков, 21 таблицы и 54 уравнения. Полученные результаты опубликованы в 21 научных работах (10 статей и 11 абстрактов международных и национальных конференций).

Ключевые слова: *ab initio*, квантово-химические расчёты, эффект Яна-Теллера (ЭЯТ), псевдоэффект Яна-Теллера (ПЭЯТ), вырождение, псевдовырождение, вибронные взаимодействия, вибронные константы, энергия стабилизации в Эффекте Яна-Теллера.

Цель диссертации: изучение электронной структуры и вибронных эффектов в различных молекулярных системах и химических процессов на основе квантово-химических расчетов.

Задачи исследования: Изучение электронной структуры и специфических электрических свойств молекул с вырожденным электронным состоянием; Теоретическое исследование ЭЯТ и ПЭЯТ неустойчивости ядерной конфигурации молекул; Изучение влияния ПЭЯТ на геометрическое строение и перенос протона в протонированные аквакластеры различной размерности; Определение структурных изменений молекулярных систем в окислительно-восстановительных процессах и в процессах координации, индуцированных изменениями ЭЯТ и ПЭЯТ.

Научная новизна и оригинальность: Впервые были рассчитаны значения мультипольных моментов и поляризуемости для ян-теллеровских систем (молекулярных систем с вырожденным электронным состоянием). Впервые было установлено что разложение больших протонированных аквакластеров до катиона дигидрония и перенос протона в нём обязано ПЭЯТ. Определены структурные изменения в молекулах типа AH_3 ($\text{A}=\text{N}, \text{C}$) и X_2CE ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$; $\text{E}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) в окислительно-восстановительных процессах вызванные изменениями ПЭЯТ.

Решенная научная задача: выявление вибронного происхождения структурной неустойчивости высокосимметричных конфигураций рассмотренных молекулярных систем на основе квантово-химических расчётов и вибронных эффектов (эффект и псевдоэффект ЯТ).

Теоретическое значение: Диссертация вносит вклад в понимание происхождения структурной неустойчивости свободных и координированных молекулярных систем в их нейтральных и ионизированных состояниях. Демонстрация увеличения или подавления ЭЯТ и ПЭЯТ в окислительно-восстановительных процессах является «инструментом» для управления молекулярной структурой.

Практической значимостью работы является возможность использования разработанных процедур для изучения других химических систем и процессов (окислительно-восстановительных, адсорбционных, координационных, каталитических и т.д.), в которых значительную роль играет стабильность или нестабильность ядерной конфигурации. Разработанное теоретическое исследование может быть применено в различных научных областях для дополнения и объяснения экспериментальных результатов и дает возможность получать вещества с желаемыми структурами и свойствами. Опубликованные нами теоретические результаты вибронных эффектов в молекулах и химических процессах цитируются в научной литературе.

Внедрение научных результатов: Некоторые результаты служат учебным материалом в презентации курса «Вычислительная химия» на Химическом Факультете Молдавского Государственного Университета.

LISTA TABELELOR

Nr.	Denumirea	Pag.
2.1.	Energia totală minimă (E_{tot}) și distanța vanadiu-fluor ($R_{\text{V-F}}$) corespunzătoare moleculei VF_3 în diferite stări de spin.	46
2.2.	Valorile comparative ale diferenței ΔE și frecvenței $\omega_{A_2''}$ pentru molecula CrF_3 .	47
2.3.	Rezultatele optimizării neempirice ale moleculelor MF_3 în simetria D_{3h} .	47
2.4.	Energia totală minimă, E_{tot} și distanța mangan-fluor, $R_{\text{Mn-F}}$, corespunzătoare moleculei MnF_3 în diferite stări de spin.	55
2.5.	Configurația electronică a moleculelor cercetate.	59
2.6 a.	Caracteristicile și proprietățile de bază ale moleculelor C_3H_3 și M_3 .	60
2.6 b.	Caracteristicile și proprietățile de bază ale moleculelor MF_3 .	61
2.7.	Parametrii geometrici și energiile totale pentru aqua clusterii de tip $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.	63
2.8.	Parametrii geometrici și energia totală pentru sistemul $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ în simetriile D_{2h} și D_{2d} .	65
2.9.	Valorile parametrilor vibronici la diferite distanțe O-O pentru clusterul H_5O_2^+ .	69
2.10a.	Valorile lungimilor de legătură și energiile totale pentru sistemul H_3O^+ .	73
2.10b.	Valorile lungimilor de legătură și energiile totale pentru sistemul H_3O^* .	73
2.11.	Diferențele ΔE în energiile totale ale geometriilor optimizate pentru simetriile D_{3h} și C_{3v} (în kJ/mol).	74
2.12.	Componența lineară de OA a OM pentru sistemele investigate.	76
2.13.	Valorile sarcinii q_{H1} și $(\alpha-\beta)$ pe atomul H_1 ca funcție de $\Delta R_{\text{O-H1}}$.	79
2.14.	Parametrii vibronici ale radicalului H_3O^* pentru diferite deformații.	80
2.15.	Valorile optimizate ale lungimii de legătură și unghiului de valență al moleculelor C_nH_4 .	82
2.16.	Energiile și termenii stărilor multielectronice fundamentale și excitate active în PEJT pentru moleculele C_nH_4 .	85
3.1.	Parametrii geometrici optimizați și frecvența imaginară pentru sistemele AH_3 ($\text{A}=\text{N}, \text{C}$) în configurațiile D_{3h} și C_{3v} .	89
3.2.	Parametrii vibronici calculați pentru sistemele moleculare NH_3 , NH_3^+ , $\cdot\text{CH}_3$ și CH_3^- .	92
3.3.	Parametrii geometrici și energia de stabilizare JT a configurației piramidale în comparație cu cea planară pentru anionii X_2CE^- .	95

3.4.	Parametrii cuplajului PJT pentru anionii de tip X_2CE^- .	99
3.5.	Parametrii geometrice calculați și ordinul de legătură (n) pentru diferite forme P_4 .	102

UNITĂȚI DE MĂSURĂ:

Energia	u.a.e.	unități atomice de energie	= 1 hartree = 27,23 eV = 627,5 kcal/mol = 2625,5 kJ/mol
	eV/mol		= 96,485 kJ/mol
	kcal/mol		= 4,184 kJ/mol
Lungimea legăturii	Å	ångström	= 10^{-10} m
Momentul dipol	debye		= 10^{-18} statC·cm = 10^{-18} esu·cm
Momentul cuadrupol	Buckingham		= 10^{-26} statC·cm ² = 10^{-26} esu·cm ²

LISTA FIGURILOR

Nr.	Denumirea	Pag.
1.1.	Curba potențialului adiabatic ca funcție de coordonata Q_α în cazul degenerării (a) și pseudodegenerării (b).	22
1.2.	SEPA interacțiunii termenului degenerat E cu vibrația degenerată E descrisă de coordonatele Q_θ și Q_ϵ cu o intersecție conică la $Q_\theta=Q_\epsilon=0$.	25
1.3.	Reprezentarea grafică a moleculelor MF_3 (de tip AB_3).	37
1.4.	Reprezentarea cationilor de tip Eigen (a) și de tip Zundel (b).	39
1.5.	Reprezentarea grafică a barierei de inversie a moleculei de amoniac în cazul deformării „umbrela”.	42
2.1.a.	OM ai moleculelor MF_3 (unde $s^{F+F_2+F_3} = s^{F_1} + s^{F_2} + s^{F_3}$, $p_{x,y,z}^{F_1 \pm F_2} = p_{x,y,z}^{F_1} \pm p_{x,y,z}^{F_2}$).	49
2.1.b.	OM ai moleculelor MF_3 (unde $s^{F+F_2+F_3} = s^{F_1} + s^{F_2} + s^{F_3}$, $p_{x,y,z}^{F_1 \pm F_2} = p_{x,y,z}^{F_1} \pm p_{x,y,z}^{F_2}$).	50
2.2.	Dependența energiilor stărilor multielectronice ale moleculei ScF_3 de distanța R_{Sc-F} .	51
2.3.	Dependența energiilor stărilor multielectronice de spin diferit ale moleculei TiF_3 de distanța R_{Ti-F} .	51
2.4.	Dependența energiilor OM ale moleculei TiF_3 de distanța R_{Ti-F} .	52
2.5.	Dependența energiilor stărilor multielectronice ($M=3$) ale moleculei VF_3 de distanța R_{V-F} .	52
2.6.	Dependența energiilor OM ale moleculei VF_3 în starea triplet de distanța R_{V-F} .	53
2.7.	Dependența energiilor stărilor multielectronice ale moleculei CrF_3 de R_{Cr-F} .	54
2.8.	Dependența energiilor OM ($M=2$) a moleculei CrF_3 de distanța R_{Cr-F} .	54
2.9.	Dependența energiilor stărilor multielectronice de spin diferit ale moleculei MnF_3 de distanța R_{Mn-F} .	55
2.10.	Configurațiile geometrice nucleare ale moleculelor considerate cu simetria D_{3h} : a) MF_3 ($M=Sc, V, Cr, Mn$); b) M_3 ($M=Li, Na, K$); c) C_3H_3 .	57
2.11.	OM ai radicalului C_3H_3 și ale moleculelor M_3 (unde $p_z^{C_1 \pm C_2} = p_z^{C_1} \pm p_z^{C_2}$, $s^{M_1 \pm M_2} = s^{M_1} \pm s^{M_2}$, $p_x^{M_1 + M_2} = p_x^{M_1} + p_x^{M_2}$).	58

2.12.	Sarcinile pe atomi și reprezentarea grafică a orientării momentului dipol în sistemele MF_3 ($M=V, Cr, Mn$), M_3 ($M=Li, Na, K$) și radicalul C_3H_3 .	60
2.13.	Dependența momentului dipol μ al moleculei VF_3 de distanța R_{V-F} .	61
2.14.	Dependența momentului dipol μ al moleculei MnF_3 de distanța R_{Mn-F} în diferite stări de spin: a) $S = 0$; b) $S = 1$; c) $S = 2$.	62
2.15.	Dependența momentului dipol μ al moleculei CrF_3 de distanța R_{Cr-F} .	62
2.16.	Structurile înalt-simetrice ale clusterilor $H^+(H_2O)_n$ ($n=6, 4, 3$), distorsiunile lor (e_g pentru $n=6$, e pentru $n=4$ și e' pentru $n=3$) și energiile de stabilizare PJT.	64
2.17.	Structurile D_{2d} ale $H_5O_2^+$ și $H_5O_2^+(H_2O)_4$, deformarea de tip b_2 (schematic reprezentată prin săgeți) și curba PA de-a lungul coordonatei Q_{b_2} .	66
2.18.	Nivelele OM (a) și ale stărilor multielectronice (b) pentru sistemele $H_5O_2^+$ și $H_5O_2^+(H_2O)_4$ în simetria D_{2d} .	67
2.19.	Secțiunea transversală a PA a $H_5O_2^+$ de-a lungul coordonatei b_2 pentru diferite distanțe O-O.	68
2.20.	a) Reprezentarea OM ocupat b_2 și OM liber a_1 ; b) Schema originii covalente a instabilității vibronice a configurației D_{2d} a fragmentului H_5O_2 : $b_2 \otimes a_1$.	70
2.21.	Ilustrarea schematică a deplasărilor active în EJT și PEJT: a) de tip e' ; b) de tip a_2'' în configurația D_{3h} și c) modul e în configurația C_{3v} .	71
2.22.	Schema stărilor multielectronice ale moleculelor H_3O^* și H_3O^+ în simetria D_{3h} .	74
2.23.	Schema nivelelor energetice ale OM pentru moleculele H_3O^* și H_3O^+ .	75
2.24.	Dependența energiei sistemelor H_3O^* și H_3O^+ de coordonata $Q_{e'}$.	77
2.25.	Curba energiei potențiale pentru starea fundamentală A_1' a cationului H_3O^+ în vecinătatea coordonatei $Q_{e'}=0$.	78
2.26.	Curba energiei potențiale pentru stările electronice fundamentală A_1' și excitată E' ale radicalului H_3O^* de-a lungul coordonatei $Q_{e'}$.	78
2.27.	Trei secțiuni transversale ale SEPA a radicalului de hidroniu de-a lungul coordonatelor: a) $Q_{e'_x}$, b) $Q_{a_2''}$ și c) Q_{e_x} .	79
2.28.	Geometriile moleculelor a) C_2H_4 și b) C_3H_4 . Cu săgeți sunt arătate schematic deplasările simetrice A_u (D_{2h}) și B_1 (D_{2d}) ce transformă configurațiile una în alta.	81
2.29.a.	Schema nivelelor OM pentru moleculele C_2H_4 și C_4H_4 .	83
2.29.b.	Schema nivelelor OM pentru moleculele C_3H_4 și C_5H_4 .	84

2.30.	Energia stărilor fundamentale și prima stare excitată activă în PEJT în funcție de unghiul de rotire a grupei CH ₂ în jurul axei C-C pentru moleculele C _n H ₄ .	86
3.1.	Distorsiunea de tip a_2'' (deplasările atomilor sunt indicate prin săgeți) pentru moleculele AH ₃ plane.	89
3.2.	Diagrama stărilor multielectronice fundamentale și excitate pentru moleculele NH ₃ , NH ₃ ⁺ , ·CH ₃ și CH ₃ ⁻ .	90
3.3.	Diagrama energetică a OM pentru moleculele NH ₃ , NH ₃ ⁺ , ·CH ₃ și CH ₃ ⁻ .	91
3.4.	Secțiunea transversală a SEPA a moleculelor NH ₃ și NH ₃ ⁺ de-a lungul coordonatei de deformare $Q_{a_2''}$.	92
3.5.	Configurația nucleară planară (a) și deformarea b_1 cu trecerea în configurația piramidală (b) pentru anionii X ₂ CE ⁻ .	94
3.6.	Diagrama energetică a OM ai anionilor H ₂ CO ⁻ și F ₂ CO ⁻ în configurația planară C _{2v} .	97
3.7.a.	Secțiunea transversală a PA a stării fundamentale ² B ₁ și primei stări excitate ² A ₁ de-a lungul coordonatei Q_{b_1} pentru seria H ₂ CE ⁻ .	98
3.7.b.	Secțiunea transversală a PA a stării fundamentale ² B ₁ și primei stări excitate ² A ₁ de-a lungul coordonatei Q_{b_1} pentru seria F ₂ CE ⁻ .	98
3.8.	Reacția fosforului alb cu complexul [(triphos)RhH ₃].	100
3.9.	Profilul energetic calculat al mecanismului general de complexare.	100
3.10.	Diferite moduri de coordinare a moleculei P ₄ la complexul [(triphos)RhH].	101
3.11.	Structura complexului [(triphos)RhH(η ¹ :η ² -P ₄)] în geometria optimizată.	102
3.12.	Diagrama corelării OM pentru P ₄ – [(triphos)RhH(η ¹ :η ² -P ₄)] – [(triphos)RhH].	103

LISTA ABREVIERILOR

EJT	Efectul Jahn-Teller	PEJT	Pseudo-Efectul Jahn-Teller
ERT	Efectul Renner-Teller	TJT	Teorema Jahn-Teller
E_{JT}	Energia de stabilizare Jahn-Teller	TG	Teoria Grupurilor
UV	Ultra-Violet	IR	Infraroșu
RES	Rezonanța Electronică de Spin	RMN	Rezonanța Magnetică Nucleară
DFT	Teoria Funcționalei de Densitate (Density Functional Theory)	SSS	Spargerea Spontană a Simetriei
BO	Born-Oppenheimer (aproximație)		
OA	Orbital Atomic	OM	Orbital Molecular
HOMO	Cel mai înalt OM ocupat (Highest Occupied Molecular Orbital)	LUMO	Cel mai jos OM liber (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
HF	Metoda Hartree-Fock	RHF	Metoda Hartree-Fock Restrictivă
ROHF	Metoda Hartree-Fock Restrictivă cu înveliș deschis spin-nerestricționat	UHF	Metoda Hartree-Fock Nerestrictivă
SCF	Metoda câmpului autoc coerent (Self Consistent Field)	LCAO-MO	Orbitalii Moleculari ca Combinație Liniară de Orbitali Atomici
SEPA	Suprafața Energetică a Potențialului Adiabatic	CI	Metoda Interacțiunii Configurațiilor
GAMESS	General Atomic and Molecular Electronic Structure System	TRPESV	Teoria Repulsiilor Perechilor de Electroni din Stratul de Valență (VSEPR)
M	Multiplicitatea	STO	Orbitali de tip Slater
TZV	Valența triplu zeta	HDV	Valența Huzinaga-Dunning
E_{tot}	Energia totală	E_{min}	Energia minimă
R	Lungimea legăturii	μ	Momentul electric dipolar
Q	Momentul cuadrupol	α	Polarizabilitatea
INTAS	The International Association for the Promotion of Cooperation with Scientists from the Independent States of the Former Soviet Union (în engleză)		
Triphos	1,1,1-tri(difenilfosfanilmetil)etan	THF	Tetrahidrofuran

INTRODUCERE

“Un mare merit al Efectului Jahn – Teller este capacitatea lui de a dispărea când de el nu mai este nevoie”

(John Hasbrouck Van Vleck)

Fructuoasa dezvoltare a teoriei cuantice după faimoasele lucrări fundamentale ale lui Planck și Bohr și succesele triumfale obținute în explicarea mai multor fenomene din fizică și chimie au condus în anii 30 ai secolului XX la formarea opiniei optimiste că în studiul structurii și proprietăților sistemelor cuantice au rămas doar dificultăți de ordin matematic care vor fi depășite pe măsura dezvoltării tehnicii de calcul. Aceste speranțe parțial s-au realizat, în special în problemele structurii electronice a sistemelor complexe.

Este de menționat că descrierea numerică a proprietăților sistemelor cuantice sau a proceselor care au loc în ele, obținută cu ajutorul tehnicii de calcul, nu are un preț gnoseologic. Mult mai utile sunt cercetările consecințelor experimentale ale unor proprietăți sau trăsături specifice calitative ale sistemului cuantic care pot determina comportarea lui deosebită manifestată în diverse efecte (fenomene). O astfel de trăsătură prezintă degenerarea sau pseudodegenerarea nivelelor electronice cărora li se datorează Efectul Jahn-Teller (EJT) sau Pseudo Efectul Jahn-Teller (PEJT). Descoperit în anul 1937, inițial EJT nu a captat în mod deosebit nici atenția teoreticienilor, dar nici a experimentatorilor. Posibil că aceasta se explică prin faptul că EJT este greu de scos la iveală când ar trebui să se manifeste. Pe de altă parte, are însușirea de a dispărea când de el nu este nevoie. Și totuși, cercetările teoretice și experimentale din ultimii ani au evidențiat o serie de manifestări neobișnuite ale efectului Jahn – Teller în procese fizice, chimice și biologice. S-a demonstrat că în cazurile în care are loc Efectul Jahn – Teller separarea mișcării electronilor de vibrațiile nucleelor în aproximația Born – Oppenheimer este imposibilă și studierea corectă necesită tratarea minuțioasă a interacțiunilor vibrațional – electronice sau vibronice în întregime. O astfel de abordare a problemei vibronice formează o viziune conceptuală nouă, pe larg utilizată aproape în toate domeniile fizicii și chimiei moleculelor și cristalelor, inclusiv spectroscopia în toate diapazoanele undelor electromagnetice (vizibil, UV, IR, RES, RMN, radiospectroscopia, difuziunea Rayleigh și Raman), proprietățile electrice și magnetice, cristalochimia și cristalofizica, inclusiv tranzițiile structurale de fază și ferroelectricitatea, reacțiile chimice, activarea moleculelor și cataliza, interacțiunile electron – conformaționale în biologie, etc. Până în prezent, diverse aspecte ale EJT și ale interacțiunilor vibronice au fost descrise într-o serie de articole generalizatoare și monografii.

Actualitatea și importanța temei abordate

Orice distorsiune a configurației nucleare înalt simetrice este de origine JT sau PJT și este controlată prin configurația electronică a sistemului molecular. Acest lucru permite de a formula condițiile necesare pentru apariția sau dispariția EJT sau PEJT și poate conduce la obținerea sistemelor cu structură geometrică dorită (de ex. piramidalizarea sau planarea structurilor geometrice a sistemelor trigonale în procesele redox) sau cu proprietăți specifice.

În prezenta lucrare sunt expuse rezultatele cercetării unor aspecte teoretice ale efectelor vibronice în moleculele simple trigonale, în aqua clusterii protonați, în moleculele C_nH_4 și în unele procese chimice cum ar fi cel de activare a fosforului alb prin coordonare și procesele redox.

Scopul tezei constă în studierea prin intermediul calculelor *ab initio* a structurii electronice și a efectelor vibronice (EJT și PEJT) în diverse sisteme moleculare și procese chimice.

Pentru realizarea scopului cercetării propuse, s-au stabilit următoarele **obiective generale**:

- Studierea structurii electronice și proprietăților electrice specifice moleculelor cu stări electronice degenerate;
- Studiul teoretic al instabilității JT și PJT a configurației nucleare ale moleculelor;
- Studierea influenței PEJT asupra structurii geometrice și transferului protonului în aqua-clusterii protonați de diferite dimensiuni și simetrii;
- Determinarea schimbărilor structurale ale sistemelor moleculare în procesele redox și de coordonare induse de schimbarea EJT și PEJT.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute

- Pentru prima dată au fost calculate valorile momentelor multipolare și ale polarizabilității pentru sistemele de tip Jahn-Teller (sisteme moleculare cu stări electronice degenerate).
- Pentru prima dată s-a stabilit că descompunerea aqua-clusterilor protonați cu $n(H_2O) = 2 \div 6$ până la cationul de dihidroniu și transferul protonului în el se datorează PEJT.
- S-a arătat că schimbările structurale ale moleculelor de tip AH_3 ($A = N, C$) și X_2CE ($X = H, F$; $E = O, S, Se$) în procesele redox sunt cauzate de schimbările PEJT.
- S-a demonstrat că activarea moleculei tetraedrice de fosfor alb P_4 are loc prin ruperea unei legături P-P datorate transferului parțial de sarcină orbitală care declanșează EJT cu ulterioara deformarea „fluture” a moleculei.

Problema științifică importantă soluționată: stabilirea originii vibronice a instabilității configurației nucleare înalt-simetrice în sistemele moleculare considerate în baza calculelor *ab initio* și efectelor vibronice (EJT și PEJT).

Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: Teza contribuie la înțelegerea originii instabilității structurale a sistemelor moleculare libere și coordonate, în stările lor neutre și ionizate, fundamentale și excitate. Demonstrarea măririi sau suprimării EJT și PEJT în procesele chimice oferă un "instrument" de manipulare a structurii moleculare.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în posibilitatea utilizării procedeele elaborate pentru studiul sistemelor moleculare și proceselor chimice (redox, de adsorbție, de coordonare, catalitice, etc.), în care stabilitatea sau instabilitatea configurației nucleare au un rol semnificativ. Studiul teoretic elaborat poate fi aplicat în diverse domenii științifice pentru completarea și explicarea rezultatelor experimentale și oferă posibilitatea de a obține substanțe cu structuri și proprietăți dorite.

Studiile teoretice asupra efectelor vibronice în molecule și procese chimice publicate sunt larg citate în literatura de specialitate:

- 1) Gorinchoy N., Balan I., Bersuker I. Jahn-Teller, pseudo Jahn-Teller, and Renner-Teller effects in systems with fractional charges. In: *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 976 (1-3), p. 113-119, IF: 1,403. – este citat de 8 ori;
- 2) Ogurtsov I., Gorinchoy N., Balan I. Vibronic origin of the H_3O^+ metastability. In: *Journal of Molecular Structure*, 2007, 838 (1-3), p. 107-111, IF: 1,780. – este citat de 3 ori;
- 3) Geru I., Gorinchoy N., Balan I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water cluster. In: *Ukrainian Journal of Physics*, 2012, 57 (11), p. 1149-1155, IF: 0,181. – este citat de 3 ori;
- 4) Ogurtsov I., Balan I., Munteanu G. Multipole moments and polarizability of molecular systems with D_{3h} symmetry in orbitally degenerate states. In: *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, 106 (6), p. 1413-1418. DOI: 10.1002/qua.20899, ISSN: 1097-461X, IF: 2,184. – este citat o dată.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor alese

Calcululele cuanto-chimice *ab initio* pentru sisteme moleculare oferă rezultate de precizie și în acord excelent cu experimentul, fiind utilizate pentru a completa studiile experimentale. O varietate largă de proprietăți, inclusiv structuri geometrice și electronice, termochimie, stări de tranziție, bariere de activare, mărimi spectroscopice, etc., pot fi calculate în mod eficient cu ajutorul metodelor utilizate în teză.

Programul PC GAMESS, versiunea 7.1.F, a fost utilizat pentru calculul structurii electronice a moleculelor, determinarea stărilor fundamentale și excitate, calculul proprietăților electrice ale moleculelor ca: momentele dipolare, cuadrupolare și polarizabilitatea, determinarea frecvențelor imaginare ale oscilațiilor vibronice. Programul include diverse metode de calcul, inclusiv metode *ab initio* bazate pe teoria Hartree-Fock și metoda DFT (teoria funcționalei de densitate, Density Functional Theory – în engleză) și pot fi folosite pentru calculul unei game variate de proprietăți moleculare.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

- Studiul teoretic al efectelor vibronice (EJT și PEJT) într-o serie de sisteme moleculare, așa ca: trifluorurile MF_3 , aqua-clusterii protonați, alchenele C_nH_4 , radicalul și cationul de hidroniu.
- Calculul numeric al momentului dipolar, cuadrupolar și a polarizabilității pentru sistemele plan-trigonale MF_3 ($M=V, Cr, Mn$), M_3 ($M=Li, Na, K$) și radicalul C_3H_3 în stare fundamentală degenerată.
- Studiul teoretic al stabilității sau instabilității structurale a sistemelor moleculare în procesele redox (moleculele și formele redox de tip AH_3 , unde $A=N, C$ și anionii de tip X_2CE^- , unde $X=H, F$, iar $E=O, S, Se$) și de coordinare (molecula P_4) induse de EJT sau PEJT.

Implementarea rezultatelor științifice.

Un șir de rezultate servesc ca material didactic în prezentarea cursului „Chimie computațională” în cadrul Departamentului de Chimie al Universității de Stat din Moldova (Actul de implementare se anexează la teza de doctor (Anexă, pag. 118)).

Aprobarea rezultatelor lucrării și publicații

Baza tezei de doctorat au constituit-o 21 publicații științifice, inclusiv 10 articole, dintre care 4 articole în reviste cu factor de impact (*International Journal of Quantum Chemistry, Journal of Molecular Structure, Computational and Theoretical Chemistry, Ukrainian Journal of Physics*) și 5 articole publicate în reviste naționale (categoria A – *Chemistry Journal of Moldova*, categoria B – *Anale științifice ale Universității de Stat din Moldova* și *Studia Universitatis Moldaviae*) și 11 rezumate la conferințele naționale și internaționale de profil; 2 articole și 1 rezumat sunt fără coautori.

Sumarul compartimentelor tezei:

Teza este expusă pe 121 pagini dactilografiate (106 de bază) și este alcătuită din lista tabelor, lista figurilor, lista abrevierilor, introducere, analiza literaturii, descrierea metodelor de calcul, discuția rezultatelor și concluzii generale și recomandări. Bibliografia include 155 surse. Sunt prezentate adnotări în limbile română, engleză și rusă. Lucrarea include, 54 de ecuații, 47 figuri și 21 tabele. În continuare urmează o descriere succintă pe capitolele acestei teze.

În **Introducere** este argumentată actualitatea temei abordate, obiectivele tezei și noutatea științifică a rezultatelor obținute. Este scoasă în evidență importanța teoretică, cât și practică a cercetărilor realizate. Tot odată, sunt prezentate rezultatele cercetărilor tezei de doctorat pe plan național și internațional.

Capitolul 1 este alcătuit din 7 subcapitole și este consacrat istoriei apariției și formulării Efectului și Pseudo Efectului Jahn-Teller, precum și dezvoltarea sa accelerată în cei 80 ani de la descoperire. Se face o trecere în revistă a surselor bibliografice curente în domeniu de cercetare a tezei precum și o analiză succintă a unor rezultate privind sistemele și procesele studiate în teză. Sunt descrise metodele cuanto-chimice contemporane folosite în procesul de studiu și programul de calcul GAMESS. Deasemenea este menționat aportul „școlii Jahn-Teller” din Chișinău în evaluarea efectelor vibronice la nivel internațional.

Capitolul 2 include 5 subcapitole despre studiile cuanto-chimice ale structurilor electronice ale diferitor sisteme, reieșind din care se fac concluzii referitor la stabilitatea sau instabilitatea lor. Subcapitolele 2.1 și 2.2 sunt consacrate sistemelor trigonale – studiului structurii electronice a trifluorurilor metalelor din prima serie de tranziție cu scopul de a preciza gradului de degenerare și de a estima valorile momentelor dipolare în starea fundamentală. Pentru a explica concurența stărilor multielectronice cu diferit grad de degenerare au fost analizate componența și comportarea stărilor mono- și multielectronice în funcție de distanța metal-fluor. Un rezultat absolut nou este obținerea valorilor momentului electric dipolar în cazurile trifluorurilor cu stări fundamentale orbital degenerate în configurația cu simetria D_{3h} . În subcapitolul 2.3 s-a analizat posibilitatea formării și existenței aqua-clusterilor proton-centrați de tipul $H^+(H_2O)_n$ ($n=6, 5, 4, 3$). În acest scop, au fost calculate structurile electronice ale clusterilor $H^+(H_2O)_n$ și a fost studiată instabilitatea acestora cu privire la descompunerea $H_{2n+1}O_n^+ \rightarrow (n-2)H_2O + H_5O_2^+$. O atenție deosebită a fost acordată analizei instabilității configurației nucleare cu simetria D_{2d} a cationului de dihidroniu $H_5O_2^+$ (cation Zundel) și a clusterului $H_5O_2^+(H_2O)_4$, care include primul strat de solvatare a $H_5O_2^+$, cu privire la transferul de protoni de la o moleculă de apă la alta. În toate cazurile investigația a început de la configurația înaltă simetrică a sistemelor considerate, urmată de analiza deformării acestora și demonstrarea că deformarea tuturor clusterilor însoțită de

scăderea simetriei configurației sale nucleare se datorează PEJT. Această abordare poate fi utilă în studiul oricăror alte lichide moleculare, care pot fi modelate asemănător clusterilor dați. În subcapitolul 2.4 este analizată din punct de vedere al teoriei vibronice stabilitatea și instabilitatea configurațiilor nucleare D_{2h} și D_{2d} în seria de hidrocarburi cu număr par (C_2H_4 , C_4H_4) și impar (C_3H_4 , C_5H_4) de atomi de carbon. Prin analiza structurii electronice și în baza teoriei PEJT se explică curburile suprafeței potențialului adiabetic în punctele caracteristice ale simetriilor D_{2h} sau D_{2d} pentru aceste molecule.

În **Capitolul 3** teoria PEJT a fost folosită pentru explicarea și raționalizarea schimbărilor structurale ale moleculelor în diverse procese chimice, așa ca procesele redox și de coordinare. În subcapitolul 3.1 este demonstrat că în rezultatul proceselor redox odată cu schimbarea structurii electronice are loc și modificarea configurației nucleare. Se cunoaște că molecula de amoniac NH_3 are structură piramidală, iar radicalul de metil CH_3 este planar, iar structurile formelor lor redox sunt: cationul NH_3^+ cu structură planară și anionul de metil CH_3^- cu structură piramidală. Reieșind din aceasta s-a arătat că modificarea configurației nucleare a formelor redox are loc din cauza supresiei (în cazul cationul NH_3^+) sau amplificării PEJT (în cazul anionul de metil CH_3^-). Pentru a demonstra acest lucru au fost determinate acele stări electronice excitate care produc instabilitatea stării fundamentale prin intermediul interacțiunilor PEJT. Apoi au fost calculate profilele energetice a stărilor fundamentale și excitate de-a lungul coordonatelor normale de instabilitate, a fost estimată energia de stabilizare PEJT și au fost calculate matematic constantele vibronice care controlează procesul de instabilitate. La procesele redox se referă și studiul anionilor moleculelor tetraatomice de tip X_2CE (unde $X=H, F$ și $E=O, S, Se$), subcapitolul 3.2, care au structură piramidală spre deosebire de formele neutre ce posedă structură planară. Și în acest caz au fost determinate stările mono- și multielectronice ce contribuie la deformarea moleculelor, au fost calculați parametrii acestei deformări și a fost estimată energia de stabilizare PEJT. Subcapitolul 3.3 este dedicat studiului teoretic al procesului de activare a fosforului alb prin coordinare la complexul trihidrid [(triphos)RhH₃] (unde triphos = 1,1,1-tris (difenilfosfanilmetil)etan, $MeC(CH_2PPh_2)_3$). Reacția de coordonare este complexă și decurge în patru etape energetic favorabile din punct de vedere al calculelor teoretice. Reactanții, intermediarii și produșii de reacție au fost studiați prin diferite metode pentru diferite stări de spin și simetrii ale configurației nucleare. Un interes deosebit îl prezintă intermediarul [(triphos)RhHP₄] în care molecula liberă tetraedrică P_4 este coordonată la centrul metalic al complexului. La coordinare sarcina fracțională este transferată de pe OM ocupat al complexului de Rh pe OM triplu-degenerat al moleculei P_4 tetraedrice, ce duce ca urmare la EJT și la activarea moleculei (denaturarea în forma „fluture“).

1. ASPECTELE GENERALE ALE EFECTELOR VIBRONICE

Efectele vibronice (numite și interacțiune vibronică sau cuplaj vibronic) într-o moleculă implică interacțiunea dintre electroni și mișcarea vibrațională a nucleelor în molecule sau corp solid [1]. Termenul "vibronic" provine din combinația termenilor "vibrational" (în lat. vibro) și "electronic". Cuvântul de cuplaj denotă ideea că într-o moleculă interacțiunile vibraționale și electronice sunt interdependente și se influențează reciproc, iar magnitudinea cuplării vibronice reflectă gradul de inter-relație. Într-un sens larg, efecte vibronice sunt toate fenomenele care iau în considerare mișcarea nucleelor: structura vibrațională a spectrelor electronice, rezoluția tranzițiilor interzise datorită oscilațiilor parțial simetrice etc. Aceste fenomene sunt cauzate de amestecarea stărilor electronice cu deplasările nucleare. În sens restrâns, efectele vibronice includ așa-numitele efecte Jahn - Teller: Efectul Jahn-Teller propriu-zis, Pseudo Efectul Jahn-Teller și Efectul Renner-Teller (ERT).

1.1. Efectul Jahn-Teller

Mulți ani implicarea în cercetare a Efectului Jahn-Teller era insuficient înțeleasă. Aceasta probabil este explicația stagnării relative a studiilor pentru o perioadă lungă, urmată de formularea Teoremei Jahn-Teller (TJT) în anul 1937. Formularea de bază a TJT vine de la autorii primei publicații – Hermann Jahn și Edward Teller [2], care folosind Teoria Grupurilor (TG) [3] au ajuns la concluzia că o configurație total simetrică este instabilă pentru o stare electronică orbital degenerată a unei molecule poliatomică (excepție sunt moleculele liniare).

Teorema Jahn-Teller: „*Configurația nucleară a oricărui sistem poliatomic neliniar în stare electronică degenerată este instabilă la deplasarea nucleelor, fapt ce conduce la reducerea simetriei și înlăturarea degenerării*”.

În acest caz, instabilitatea se interpretează în sensul că configurația nucleară se deformează neimpus în așa mod, încât termul electronic să se disocieze și degenerarea să dispară. Această formulare nu este suficient de riguroasă și poate crea confuzii privitoare la deplasarea nucleelor, care s-ar presupune a fi spontană și observabilă [4-6]. Teorema nu face precizări apriori asupra sensului și mărimii deformării. De obicei, nu este așa din mai multe considerente: dinamismul JT; degenerarea nu totdeauna dispare. O asemenea formulare și interpretare a TJT, provenită de la autorii ei și trecută în numeroase publicații, a căpătat o răspândire largă printre cercetători [7] pentru explicarea datelor experimentale. În realitate, situația sistemelor cu degenerare electronică este mult mai complicată decât simpla

confirmare a instabilității. Termenul de instabilitate trebuie înțeles formal, ca absența minimului pe Suprafața Energetică a Potențialului Adiabatic (SEPA) în punctul degenerării, și nu ca caracteristică a comportării subsistemei nucleare [5-8]. Din aceste considerente, formularea TJT se întâlnește cu următoarea formulare: *Dacă SEPA unui sistem poliatomic are două sau mai multe ramuri care se intersectează într-un punct (Q_0 punctul degenerări), atunci cel puțin unul din ele nu are nicio extremă în acest punct. Două cazuri sunt excepții: 1 – moleculele liniare (configurații liniare în punctul Q_0) și 2 – dubla degenerare electronică de spin (degenerarea Kramers).*

Dovada acestei teoreme este simplă. Dividem hamiltonianul sistemului în trei părți:

$$H = H_r + H_Q + V(r, Q) \quad (1.1)$$

unde: H_r conține operatorii energiei cinetice a electronilor și interacțiunii lor; H_Q - energia cinetică a nucleelor; $V(r, Q)$ – energia interacțiunii electronilor și nucleelor între ei; r și Q reprezintă totalitatea coordonatelor electronilor r_i ($i=1, 2, \dots, n$) și a nucleelor Q_α ($\alpha=1, 2, \dots, N$).

Extindem funcția $V(r, Q)$, în ceea ce privește deplasarea nucleară mică din configurația inițială $Q_\alpha=0$, $\alpha=1, 2, \dots, N$

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (1.2)$$

Termenii

$$W(r, Q) = V(r, Q) - V(r, 0) = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (1.3)$$

se numesc *termeni de cuplare vibronică*. Pentru valori Q_α mici, W poate fi considerată ca o perturbație.

Ecuția Schrödinger pentru sistem ca un tot întreg

$$H\Psi_i(r, Q) = \varepsilon_i(Q)\Psi_i(r, Q) \quad (1.4)$$

cu termenul $V(r, 0)$ din ecuația (1.2) de ordinul zero (adică neglijînd cuplajul vibronic) este

$$[H_r + V(r, Q)]\varphi_k(r) = \varepsilon_k' \varphi_k(r) \quad (1.5)$$

Dacă prin rezolvarea acestei ecuații obținem termenul f electronic degenerat, $\varepsilon_k' = \varepsilon_0$, $k=1, 2, \dots, f$, atunci, prin includerea termenilor liniari ai cuplajului vibronic (ecuația (1.3)) ca o perturbație, se ajunge la ecuația seculară de ordinul f în care elementele matricei a termenilor liniari $F_{Q_\alpha}^{(\Gamma)}$ conțin constanta liniară de cuplare vibronică

$$F_{Q_\alpha}^{(\Gamma')} Q_\alpha = \langle \Gamma | \partial V / \partial Q_\alpha | \Gamma' \rangle \quad (1.6)$$

unde $|\Gamma\rangle$ și $|\Gamma'\rangle$ sunt funcțiile de undă a două stări ale termenului degenerat.

Lipsa extremului la $Q_\alpha = 0$ înseamnă că cel puțin una dintre constantele vibronice din ecuația (1.6) este nenulă.

Ceea ce au demonstrat Jahn și Teller [2, 4-6] este că: pentru orice sistem poliatomic cu degenerare electronică în configurația simetrică neliniară a nucleelor se vor găsi asemenea deplasări ale nucleelor Q_α pentru care integrala $F_{Q_\alpha}^{(\Gamma')} \neq 0$ (ecuația (1.6)) este nenulă. Demonstrarea acestei confirmări se face cu ajutorul TG [3]: produsul reprezentărilor, după care se transformă expresiile de sub integrală, conține reprezentarea izolată (unică). Sunt cunoscute reprezentările după care se schimbă funcțiile de undă ale termenului degenerat a configurației nucleare simetrice respective. Reprezentarea după care se transformă (dV/dQ_α) coincide cu reprezentarea după care se transformă vibrația normală Q_α . Pe de altă parte, lipsa extremului în punctul $Q_\alpha = 0$ indică că nu există niciun minim în acest punct: SEPA poate avea minime în alte puncte $Q \neq 0$ în care configurația nucleară este distorsionată.

În Figura 1.1 [8, pag. 12] de mai jos este arătat schematic calea potențialului adiabetic ca funcție a coordonatei de deformare Q_α .

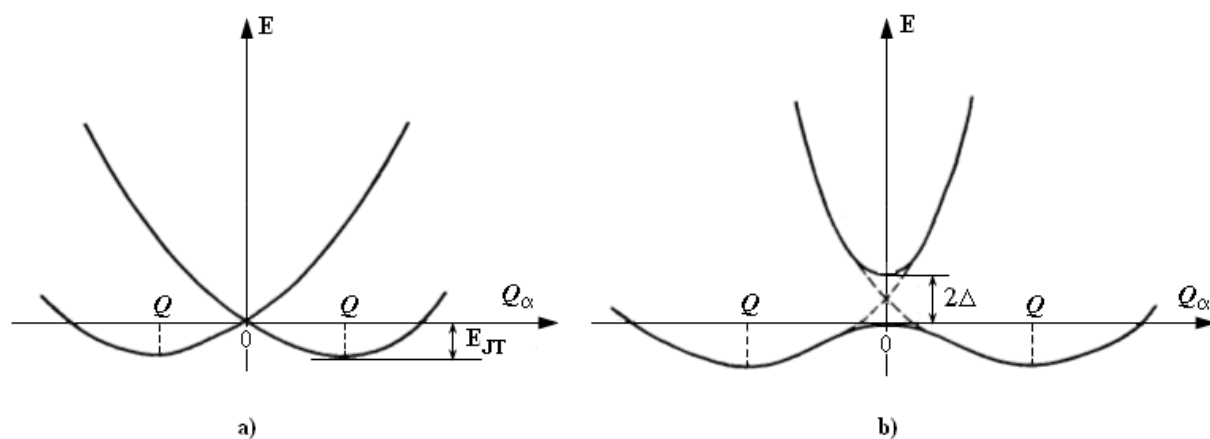


Fig. 1.1. Curba potențialului adiabetic ca funcție de coordonata Q_α în cazul degenerării (a) și pseudodegenerării (b) [(8), pag. 12]

În punctul degenerării (Figura 1.1 cazul a) potențialele se intersectează, în afara acestui punct degenerarea dispare prin scindarea nivelului în subnivele, iar potențialul adiabetic al subnivelului de bază scade pînă cînd nu influențează termenii pătratici ai energiei potențiale a nucleelor.

Termenii pătratici ai ecuației (1.3) produc în continuare complicații în interpretarea SEPA. Stările electronice degenerate apar în mare parte datorită simetriei înalte a configurației nucleare, termenul dublu degenerat E apare atunci când există cel puțin o axă de simetrie de ordinul 3 sau mai mare. În aceste cazuri există mai mult de un minim echivalent al configurației distorsionate și se completează reciproc pentru a restabili simetria de referință.

Cu termenii de cuplare vibronică din ecuația (1.3) incluși în ecuația (1.5), valorile proprii $\varepsilon_k(Q)$ sunt funcții de coordonatele nucleare și ele pot deveni diferite pentru diferitele stări ale termenului degenerat. Proprietățile reale ale sistemului sunt descrise de ecuația Schrödinger (1.4), cu potențial complicat ramificat pentru mișcarea nucleelor. Formularea riguroasă a problemei este de a extinde funcția de undă $\Psi(r, Q)$ completă a sistemului peste setul de soluții $\varphi_k(r)$:

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \varphi_k(r, Q) \quad (1.7)$$

unde coeficienții $\chi_k(Q)$ depind de coordonatele nucleare. Prin substituirea acestei expresii în ecuația (1.4), obținem următorul sistem de ecuații cuplate pentru funcțiile $\chi(Q)$:

$$\left[H_Q + \varepsilon_k(Q) - E \right] \chi_k(Q) + \sum_{m \neq k} A_{km}(Q) \chi_m(Q) = 0 \quad k, m=1, 2, \dots \quad (1.8)$$

unde $\varepsilon_k(Q) = \varepsilon_k' + W_{kk}(Q)$, în timp ce $A_{km}(Q)$ sunt elementele de matrice ale așa-numitului operator al neadiabacității calculate cu funcțiile $\varphi_k(r, Q)$ [5-6]. În cazul în care suma în ecuația (1.7) este luată pentru setul de funcții electronice $\varphi_k(r, 0)$ obținute pentru nuclee fixe la $Q_\alpha^0 = 0$ (în care $W(r, 0) = 0$), expresia pentru $A_{km}(Q)$ este simplificată:

$$A_{km}(Q) = W_{km}(Q) \quad (1.9)$$

În acest caz, ecuațiile (1.8) sunt cuplate prin operatorul interacțiunilor vibronice $W(Q)$ dat de ecuația (1.3). Această versiune a ecuațiilor de cuplare vibronică pare să fie fizic mai transparentă și mai corespunzătoare în ceea ce privește tratarea multor efecte ce apar datorită interacțiunilor vibronice.

În particular, dacă cuplajul vibronic W_{km} poate fi neglijat, ecuațiile (1.8) devin separate; fiecare dintre ele descrie mișcările de vibrație într-o anumită stare electronică. Aceasta este *aproximația adiabatică*. S-a arătat că, în general, această cuplare este nulă în cazul în care starea electronică ca o soluție a ecuației (1.5) este f -degenerată, $f > 1$. Dacă cuplarea stărilor degenerate cu stările excitate poate fi neglijată, atunci sistemul infinit de ecuații (1.8) poate fi redus la un sistem din f ecuații, $k, m = 1, 2, \dots, f$. Astfel, în stările electronice degenerate, mișcările electronice și nucleare nu pot fi separate în aproximația adiabatică.

Soluția ecuațiilor (1.8) este una dintre cele mai importante aspecte de calcul ale efectului Jahn-Teller. Cu toate acestea, multe manifestări ale efectelor JT pot fi evaluate din forma SEPA fără a rezolva ecuațiile (1.8). Pentru o stare electronică degenerată la $Q_\alpha = 0$ obținută din

ecuația (1.5), dependența energiilor stărilor electronice ε_k' ($k = 1, 2, \dots, f$) de deplasările nucleare pot fi obținute prin includerea termenilor de cuplare vibronică $W(Q)$ ca o perturbatie.

Aceasta din urmă divizează termenul degenerat și oferă valorile ε_k^v , care, împreună cu termenul interacțiunii nucleare armonice (partea nevibronică), produce f ramificări ale SEPA care se intersectează la $Q_\alpha = 0$.

$$\varepsilon_k(Q_\alpha) = 1/2 \sum_\alpha K_\alpha Q_\alpha^2 + \varepsilon_k^v(Q_\alpha) \quad k=1,2,\dots,f \quad (1.10)$$

unde K_α sunt constantele primare de forță (forța constantă, fără cuplare vibronică);

$\varepsilon_k(Q_\alpha)$ este o funcție a tuturor coordonatelor active Q_α ;

iar $\varepsilon_k^v(Q_\alpha)$ sunt rădăcinile ecuației seculare [8, pag. 46]:

$$\left\| W_{\gamma\gamma'}^v - \varepsilon_{\gamma\gamma'}^v \right\| = 0 \quad (1.11)$$

SEPA sistemelor de tip Jahn-Teller (JT) și Pseudo Jahn-Teller (PJT) sunt foarte speciale. O moleculă supusă efectului JT se poate deforma de-a lungul mai multor moduri de vibrație echivalente, dând naștere la minime echivalente pe suprafața energiei potențiale. Bersuker a descoperit că această situație în majoritatea cazurilor conduce la o divizare a celor mai scăzute nivele vibronice prin tunelare și se numește „Fenomenul de scindare-tunel a nivelelor energetice ale sistemelor poliatomică în stare cu degenerare electronică” [9]. Una dintre cele mai importante consecințe ale prezenței mai multor minime echivalente pe SEPA cu bariere destul de înalte între ele este fenomenul de tunelare. O concluzie mai generală din lucrările privind divizarea de tunel, care duce la stări fie degenerate sau nedegenerate, ca o funcție de parametri vibronici de cuplare, este faptul că termenul degenerării orbitale nu este neapărat legat de simetria globală a sistemului; este mai degrabă dependentă de interacțiunile interne.

În prezent EJT al degenerării orbitale E cazul $E \otimes e$ este cel mai bine înțeles și ramificațiile sale sunt bine cunoscute [5, 10-13]. Termenul E ca o soluție a ecuației (1.5) este starea electronică fundamentală sau excitată a oricărui sistem poliatomic care are cel puțin o axă de simetrie de ordinul trei. Astfel dubla degenerare este caracteristică pentru sistemele triunghiulare X_3 (simetria D_{3h}), moleculele plane sau piramidale AX_3 (D_{3h} sau C_{3v}), tetraedrice ML_4 (T_d), octaedrice ML_6 (O_h) și cubice ML_8 (O). În acest caz $[E^2]=A+E$ și scindarea nivelului electronic E se efectuează de deplasările nucleare care se transformă ca reprezentarea e (așa numita problema $E \otimes e$). În Figura 1.2 de mai jos este reprezentată cea mai renumită SEPA, cunoscută sub denumirea de „Pălăria Mexicană” („*Mexican hat*”), ce ilustrează problema Jahn-Teller $E \otimes e$ [5, pag. 54].

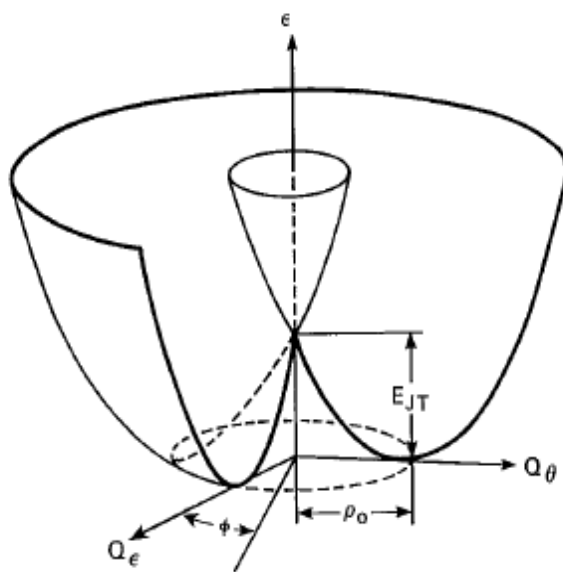


Fig. 1.2. SEPA interacțiunii termenului degenerat E cu vibrația degenerată E descrisă de coordonatele Q_θ și Q_ε cu o intersecție conică la $Q_\theta=Q_\varepsilon=0$ [5, pag. 54]

Dacă cuplajul vibronic pătratic este neglijat, atunci SEPA devine o suprafață de rotație cu ε_\pm independentă de ϕ , „Pălărie Mexicană” (Figura 1.2). Dacă cuplajul pătratic este nenul, această SEPA dobândește trei minime la $\phi=0, 2\pi/3$ și $4\pi/3$ despărțite de trei puncte de șa la $\phi=\pi/3, \pi$ și $5\pi/3$. În cazul în care termenii pătratici sunt suficient de mari, bariera de energie δ dintre minime devine semnificativă:

$$\delta = 4E_{JT}|G_E|/(K_E + 2|G_E|) \quad (1.12)$$

unde E_{JT} este energia de stabilizare JT și este:

$$E_{JT} = F_E^2 / 2(K_E - 2|G_E|) \quad (1.13)$$

În general, deplasările total simetrice de tip A (care nu reduc simetria sistemului, dar schimbă în mod proporțional unele sau toate distanțele interatomice) sunt implicate în problema $E \otimes e$, transformând-o de fapt în $E \otimes (e+a)$. În problemele $E \otimes e$ de interacțiune puternică, deplasările total simetrice schimbă spectrul de absorbție, în particular, diminuează așa-numita rezonanță Slonczewski. Mult mai puțin sunt cunoscute alte cazuri, în special cu privire la molecule de simetrie înaltă, în care stările electronice pot fi triplu sau mai înalt degenerate. Această lipsă de informații se explică în primul rând prin deficitul de date spectroscopice cu rezoluție înaltă, care permit determinarea structurii și dinamicii acestor specii.

1.2. Pseudo Efectul Jahn-Teller

Efectele Jahn-Teller, Pseudo Efectul Jahn-Teller și Efectul Renner-Teller formează un mod de abordare la soluționarea problemelor pentru sistemele moleculare și cristaline [5,7, 14-17] cu mai multe progrese recente în spectroscopia moleculară de precizie înaltă, geometrie, dinamică, mecanismele reacțiilor chimice, superconductivitatea la temperaturi înalte, magnetorezistenței colosale etc.

Pseudo Efectul Jahn-Teller se referă la stările multielectronice pseudo-degenerate sau apropiate în energie, fiind astfel deosebit de important în prezicerea și/sau în explicarea originii proprietăților oricărui sistem poliatomic. Mai mult decât atât, așa cum s-a dovedit pe parcursul ultimului deceniu, PEJT este singura sursă de instabilitate și de SSS (Spargere/rupere Spontană a Simetriei, în eng. Spontaneous Symmetry Breaking – SSB) [18,19] a configurațiilor nucleare de simetrie înaltă în stări electronice nedegenerate, ceea ce înseamnă că, dacă există o astfel de instabilitate, aceasta se datorează numai și numai cuplajului vibronic PJT a stării electronice în cauză cu starea excitată cea mai mare în energie de simetria corespunzătoare. PEJT este astfel un instrument de raționalizare a datelor privind geometriile moleculare obținute prin alte metode. Deasemenea s-a demonstrat că PEJT produce distorsiuni dipolare locale și poate conduce la proprietăți magnetice-feroelectrice (multiferoice) cu posibile aplicații interesante [20].

Procedura în abordarea PEJT este de a considera ca referință configurația înalt simetrică la $Q_0=0$ (Q sunt coordonatele normale ale distorsiunilor) și de a determina "one-point" energiile stărilor electronice fundamentale E_Γ și excitate $E_{\Gamma'}$ și funcțiile de undă Ψ_Γ și $\Psi_{\Gamma'}$ și se calculează constantele cuplajului vibronic și constanta primară de forță (nevibronică).

Problema stabilității sau instabilității configurației nucleare a sistemului molecular este redusă la estimarea curburii $K_{\tilde{\Gamma}}^\Gamma$ a Suprafeței Energetice a Potențialului Adiabatic a sistemului molecular în direcția coordonatei de deformare $Q_{\tilde{\Gamma}}$ a configurației înalt simetrice Q_0 [6, 16]. Expresia exactă pentru K a oricărui sistem molecular în starea $|\Gamma\rangle$ fundamentală sau excitată cu privire la deplasările nucleare $Q_{\tilde{\Gamma}}$ poate fi obținută din teoria perturbațiilor:

$$K_{\tilde{\Gamma}}^\Gamma = K_{0\tilde{\Gamma}}^\Gamma + K_{v\tilde{\Gamma}}^\Gamma \quad (1.15)$$

Primul termen al ecuației 1.15, $K_{0\tilde{\Gamma}}^\Gamma$, se numește constanta primară de forță:

$$K_{0\tilde{\Gamma}}^\Gamma = \left\langle \Gamma \left| \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_{\tilde{\Gamma}}^2} \right)_0 \right| \Gamma \right\rangle, \quad (1.16)$$

unde H – Hamiltonianul sistemului.

Luând în considerare faptul că Hamiltonianul H din ecuația (1.16) este o sumă de operatori unielectronici, valoarea lui K_0 în aproximația unielectronică este egală cu suma (peste OM ocupați) elementelor de matrice unielectronice K_0^{en} plus interacțiunea nucleu-nucleu K_0^{nn} :

$$K_0 = K_0^{en} + K_0^{nn}, \quad (1.17)$$

$$K_0^{en} = \sum_l^{occ} n_l \left\langle l \left| \left(\frac{\partial^2 h(l)}{\partial Q_{1x}^2} \right)_0 \right| l \right\rangle, \quad (1.18)$$

$$K_0^{nn} = \frac{\partial^2}{\partial Q_{1x}^2} \left(\sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right)_0, \quad (1.19)$$

unde: n_l este numărul de ocupare al OM l ; $h(l)$ este operatorul Coulombian unielectronic; Z_α și Z_β sunt sarcinile nucleelor.

S-a demonstrat analitic și confirmat prin o serie de calcule numerice că pentru orice sistem molecular $K_{0\tilde{\Gamma}}^\Gamma \geq 0$.

Al doilea termen al ecuației 1.15, $K_{v\tilde{\Gamma}}^\Gamma$, care este întotdeauna negativ:

$$K_{v\tilde{\Gamma}}^\Gamma = 2 \sum_{\Gamma'} \left| F_{\tilde{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'} \right|^2 / (E_{\Gamma'} - E_\Gamma) \quad (1.20)$$

prezintă contribuția vibronică în SEPA și ia în considerare reducerea lui $K_{\tilde{\Gamma}}^\Gamma$ datorită relaxării electronilor. Termenul $F_{\tilde{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'}$ din ecuația (1.20) este constanta cuplajului vibronic între stările multielectronice $|\Gamma\rangle$ și $|\Gamma'\rangle$:

$$F_{\tilde{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'} = \left\langle \Gamma \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{\tilde{\Gamma}}} \right)_0 \right| \Gamma' \right\rangle, \quad (1.21)$$

unde E_Γ și $E_{\Gamma'}$ sunt energiile stărilor multielectronice respective.

Notăm că constanta cuplajului vibronic $F_{\tilde{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'}$ și contribuția vibronică la curbura SEPA $K_{v\tilde{\Gamma}}^\Gamma$ sunt nenule, numai dacă stările $|\Gamma\rangle$ și $|\Gamma'\rangle$ se supun restricției de simetrie: $\Gamma \otimes \Gamma'$ conține $\tilde{\Gamma}$.

Instabilitatea configurației nucleare a sistemului molecular (curbura negativă a SEPA) are loc când:

$$\left| K_{v\tilde{\Gamma}}^\Gamma \right| \geq K_{0\tilde{\Gamma}}^\Gamma. \quad (1.22)$$

Aceasta înseamnă că instabilitatea structurală și distorsiunea (deformarea) configurației nucleare înalt simetrice a oricărui sistem poliatomic în stare nedegenerată se datorează numai

PEJT, adică interacțiunii vibronice a stărilor electronice la deplasările nucleare în direcția distorsiunii.

Ecuatiile similare cu (1.15), (1.16) și (1.20) au fost obținute anterior de teoria perturbației și utilizate pentru a explica atenuarea și posibila instabilitate a stării electronice fundamentale datorită influenței stărilor electronice excitate. Cu dovada că $K_0 > 0$ întotdeauna [5] această cuplare vibronică la starea electronică excitată devine singurul motiv de instabilitate. Mai multe încercări de a calcula separat contribuțiile nevibronică K_0 și vibronică K_v au întâmpinat mari dificultăți. Din cauza sursei potențiale singulare la nuclee, calculele exacte ale derivaților Q ar necesita seturi de bază speciale indisponibile care se comportă în mod corespunzător în apropierea nucleelor. Pe de altă parte, cunoașterea stărilor electronice excitate suficient de exacte pentru calcularea K_v de asemenea lipsește. S-a elaborat o nouă metodă de calcul *ab initio* a K_0 și K_v , [6] în care dificultățile de mai sus sunt depășite. În primul rând, s-au rezumat toți termenii relevanți în ecuația (1.20) prin introducerea derivaților funcției de undă și Hamiltonianului în loc de sumele perturbației infinite. Formulele pentru calculul pentru \widetilde{K}_0 și \widetilde{K}_v pot fi derivate la orice nivel al calculelor *ab initio*. Pentru simplificare ele sunt date aici în prezentarea unui singur determinant în aproximația Hartree-Fock:

$$K = \widetilde{K}_0 + \widetilde{K}_v,$$

$$\widetilde{K}_0 = \sum_{\gamma} D_{\gamma}^2 \sum_{m=1}^N \sum_{ai, \beta i} C_{ai}^m C_{\beta j}^m \langle \chi_{ai} | h''_{X_{\gamma} X_{\gamma}} | \chi_{\beta j} \rangle (1 - \delta_{\alpha\beta\gamma}) + \sum_{\gamma, \xi} D_{\gamma} D_{\xi} G''_{X_{\gamma} X_{\xi}} \quad (1.23)$$

$$\widetilde{K}_v = 2 \sum_{\gamma, \xi} D_{\gamma} D_{\xi} \sum_{m=1}^N \sum_{ai, \beta i} [C_{ai}^m C_{\beta j}^m \langle \chi_{ai} | h'_{X_{\gamma}} | (\chi_{\beta j})'_{X_{\xi}} \rangle (1 - \delta_{\alpha\beta\gamma\xi}) + C_{ai}^m (C_{\beta j}^m)'_{X_{\xi}} \langle \chi_{ai} | h'_{X_{\gamma}} | \chi_{\beta j} \rangle] \quad (1.24)$$

unde: D_{γ} sunt coeficienții de transformare a coordonatelor simetrizate în carteziene; C_{ai} sunt coeficienții MO LCAO χ_{ai} și depind de setul de baze atomice. Valorile numerice ale lui \widetilde{K}_v arată în mod explicit de ce în șirul de molecule similare unele sunt stabile în ceea ce privește distorsiunile specifice de simetrie joasă, altele nu sunt, în timp ce ele pot fi instabile în raport cu alte distorsiuni. Valorile \widetilde{K}_v explica nu numai faptul distorsiunii, dar și slăbirea (coborârea frecvenței vibraționale) sistemului în ceea ce privește vibrațiile normale. Deoarece stările spectrului continuu nu participă în formarea legăturii, acestea pot fi considerate drept contribuții intraatomice pure care nu afectează distorsiunile. Prin urmare, geometriile diferite pot fi raționalizate prin compararea contribuțiilor relative numai a stărilor electronice excitate joase; cu valorile \widetilde{K}_v cunoscute, acestea pot fi analizate prin simpla comparație a decalajelor de energie Δ_{0n} și constantelor vibronice F_Q^{0n} care sunt subiectul regulilor de selecție bazate pe simetriile funcțiilor de undă și deplasărilor Q .

Calculul direct al elementelor de matrice al cuplajului vibronic implicate în modelul PEJT este destul de dificil matematic. În teză, precum și în lucrările de bază ale ei, valorile numerice ale

parametrilor vibronici ($K_{0\tilde{\Gamma}}^{\Gamma}$ și $F_{\tilde{\Gamma}}^{\Gamma\Gamma'}$) au fost estimați prin fitarea datelor *ab initio* a SEPA moleculelor la formulele generale obținute din teoria vibronică:

$$\varepsilon_0(Q_{\tilde{\Gamma}}) = \frac{1}{2} \left[K_0 - 2 \sum_i \frac{F_{0i}^2}{E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}} \right] (Q_{\tilde{\Gamma}}^2). \quad (1.25)$$

Există multe cazuri când sistemul molecular este distorsionat în configurația de echilibru, dar la prima vedere nu există nici degenerare electronică, nici pseudodegenerare. În aceste cazuri SSS se datorează în continuare EJT și/sau PEJT care sunt ascunse în stările excitate [18 - 20]. PEJT ascuns în cazul configurațiilor electronice e^2 sau t^3 conduce la o întreagă clasă de sisteme moleculare și solide cu bistabilitate dielectric-magnetică.

1. 3. Școala Jahn-Teller din Chișinău

În a doua jumătate a secolului XX Efectului Jahn-Teller a devenit tematica de bază a studiilor teoretice efectuate în cadrul Laboratorului de Chimie Teoretică (Cuantică) al Institutului de Chimie al Academiei de Științe a URSS, Filiala din Moldova (mai târziu, Academia de Științe a Moldovei). Sub conducerea academicianului Isaak Bersuker (de la fondare în 1964 și până în 1993) [21 - 22] s-a formulat abordarea generală privind instabilitatea și distorsiunile sistemelor poliatomice, s-a dezvoltat conceptul de interacțiune vibronică, s-au descoperit și continuă să se descopere noi aplicații ale efectelor EJT, PEJT și RT la o varietate de probleme în fizică, chimie și biologie. Acestea includ spectroscopia alfa, tranzițiile de fază structurală, feroelectricitatea, stereochemia și chimia cristalelor, activitatea chimică și reactivitatea, transferul de electroni în compușii cu valență mixtă etc. Mai târziu, conducerea laboratorului și continuitatea acestor studii au fost preluate de profesorul, doctor habilitat în științe fizico-matematice Ivan Ogurțov și de doctorul în științe chimice Natalia Gorincioi. În cercetările colaterale, au fost elaborate noi metode cuanto-chimice combinate de modelare a diverselor procese cu transfer de sarcină, teoria vibronică a activării moleculelor mici prin coordonare cu introducerea constantelor vibronice orbitale și s-a propus utilizarea metodei electron-conformaționale computaționale pentru identificarea farmacoforului și predicția bioactivității și toxicologiei în proiectarea mai multor medicamente. Rezultatele obținute au o semnificație „globală” în teoria structurii materiei.

Laboratorul de Chimie Cuantică (Institutului de Chimie) și Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Chimie (USM) au fost printre primele instituții care au abordat programele computaționale de calcul în studiul teoretic al diferitelor sisteme și procese, cum ar fi activarea oxigenului, azotului și fosforului alb și care au fost subiectul primelor granturi internaționale.

Calcululele cuanto-chimice durau de la câteva minute până la câteva zile. Spre deosebire de calcululele altor cercetători, aceste calculule au și o prezentare calitativă, nu doar cantitativă.

1.4. Rolul calcululelor *ab initio* în elucidarea problemelor JT

Tradiționalele calculule cuanto-chimice *ab initio* sunt realizate la o configurație înghețată a nucleelor conform ecuației (1.5), folosindu-se aproximația Born-Oppenheimer (BO). Deoarece EJT rezultă din cuplarea între gradele de libertate nucleare și electronice, ceea ce implică un eșec al aproximației BO, întrebarea despre utilitatea calcululelor *ab initio* conform ecuației (1.5) în înțelegerea problemelor JT este justificată.

Calcululele *ab initio* sunt capabile să prezică geometria de energie minimă și valoarea energiei potențiale electronice în care o moleculă este stabilizată în comparație cu geometria de simetrie înaltă în care sunt două sau mai multe stări electronice degenerate (așa-numita energie de stabilizare JT). Acești parametri, precum și intersecțiile suprafețelor potențiale, sunt accesibile pentru metode specializate de calcul *ab initio* și parametrii JT de cuplare pot fi preziciși eficient [20-21]. Aceste date sunt importante pentru a descrie EJT într-o moleculă, dar sunt în general insuficiente pentru prezicerea dinamicii nucleare și electronice și structurii vibronice la nivel de energie al unei molecule. Într-adevăr, în moleculele cu o simetrie permutațională mare, EJT duce la mai multe minime echivalente pe suprafața energiei potențiale. În cazul în care aceste minime sunt unite prin bariere energetice joase, pot avea loc vibrații de amplitudine mare ce generalizează structuri complexe la nivel de energie.

Aici, în teza de doctor, vom ilustra utilizarea calcululelor *ab initio* pentru a descrie geometria moleculară în minimele suprafeței SEPA și utilizarea TG pentru a prezice și descrie efectele vibronice rezultate în stările electronice degenerate sau pseudodegenerate.

1.5. Metode de calcul

Metoda Hartree–Fock (HF)

Metoda Hartree – Fock (HF) [23, 24] constă în aceea că funcția de undă multielectronică se scrie sub forma determinantului Slater, pentru alegerea spin-orbitalilor, apoi se determină părțile spațiale ale acestor spin-orbitale din condiția minimului energiei sistemului. Metoda Hartree – Fock ne permite să găsim cea mai bună aproximare pentru rezolvarea ecuației Schrödinger, exprimată prin orbitali monoelectronici [25, pag. 251]. În practică, această metodă se utilizează rar din două motive:

- 1) ecuațiile monoelectronice pot fi rezolvate numai pentru atomi și numai în simetria sferică a distribuției sumare a electronilor;

- 2) chiar dacă se găsește rezolvarea ecuației, aceasta se poate îndeplini numai cu ajutorul integrării definite, astfel că orbitalii rezultă nu ca funcții analitice ale coordonatelor, dar sub formă de tabele.

Considerând expresia Ψ_0 în aproximația orbitală, problema se reduce la determinarea funcțiilor φ_i , care deși nu conduc la soluția corectă a ecuației Schrödinger, se prezintă drept cea mai apropiată formă posibilă. Acești orbitali φ_i se numesc orbitali selfconsistente sau orbitali Hartree–Fock și se obțin prin tehnica variațională, impunând două condiții :

- a) obținerea unei valori minime pentru energia moleculei, ceea ce implică obținerea unei variații $\delta E = 0$ la variația $\delta\varphi_i$;
- b) condiția de ortogonalitate $\int \varphi_i^* \varphi_j = \delta_{ij}$.

În general, metoda Hartree – Fock poate fi de trei tipuri:

- 1) RHF – metoda restrictivă – toți OM (orbitali moleculari) sunt ocupați de câte doi electroni cu spini antiparaleli și este folosită în cazul sistemelor cu „învelișul închis”;
- 2) ROHF – metoda restrictivă deschisă – pentru cazurile în care spinul sumar este nenul, se ia în considerare diferența dintre OM mono și dublu populați;
- 3) UHF – metoda nerrestrictivă – procedura variațională are loc cu spin-orbitalii ce conțin un electron.

Metoda câmpului autocoerent (SCF)

Metoda câmpului autocoerent (SCF– self consistent field) [25, 26] folosește funcții aproximative monoelectronice, din care obținem funcția aproximativă a întregului sistem sub forma unui determinant Slater, asigurând caracterul asimetric al funcției, iar pentru aflarea funcțiilor monoelectronice folosește criteriul variațional: minimizarea funcției energetice.

Fie un atom cu $2n$ electroni, așezați pe n orbitale care au funcțiile monoelectronice corespunzătoare ψ_i [25, pag. 247]. Pe fiecare orbitală vom avea câte doi electroni cu spini antiparaleli. Orbitalii de spin pentru electronul k vor avea funcțiile:

$$\varphi_i(k) = \psi_i(k)\alpha(k), \text{ respectiv } \varphi_i(k) = \psi_i(k)\beta(k) \quad (1.26)$$

Funcția energetică poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \langle \Delta | \hat{H} | \Delta \rangle \quad (1.27)$$

unde Δ este simbolul determinantului Slater.

Pentru a afla forma funcției energetice, trebuie să aflăm forma unor integrale formate cu determinanții Slater. Produsul intern al celor doi determinanți Slater se descompun în $(n!)^2$ produși

interni. Dacă cei doi determinanți Slater nu sunt identici, toți acești produși interni vor fi nuli. Dacă ei sunt identici, vom avea $n!$ termeni egali cu 1, restul termenilor anulându-se. Termenii nenuli vor fi de forma:

$$\langle \varphi_i(i) | F_i | \varphi_i(i) \rangle \quad (1.28)$$

Dacă determinanții sunt identici:

$$\langle \Delta_K | \sum F_{rs} | \Delta_K \rangle = \sum (\langle ij|ij \rangle' - \langle ij|ji \rangle') \quad (1.29)$$

Dacă determinanții se deosebesc numai în privința unei singure orbitale de spin $\varphi_{Kl} \neq \varphi_{Lr}$, elementul de matrice va fi de forma:

$$\langle \Delta_K | \sum F_{rs} | \Delta_L \rangle = \sum (\langle il|ir \rangle' - \langle il|ri \rangle') \quad (1.30)$$

În cazul când determinanții Δ_K și Δ_L conțin două orbitale de spin diferite, $\varphi_{Kl} \neq \varphi_{Lr}$ și $\varphi_{Km} \neq \varphi_{Ls}$, elementul de matrice se reduce la doi termeni:

$$\langle \Delta_K | \sum F_{rs} | \Delta_L \rangle = \langle lm|rs \rangle' - \langle lm|sr \rangle' \quad (1.31)$$

Dacă determinanții Slater se deosebesc cu cel puțin trei orbitale de spin, toate elementele de matrice ale operatorilor bielectronici se anulează. Cazul “Stratului închis”: atomul cu $2n$ electroni va avea n perechi de orbitale de spin care se deosebesc între ele numai în privința funcției de spin [26, pag. 86]. Hamiltonianul în ecuația lui Schrödinger va fi:

$$\hat{H} = \sum \hat{H}_i + \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.32)$$

în care \hat{H}_i sunt operatori monoelectronici, iar e^2/r_{ij} sunt operatori bielectronici. Ținând cont de toate relațiile, funcția energetică va avea forma:

$$E_\Delta = \langle \Delta | \hat{H} | \Delta \rangle = 2 \sum \langle i|i \rangle + \sum (2 \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) \quad (1.33)$$

Problema este de a determina un sistem de funcții ortonormate ψ_i care să asigure minimumul funcției energetice. Sistemul căutat fiind ortonormat, trebuie să fie respectate ecuațiile:

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.34)$$

Ecuațiile (1.26) se înmulțesc cu factorii nedeterminați $-2\varepsilon_{ij}$ și toate aceste ecuații se adună cu funcția energetică și se caută condiția ca funcția

$$E' = E_\Delta - 2 \sum \varepsilon_{ij} S_{ij} \quad (1.35)$$

să aibă o valoare minimă, mărimile ε_{ij} fiind constante.

Pentru aceasta, diferențiala funcției trebuie să se anuleze, adică:

$$dE' = 0 \quad (1.36)$$

Analizând condițiile de valabilitate ale ecuației (1.36), se ajunge la ecuațiile Hartree–Fock care în forma propusă de Roothaan [27] se scriu astfel:

$$F\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

(1.37)

în care operatorul F are semnificația:

$$F = \hat{H} + \sum (2\hat{J}_s - \hat{K}_s) \quad (1.38)$$

În această expresie \hat{H} reprezintă hamiltonianul monoelctronic, \hat{J}_s – operatorul columbian și \hat{K}_s – operatorul de schimb.

Operatorul F are o formă neobișnuită, din cauza faptului că el conține funcțiile sale proprii. Aceste funcții proprii sunt cele căutate care asigură minimumul funcției energetice și ele pot fi aflate cu ajutorul unui procedeu iterativ: se consideră un set de orbitali moleculari φ_i ($i=1 \div n$), se calculează F , apoi se rezolvă sistemul de ecuații (1.37).

Metoda câmpului autocohrent poate fi folosită atât la atomi, cât și la molecule. În aproximația SCF LCAO-MO (*Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals*), orbitalii moleculari se alcătuiesc din orbitali atomici (OA) sub formă de combinații liniare, luând de la fiecare atom un OA sau mai multe, dacă acestea satisfac condiția energetică și cea de simetrie ca să dea combinații eficiente [25, pag. 94]. Astfel de calcule au fost efectuate de către Ransil în 1960 pentru molecule biatomice homonucleare.

Metoda interacțiunii configurațiilor (CI)

În aproximația Hartree – Fock se ia în considerare numai repulsia dintre electronii cu spini paraleli, și anume prin faptul că la construirea funcției aproximative în determinantul Slater electronii de spin diferit se așează pe orbitali diferiți. Se trece însă cu vederea faptul că electronii cu spinii antiparaleli de pe același orbital se resping și astfel în jurul lor apare un *gol columbian*. Repulsiei dintre electronii de pe același orbital îi corespunde o energie, *energia de împerechere*, responsabilă pentru așa-numita energie de corelație. Energia de corelație reprezintă diferența dintre energia reală a sistemului și funcția energetică calculată folosindu-se determinantul Slater alcătuit din orbitali Hartree-Fock [25, pag. 253]. Folosirea orbitalilor Hartree – Fock asigură minimumul funcției energetice E_Δ , dar acest minim va fi totuși superior energiei reale.

Energia de corelație

$$E_{cor} = E_{\Delta} - E \quad (1.39)$$

se compune, în primul rând, din energiile de împerechere.

Calculul energiei de corelație se execută cel mai frecvent cu ajutorul Metodei Interacțiunii Configuraționale (CI – *Configuration Interaction*) [28, pag. 136].

Pentru înțelegerea acestei metode să considerăm un sistem complet ortonormat de orbitale de spin monoelectronice, dependente de coordonatele de poziție și de spin ale unui singur electron. În cazul general al unei funcții n-electronice dezvoltarea conduce la suma:

$$\varphi(X_1, X_2, \dots, X_n) = \sum C_{k_1 \dots k_n} \varphi_{k_1}(X_1) \dots \varphi_{k_n}(X_n) \quad (1.40)$$

Această funcție infinită este formată din producții a n funcții monoelectronice. Pentru ca principiul lui Pauli să fie respectat, funcția trebuie să fie antisimetrizată, ceea ce poate fi realizat prin înlocuirea produsului din partea dreaptă cu determinantul Slater format din n funcții. Prin noțiunea de *configurație ordonată* vom înțelege un sistem de n indici monoelectronici k_i care satisfac condiția $k_1 < k_2 < k_3 \dots < k_n$.

Coefficienții C_k pot fi determinați prin metoda variațională. În cazul unei infinități de coeficienți C_k , metoda variațională conduce la un infinit de ecuații liniare omogene de tip:

$$\sum_{L=1}^{\infty} (H_{KL} - \varepsilon S_{KL}) C_L = 0, \quad (1.41)$$

în care $S_{KL} = \delta_{KL}$, deoarece determinantul Slater corespunzător configurațiilor diferite sunt ortogonali.

În practică problema de ordin infinit nu poate fi rezolvată, de aceea infinitatea de funcții φ_k se înlocuiește cu m funcții monoelectronice ortonormate ($m > n$), iar numărul configurațiilor se reduce la soluționarea ecuației seculare

$$C_m^n = \frac{m!}{(m-n)!n!}. \quad (1.42)$$

Rădăcina minimă a acestei ecuații corespunde stării fundamentale, celelalte – diferitelor stări excitate.

La calcule, deseori, în calitate de funcții monoelectronice se iau orbitalele de spin Hartree–Fock. Folosirea lor prezintă anumite avantaje, din cauza faptului că o serie de elemente de matrice se anulează.

Folosind metoda CI, se obține pentru starea fundamentală o energie mai joasă decât cu metoda SCF. Diferența dintre aceste valori dă în prima aproximație energia de corelație:

$$E_{cor} = E_{\Delta} - \varepsilon_0 \quad (1.43)$$

în care E_{Δ} reprezintă valoarea funcției energetice obținute cu determinantul Slater format din orbitale de spin Hartree – Fock calculate pentru starea fundamentală, iar ε_0 este rădăcina cea mai mică a ecuației seculare corespunzătoare sistemului de ecuații.

Programul de calcul GAMESS

Bazele teoretice fundamentale ale mecanicii și chimiei cuantice sunt puse în aplicare practică prin intermediul (chimiei computaționale) calculelor cuanto-chimice principalul instrument de cercetare fiind calculatorul (computerul). Până în prezent există multe astfel de programe, cu avantaje și dezavantaje.

Programul GAMESS (abreviat *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) - program pentru calculul structurilor atomice și moleculare, dezvoltat de grupul lui Mark Gordon (Universitatea din Aiova, SUA). S-a folosit versiunea de program GAMESS-PC, optimizat de Alexander Granovsky (Laboratorul de Chimie Cibernetică, Universitatea de Stat din Moscova, Russia) [29 - 31].

Principalele avantaje al GAMESS-PC-ului sunt: viteza de procesare mare în comparație cu alte programe cuanto-chimice, ceea ce este important în studiile sistemelor moleculare complexe; simplitatea introducerii și citirii datelor și accesul gratuit la sursele programului.

Unele caracteristici ale programului GAMESS sunt prezentate mai jos:

1. Posibilitatea de a calcula funcțiile moleculare prin metoda SCF în aproximațiile RHF, UHF, ROHF, GVB și MCSCF;
2. Calculul energiei electronilor pe baza teoriei perturbațiilor, CI, densității de spin și SEPA;
3. Optimizarea geometriei în mod automat, găsirea stărilor de tranziție folosind gradienti analitici;
4. Soluționarea problemei vibraționale – calcularea frecvențelor de vibrație IR și spectrul Raman;
5. Calculul proprietăților moleculare, cum ar fi momentul dipol, potențialul electrostatic, densitatea electronică și de spin, analiza populării după Mulliken și Lowdin;
6. Posibilitatea de modelare a influenței solventului.

Pentru a obține aceste date este necesară crearea unor fișiere de introducere (cu extensiunea *inp*), în care se înscriu datele inițiale și funcțiile ce efectuează calculele corespunzătoare. Sunt câteva grupuri input de cuvinte „cheie” principale - \$CONTRL, \$SYSTEM, \$BASIS, etc. și o grupă de format liber - \$DATA în care se indică informația despre molecula dată. Mai întâi se scrie ce tip de simetrie posedă această moleculă: pentru moleculele date MF_3 , M_3 și H_3O -radical și cation – este caracteristică simetria plan-trigonală D_{3h} , pentru C_nH_4 – D_{2h} și D_{2d} , etc. În afară de aceasta, în calcule s-au folosit și alte tipuri de simetrii, ca: C_{2v} (pentru moleculele plan-unghiulare

cum ar fi apa) și C1 (când nu există simetrie). După înscrierea simetriei se scriu atributele însoțitoare, adică se indică pozițiile atomilor. Pentru aceasta se menționează denumirea sau simbolul elementului, sarcina nucleului atomului sau numărul de ordine, apoi coordonatele x, y, z. Procedura de introducere a coordonatelor și a simetriei este cea mai importantă.

Toate grupele input încep cu simbolul \$, după care urmează numele grupei și alte funcții, se sfârșesc cu \$END. Toată informația privitoare la calculele cuanto-chimice se introduce în prima grupă input. Multe grupe input pot fi omise, excepție fiind grupa \$DATA; ele pot fi modificate. De corectitudinea introducerii datelor depind calculele.

Rezultatele calculelor cuanto-chimice reprezintă un fișier (cu extensiunea *out*) cu informații numerice detaliate despre structura moleculei studiate (coordoanatele fixate ale nucleelor); distribuția densității electronice în moleculă; energia totală a moleculei și elementele sale constitutive: energia electronilor, energia de repulsie a nucleelor, precum și energiile Coulomb și de schimb. Funcția de undă a moleculei este reprezentată sub forma unei matrice de vectori proprii.

Mai pot fi calculate, de asemenea, așa caracteristici importante ale moleculei ca starea de tranziție, proprietățile magnetice (momentele dipol și multipol), deplasările vibronice și frecvențele de vibrație etc. Deci, prin urmare, orientarea în rezultatele calculelor și utilizarea lor corectă nu e o sarcină ușoară. Pentru comoditatea de a lucra cu cantități mari de date conținute în fișierul de ieșire se utilizează diverse programe speciale de vizualizare și interpretare a datelor (așa ca *ViewMol3D* și *Molden*).

1.6. Unele probleme Jahn-Teller și Pseudo Jahn-Teller abordate în teză

În acest paragraf va fi expus succint studiul bibliografic asupra sistemelor și reacțiilor studiate în teză. Unele rezultate care prezintă interes pentru studiile noastre au fost folosite pentru comparație și sunt indicate în capitolele 2 și 3.

Studiul teoretic al sistemelor trigonale

Efectul Jahn–Teller este unul dintre efectele cu adevărat subtile în chimia structurală. Efectul implică cuplarea mișcărilor electronice și vibraționale ale moleculei. Degenerarea orbitală a stării fundamentale este eliminată prin distorsiunea geometriei înalt-simetrice într-o structură cu simetrie joasă. Doar anumite sisteme sunt subiectul distorsiunilor Jahn-Teller și sunt considerate ca un prototip de sisteme Jahn-Teller [5]. Cele mai simple din ele sunt sistemele trigonale de tip AX₃ și X₃. Au fost cercetate trifluorurile metalelor din primul rând de tranziție (MF₃ unde M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), iar de tip X₃ sunt clusterii triatomici sau trimerii alcalini (M₃ unde M

= Li, Na și K). Primele calcule cuanto-chimice a trifluorurilor [32] și a clusterilor metalelor alcaline [33] au fost efectuate prin anii '80. De atunci și până în prezent, aceste sisteme au fost studiate de nenumărate ori.

Proprietățile fluorurilor metalelor tranziționale prezintă interes atât din punct de vedere teoretic, cât și experimental. Aceste molecule, relativ mici, au fost subiectul mai multor cercetări cuanto-chimice [34 - 36] ce țin de studierea geometriei de echilibru, structurii electronice, determinarea stărilor fundamentale și excitate, vibrațiilor total simetrice și modurilor de vibrație corespunzătoare deformărilor planului molecular etc. Cele mai multe din ele aparțin unui grup de cercetători de la Academia de Stat Chimico – Tehnologică Ivanovo, Russia: V. G. Solomonov, V. V. Sliznev, N. B. Balabanov [37 - 41].

Multe discuții pe marginea structurii sistemelor MF_3 au condus la concluzia că totuși trifluorurile metalelor din prima serie de tranziție au structură plan-trigonală (cu simetria D_{3h}), excepție: CrF_3 – piramidală (C_{3v}) cu $\alpha = 117^\circ$ și NiF_3 – cvasiplanară. De asemenea, menționăm că instabilitatea planară nu în toate cazurile a fost explicată, deseori fiind dependentă de metoda folosită.

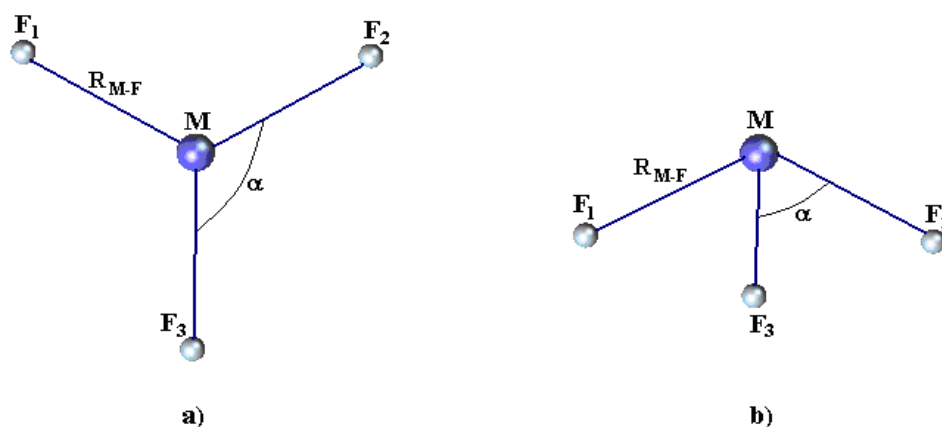


Fig. 1.3. Reprezentarea grafică a moleculelor MF_3 (de tip AB_3)

Fluorurile [42], în multe cazuri, formează structuri tridimensionale, pe când clorurile, bromurile și iodurile formează cristale în pături sau chiar lanțuri complexe. Cele mai multe fluoruri au structuri diferite spre deosebire de alte halogenuri ale aceluiași metal (cu excepția halogenurilor alcaline). Trifluorurile de tip MF_3 la temperatura camerei sunt solide. Legătura M-F este slab ionică (60%), ce reiese din studiul sarcinilor pe metal (după Mulliken) și variază de la +1,7 până la +1,9, în comparație cu +3 pentru legătura complet ionică. Distanțele M-F în molecula liberă (în fază gazoasă) sunt mai scurte decât în solidul cristalin, deoarece fiecare ion/atom de fluor este

legat cu un ion/atom metalic și nu cu doi (în rețeaua cristalină ionii de fluor sunt noduri aproximativ octaedrice). Această diferență în distanțe variază de la 0,12 Å pînă la 0,14 Å. Energiile de legătură în acest șir scad de la scandiu pînă la mangan, la molecula FeF_3 se observă o creștere considerabilă, datorată stabilității sporite a învelișului electronic pe jumătate ocupat. Pentru majoritatea moleculelor este caracteristică starea fundamentală degenerată cu spin înalt care este în acord și cu datele RES (Rezonanța Electronică de Spin). Instabilitatea stărilor degenerate, adică instabilitatea Jahn-Teller, nu a fost studiată în toate cazurile acestor tip de molecule.

Menționăm că molecula CuF_3 (starea fundamentală 1E) este instabilă în configurația planară D_{3h} , căpătând forma de T de simetria C_{2v} și următoarele distanțe interatomice [41]: $R_1(\text{Cu-F}_1)=1,7305 \text{ \AA}$, $R_2(\text{Cu-F}_2)=R_3(\text{Cu-F}_3)=1,7148 \text{ \AA}$ și $F_1\text{-Cu-F}_2=F_1\text{-Cu-F}_3=95,4^\circ$. Molecula VF_3 are starea fundamentală $^3E''$ în configurația D_{3h} [40, 43] și trei minime echivalente ale SEPA în simetria C_{2v} . Energia de stabilizare JT este estimată ca 270 cm^{-1} . Similar cu CuF_3 , molecula MnF_3 are un puternic EJT în starea fundamentală $^5E'$ în simetria D_{3h} (pentru distanța $R(\text{Mn-F})=1,7540 \text{ \AA}$) [39, 44]. Energia de stabilizare JT în simetria C_{2v} este destul de mare $E_{JT}=2515 \text{ cm}^{-1}$, iar parametrii geometrici pentru forma T sunt: $R(\text{Mn-F}_1)=1,7350 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn-F}_2)=R(\text{Mn-F}_3)=1,7530 \text{ \AA}$ și $F_2\text{-Mn-F}_3=145,2^\circ$. Cu toate acestea, atribuind în mod corect distorsiunile EJT, autorii nu au dezvăluit contribuția stării fundamentale dublu degenerată orbital E a configurației D_{3h} în apariția sau provocarea acestui efect și manifestările experimentale ale EJT n-au evaluat proprietățile moleculare în cazurile cu degenerare. Spre exemplu, s-a demonstrat [45 - 47] că moleculele cu simetrie D_{3h} , aflate în stări degenerate (E' sau E''), pot avea - contrar teoriei clasice - momente de dipol electric nenul. Valoarea nenulă a momentului dipol se manifestă experimental prin apariția spectrelor de rotație și dependența de temperatură a momentului dipol. Considerăm, în consecință, că evaluarea prin calcule cuanto-chimice a proprietăților acestor molecule ce au starea fundamentală degenerată orbital prezintă un interes deosebit. Scopul principal a fost determinarea și evaluarea unor proprietăți (momente dipol nenule, spectre rotaționale etc.) a moleculelor MF_3 cu starea fundamentală degenerată. Sistemele similare de tip MX_3 cu stări fundamentale nedegenerate (de ex. ScF_3 [37], FeF_3 [35], etc.) sunt stabile în simetria D_{3h} nedistorsionată.

Pe lângă triflorurile date s-au calculat multe serii de trihidruri MH_3 cu scopul determinării stărilor electronice degenerate, a barierei de inversie, implicând ușor EJT și PEJT în interpretarea rezultatelor $M=\text{Sc, Ti, V, Fe}$ [48], $M=\text{Cr, Mo, W}$ [49].

Trimerii alcalini Li_3 , Na_3 și K_3 sunt stabili și posedă starea electronică fundamentală degenerată E în configurația nucleară triunghiulară regulată. Primele calculele a SEPA acestor molecule au fost efectuate în abordarea DFT (*Density Functional Theory*). În toate cele trei cazuri,

configurația triunghiulară echilaterală D_{3h} este instabilă, rezultând configurația unui triunghi isoscel. Printre sistemele JT triunghiulare de tip X_3 , cel mai studiat teoretic și experimental este Na_3 [50 - 52]. Motivul este structura electronică relativ simplă și existența în fază de vapori, care permite efectuarea anumitor măsurări experimentale (expansiunea cu fascicul supersonic răcit și tehnici de ionizare cu doi fotoni de rezonanță înaltă). Această moleculă poate fi privită ca un sistem de probă, pentru a înțelege mai bine implicațiile EJT și PEJT care pot fi utilizate ca bază pentru tratamentul unor sisteme mai complicate. O interpretare detaliată a spectrelor de înaltă rezoluție cu implicații esențiale pentru EJT au fost efectuate pentru Li_3 [50, 51, 53, 54]. Această moleculă este similară cu Na_3 , dar are mai puțini electroni (adică avantaje în calcule *ab initio*) și o masă mai mică (adică o constantă de rotație mai mare, care acordă o rezoluție mai bună a liniilor unice de tranziție). Spectrele au fost analizate prin tehnici de dublă rezonanță optică în combinație cu calcule precise *ab initio* a SEPA stărilor electronice.

De asemenea, au fost studiate speciile ionizate ale trimerilor respectivi – cationii Li_3^+ , Na_3^+ , K_3^+ și anionii Li_3^- , Na_3^- , K_3^- care, conform calculelor cuanto-chimice [55], posedă stări electronice nedegenerate și configurație triunghiulară regulată.

Studiul teoretic al aqua – clusterilor protonați

Protonul în apa lichidă interacționează cu moleculele de apă și formează clusteri moleculari de tipul $H^+(H_2O)_n$ de la $n=1$ - H_3O^+ cationul de hidroniu sau cation de tip Eigen (Figura 1.4a) [56], $n=2$ - $H_5O_2^+$ cationul de dihidroniu sau cation de tip Zundel (Figura 1.4b) [57, 58] și până la $n=60$ (pot fi găsiți la temperaturi joase), care pot fi stabili, mai puțin stabili sau instabili. Acești clusteri se mai numesc hidrați protonați (*protonated hydrates* [59]) și se găsesc în gaze, lichide, faze condensate, solide și cu procentaj predominant în atmosferă până la 82,5 km înălțime [60].

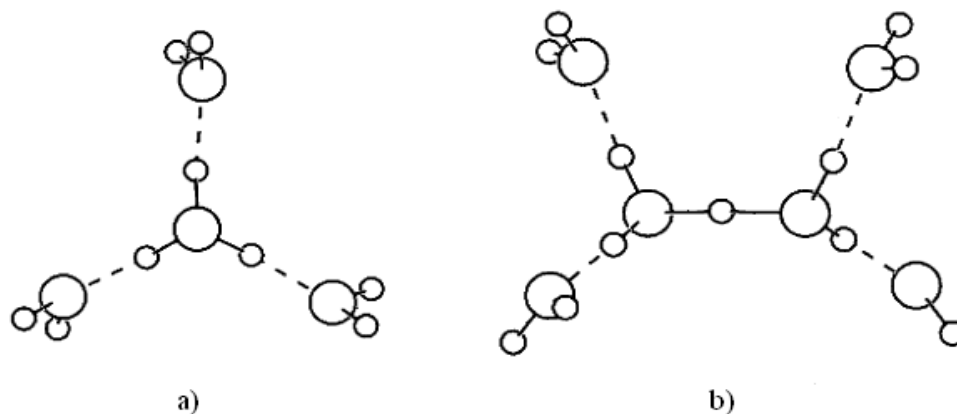


Fig. 1.4. Reprezentarea cationilor de tip Eigen (a) și de tip Zundel (b)

Importanța acestor specii protonate în reactivitatea atmosferică a motivat creșterea interesului față de cercetările experimentale și teoretice legate de structura, stabilitatea, proprietățile termodinamice și spectrele IR ale astfel de sisteme [61 - 65]. Primele structuri experimentale ale clusterilor cu $n=8$ se datorează lui Lundgren, la sfârșitul anilor '60 [66]. În următorii ani, odată cu dezvoltarea mecanicii cuantice, crește numărul investigațiilor teoretice, precum calculele Monte Carlo [67], DFT [68], CCSDT (*Coupled-Cluster Singles and Doubles with perturbative Triples*) [69], *ab initio* [70, 71] etc. și sunt dedicate în mare majoritate determinării parametrilor echilibrului geometric al diferitor izomeri de tip Eigen și Zundel cu cea mai mică energie.

Un alt interes față de acești clusteri este studiul transferului de protoni în apa lichidă [72, 73] strâns legat de legăturile de hidrogen și problema de solvatare [74]. Cel mai simplu model de transfer este cationul de dihidroniu, în care protonul vibrează între două molecule de apă. Studiile teoretice asupra clusterului $H_5O_2^+$ [75 - 78] au arătat dependența potențialului transferului protonului de distanța O-O, precum și de metodele de calcul. La fel, s-a demonstrat că metodele de calcul folosite au efect (așa numitul „basis set effect”) asupra determinării minimumului global al SEPA, care pentru $H_5O_2^+$ este în simetria C_2 sau C_s [79].

Cel mai mic cluster, cationul H_3O^+ , este considerat ca o specie de tranziție, care va putea explica printre altele și propagarea (mișcarea) protonilor în soluții. Cationul de hidroniu H_3O^+ , precum și radicalul de hidroniu H_3O^\bullet introduc interese dublu științifice.

Pe de o parte, pentru o lungă perioadă de timp radicalul de hidroniu a fost subiectul a numeroase cercetări experimentale cu rezultate extrem de inconsistente: radical a fost descoperit, apoi pierdut și regăsit din nou [80 - 82]. Deci, existența radicalului de hidroniu H_3O^\bullet este îndoielnică într-un anumit sens. Pe de altă parte, fiind una dintre cele mai simple (cu privire la numărul de atomi) sisteme chimice, radicalul de hidroniu a fost în mod repetat studiat prin metode cuanto-chimice [83 - 85], care, cu toate acestea, n-au reușit să prevadă în mod satisfăcător configurația nucleară stabilă a radicalului H_3O^\bullet .

Un număr mare de publicații sunt dedicate căutării numerice a geometriei de echilibru, valorilor energiei în starea fundamentală și prima stare excitată în minimele locale (D_{3h} , C_{3v} sau simetrie mai joasă) și căile disocierii unimoleculare ale acestor molecule conform reacțiilor $H_3O^+ \rightarrow H_2O + H^+$ și $H_3O^\bullet \rightarrow H_2O + H^\bullet$, rezultatele fiind extrem de dependente de metoda de calcul precum și de alegerea tipului setului de bază pentru funcțiile atomice [86].

Din datele anterioare experimentale și teoretice se cunoaște, că radicalul de hidroniu este instabil și se descompune, iar cationul de hidroniu, dimpotrivă, este stabil și reacția nu decurge. Însă nu se cunoaște explicarea acestui fapt. În această privință, cercetările caracteristicilor

calitative ale structurii electronice și ale stabilității geometriei configuraționale ale cationului și radicalului de hidroniu sunt de interes în cadrul teoriilor nu atât de sensibile la aproximația calculelor cuanto–chimice.

Multe dintre lucrările pe sisteme moleculare și cu stări solide [87, 88] arată că analiza stărilor excitate cuplate la starea fundamentală prin intermediul modurilor de vibrație corespunzătoare oferă cunoștințe valoroase cu privire la cauzele care au determinat deplasările atomice asimetrice (ieșirea din centru). În sistemele cu legături de hidrogen o analiză PJT cantitativă a fost utilizată prima dată pentru a studia originea legăturii de hidrogen în cationul dimer de amoniac $N_2H_7^+$ [89]. S-a arătat că această abordare dezvăluie mai multe detalii care se vor dovedi utile pentru înțelegerea moleculelor cu legături de hidrogen. La fel și în acest studiu, PEJT s-a dovedit a fi un instrument puternic, care a arătat originea instabilității și geometriei sistemelor moleculare și cristaline în stările lor neutre și ionizate, fundamentale și excitate.

Procesele redox

Orice perturbare a sistemului molecular (excitație, ionizare, coordonare la complexii metalelor de tranziție, schimbarea sarcinii moleculei în procesele redox, etc.) modifică starea electronică a sistemului și, în consecință, poate conduce la distorsionarea configurației sale nucleare. Cunoașterea originii deformării prezintă nu doar interes teoretic, deoarece multe dintre proprietățile sistemelor moleculare sunt direct legate de structura lor și poate servi drept instrument pentru crearea compușilor cu proprietăți dorite.

Molecula de amoniac NH_3 și derivații ei NR_3 organici și anorganici au forma piramidală trigonală așa cum este prezisă de TRPESV (Teoria Repulsiilor Perechilor de Electroni din Stratul de Valență, *în eng.* – VSEPR) [90 - 92] cu un unghi de legătură de $106,7^\circ$ și lungimea legăturii de $1,017 \text{ \AA}$ stabilite experimental [93]. Moleculă de amoniac este ușor supusă inversării azotului la temperatura camerei - o analogie a umbrelei care se întoarce cu vârful în interior, trecând printr-o stare de tranziție planară Figura 1.5 [94, pag. 617]; bariera energetică a inversiei este de $24,5 \text{ kJ/mol} = 5,8 \text{ kcal/mol}$, iar frecvența inversiei este $3,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

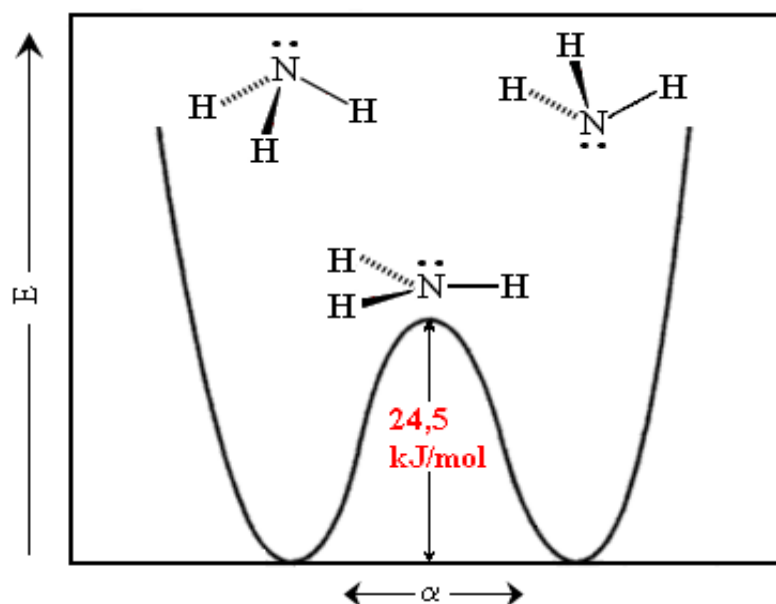


Fig. 1.5. Reprezentarea grafică a barierei de inversie a moleculei de amoniac în cazul deformării „umbrela” [94, pag. 617]

În anii care s-au scurs de la prima observare directă a radicalului de metil CH_3 , acest radical a fost studiat printr-o serie de tehnici: spectroscopia de rezonanță electronică, spectroscopia în infraroșu în fază gazoasă și studiile de izolare a matricii complementare indică o moleculă planară [95, 96]. Astfel, aceste molecule asemănătoare la prima vedere au structuri diferite: molecula de amoniac NH_3 are structură piramidală (simetria C_{3v}), iar radicalul de metil CH_3 este planar (simetria D_{3h}). În cazul formelor lor redox, odată cu schimbarea structurii electronice are loc și modificarea configurației nucleare: cationul NH_3^+ este planar, anionul de metil CH_3^- este piramidal, iar cationul de metil CH_3^+ este planar ca și radicalul. Menționăm că, CH_3^- nu a fost niciodată observat definitiv în faza gazoasă. Numeroase studii computaționale pe aceste sisteme oglindesc afinitatea electronică, potențialele de ionizare, inclusiv stările electronice fundamentale și excitate, fără a lua în considerare PEJT. Doar pentru molecula NH_3 [87] au fost calculate energiile stărilor electronice de-a lungul coordonatelor normale de instabilitate PEJT a configurației planare și valorile constantele vibronice de instabilitate.

Anionii tetraatomici de tip X_2CE^-

Modelele tip X_2CE (unde $X = \text{H, F, Cl}$; $E = \text{O, S, Se, Te}$) libere [97] sau coordonate [98] au fost studiate experimental [99] și teoretic [100, 101] pentru diferite configurații nucleare și forme izomerice. Cert este faptul ca aceste molecule posedă structură planară C_{2v} în starea fundamentală, iar stările excitate au structură piramidală de simetria C_s datorată ieșirii din plan a

atomului E din grupa C=E numită și deformare de tip b_1 [101, 102] sau (unghiul α de deformare sau a ieșirii din plan format de planul grupei C=E și planul grupei X_2C). Majoritatea cercetărilor descriu dependența energiilor stărilor excitate singlet și triplet de unghiul deformării și determinării barierei energetice de inversie dintre aceste configurații. Conform teoriei vibronice, aceste deformații sunt datorate transferului de sarcină integrală (în procesele redox) sau sarcină parțială (la coordinare). Parametrii vibronici ai instabilității acestor molecule au fost calculate selectiv pentru anumite molecule libere [101, 102] și coordinate [98].

În caz general, moleculele neutre poliatomice X_2CE pot capta electroni liberi în procese redox. De exemplu, la interacțiunea cu un metal alcalin M, prin care un electron este transferat de la M la X_2CE sau în procese de fotoionizare. Cel mai simplu anion din această familie, H_2CO^- , prima dată a fost obținut în 1971 de Eiben și Fessenden prin iradierea cu fascicul de electroni a unei soluții apoase de metanol [103] și poate rezulta în urma reacției acido-bazice [104]:



Majoritatea anionilor carbonilici formați (X_2CE^-) sunt specii de tranziție în reacțiile chimice organice, de scurtă durată, instabili în fază gazoasă, dificil de detectat experimental, iar unii se descompun ușor. De exemplu în cazul fluorurii de carbonil [105]:



În pofida acestui fapt, acești anioni au făcut obiectul mai multor studii, printre care studiile experimentale (metoda RES radical-ion [106], Spectroscopie de transmisie electron [107], ș.a.) și teoretice (metoda MP [104], HF [108], MRSDCI [109], PNO-CEPA *ab initio* [110] ș.a.). Studiile teoretice pentru anionii respectivi izolați sunt posibile numai dacă se folosesc seturi de bază compacte sau stabilizarea anionilor cu metale alcaline [104, 109]. Tot studiile teoretice au demonstrat că anionii carbonilici de tip X_2CE^- sunt neplanari, iar unghiul α este apropiat după valoare cu cel al stărilor excitate pentru moleculele neutre. Astfel, pentru H_2CO^- izolat, studiul HF a arătat un unghi $\alpha = 27^\circ$ [108] și o barieră de inversie de 1 kcal/mol. Acești autori au arătat că densitățile de spin C cresc rapid cu creșterea unghiului α , iar responsabili de piramidalizare sunt orbitalii π^* de antilegătură. Pentru anionul F_2CO^- ieșirea din plan are unghiul $\alpha=38^\circ$ în cazul în care se folosește setul de bază 6-311G și 14° pentru 3-21G [106]. Date experimentale referitoare la structura anionilor carbonilici respectivi nu există.

Reacția de complexare a fosforului alb

În ultimul secol, chimia compușilor organofosforici a devenit foarte importantă în multe sectoare ale industriei și în viața de zi cu zi. Fosforul este prezent în majoritatea îngrășămintelor, insecticidelor, detergenților, alimentelor și produselor farmaceutice, sub formă de fosfați anorganici și organici. Fosforul alb, P₄, alotropul cel mai reactiv al elementului, este materia primă din care se sintetizează majoritatea compușilor organofosforici produși în întreaga lume. Pentru a satisface interesul comercial din ce în ce mai mare pentru derivații organofosforici și reglementările din ce în ce mai stricte privind mediul, este necesară cunoașterea mai profundă a chimiei de coordinare a fosforului alb și înțelegerea mecanismelor moleculare care reglează activarea mediată de metal și funcționalizarea moleculei tetraedrice coordinată.

Experimental au fost descoperiți numeroși compuși complecși ai metalelor de tranziție: Rh [111, 112], Pd-Pt [113], Co-Ni-Pd [114], Re [115], care activează molecula P₄ prin oxidare sau reducere, cu ruperea ulterioară a unor legături în molecula de fosfor pregătindu-l pentru mai multe transformări chimice [116 - 119]. Ca un exemplu al funcționalizării moleculei P₄ și fragmentării sale mediate de complecși metalici de tranziție poate servi reacția complexului trihidrid [(triphos)MH₃] (unde triphos = 1,1,1-tri(difenilfosfanilmetil)etan; M=Rh, Ir) cu fosforul alb, care rezultă în fosfină și complexul [(triphos)MP₃] [120, 121]. Studiul experimental și teoretic al acestei reacții, precum și al compușilor complecși participanți și rezultanți a fost evaluat în cadrul grantului INTAS – 2000-0018 „Towards an Ecoefficient Functionalization of White Phosphorus” (în ro - Spre o funcționalizare ecoeficientă a fosforului alb), țările member: Republica Moldova, Italia, Rusia. Propunerea mecanismului și efectuarea reacției de complexare aparține unui grup de cercetători din Italia, condusă de Maurizio Peruzzini, care a determinat că acest proces se realizează prin următoarele etape [112, 117, 120]:

- 1) eliminarea reductivă termică a H₂ din trihidrura [(triphos)RhH₃] în soluție THF (tetrahidrofuran), la temperatura de 70°C și generarea complexului de tranziție [(triphos)MH];
- 2) adăugarea oxidativă a P₄ cu formarea complexului intermediar [(triphos)MH(η¹: η²-P₄)];
- 3) migrarea intramoleculară a atomului de hidrogen de la metal la fosfor (la temperatura 40°C) pentru a se obține [(triphos)M(η¹: η²-HP₄)];
- 4) adăugarea finală a moleculei de hidrogen (P(H₂) > 1atm) la complexul [(triphos)M(η¹: η²-HP₄)] cu scindarea legăturii P-P și separarea fosfinei și formarea complexului [(triphos)MP₃].

Toți intermediarii rezultați din aceste reacții au fost studiați experimental prin spectroscopia IR și RMN. Cu toate acestea, trăsăturile structurale detaliate nu au putut fi determinate prin metode de difracție cu raze X, din cauza lipsei de cristale și necesită un studiu teoretic.

1.7. Concluzii la capitolul 1

1. În mai mult de o jumătate de secol de dezvoltare intensivă și extensivă, Efectul Jahn-Teller a avansat de la o caracteristică specifică a sistemelor poliatomice cu stări electronice degenerate la un instrument general de rezolvare a problemelor structurale aplicabil oricărui sistem molecular și solid. Împreună, EJT și PEJT sunt singura sursă de instabilitate și de Spargere Spontană a Simetriei în materie.
2. Calculele *ab initio* ale sistemelor moleculare și estimările generale analitice confirmă în totalitate cunoașterea anterioară, că singurul motiv de instabilitate dinamică a sistemelor moleculare poliatomice este interacțiunea vibronică între stările fundamentale și excitate respective.
3. Sistemele alese pentru studiul teoretic prezintă interes din mai multe motive: posedă stări multielectronice degenerate (fundamentale și/sau excitate); manifestă proprietăți specifice (așa ca momentul dipol); prezintă instabilitate structurală; pentru unele din ele lipsesc datele experimentale.

2. STUDIUL *AB INITIO* AL EFECTELOR VIBRONICE ÎN MOLECULE

2.1. Instabilitatea Jahn-Teller în seria trifluorurilor MF₃ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Este bine cunoscut faptul că energia minimă determină starea de echilibru a sistemului molecular. Trifluorurile metalelor din prima serie de tranziție au trei atomi de fluor identici, de aceea trebuie să posede simetria D_{3h} sau C_{3v} (vezi Figura 1.3, pag. 37). În paragraful 1.6 s-a menționat faptul că toate aceste molecule au simetria trigonală planară D_{3h}, cu excepția moleculelor CrF₃ și NiF₃. Calculele *ab initio* efectuate [122, 123] arată că simetria tuturor moleculelor este totuși D_{3h}, energia corespunzătoare acestei simetrii în majoritatea cazurilor fiind mai joasă decât energia calculată în simetria C_{3v}.

Pentru început s-a purces la optimizarea geometriei moleculelor în simetria D_{3h}, aflată în diferite stări de spin (M – multiplicitatea, $M = 2S+1$, unde S – spinul total al moleculei), folosindu-se diferite aproximații HF (RHF, UHF, ROHF) și diferite baze de funcții atomice (STO cu 6 funcții Gauss și TZV, completată cu funcții polare d și f). Rezultatele obținute pentru molecula VF₃ sunt prezentate în Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Energia totală minimă (E_{tot}) și distanța vanadiu-fluor (R_{V-F}) corespunzătoare moleculei VF₃ în diferite stări de spin

Multipl.	$M=1$		$M=3$			$M=3^*$
	RHF STO-6G	RHF TZV	UHF STO-6G	ROHF STO-6G	ROHF TZV	HDV*
$E_{tot}(\text{u.a.e.})$	-1236,4905	-1241,3981	-1242,8813	-1236,4410	-1241,4671	-1242,7941*
$R_{V-F}(\text{Å})$	1,588	1,771	1,7937	1,660	1,797	1,777*

*Notă: În tabelul 2.1 și cele ce urmează, pentru comparație se propun unele date neempirice extrase din lucrările altor autori [38 - 40] (însemnate cu *) calculate folosind setul asociat de baze Huzinaga-Dunning și Vahters modificate –HDV*.

Din Tabelul 2.1 se observă că valoarea energiei minime, -1242,8813 u.a.e. (în teză ca unități de măsură pentru energiile totale sunt folosite unitățile atomice de energie sau hartree, transformarea carora în alte unități sunt date pe pag. 10) obținută în simetria D_{3h} pentru starea triplet $M = 3$ și distanța $R_{V-F} = 1,7937 \text{ Å}$, aproximația UHF și baza STO-6G, este mai joasă decât energia raportată anterior [123].

Pentru molecula CrF₃ s-au efectuat calcule *ab initio* atât în simetria D_{3h}, cât și în C_{3v}. Astfel, pentru $M = 4$, distanța internucleară Cr–F experimentală $R_{exp} = 1,7398 \text{ \AA}$ și unghiul de valență 117°, în dependență de baza folosită, obținem următoarele rezultate:

Tabelul 2.2. Valorile comparative ale diferenței ΔE și frecvenței $\omega_{A_2''}$ pentru molecula CrF₃

	STO-6G	TZV	[38-40]
ΔE (kJ/mol)	21,50	13,10	15,90*
$\omega_{A_2''}$ (cm ⁻¹)	209,02	-	201,0*

unde: ΔE este diferența dintre energiile totale ale moleculei respective în simetriile C_{3v} și D_{3h}, iar $\omega_{A_2''}$ este frecvența oscilației imaginare de tip A_{2''} corespunzătoare deformării simetriei plan-trigonale (D_{3h}) în simetrie piramidală (C_{3v}).

Din tabel se vede că simetria C_{3v} este cu 21,5 kJ/mol mai joasă decât simetria D_{3h}. În cazul optimizării pentru $M = 2$ (metoda UHF; STO-6G) situația se inversează – simetria D_{3h} (-1336,2777 u.a.e.) fiind mai joasă decât C_{3v} (-1336,0918 u.a.e.) cu 488 kJ/mol.

Procedura de optimizare, în metoda SCF-CI, variind distanța metal-fluor, s-a efectuat pentru tot șirul de trifluoruri, iar cele mai reușite rezultate au fost extrase și comparate (vezi Tabelul 2.3).

Tabelul 2.3. Rezultatele optimizării neempirice ale moleculelor MF₃ în simetria D_{3h}

	Baza	Starea	E_{min} (u.a.e.)	R_{M-F} (Å)
ScF ₃	STO-6G	¹ A ₁	-1054,3618	1,715
	TZV	¹ A ₁	-1058,4368	1,873
	HDV*	¹ A ₁ *	-1058,4461*	1,860*
TiF ₃	STO-6G	² A ₁	-1142,6045	1,631
	TZV	² A ₁	-1147,0488	1,818
	HDV*	² A ₁ *	-1147,0640*	1,798*
VF ₃	STO-6G	³ E//	-1242,8813	1,7937
	TZV	³ A ₁	-1241,4671	1,797
	HDV*	³ A ₂ *	-1241,4776*	1,777*
CrF ₃	STO-6G	² E//	-1343,3447	1,65
	TZV	⁴ A ₁	-1341,8281	1,78
	HDV*	⁴ A ₂ *	-1341,8312*	1,739*

Notă: R_{M-F} – distanța de echilibru dintre atomul de metal și fluor.

Tabelul 2.3 (continuare). Rezultatele optimizării neempirice ale moleculelor MF₃ în simetria D_{3h}

	<i>Baza</i>	<i>Starea</i>	<i>E_{min}</i> (u.a.e.)	<i>R_{M-F}</i> (Å)
MnF₃	STO-6G	⁵ E/	-1448,8211	2,000
	TZV	³ A ₁	-1448,1446	1,716
	HDV*	⁵ E/*	-1448,3150*	1,754*
FeF₃	STO-6G	⁴ E/	-1556,8288	1,415
	TZV	⁶ A ₂	-1560,9704	1,777
	HDV*	⁶ A ₂ *	-1560,9633*	1,765*
CoF₃	STO-6G	³ E/	-1674,7625	1,456
	TZV	⁵ A ₁	-1679,8574	1,742
	HDV*	⁵ A ₂ *	-1679,8497*	1,732*
NiF₃	STO-6G	⁶ E//	-1803,7448	1,406
	TZV	⁴ A ₂	-1805,2553	1,726
	HDV*	⁴ A ₂ *	-1805,2492*	1,713*

Analizând datele reprezentate în Tabelul 2.3, deducem că rezultatele obținute în baza TZV sunt apropiate de cele obținute în baza HDV.*, deoarece în unele cazuri rezultatele sunt comparabile, în alte cazuri sunt mai bune din punctul de vedere al principiului variațional. Dar scopul lucrării nu este de a obține valori mai joase de energie, ci de a le determina din acest șir de sisteme pe cele cu stare orbital-degenerată și de a explica teoretic proprietățile specifice ale acestor sisteme.

Pentru aceasta, se va trece la următorul pas: cercetarea structurii electronice (vezi Figura 2.1 a și b) și determinarea stării multielectronice (conform teoriei grupurilor, prin produsul reprezentărilor ireductibile) în geometria optimizată. Cercetând fiecare moleculă în parte, se observă: pentru moleculele ScF₃ și TiF₃, starea fundamentală determinată prin diferite metode este ^MA₁ (*M*-multiplicitatea).

Există și cazuri când starea **A** (determinată printr-o metodă ca TZV) este mai joasă ca starea **E** (determinată prin altă metodă ca STO-6G), ca de exemplu la molecula de FeF₃, CoF₃, NiF₃. Iar pentru moleculele VF₃, MnF₃ și CrF₃ situația este inversă: starea **E** este mai joasă energetic decât starea **A**, aceasta fiind o dovadă în plus că aceste molecule cu stările multielectronice degenerate sunt considerate sisteme JT [122, 123].

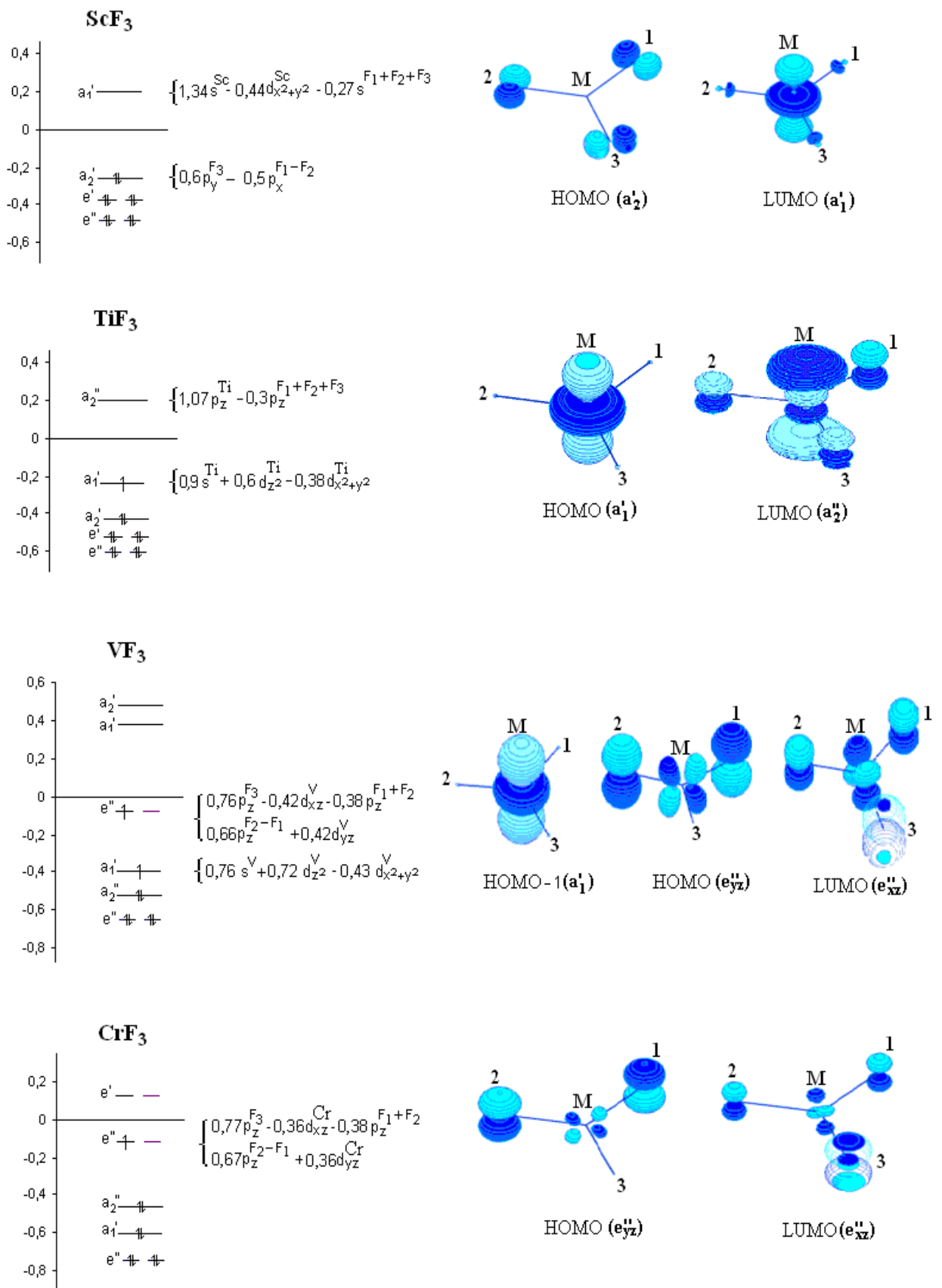


Fig. 2.1 a. OM ai moleculelor MF₃ (unde $s^{F+F_2+F_3} = s^{F_1} + s^{F_2} + s^{F_3}$, $p_{x,y,z}^{F_1 \pm F_2} = p_{x,y,z}^{F_1} \pm p_{x,y,z}^{F_2}$)

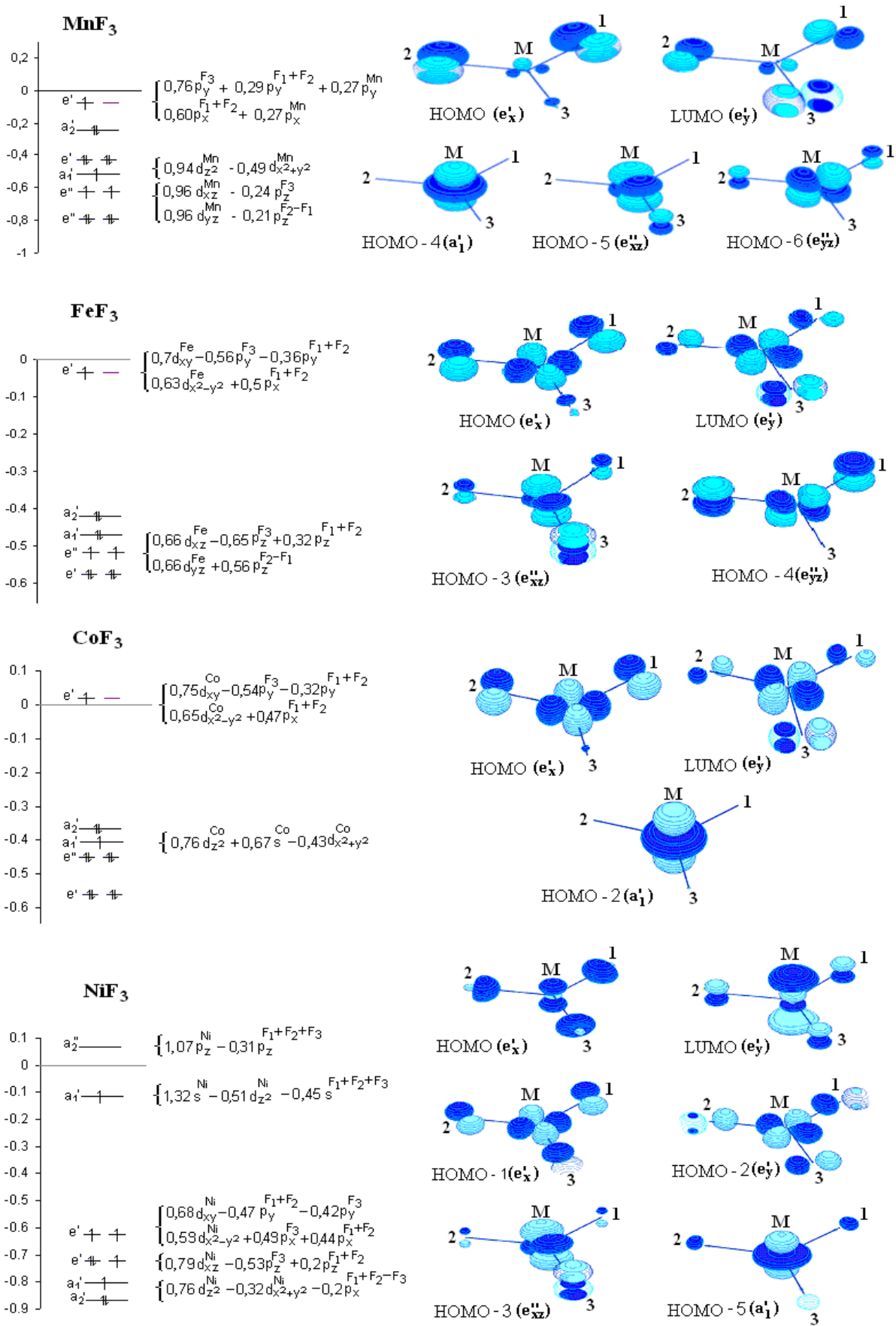


Fig. 2.1 b. OM ai moleculelor MF₃ (unde $s^{F_1+F_2+F_3} = s^{F_1} + s^{F_2} + s^{F_3}$, $p_{x,y,z}^{F_1 \pm F_2} = p_{x,y,z}^{F_1} \pm p_{x,y,z}^{F_2}$)

După determinarea stării multielectronice în coordonatele geometriei optimizate, se urmărește schimbarea lor la variația distanței interatomice metal-fluor.

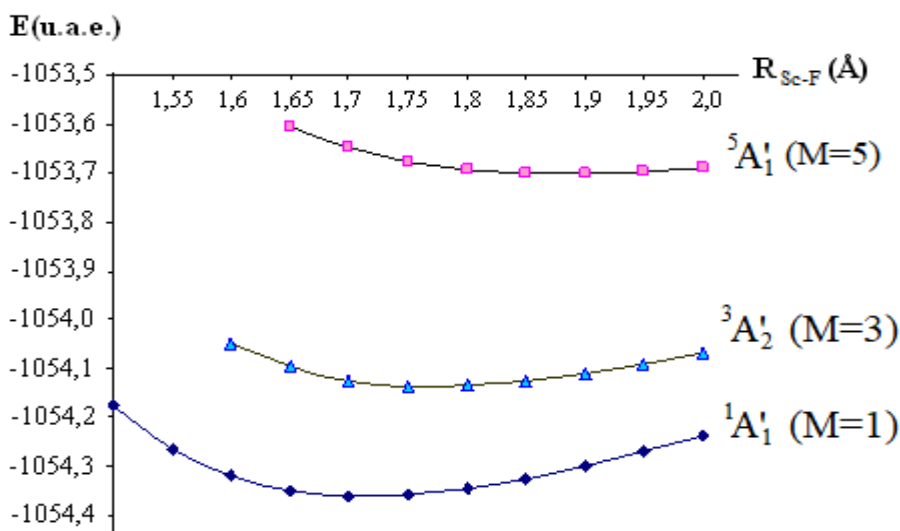


Fig. 2.2. Dependența energiilor stărilor multielectronice ale moleculei ScF_3 de distanța R_{Sc-F}

La fluorura de scandiu, pe tot intervalul de valori al distanței interatomice, stările fundamentale pentru diferite stări de spin nu se intersectează. Totodată, la fluorura de titan studiul *ab initio* arată că energetic mai favorabilă este starea dublet $2A_1'$ până la distanța 1,85 Å, după care trece în $2E''$ (Figura 2.3). Aceasta se explică prin faptul că, odată cu distanța, se schimbă și ordinea nivelelor monoelectronice HOMO-LUMO (Figura 2.4).

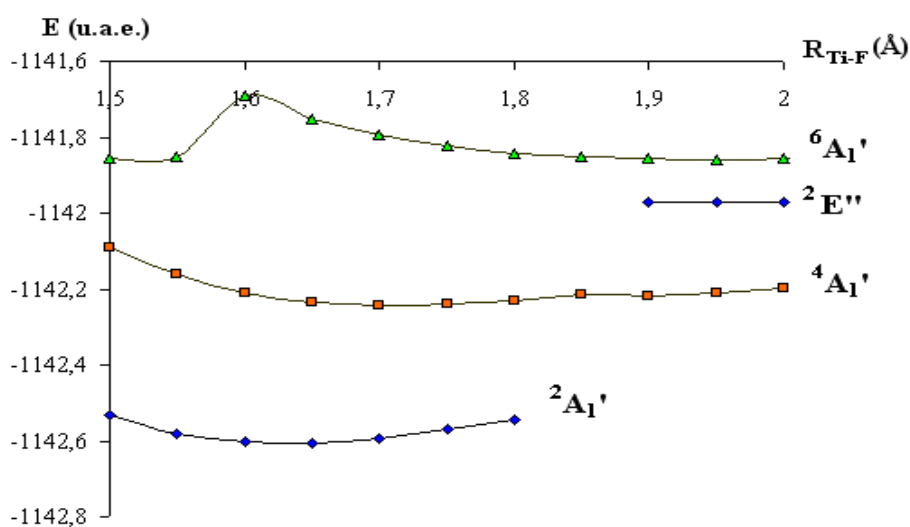


Fig. 2.3. Dependența energiilor stărilor multielectronice de spin diferit ale moleculei TiF_3 de distanța R_{Ti-F}

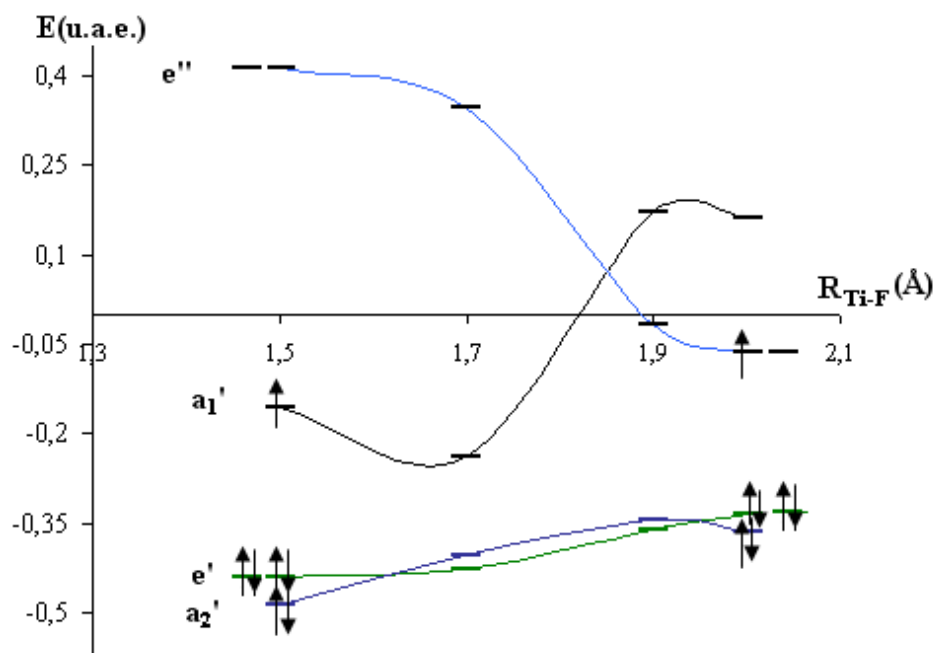


Fig. 2.4. Dependenta energiilor OM ale moleculei TiF_3 de distanța $R_{\text{Ti-F}}$

La molecula VF_3 starea multielectronică fundamentală este ${}^3E''$, iar la distanțe $R_{\text{V-F}}$ mai mari de 1,7937 Å energia totală crește brusc cu aproximativ 6 u.a.e. și corespunde stării ${}^3A_1'$. Rezultatele calculelor energiilor stărilor multielectronice triplet în metodele UHF și ROHF-CI sunt prezentate în Figura 2.5 (în legendă, rapoartele $n_1/n_2/n_3$ semnifică numărul orbitalelor înghețate/ numărul orbitalelor dublu ocupate/ numărul electronilor alfa).

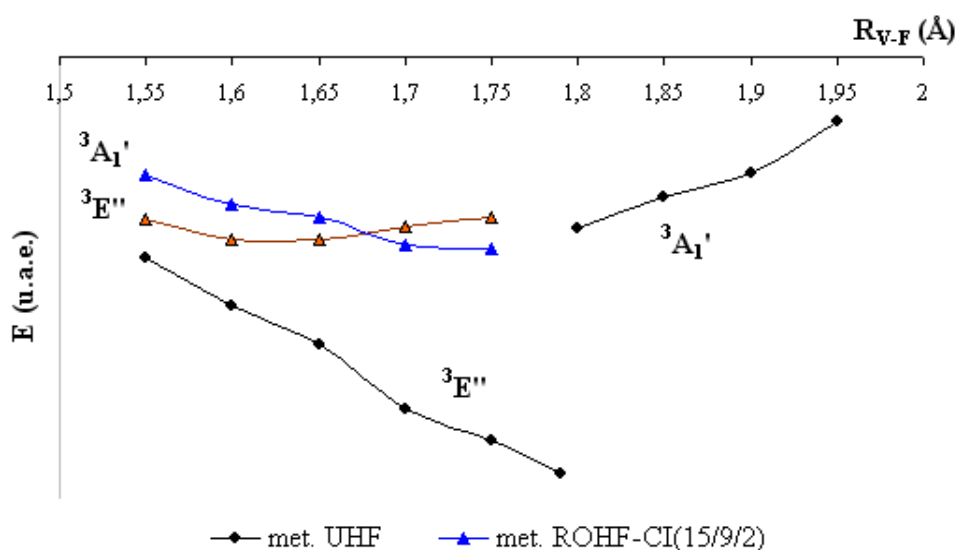


Fig. 2.5. Dependenta energiilor stărilor multielectronice ($M=3$) ale moleculei VF_3 de distanța $R_{\text{V-F}}$

În această figură se observă că pentru distanțe R_{V-F} aflate în intervalul 1,55 – 1,80 Å are loc o inversare a termenilor ${}^3A_1'$ și ${}^3E''$, care se datorează instabilității stării ${}^3A_1'$. Originea acestei instabilități rezultă din analiza dependenței energiei stărilor monoelectronice de distanța vanadiu - fluor prezentată în Figura 2.6. La fel ca în cazul moleculei TiF_3 , are loc inversarea ordinii stărilor monoelectronice e'' și a_1' , respectiv.

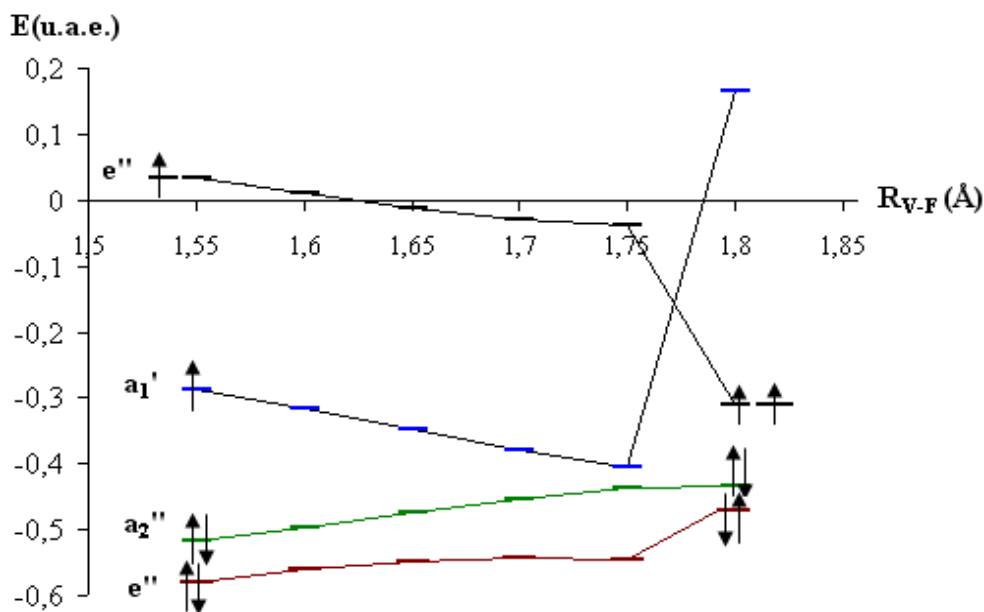


Fig. 2.6. Dependența energiilor OM ale moleculei VF_3 în starea triplet de distanța R_{V-F}

Se poate observa că degenerarea orbitală este datorată populării uneia dintre cele două stări e'' cu un electron α , ceea ce determină starea multi-electronică ${}^3E''$.

Calcululele *ab initio* ale moleculei CrF_3 în simetria D_{3h} la diferite valori ale distanței crom-fluor și diferite valori de spin au demonstrat că starea multielectronică ${}^2E''$ este mai joasă pe întreg intervalul R (Figura 2.7), indiferent de modificarea stărilor monoelectronice a_2'' și e'' (Figura 2.8).

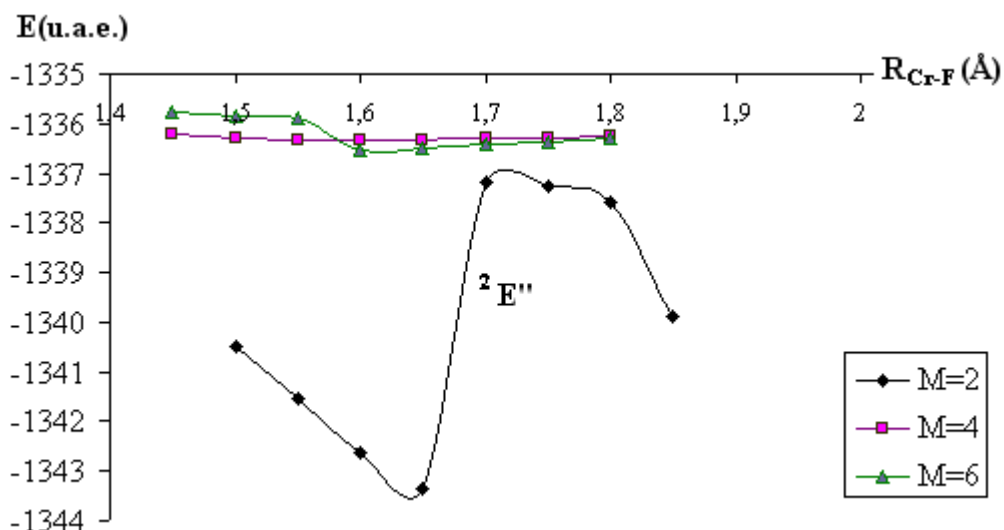


Fig. 2.7. Dependența energiilor stărilor multielectronice ale moleculei CrF_3 de $R_{\text{Cr-F}}$

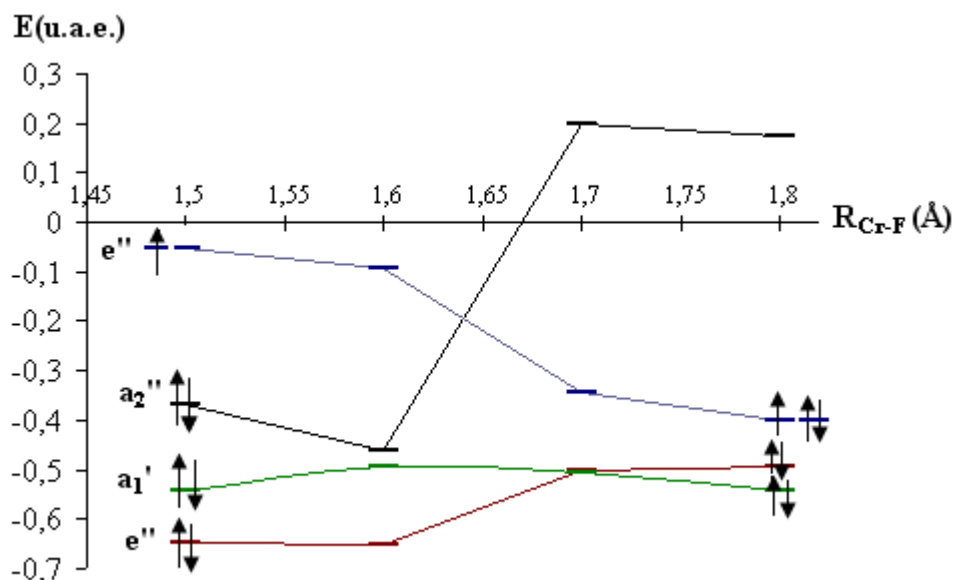


Fig. 2.8. Dependența energiilor OM ($M=2$) a moleculei CrF_3 de distanța $R_{\text{Cr-F}}$

După inversare, cei doi electroni de pe nivelul a_2'' se amplasează pe nivelul e'' . Astfel, pe nivelul dublu degenerat e'' vor fi 3 electroni, iar starea multielectronică rezultată din produsul reprezentărilor ireductibile este E'' .

Rezultatele optimizării moleculei MnF_3 , efectuate în aceleași aproximații, ca mai sus, sunt prezentate în Tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. Energia totală minimă, E_{tot} și distanța mangan-fluor, $R_{\text{Mn-F}}$, corespunzătoare moleculei MnF_3 în diferite stări de spin

Spinul	M=1	M=3	M=5	M=5 *
Aprox.(Baza)	RHF (STO-6G)	UHF (STO-6G)	UHF (STO-6G)	HDV *
E_{tot} (u.a.e.)	-1441,9223	-1442,7351	-1448,8211	-1448,3150*
$R_{\text{Mn-F}}$ (Å)	1,618	1,640	2,000	1,754*

Se observă că valoarea minimă pentru energia totală, corespunzătoare stării cu multiplicitatea $2S+1=5$, se obține pentru o distanță Mn - F mai mare decât cea raportată de Solomon și colaboratorii săi [39]. Dependențele energiilor în stările fundamentale și unele dintre stările excitate sunt prezentate în Figura 2.9. Comparând energiile totale pentru stările ce au valori cu spinul total $S = 0, 1, 2$, obținute în aceeași aproximație UHF și bază STO-6G, se observă că pentru distanțe $R_{\text{Mn-F}}$ aflate în domeniul 1,45 – 2,15 Å, energia corespunzătoare stării $^5E'$, dublu degenerată, este mai joasă decât energiile corespunzătoare celorlalte stări, cu altă multiplicitate. Se confirmă, astfel, degenerarea orbitală a stării fundamentale și în cazul moleculei MnF_3 .

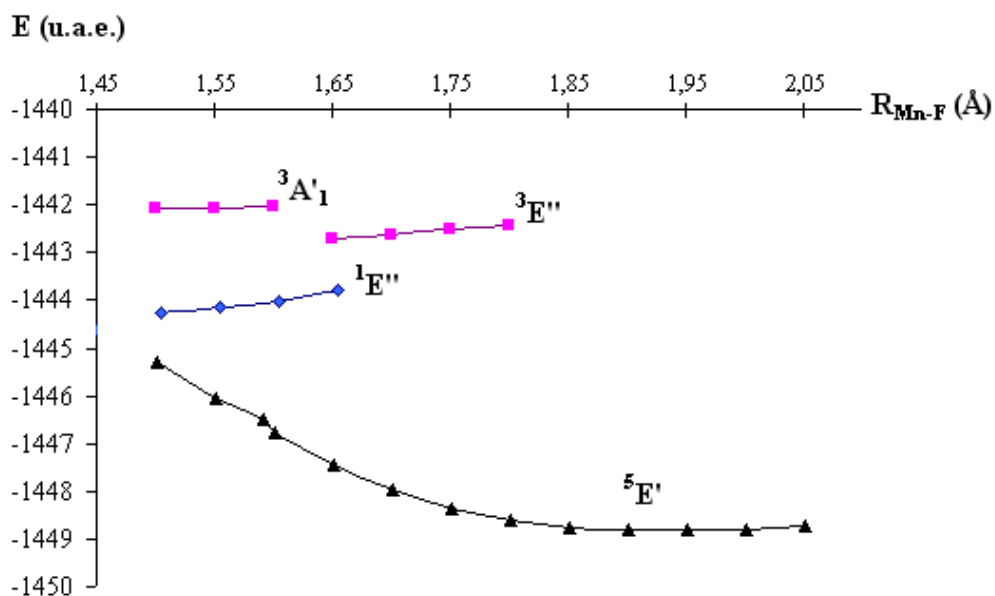


Fig. 2.9. Dependența energiilor stărilor multielectronice de spin diferit ale moleculei MnF_3 de distanța $R_{\text{Mn-F}}$

Cazuri cu stări fundamentale degenerate pe un interval de la 1,5 - 2,0 Å, asemănătoare cu cazul moleculei de MnF_3 , obținute în baza STO-6G, se mai depistează la FeF_3 ($^4E'$), CoF_3 ($^3E'$) și NiF_3 ($^6E''$). Totuși, valorile acestor stări sunt mai înalte în comparație cu energiile strărilor de tip A' obținute în baza TZV.

2.2. Momentele multipolare și polarizabilitatea sistemelor MF₃, M₃ și C₃H₃

Sistemele moleculare vibronice sau de tip Jahn-Teller, posedă un număr de proprietăți neobișnuite [124, 125], necaracteristice pentru sistemele în aceeași simetrie cu stări total-simetrice nedegenerate. Aceste proprietăți se întâlnesc deoarece în fiecare stare degenerată distribuția sarcinii electrice posedă simetrie mai joasă decât simetria înaltă a sistemului nuclear. Din punct de vedere matematic, aceasta înseamnă că pentru stările electronice degenerate $|\Gamma\gamma\rangle$ elementele matricei reduse $\langle \Gamma || \hat{F}_{\Gamma} || \Gamma \rangle$ a operatorilor fizici \hat{F}_{Γ} , care se transformă după reprezentarea $\bar{\Gamma}$, sunt diferite de zero. În particular, aceste rezultate în diferență de zero ale elementelor matricei reduse a componentelor nesimetrice a momentelor multipolare și hiper-/polarizabilitatea sunt egale cu zero după considerațiile clasice (în stări nedegenerate). Așadar, sistemele moleculare cu degenerare electronică dublă (E' sau E'') în configurația nucleară înalt simetrică a simetriei plan-trigonale D_{3h} [123, 124, 126] au elementele matricei reduse $\langle \Gamma || \hat{F}_{\Gamma} || \Gamma \rangle$ diferite de zero a componentelor E' ale momentelor dipolare ($\hat{F}_{E'\bar{\gamma}} = \{\hat{d}_x, \hat{d}_y\}$), polarizabilitatea ($\hat{F}_{E'\bar{\gamma}} = \{\hat{\alpha}_{x^2-y^2}, \hat{\alpha}_{xy}\}$), momentele cuadrupolare ($\hat{F}_{E'\bar{\gamma}} = \{\hat{Q}_{x^2-y^2}, \hat{Q}_{xy}\}$) e.t.c.

Ambele particularități formale ale sistemelor cu degenerare electronică sunt reflectate în variate fenomene fizice: apariția spectrelor pur-rotacionale neobișnuite de absorbție și de depolarizare Rayleigh și dispersarea nelineară (multi-armonică) a luminii, birefrența anormală a câmpului indus electric și magnetic, noul tip al coliziunii induse cu degenerare orbitală [45-47, 124, 127, 128] etc.

Până în prezent, în studiul sistemelor cu degenerare electronică o mare atenție a fost acordată descoperirii fenomenelor fizice și chimice specifice sistemelor vibronice. Însă valorile numerice ale elementelor matricei reduse $\langle \Gamma || \hat{F}_{\Gamma} || \Gamma \rangle$, care detremină posibilitatea observării experimentale a acestor particularități, sunt puțin luate în considerare.

Sistemele moleculare (Figura 2.10) cu configurația nucleară plan-trigonală de simetrie D_{3h} și stări electronice cu degenerare orbitală de tip E' sau E'', numite și sisteme de tip Jahn-Teller, analizate sunt:

- a) unele trifluoruri MF₃ (în particular, M=V, Cr, Mn și Sc pentru comparație);
- b) clusterii triatomici ai metalelor alcaline M₃ (unde M = Li, Na și K);
- c) radicalul C₃H₃.

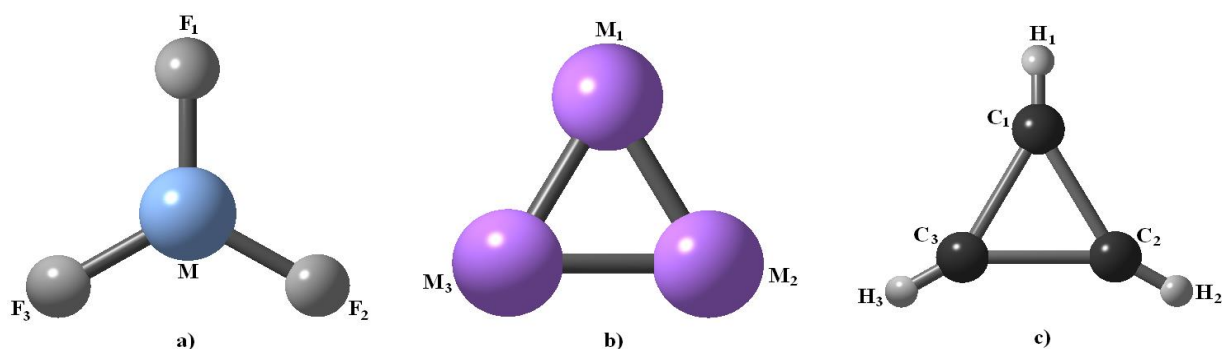


Fig. 2.10. Configurațiile geometrice nucleare ale moleculelor considerate cu simetria D_{3h} : a) MF_3 ($M=Sc, V, Cr, Mn$); b) M_3 ($M=Li, Na, K$); c) C_3H_3

Proprietățile electrice - momentele multipolare (dipolar și cuadripolar) și polarizabilitatea acestor sisteme au fost evaluate în baza structurii electronice determinate prin metodele *ab initio* (descrise în paragraful 1.5, pag. 30) în aproximațiile RHF (restricted Hartree-Fock), ROHF (restricted-open Hartree-Fock) și UHF (unrestricted Hartree-Fock), utilizând pentru funcțiile atomice diferite baze completate cu funcții polarizante: STO-6G + f(M) + d(F) și TZV + f(M) + d(F). Geometriile moleculelor MF_3 au fost optimizate în simetria D_{3h} , variind distanța R_{M-F} .

Momentele multipolare (de la dipolar până la octupolar) au fost calculate în geometria optimizată prin introducerea în fișierul *inp* a grupului ELMOM [129, 130]. Hiperpolarizabilitățile $\hat{\alpha}_{ij}$ și $\hat{\beta}_{ijk}$ sunt obținute prin utilizarea funcției RUNTYP = FIELD și a grupului FFCALC. În acest fel s-au evaluat structurile electronice ale acestor molecule în câmpuri electrice cu orientări diferite față de axele de coordonate (IAXIS= 0/1 JAXIS= 0/1) [31].

S-au analizat nivelele monoelectronice HOMO și LUMO ale sistemelor considerate (Figura 2.1 (pag. 49) de mai sus pentru MF_3 și Figura 2.11 pentru C_3H_3 și M_3), care vor da reprezentarea ireductibilă de tip E' sau E'' (degenerare dublă) și A_1' a scandiului luată pentru comparație [126, 129, 130]. Observăm că stările monoelectronice HOMO și LUMO pentru toate moleculele studiate sunt orbital degenerate (e_x' , e_y') sau (e_x'' , e_y'') și se transformă după reprezentarea ireductibilă de tip – E (E' sau E'').

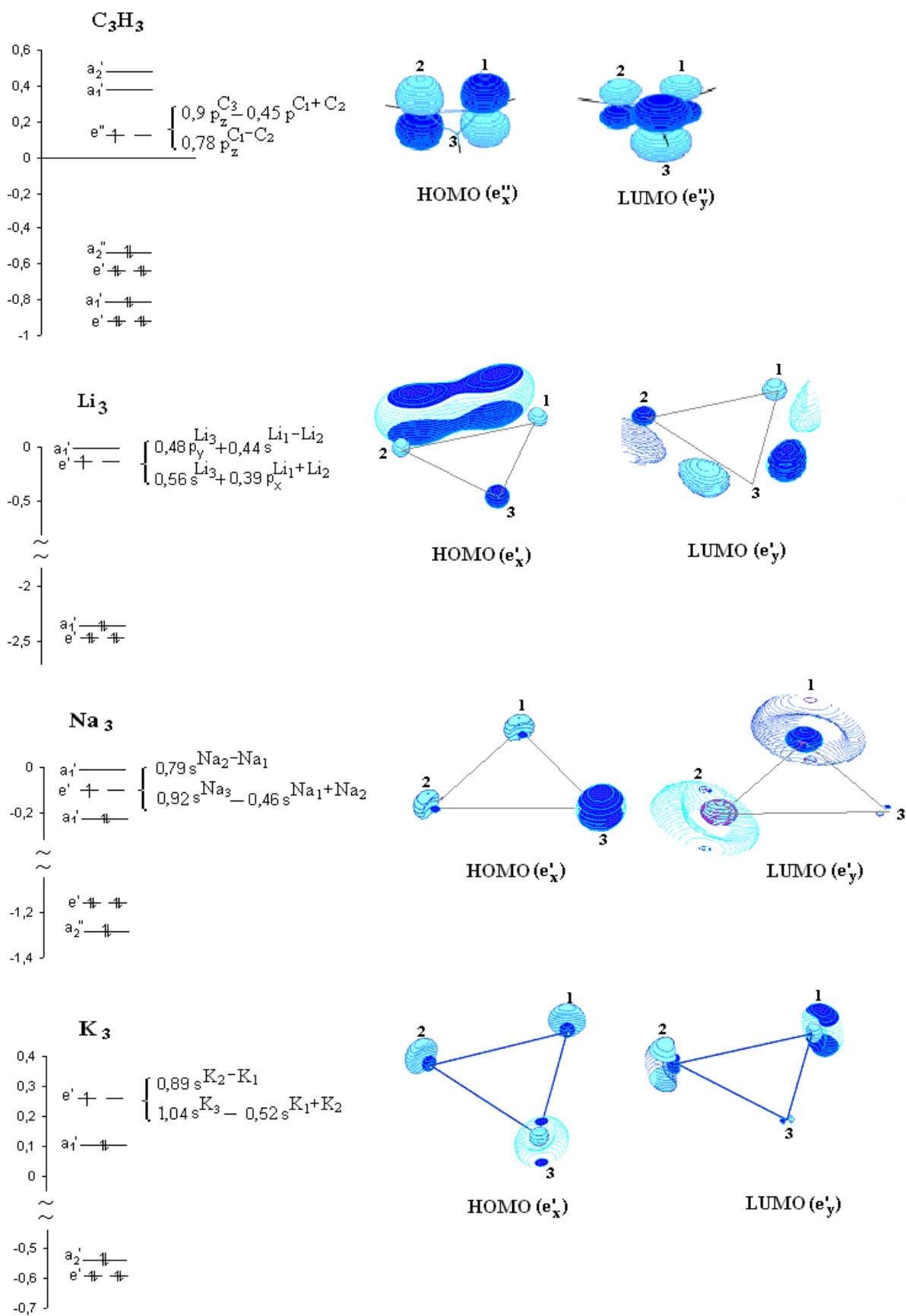


Fig. 2.11. OM ai radicalului C₃H₃ și ale moleculelor M₃ (unde $p_z^{C_1 \pm C_2} = p_z^{C_1} \pm p_z^{C_2}$,
 $s^{M_1 \pm M_2} = s^{M_1} \pm s^{M_2}$, $p_x^{M_1 + M_2} = p_x^{M_1} + p_x^{M_2}$)

Configurația nivelelor stărilor multielectronice dublu degenerate ${}^M E'$ sau ${}^M E''$ (unde $M=2S+1$ este multiplicitatea), pentru valorile de spin total $S=1/2$ (pentru C_3H_3 , Li_3 , Na_3 , K_3 , CrF_3), $S=1$ (pentru VF_3) și $S=2$ (pentru MnF_3) sunt prezentate în Tabelul 2.5. După cum se vede din tabel, stările multielectronice dublu-degenerate ${}^M E'$ sau ${}^M E''$ se obțin prin popularea cu un singur electron al orbitalilor atomici (e_x', e_y') sau (e_x'', e_y'').

Tabelul 2.5. Configurația electronică a moleculelor cercetate

Molecula	Termul	Configurația electronică
C_3H_3	${}^2 E''$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_2'')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$
Li_3	${}^2 E'$	$[\dots(e')^4(a_1')^2(e_x'\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_1')^2(e_y'\uparrow)^1]$
Na_3	${}^2 E'$	$[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$
K_3	${}^2 E'$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$
ScF_3	${}^1 A_1'$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2]$
VF_3	${}^3 E''$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1'\uparrow)^1(e_{yz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1'\uparrow)^1(e_{xz}''\uparrow)^1]$
CrF_3	${}^2 E''$	$[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$
MnF_3	${}^5 E'$	$[\dots(e''\uparrow\uparrow)^2(a_1'\uparrow)^1\dots(e_{yz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e''\uparrow\uparrow)^2(a_1'\uparrow)^1\dots(e_{xz}''\uparrow)^1]$

Notă: Săgețile (\uparrow) indică spinii neîmperecheați, iar ($\uparrow\uparrow$) – indică spinii neîmperecheați pe OM dublu degenerat.

În fiecare stare degenerată, sarcina pe atomii echivalenți (valoarea numerică este dată în Figura 2.12 de mai jos) este diferită, ceea ce confirmă ideea că simetria subsistemului electronic în stările degenerate este mai joasă decât simetria configurației nucleare. Din aceste date rezultă că în stările fundamentale degenerate considerate momentele dipol sunt nenule (orientarea lor este reprezentată în Figura 2.12, iar valorile numerice sunt date în Tabelul 2.6 a și b de mai jos).

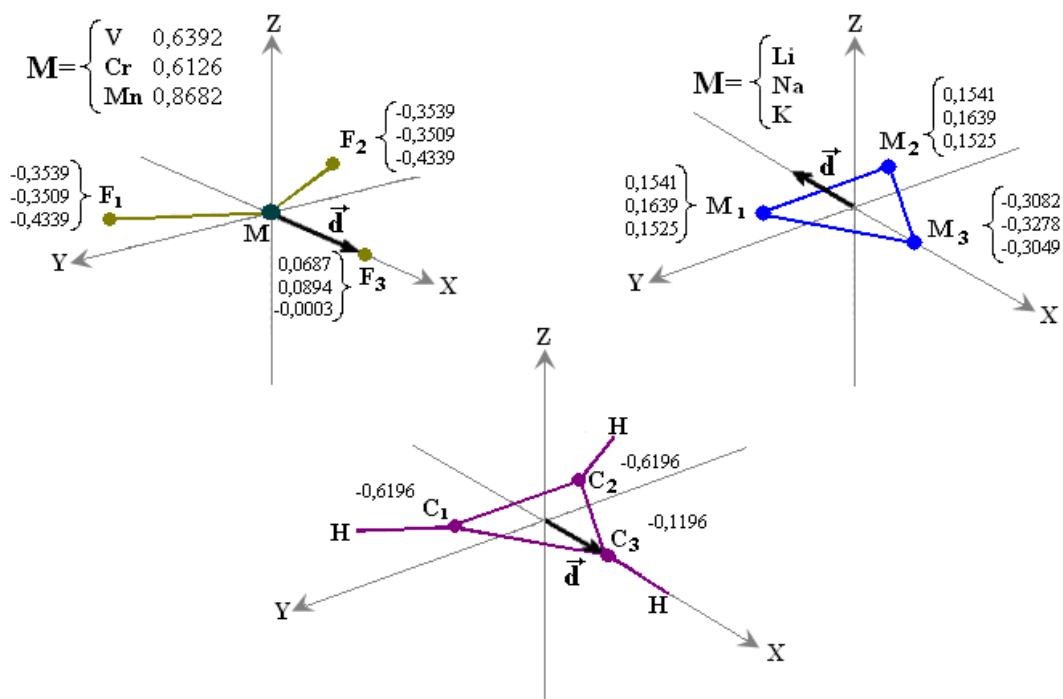


Fig. 2.12. Sarcinile pe atomi și reprezentarea grafică a orientării momentului dipolar în sistemele MF₃ (M=V, Cr, Mn), M₃ (M= Li, Na, K) și radicalul C₃H₃

Principalele rezultate ale estimării numerice a parametrilor geometrici, energiilor totale, elementelor de matrice ireductibile ale momentelor dipolare și cuadrupolare, polarizabilităților și hiperpolarizabilităților tuturor moleculelor studiate sunt reprezentate în Tabelul 2.6 a și b (unitățile de măsură pot fi transformate conform Listei unităților pag. 9).

Tabelul 2.6 a. Caracteristicile și proprietățile de bază ale moleculelor C₃H₃ și M₃

Molecula (St.fundamentală $^{2S+1}\Gamma$)	C ₃ H ₃ ($^2E''$)	Li ₃ ($^2E'$)	Na ₃ ($^2E'$)	K ₃ ($^2E'$)
R (Å)	1,48(C-C)/ 1,02(C-H)	2,83	3,19	2,78
E_{tot} (u.a.e.)	-117,91	-22,13	-483,51	-1785,74
$\langle ^{2S+1}\Gamma \ \hat{d}_{E'} \ ^{2S+1}\Gamma \rangle$ (Debye)	2,05	2,47	4,69	4,59
$\langle ^{2S+1}\Gamma \ \hat{Q}_{E'} \ ^{2S+1}\Gamma \rangle$ (Buckingham)	3,48	-17,18	-20,13	-50,26
$\langle ^{2S+1}\Gamma \ \hat{\alpha}_{E'} \ ^{2S+1}\Gamma \rangle \cdot 10^{-6}$ (u.a.)	-7,82	2,41	9,03	13,9
$\langle ^{2S+1}\Gamma \ \hat{\beta}_{E'} \ ^{2S+1}\Gamma \rangle$ (u.a.)	7,76	1406,2	904,5	184,88

Momentul dipolar pentru radicalul C₃H₃ a fost calculat numeric de prof. I. Ogurțov [131], în 1978, după metoda Longuet-Higgins și Child [132], cu includerea efectelor vibronice, estimându-se a fi 2 Debye. Datele prezentate în tabelul de mai sus, pentru C₃H₃, sunt comparabile

cu valorile teoretice obținute de Chipman și Miller [133]: $R_{C-C} = 1,415$, $R_{C-H} = 1,056$, $\mu = 1,54$ Debye, $Q = 3,8$ Buckingham.

Tabelul 2.6 b. Caracteristicile și proprietățile de bază ale moleculelor MF₃

Molecula (St.fundamentală $^{2S+1}\Gamma$)	ScF ₃ ($^1A'_1$)	VF ₃ ($^3E''$)	CrF ₃ ($^2E''$)	MnF ₃ ($^5E'$)
R (Å)	1,72	1,79	1,65	2,0
E_{tot} (u.a.e.)	-1054,36	-1242,88	-1343,34	-1448,82
$\langle ^{2S+1}\Gamma \parallel \hat{d}_{E'} \parallel ^{2S+1}\Gamma \rangle$ (Debye)	0,00	3,63	3,49	4,27
$\langle ^{2S+1}\Gamma \parallel \hat{Q}_{E'} \parallel ^{2S+1}\Gamma \rangle$ (Buckingham)	0,00	10	8,78	11,69
$\langle ^{2S+1}\Gamma \parallel \hat{\alpha}_{E'} \parallel ^{2S+1}\Gamma \rangle \cdot 10^{-6}$ (u.a.)	0,00	-16,15	-1,32	-17,02
$\langle ^{2S+1}\Gamma \parallel \hat{\beta}_{E'} \parallel ^{2S+1}\Gamma \rangle$ (u.a.)	0,00	22,21	29,37	-1931,2

În seria triflorurilor, prezentată aici, proprietățile electrice sunt nule doar în cazul moleculei ScF₃, starea fundamentală a căreia este nedegenerată $^1A'_1$.

După cum s-a demonstrat anterior [122, 123], pentru moleculele VF₃, CrF₃ și MnF₃, stările multielectronice fundamentale de tip E se intersectează cu cele de tip A într-un anumit interval de distanțe metal-fluor (R_{M-F}). În acest caz, un factor important va fi determinarea valorilor elementului de matrice al momentului dipolar $\langle E' \parallel \vec{d} \parallel E' \rangle$ și $\langle E'' \parallel \vec{d} \parallel E'' \rangle$ în dependență de distanța metal-fluor și de starea multielectronică [126, 129, 130].

Rezultatele numerice obținute sunt prezentate în Figura 2.13 pentru VF₃, în Figura 2.14 pentru MnF₃ și, respectiv, Figura 2.15 pentru CrF₃.

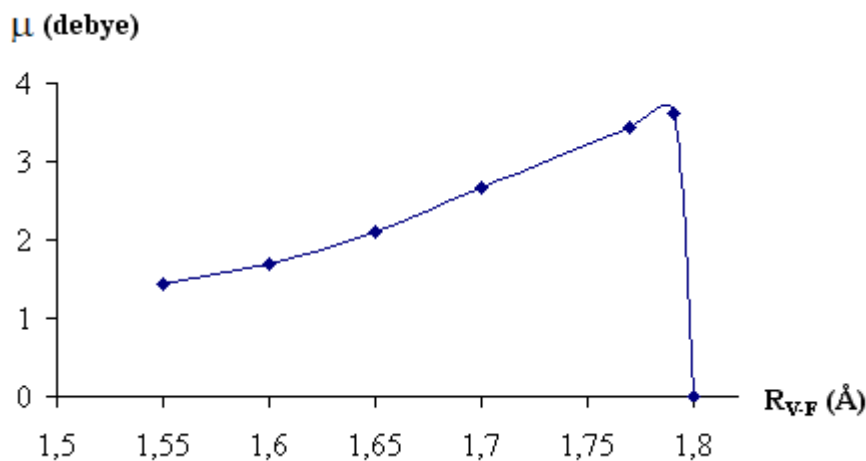


Fig. 2.13. Dependența momentului dipolar μ al moleculei VF₃ de distanța R_{V-F}

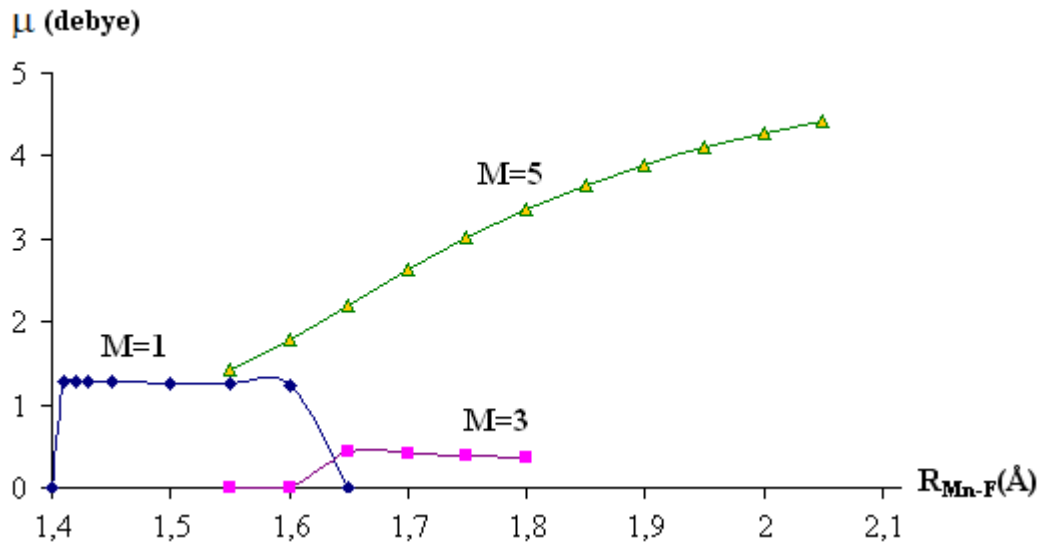


Fig. 2.14. Dependența momentului dipolar μ al moleculei MnF_3 de distanța $R_{\text{Mn-F}}$ în diferite stări de spin: a) $S = 0$; b) $S = 1$; c) $S = 2$

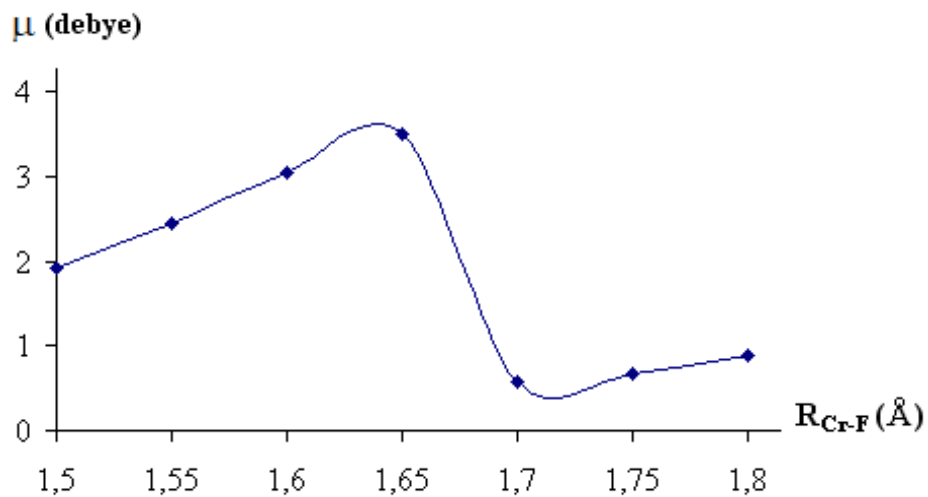


Fig. 2.15. Dependența momentului dipolar μ al moleculei CrF_3 de distanța $R_{\text{Cr-F}}$

Valorile momentelor dipolar în cazul trifluorurilor sunt direct dependente de starea fundamentală a sistemului, fiind nenule în cazul stărilor degenerate de tip E' sau E'' și nule în cazul stărilor nedegenerate de tip A .

2.3. Instabilitatea Pseudo Jahn-Teller în aqua – clusterii protonați

Stereochimia compușilor moleculari este determinată de structura lor electronică și simetria de transmutare a atomilor identici. Acestea impun investigarea structurilor spațiale posibile ale sistemului de la simetria cea mai înaltă posibilă.

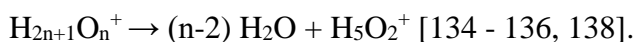
Structura electronică și stabilitatea energetică a aqua-clusterilor protonați de tipul $H^+(H_2O)_n$, unde $n=6, 5, 4, 3, 2$

Pentru a determina posibilitatea formării diferitor complecși ce conțin cationul de hidrogen, s-au calculat clusterile $H^+(H_2O)_n$, în care protonul este înconjurat de 6, 5, 4, 3 și 2 molecule de apă [134 - 136]. Toate structurile au fost optimizate în cele mai posibile înalte simetrii ale configurațiilor nucleare respective [134, 137]: T_h pentru $n=6$; C_{5h} pentru $n=5$; D_{2d} pentru $n=4$; D_{3h} pentru $n=3$; D_{2h} și D_{2d} pentru $n=2$ (Tabelul 2.7 și Figura 2.16) folosind baze atomice diferite (STO-6G, DH, TZV). Parametrii geometrici optimizați, cum ar fi distanțele interatomice, ordinul de legătură, sarcina pe atomul de hidrogen central protonizat și energiile totale, sunt date în Tabelul 2.7 de mai jos. Ca și în alte cazuri, setul de baze atomice TZV s-a dovedit a fi cel mai bun.

Tabelul 2.7. Parametrii geometrici și energiile totale pentru aqua clusterii de tip $H^+(H_2O)_n$

Simetria	Baza	$H_5O_2^+$		$H_7O_3^+$	$H_9O_4^+$		$H_{11}O_5^+$	$H_{13}O_6^+$
		D_{2h}	D_{2d}	D_{3h}	D_{4h}	D_{2d}	C_{5h}	T_h
$R(H_{\text{central}}-OH_2)(\text{Å})$	STO-6G	1,147	1,146	1,324	1,577	1,458	1,947	1,911
$n(H_{\text{central}}-OH_2)$		0,401	0,402	0,252	0,166	0,189	0,109	---
$q(H_{\text{central}})$		0,402	0,401	0,45	0,53	0,46	0,63	0,87
Etot (u. a.)		-151,817	-151,818	-227,489	-303,084	-303,169	-378,644	-456,359
$R(H_{\text{central}}-OH_2)(\text{Å})$	DH	1,186	1,182	1,407	1,731	1,570	2,189	1,725
$n(H_{\text{central}}-OH_2)$		0,274	0,277	0,138	0,088	0,097	0,050	0,103
$q(H_{\text{central}})$		0,67	0,66	0,76	0,79	0,78	0,863	0,57
Etot (u. a.)		-152,375	-152,377	-228,376	-304,319	-304,384	-380,243	-454,460
$R(H_{\text{central}}-OH_2)(\text{Å})$	TZV	1,183	1,179	1,404	1,727	1,576	2,184	1,923
$n(H_{\text{central}}-OH_2)$		0,482	0,479	0,265	0,153	0,185	0,077	0,086
$q(H_{\text{central}})$		0,366	0,372	0,503	0,636	0,544	0,775	0,692
Etot (u. a.)		-152,439	-152,441	-228,473	-304,454	-304,516	-380,425	-456,569

În continuare, a fost studiată stabilitatea sau instabilitatea acestor clusteri în ceea ce privește distorsiunile simetriei de tip e_g , e și e' pentru $n=6, 4, 3$ (redate prin săgeți în Figura 2.16), caracteristice reacției de descompunere cu formarea cationului de dihidroniu $H_5O_2^+$:



Cunoscând energiile totale ale fiecărei molecule, construim diagrama energetică a procesului de descompunere a sistemelor $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ și $H_{13}O_6^+$ în molecule mai simple (Figura 2.16). Comparând barierele energetice pentru fiecare reacție din aceste diagrame, se observa că cel mai convenabil proces, din punct de vedere energetic, este descompunerea moleculei $H_{11}O_5^+$ în $H_5O_2^+$ și trei molecule de apă, cu un câștig de peste 400 kJ/mol; apoi urmează descompunerea moleculei $H_{13}O_6^+$ în $H_5O_2^+$ și patru molecule de apă cu un câștig de aproximativ 160 kJ/mol; după care urmează descompunerea moleculelor $H_9O_4^+$ (în $H_5O_2^+$ și două molecule de apă) cu 37,8 kJ/mol și $H_7O_3^+$ (în $H_5O_2^+$ și apă) cu respectiv 30,7 kJ/mol [134].

Astfel, cationii $H_{13}O_6^+$, $H_9O_4^+$ și $H_7O_3^+$ s-au dovedit a fi specii instabile, care ușor se descompun în cationul de dihidroniu $H_5O_2^+$ și molecule de apă, procese care decurg cu câștig de energie. La cationul de dihidroniu ambele simetrii – D_{2d} și D_{2h} – sunt stabile din punct de vedere energetic, diferența fiind ne semnificativă.

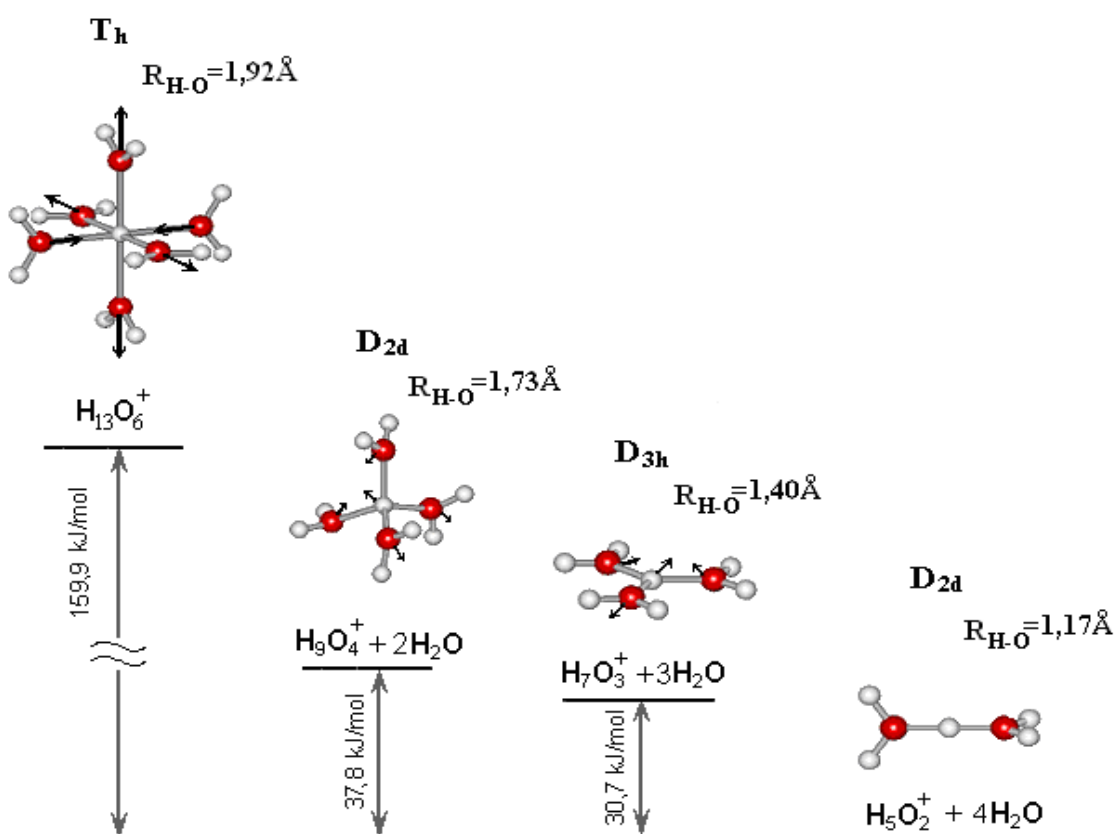


Fig. 2.16. Structurile înalt-simetrice ale clusterilor $H^+(H_2O)_n$ ($n=6, 4, 3$), distorsiunile lor (eg pentru $n=6$, e pentru $n=4$ și e' pentru $n=3$) și energiile de stabilizare PJT

În toate cazurile, originea acestei instabilități și degradarea ulterioară se datorează cuplajului PJT între stările electronice fundamentale și excitate de simetrie corespunzătoare.

Astfel, asemenea clusteri pot exista în apă doar ca sisteme cu viață scurtă care nu afectează proprietățile apei.

Pseudo Efectul Jahn-Teller în clusterii $H_5O_2^+$ și $H_5O_2^+(H_2O)_4$

Specifice pentru sistemul $H_5O_2^+(H_2O)_4$, ca și în cazul cationului de dihidroniu $H_5O_2^+$, sunt configurațiile cu simetriile D_{2d} și D_{2h} [134, 138]. Optimizarea geometriei s-a efectuat pentru diferite moduri de orientare a moleculelor de apă din a doua sferă de coordinare (Tabelul 2.8).

Tabelul 2.8. Parametrii geometrici și energia totală pentru sistemul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ în simetriile D_{2h} și D_{2d}

Parametrii	D_{2h} (planare)	D_{2h} (verticale)	D_{2d}
R($H_{\text{central}}\text{-OH}_2$) (Å)	1,179	1,178	1,176
R _{O-O} (Å)	2,357	2,356	2,381
q (H_{central})	0,286	0,303	0,309
q (O)	-0,255	-0,283	-0,293
n ($H_{\text{central}}\text{-O}$)	0,527	0,518	0,514
E_{tot} (u.a.e.)	-456,7488	-456,7544	-456,7557

Lungimea legăturii O–O în clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ este puțin mai mare (cu aproximativ 0,04 Å) ca cea în cationul de dihidroniu și este comparabilă cu valorile obținute de alți autori (2,39 – 2,42 Å [74]), iar legătura de hidrogen în sfera de hidratare este mai mare cu aproximativ 0,6 Å decât în fragmentul H_5O_2 .

Calcululele demonstrează că structurile D_{2d} sunt mai joase în energie în raport cu configurațiile D_{2h} cu valorile de 1,7 eV sau 164,01 kJ/mol pentru $H_5O_2^+$ și 0,2 eV sau 19,29 kJ/mol pentru $H_5O_2^+(H_2O)_4$. Funcțiile de undă ale stărilor fundamentale ale ambelor sisteme aparțin reprezentării 1A_1 a grupului punctual de simetrie D_{2d} , corespunzând configurației electronice cu înveliș închis.

În această geometrie, deplasarea din centru a protonului de hidrogen central către unul dintre atomii de oxigen este o distorsiune de tip b_2 (Figura 2.17). Acest lucru dovedește că numai stările excitate de simetrie 1B_2 contribuie la instabilitatea configurațiilor D_{2d} cu privire la această distorsiune: $^1A_1 \otimes ^1B_2 = ^1B_2$.

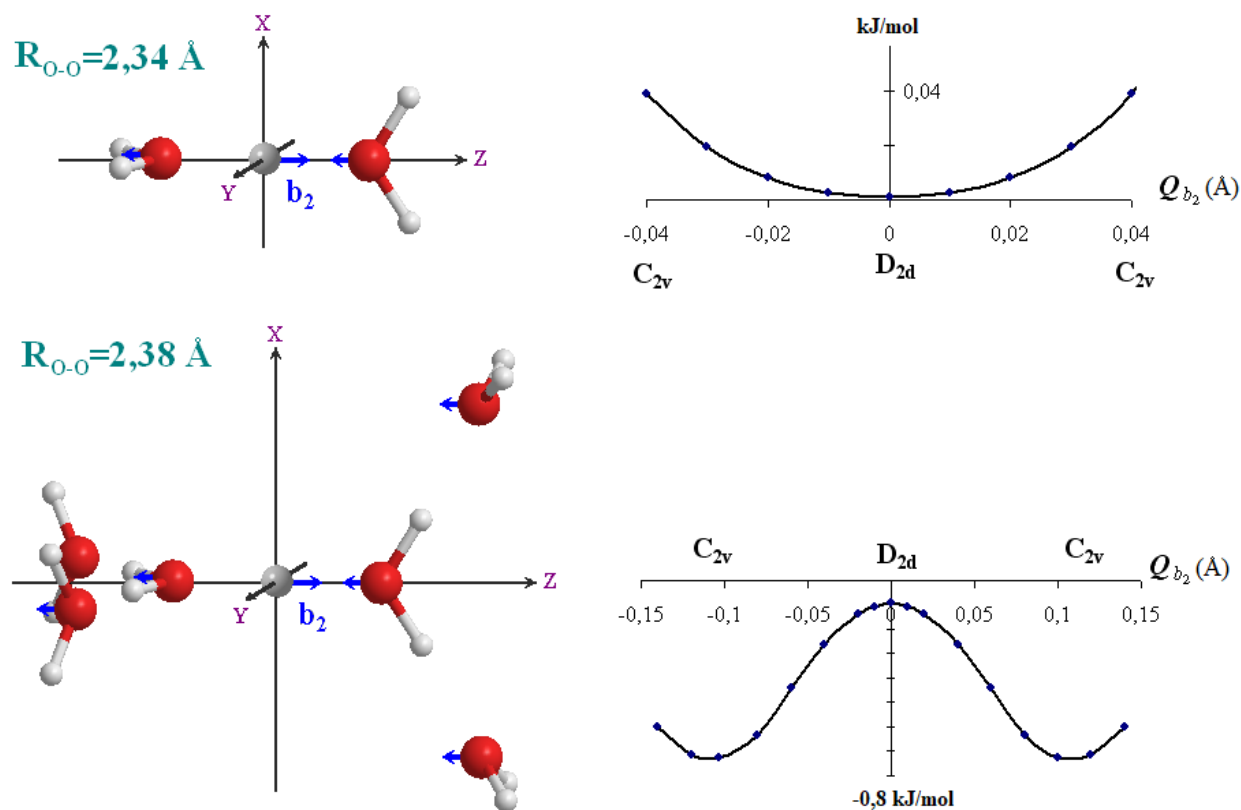


Fig. 2.17. Structurile D_{2d} ale $H_5O_2^+$ și $H_5O_2^+(H_2O)_4$, deformarea de tip b_2 (schematic reprezentată prin săgeți) și curba PA de-a lungul coordonatei Q_{b_2}

Spre deosebire de cationul de dihidroniu $H_5O_2^+$, SEPA clusterului $H_5O_2^+(H_2O)_4$ este dublu-curbată (Figura 2.17), cu un minim de 0,2 kcal/mol sau 0,84 kJ/mol la deplasarea protonului central cu aproximativ 0,1 Å.

În Figura 2.18 sunt prezentați orbitalii moleculari și termii electronici ai ambelor sisteme $H_5O_2^+$ și $H_5O_2^+(H_2O)_4$ considerate. Stările excitate 1B_2 sunt formate prin excitația electronului de pe OM ocupat b_2 pe OM neocupat a_1 . Se observă că diferența de energie între starea fundamentală 1A_1 și starea excitată 1B_2 este mare în ambele cazuri. Astfel, cuplajul vibronic al acestor stări poate fi suficient de puternic pentru a duce la instabilitatea configurațiilor nucleare D_{2d} .

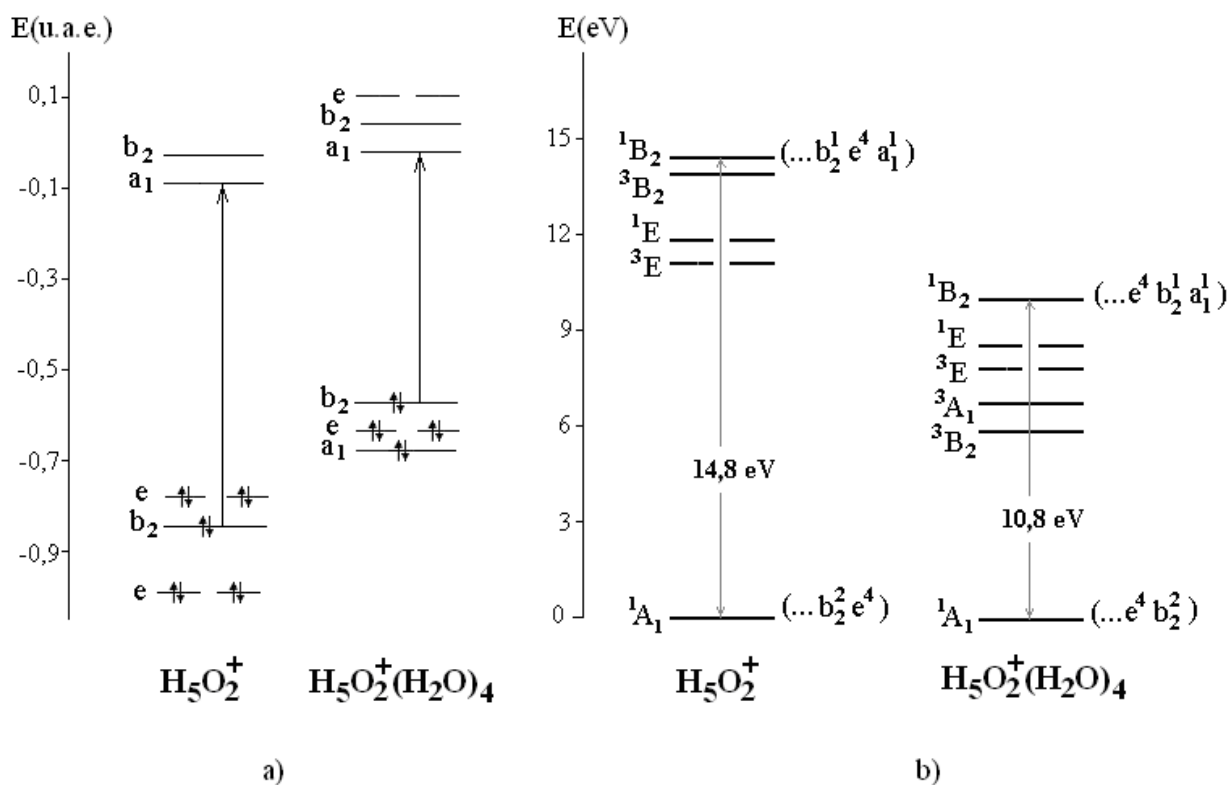


Fig. 2.18. Nivelele OM (a) și ale stărilor multielectronice (b) pentru sistemele $H_5O_2^+$ și $H_5O_2^+(H_2O)_4$ în simetria D_{2d}

Calcululele energiei totale a $H_5O_2^+$ ca funcție de deplasare a protonului central de hidrogen (de la structura D_{2d} optimizată $R_{O-O} = 2,34 \text{ \AA}$) demonstrează un potențial adiabatic cu un singur minim (Figura 2.17). Acest lucru dovedește că protonul de hidrogen comun este situat la mijlocul distanței O-O, în conformitate cu datele experimentale raportate [139] și cu calcululele *ab initio* de nivel înalt [140].

Totodată, cu creșterea distanței O-O, SEPA devine dublu-curbată cu două minime. În Figura 2.19 sunt afișate secțiunile transversale ale SEPA a cationului de dihidroniu de-a lungul coordonatei b_2 pentru mai multe distanțe R_{O-O} . Ca coordonată Q_{b_2} se utilizează deplasarea protonului de hidrogen din centrul distanțelor O-O [134-136].

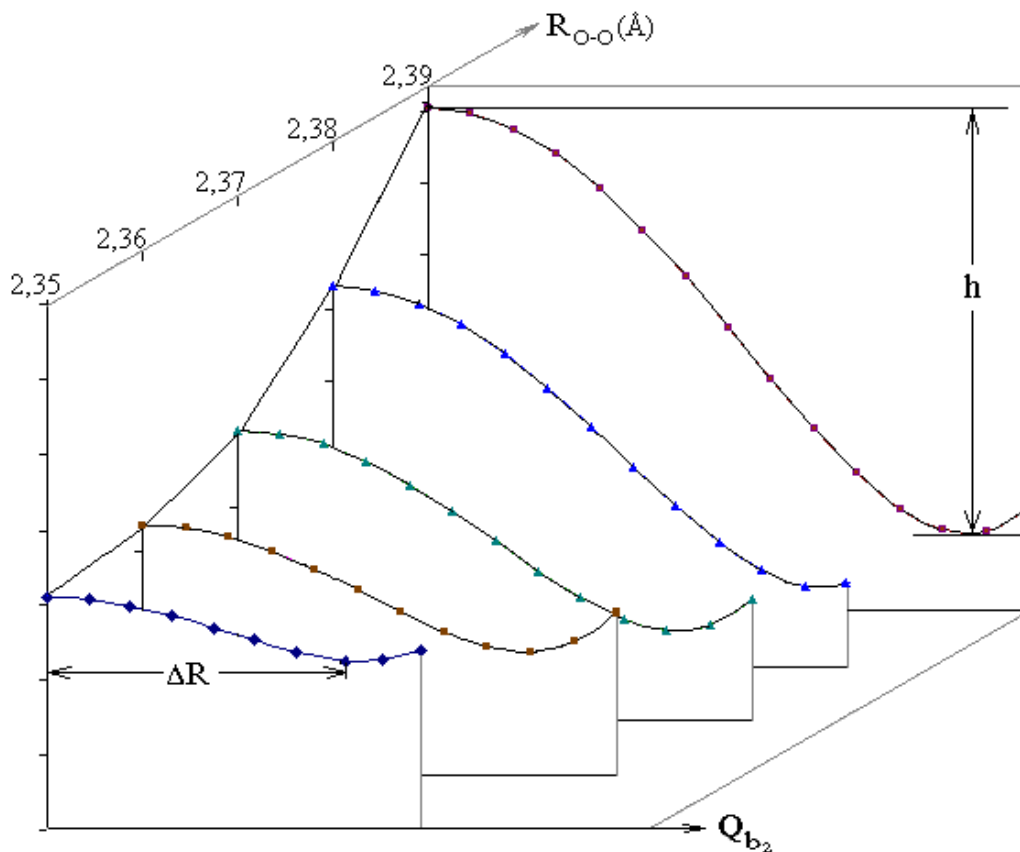


Fig. 2.19. Secțiunea transversală a PA a $H_5O_2^+$ de-a lungul coordonatei b_2 pentru diferite distanțe O-O

Din aceste date rezultă că transferul protonului de la o moleculă de apă la alta poate fi realizat prin bariera energetică, înălțimea și lățimea căreia se mărește odată cu creșterea distanței O-O în fracțiunea $H_2O-H-OH_2$ [134].

În Tabelulul 2.9 de mai jos sunt prezentați parametrii Pseudo – Efectul Jahn-Teller: 2Δ – golurile energetice dintre termeni 1A_1 și 1B_2 ; K_0 – constanta primară de forță; V – constanta de cuplare vibronică și valorile rezultate ale curburii K , calculată din $K = K_0 - V^2/\Delta$. Ele au fost obținute prin fitarea curbelor PA calculate la formula analitică dată prin expresia:

$$E(Q_{b_2}) = \frac{1}{2} K_0 Q_{b_2}^2 - \sqrt{\Delta^2 + V^2 Q_{b_2}^2} \quad (2.1)$$

Spre deosebire de cationul de dihidroniu $H_5O_2^+$, SEPA clusterului $H_5O_2^+(H_2O)_4$ este dublu-curbată (Figura 2.17).

Tabelul 2.9. Valorile parametrilor vibronici la diferite distanțe O-O pentru clusterul H₅O₂⁺

R_{o-o}(Å)	2,35	2,36	2,37	2,38	2,39
K_0 (eV/Å ²)	64,76	63,95	64,67	63,63	61,99
V (eV/Å)	22,07	22,05	22,28	22,21	22,04
Δ (eV)	7,413	7,412	7,412	7,411	7,410
K (eV/Å ²)	-0,92	-1,61	-2,28	-2,93	-3,54
h (kcal/mol)	0,02	0,05	0,11	0,18	0,26
ΔR_{\min} (Å)	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11

Configurația nucleară de înaltă simetrie D_{2d} a clusterului H₅O₂⁺(H₂O)₄ este instabilă în ceea ce privește deplasarea din centru a protonului de hidrogen (deformarea b_2), ducând la configurația nucleară stabilă de simetrie C_{2v} care este, de asemenea, confirmată prin calculele *ab initio* ale acestui cluster [58]. Ca și în cazul precedent, originea vibronică a barierei energetice a transferului de protoni în acest sistem este relevată prin rezolvarea problemei PJT ($A_1 + B_2$) $\otimes b_2$. Valorile calculate ale parametrilor PEJT în acest caz sunt: $K_0 = 55,3$ eV/Å², $V = 17,7$ eV/Å și curbura rezultantă a SEPA $K = -2,7$ eV/Å². Din Figura 2.18(b) se observă că pentru clusterul H₅O₂⁺(H₂O)₄ diferența de energie dintre stările ¹A₁ și ¹B₂ este mult mai mică decât cea pentru cationul de dihidroniu H₅O₂⁺. Deși valorile K_0 și V de asemenea se reduc odată cu extinderea clusterului, contribuția vibronică K_v la curbura PA este substanțial de suficientă pentru a satisface condiția instabilității $|K_v| > K_0$.

Valoarea relativ mare a constantei vibronice se datorează caracterului de mixiune al stărilor ¹A₁ și ¹B₂. În configurația nucleară D_{2d} starea excitată ¹B₂ rezultă din excitarea unui electron de pe OM complet ocupat b_2 (format aproape exclusiv din OA $2p_\sigma$ a atomilor de oxigen) pe OM neocupat a_1 , care are caracter semnificativ de hidrogen (Figura 2.20). Astfel, funcțiile de undă ale stării electronice fundamentale ¹A₁ și a stării electronice excitate ¹B₂ diferă doar cu un spin-orbital.

Luând în considerare că constanta vibronică $F_{b_2} = \langle A_1 | (\partial \hat{H}(r, q) / \partial q_{b_2})_0 | B_2 \rangle$ este redusă la elementul de matrice $\langle b_2 | (\partial H / \partial q_{b_2})_0 | a_1 \rangle$, valorile mari ale constantelor vibronice sunt explicate de natura OM mixați ce determină modificarea puternică a legăturii la deformare. Într-adevăr, în configurația nucleară de înaltă simetrie D_{2d} suprapunerea orbitalilor b_2 ocupat și a_1 neocupat este zero prin restricțiile simetriei, și prin urmare, acești orbitali nu contribuie la legătura oxigen-hidrogen.

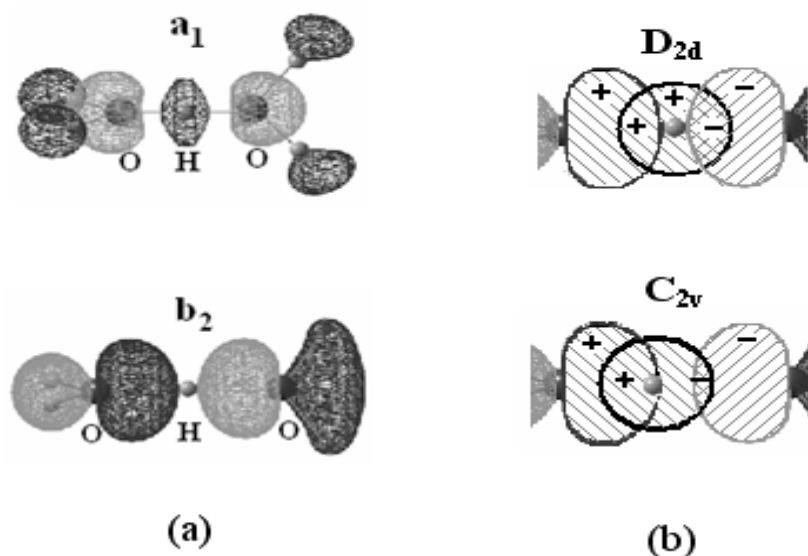


Fig. 2.20. a) Reprezentarea OM ocupat b_2 și OM liber a_1 ; b) Schema originii covalente a instabilității vibronice a configurației D_{2d} a fragmentului H_5O_2 : $b_2 \otimes a_1$ [134]

În cadrul deplasărilor nucleare de tip b_2 , ambii OM, atât b_2 cât și a_1 devin de aceeași simetrie a_1 . Acum suprapunerea lor este diferită de zero, rezultând în unirea suplimentară a OA $2p_\sigma$ a unuia dintre atomii de oxigen cu orbitalul atomului de hidrogen central.

Astfel, s-a dovedit că această instabilitate provine din mixiunea PJT a stărilor electronice fundamentale 1A_1 și excitată 1B_2 prin termenul de vibrație asimetrică b_2 . Deși diferența de energie dintre stările amestecate este destul de mare, PEJT la deplasarea protonului central spre unul dintre atomii de oxigen este destul de puternic din cauza constantei vibronice relativ mare.

Structura electronică și stabilitatea energetică ale sistemelor H_3O^\bullet și H_3O^+

Molecula constituită din patru atomi (cazul moleculelor H_3O^\bullet și H_3O^+) are șase grade vibraționale de libertate, care, în configurația planară cu simetria D_{3h} , se transformă în conformitate cu reprezentările ireductibile $A_1' + A_2'' + 2E'$ [141, 142]. Deformarea total simetrică A_1' duce doar la variația lungimii legăturii, fără a modifica simetria configurației nucleare. Termenul A_2'' corespunde ieșirii din plan a atomului central și transformă configurația planară inițială D_{3h} în cea piramidală cu simetria C_{3v} . Două deplasări de tip E' reduc simetria de la D_{3h} la C_{2v} , adică transformă triunghiul echilateral într-un triunghi isoscel care corespunde coordonatei de disociere $H_3O^\bullet \rightarrow H_2O + H^\bullet$.

Din moment ce mișcarea de translație a sistemelor ca un întreg aparține reprezentărilor $A_2'' + 2E'$, diferența dintre masa atomului de oxigen M și masele atomilor de hidrogen m trebuie să fie luate în considerare, cu scopul de a separa centrul maselor.

Ca rezultat, se ajunge la următoarele deplasări simetrizate – una de tip A_2'' și două de tip E' , care descriu mișcările interne ale atomilor:

$$\begin{aligned}
 Q_{a_2''} &= \sqrt{\frac{3m}{M+3m}} z_O - \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} (z_1 + z_2 + z_3), \\
 Q_{1e'y} &= \sqrt{\frac{1}{12}} (2x_1 - x_2 - x_3 - \sqrt{3}y_2 + \sqrt{3}y_3), \\
 Q_{1e'y} &= \sqrt{\frac{1}{12}} (2y_1 - y_2 - y_3 + \sqrt{3}x_2 - \sqrt{3}x_3), \\
 Q_{2e'x} &= \sqrt{\frac{3m}{M+3m}} x_O - \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} (x_1 + x_2 + x_3), \\
 Q_{2e'y} &= \sqrt{\frac{3m}{M+3m}} y_O - \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} (y_1 + y_2 + y_3).
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Aici: indicii $i=1, 2$ ai numerelor $Q_{ie'y}$ repetă reprezentările E' ; x_j și y_j sunt deplasările carteziane ale atomilor.

Reieșind din obiectivele principale ale tezei prezente și pentru soluționarea problemei JT de tip $(A_1' + A_2'' + E')$ ($a_2'' + e' + e'$) [141 - 143], s-a studiat și s-a explicat originea vibronică a stabilității sau instabilității energetice a sistemelor H_3O^+ și H_3O^* în configurațiile sale nucleare planară D_{3h} și piramidală C_{3v} ($Q_{a_2''}$ – coordonata de deformare a simetriei D_{3h} în C_{3v} , Figura 2.21. cazul b) și barierele disocierii după coordonata Q_e : (Figura 2.21 cazul a și c) din ambele configurații .

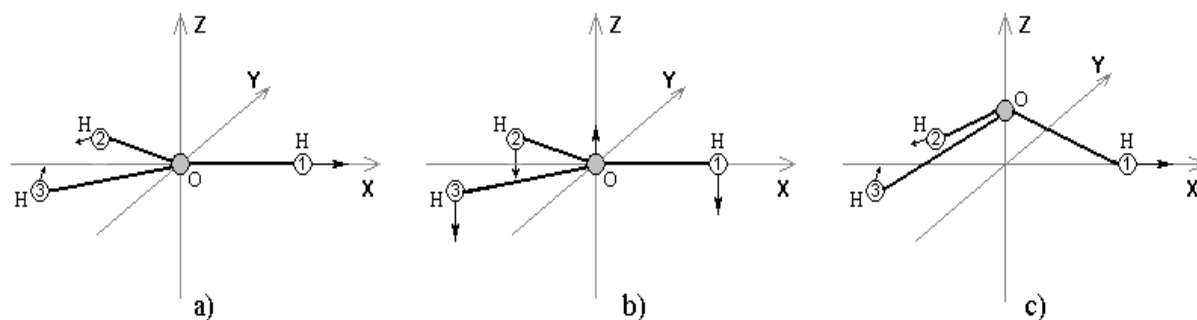


Fig. 2.21. Ilustrarea schematică a deplasărilor active în EJT și PEJT:

a) de tip e' ; b) de tip a_2'' în configurația D_{3h} și c) modul e în configurația C_{3v} [142]

Se vor lua în considerare trei secțiuni transversale ale SEPA a radicalului de hidroniu H_3O^+ de-a lungul:

- coordonatei generalizate $Q_x = Q_{e'_x}$ asociată cu modul e' în configurația nucleară D_{3h} ($Q_{a_2''} = 0$);
- coordonatei $Q_{a_2''}$ corespunzătoare modului a_2'' ($Q_{e'_x} = 0$);
- coordonatei generalizate $Q_x = Q_{e_x}$ de tip e în configurația C_{3v} .

Pentru cazul (a) ecuația potențialului adiabatic corespunzător este:

$$\varepsilon_{1,2}(Q_x) = K_1 \frac{Q_x^2}{2} + V \frac{Q_x}{2} - \frac{\delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(VQ_x - \delta)^2 + 8\delta^2 + 8\delta VQ_x + 4V_1^2 Q_x^2}, \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_3(Q_x) = K_1 \frac{Q_x^2}{2} + \delta - VQ_x.$$

În cazul modei a_2'' (cazul b) curbele potențialului adiabatic ca funcție de coordonata $Q_{a_2''}$ pot fi exprimate ca:

$$\varepsilon_{1,2}(Q_{a_2''}) = K_2 \frac{Q_{a_2''}^2}{2} + \frac{\Delta - 2\delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta + 2\delta)^2 + 4V_2^2 Q_{a_2''}^2}. \quad (2.4)$$

Formulele pentru potențialul adiabatic pentru cazul (c) coincid cu cele pentru cazul (a).

Optimizarea configurației nucleare plan-trigonală cu simetria D_{3h} a radicalului H_3O^+ și cationului H_3O^+ decurge în mai multe etape, începând cu variația lungimii legăturii R_{O-H} , unde pentru fiecare modificare a coordonatelor se calculează energia electronilor în configurația dată a nucleelor.

Structura electronică a moleculelor considerate a fost calculată în cadrul metodei *ab initio* SCF – CI, cu utilizarea unor seturi de bază extinse: N311** (triple split), STO-6G (orbitali de tip Slater cu șase funcții Gauss) și TZV (triplu Zeta valența) plus funcții de polarizare p și d pe atomul de oxigen și funcții p pe atomul de hidrogen. Matricea interacțiunii configuraționale a inclus toate configurațiile produse de excitațiile singure și duble ale electronilor de la toate OM ocupate la primele patru OM neocupate. În total pentru radicalul de hidroniu s-au obținut 805 configurații dintre care 443 configurații sunt pentru starea dublet $M=2$ ($S=0,5$); 290 configurații pentru starea cuartet $M=4$ ($S=1,5$); 64 configurații pentru sextet $M=6$ și 8 configurații pentru starea octet $M=8$. Toate calculele au fost efectuate folosind programul GAMESS [31].

În etapa finală se obțin parametrii geometrici pentru configurația nucleară optimizată a moleculelor date: distanțele interatomice, unghiurile de valență și energiile totale în simetriile respective (pentru simetriile C_{3v} și D_{3h} vezi Tabelele 2.10a, și 2.10b de mai jos).

Metode mai sofisticate de calcul pot oferi valori mai precise ale energiei totale, dar acestea nu schimbă detaliile calitative ale rearanjării orbitalilor moleculari și formarea de noi legături covalente în sistem prin deformare.

Tabelul 2.10a. Valorile lungimilor de legătură și energiile totale pentru sistemul H_3O^+

Parametrii	C_{3v}			D_{3h}		
	STO-6G	DH	TZV	STO-6G	DH	TZV
$R_{O-H}(\text{Å})$	0,993	0,961	0,959	0,991	0,957	0,956
$R_{H-H}(\text{Å})$	1,708	1,612	1,609	1,717	1,657	1,656
$d(\text{Å})$	---	0,24	0,23	---	---	---
q_H	0,384	0,434	0,392	0,385	0,415	0,409
q_O	-0,151	-0,303	-0,176	-0,156	-0,245	-0,226
$\angle H-O-H(^{\circ})$	120	113,9	114,06	120	120	120
$E_{tot}(\text{u.a.e.})$	-76,0974	-76,3311	-76,3406	-76,0975	-76,3329	-76,3415

Notă: d – distanța de la atomul de oxigen până la planul atomilor de hidrogen (pentru C_{3v});

q – sarcina atomului;

E_{tot} – energia totală.

Tabelul 2.10b. Valorile lungimilor de legătură și energiile totale pentru sistemul H_3O^{\bullet}

Parametrii	C_{3v}			D_{3h}		
	STO-6G	DH	TZV	STO-6G	DH	TZV
$R_{O-H}(\text{Å})$	1,089	1,008	1,039	1,089	1,009	1,038
$R_{H-H}(\text{Å})$	1,887	1,689	1,655	1,887	1,748	1,798
$d(\text{Å})$	0,0001	0,25	0,41	---	---	---
q_H	0,017	-0,416	0,040	0,017	-0,440	0,016
q_O	-0,052	1,248	-0,119	-0,052	1,319	-0,047
$\angle H-O-H(^{\circ})$	120	113,9	105,7	120	120	120
$E_{tot}(\text{u.a.e.})$	-76,1462	-76,4721	-76,4922	-76,1462	-76,4713	-76,4881

Reieșind din aceste rezultate constatăm, în primul rând, că setul de baze TZV completat cu funcții polarizante dă rezultate bune atât din punct de vedere energetic, cât și al parametrilor geometrici.

În cazul cationului de hidroniu, parametrii geometrici (lungimea legăturii O-H și unghiul H-O-H) sunt comparabili cu cei din literatură: 0,961 Å și 114,7° [59, 144, 145].

În al doilea rând, diferențele dintre energiile totale în simetriile C_{3v} și D_{3h} sunt mici (vezi tabelul 2.11 de mai jos), ceea ce ne permite să presupunem că într-o anumită perioadă de timp moleculele date posedă simetria D_{3h} . Iar în cazul radicalului de hidroniu calculat cu ajutorul setului de bază STO-6G se constată cert că molecula este plan-trigonală, prin coincidența energiilor totale și ale tuturor parametrilor geometrici în cele două simetrii.

Tabelul 2.11. Diferențele ΔE în energiile totale ale geometriilor optimizate pentru simetriile D_{3h} și C_{3v} (în kJ/mol)

	STO-6G	DH	TZV
H_3O^+	-0,263	-4,725	-2,363
H_3O^\bullet	0,000	2,100	10,763

Funcția de undă a stării fundamentale pentru ambele molecule corespunde reprezentării A_1' a grupului punctual de simetrie D_{3h} . Pentru radicalul H_3O^\bullet este un spin-dublet cu principala configurație electronică (coeficientul în CI este egal cu 0,99) $\{(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^2(3a_1')^1\}$. Pentru cationul H_3O^+ funcția fundamentală spin-singlet are configurația $\{(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^2\}$.

Pentru radicalul H_3O^\bullet prima stare excitată este starea dublu degenerată de tip E' cu configurația $\{(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^2(2e')^1\}$, iar pentru cationul H_3O^+ urmează A_2'' cu configurația $\{(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^1(3a_1')^1\}$ apoi E' cu configurația $\{(1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^3(1a_2'')^2(3a_1')^1\}$.

În Figura 2.22 este prezentată schema stărilor multielectronice pentru ambele molecule și valorile decalajelor energetice dintre ele.

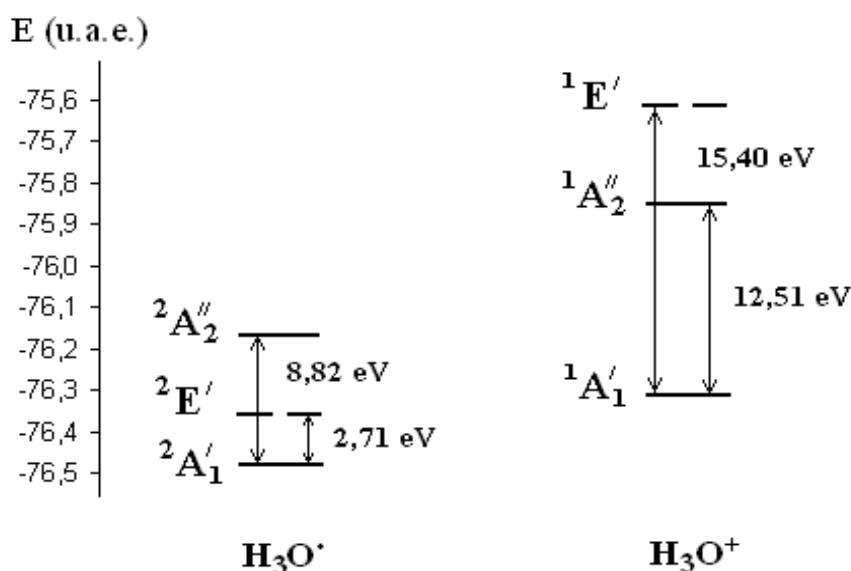


Fig. 2.22. Schema stărilor multielectronice ale moleculelor H_3O^\bullet și H_3O^+ în simetria D_{3h}

Comparând diferența dintre energiile stărilor multielectronice active în PEJT, iarăși se poate vorbi despre stabilitatea sau instabilitatea sistemelor date. Se observă că pentru radicalul

$\text{H}_3\text{O}^{\bullet}$ termenul primei stări excitate E' activ în PEJT este destul de aproape în energie de termenul stării fundamentale A_1' ($\Delta E = 2,71 \text{ eV} = 264,47 \text{ kJ/mol}$). Acest lucru înseamnă că contribuția vibronică K_v la curbura potențialului adiabatic poate fi esențială (a se vedea ecuația 1.20 capitolul 1, pag. 27), fapt care duce, la rândul său, la instabilitatea configurației nucleare D_{3h} cu privire la deplasări de tip E' (Figura 2.21.a) și apoi la disocierea $\text{H}_3\text{O}^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^{\bullet}$.

Valoarea diferenței de energie $\Delta E = E(A_2'') - E(A_1')$ este mai mare (8,82 eV sau 850,9 kJ/mol) decât între termii A_1' și E' , astfel încât deplasarea de tip A_2'' (Figura 2.21.b) este mai puțin probabilă pentru această moleculă.

Pentru cationul H_3O^+ , dimpotrivă, $\Delta E = E(E') - E(A_1')$ este foarte mare (15,40 eV sau 1485,9 kJ/mol), prin urmare, valoarea K_v este mică și această moleculă se așteaptă să fie stabilă în configurația nucleară de simetrie înaltă.

Luând în considerare diferențele de energie relativ mici între stările multielectronice ale radicalului de hidroniu, se poate concluziona că interacțiunea PJT ${}^2A_1' - {}^2E'$ și ${}^2A_1' - {}^2A_2''$ și interacțiunea JT în starea excitată ${}^2E'$ ar putea avea loc [141-143].

Pentru a clarifica situația, s-a examinat în detaliu nivelele de energie ale OM a sistemelor date (Figura 2.23), unde prin săgeți sunt indicate excitațiile monoelectronice care produc stările excitate de tip A_2'' și E' active în PEJT.

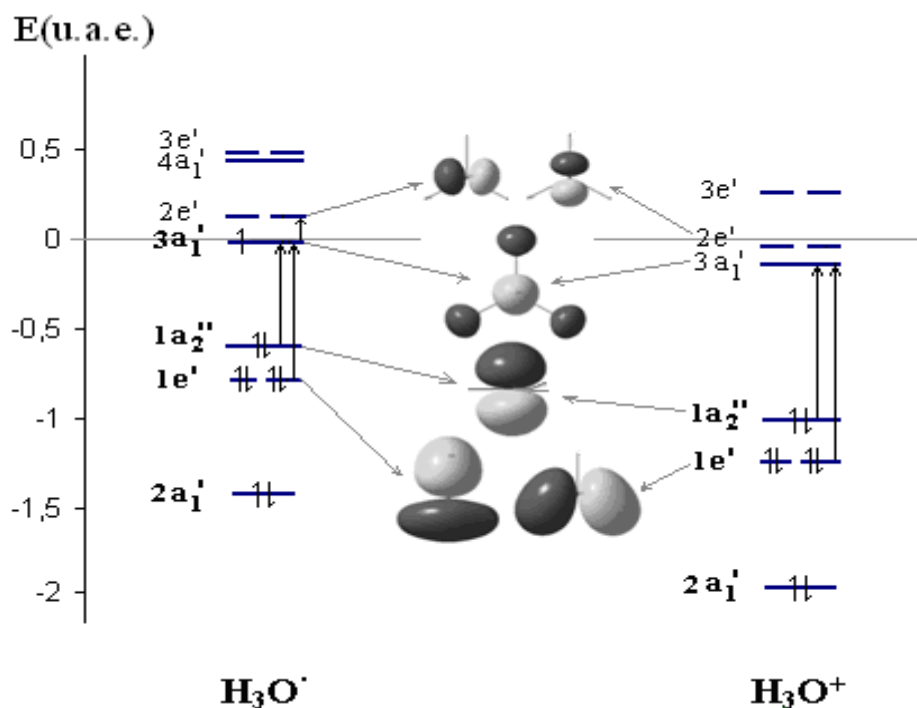


Fig. 2.23. Schema nivelelor energetice ale OM pentru moleculele $\text{H}_3\text{O}^{\bullet}$ și H_3O^+

Analizând structura electronică a sistemelor date în geometria optimizată a configurației nucleare D_{3h} (Figura 5.3 și Tabelul 5.3), se observă că OM $2a_1'$, $1e'$ și $1a_2''$ dublu ocupați sunt similari în ambele molecule. Radicalul H_3O^\bullet , în comparație cu cationul H_3O^+ , are un electron în plus pe OM $3a_1'$, care este o combinație liniară de antilegătură a OA $2s$ a atomului de oxigen și OA $1s$ a atomului de hidrogen (Tabelul 2.12).

Tabelul 2.12. Componenta lineară de OA a OM pentru sistemele investigate.

H_3O^\bullet		H_3O^+	
$2e'$	$0,96 p_x\rangle - 0,39(2 s_1\rangle - s_2\rangle - s_3\rangle)$	$2e'$	$0,94 p_x\rangle - 0,49(2 s_1\rangle - s_2\rangle - s_3\rangle)$
$3a_1'$	$0,86 2s\rangle - 0,62(s_1\rangle + s_2\rangle + s_3\rangle)$	$3a_1'$	$1,0 2s\rangle - 0,67(s_1\rangle + s_2\rangle + s_3\rangle)$
$1a_2''$	$1,0 p_z\rangle$	$1a_2''$	$1,0 p_z\rangle$
$1e'$	$0,55 p_x\rangle + 0,28(2 s_1\rangle - s_2\rangle - s_3\rangle)$	$1e'$	$0,70 p_x\rangle + 0,20(2 s_1\rangle - s_2\rangle - s_3\rangle)$
$2a_1'$	$0,90 2s\rangle + 0,10(s_1\rangle + s_2\rangle + s_3\rangle)$	$2a_1'$	$0,88 2s\rangle + 0,10(s_1\rangle + s_2\rangle + s_3\rangle)$

Acest lucru înseamnă că, în conformitate cu ecuațiile (1.17) și (1.18) (vezi pag. 27), valoarea K_0 pentru radicalul H_3O^\bullet este diferită de cea a cationului numai prin valoarea expresiei $\langle 3a_1' | (\partial^2 h(1) / \partial Q_{1x}^2) | 3a_1' \rangle$, care este destul de mică în comparație cu suma dintre contribuțiile la K_0 ale tuturor OM dublu ocupate situate mai jos și K_0^{nn} .

În ceea ce privește contribuția vibronică la curbura PA, situația este diferită. Unele valori pentru K_v provenite din stările i -lea excitate E' (condiționate de excitațiile monoelectronice $1e' \rightarrow 3a_1'$, $1e' \rightarrow 2e'$) sunt identice pentru ambele molecule. Dar în radical există o contribuție suplimentară K_v^1 din partea primei stări excitate E' formate din excitația monoelectronică $3a_1' \rightarrow 2e'$, care este absentă în cationul H_3O^+ . Mai mult decât atât, această valoare K_v^1 este considerabilă datorită decalajului de energie mic $\Delta E = E(E') - E(A_1')$.

În aproximația „orbitalilor înghețați” pentru stările excitate utilizate aici determinanții în funcțiile de undă CI ale stărilor electronice fundamentale $|A_1'\rangle$ și excitate $|E'\rangle$ diferă numai cu un singur spin-orbital. De aceea, constanta vibronică din ecuația (1.21) poate fi calculată ca elemente de matrice unielectronice de tip $\langle \varphi_{\Gamma_1\gamma_1}^{occ} | (\partial H / \partial Q_{\Gamma\gamma})_0 | \varphi_{\Gamma_2\gamma_2}^{virt} \rangle$, care sunt nenule dacă $\Gamma \otimes \Gamma_2$ conțin Γ_1 . Pentru moleculele considerate următoarele constante vibronice orbitale care amesteca OM ocupați și virtuali datorită deformării de tip E' sunt nenule: $\langle a_1' | (\partial H / \partial Q_{1x})_0 | e'_x \rangle$ și $\langle e'_x | (\partial H / \partial Q_{1x})_0 | e'_x \rangle$. Notăm încă o dată, că toate elementele matricei în ecuațiile (1.16) și (1.21) sunt calculate la $Q_{\Gamma\gamma} = 0$, adică folosind funcțiile de undă obținute pentru configurația nucleară D_{3h} .

Se permite să se facă unele concluzii despre stabilitatea sau instabilitatea oricărei configurații în ceea ce privește deplasarea nucleară pentru o serie de compuși similari (cum ar fi $\text{H}_3\text{O}^\bullet$ and H_3O^+ în cazul dat), precum și cu privire la posibila deformare a uneia și aceeași molecule (de exemplu deplasări de tipul E' și A_2'' pentru radicalul $\text{H}_3\text{O}^\bullet$) fără calcul numeric al K_0 și F_{0i} , dar numai pe baza analizei structurii electronice și valorilor diferenței energiei între stările multielectronice – ΔE .

Analiza grafică (Figura 2.24) a stărilor multielectronice (metoda ROHF-CI) în dependență de coordonata de deformare $Q_{e'}$ spre disociere arată că energia stării fundamentale pentru radicalul de hidroniu (${}^2A_1'$) scade, iar pentru cationul de hidroniu (${}^1A_1'$) crește [141-143].

Energia stării excitate are un comportament invers: ${}^2E'$ pentru $\text{H}_3\text{O}^\bullet$ crește, iar ${}^1E'$ pentru H_3O^+ scade. De asemenea, se schimbă și ΔE - intervalul dintre energia stării fundamentale A_1' și a celei excitate E' în moleculele date, iar odată cu el și interacțiunea vibronică între aceste stări.

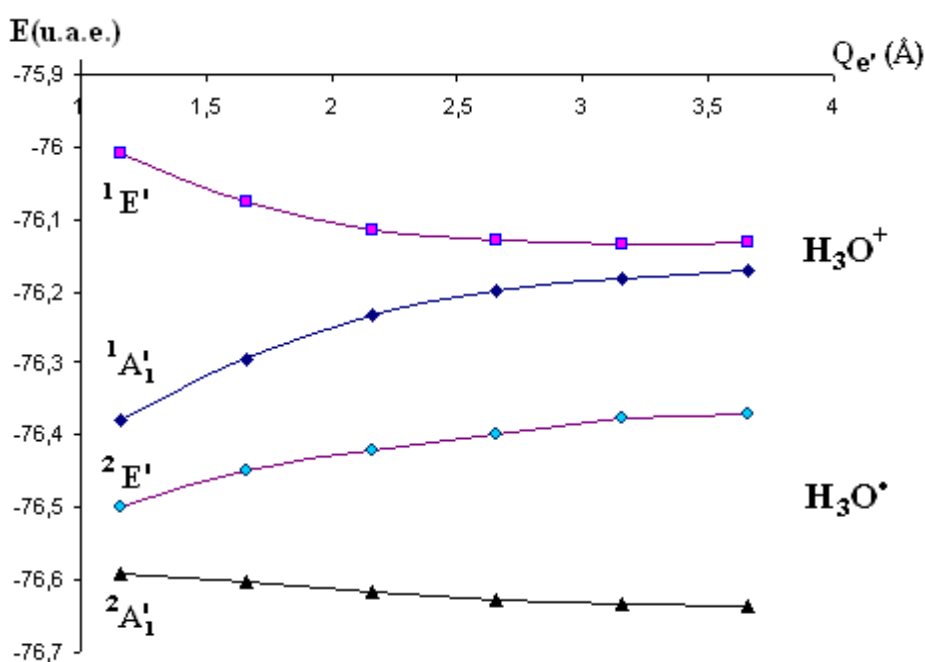


Fig. 2.24. Dependenta energiei sistemelor $\text{H}_3\text{O}^\bullet$ și H_3O^+ de coordonata $Q_{e'}$

În cazul cationului de hidroniu devine evident faptul stabilității cationului de hidroniu în configurația nucleară de simetrie înaltă D_{3h} și la disocierea $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ după coordonata $Q_{e'}$. Același lucru rezultă și din graficul stării fundamentale în regiunea cu $Q_{e'}$ mic (Figura 2.25). Calculele arată disponibilitatea minimului local la $Q_{e'} = 0$.

În Figura 2.26 sunt prezentate curbele energiei potențiale pentru starea fundamentală A_1' și stările electronice excitate E' și A_2'' ale radicalului H_3O' calculate minuțios, punct cu punct, de-a lungul coordonatei de simetrie $Q_{e'}$.

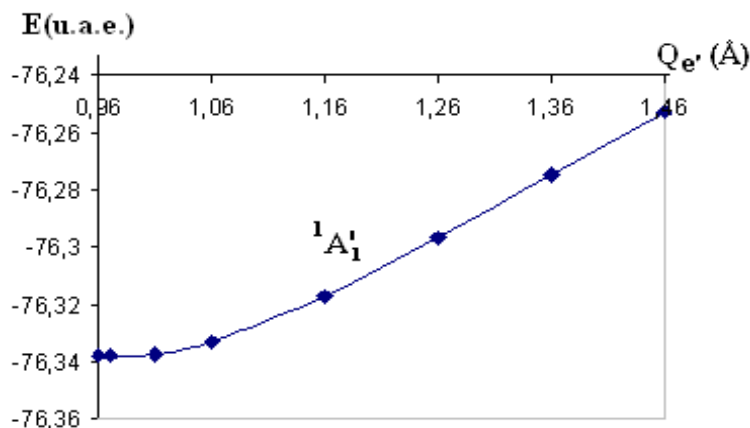


Fig. 2.25. Curba energiei potențiale pentru starea fundamentală A_1' a cationului H_3O^+ în vecinătatea coordonatei $Q_{e'} = 0$

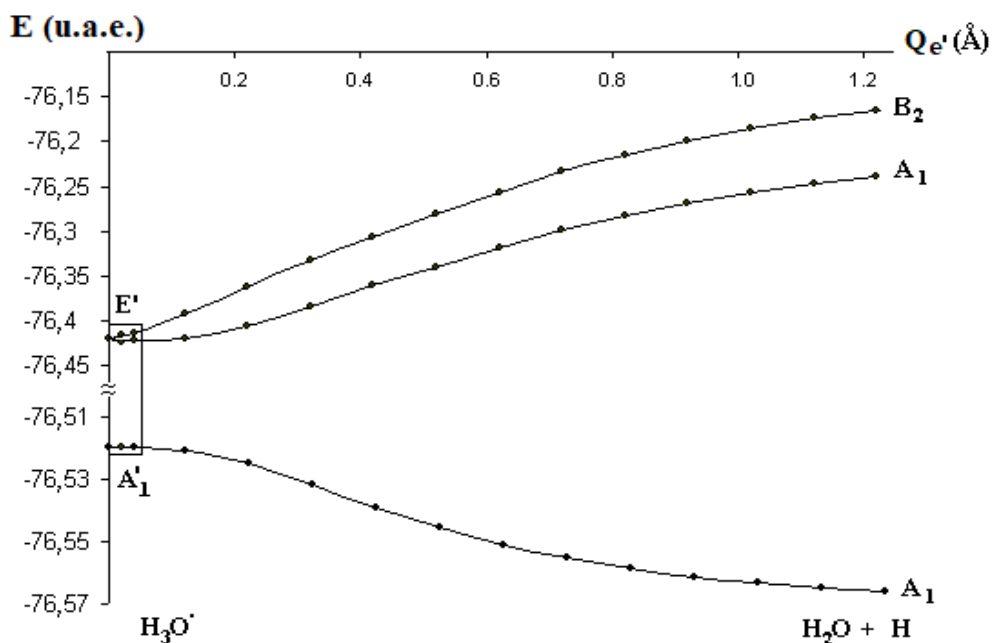


Fig. 2.26. Curba energiei potențiale pentru stările electronice fundamentală A_1' și excitată E' ale radicalului H_3O' de-a lungul coordonatei $Q_{e'}$

În simetrie înaltă D_{3h} a configurației nucleare ($Q_{e'} = 0$), astfel cum a fost menționat mai sus, starea electronică fundamentală este A_1' și există starea excitată E' la $3\delta = 2,71$ eV. De-a lungul coordonatei $Q_{e'} \neq 0$ simetria D_{3h} se reduce la simetria C_{2v} , dubletul E' se scindează și unul

dintre componentele sale (A_1) interacționează vibronic puternic cu starea fundamentală, rezultând instabilitatea cu privire la disocierea moleculei H_3O^+ pînă la H_2O+H^+ . Acest lucru este confirmat, de asemenea, de valorile calculate ale sarcinii atomice - q_{H1} , și populația de spin - $(\alpha-\beta)_{H1}$ pe atomul de hidrogen H_1 (Tabelul 2.13) odată cu creșterea distanței.

Tabelul 2.13. Valorile sarcinii q_{H1} și $(\alpha-\beta)$ pe atomul H_1 ca funcție de ΔR_{O-H1}

ΔR_{O-H1}	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
q_{H1}	0,053	-0,142	-0,088	-0,054	-0,035	-0,023	-0,016	-0,011
$(\alpha-\beta)$	0,33	0,52	0,79	0,92	0,96	0,98	0,99	1,00

Calculule confirmă descompunerea radicalului în H_2O și H ; la valori mari ale $Q_{e'}$ obținem $q_{H1} = 0$ și $(\alpha-\beta)_{H1} = 1$.

În vecinătatea $Q_{e'} = 0$, curba energiei potențiale a stării fundamentale este plată, adică curbarea PA este foarte mică. Pentru a determina semnul curburii PA la $Q_{e'} = 0$ regiunea de valori mici a $Q_{e'}$ (insemnată de dreptunghi în Figura 2.26) este luată în considerare mult mai detaliat (Figura 2.27, planul (a)) [142].

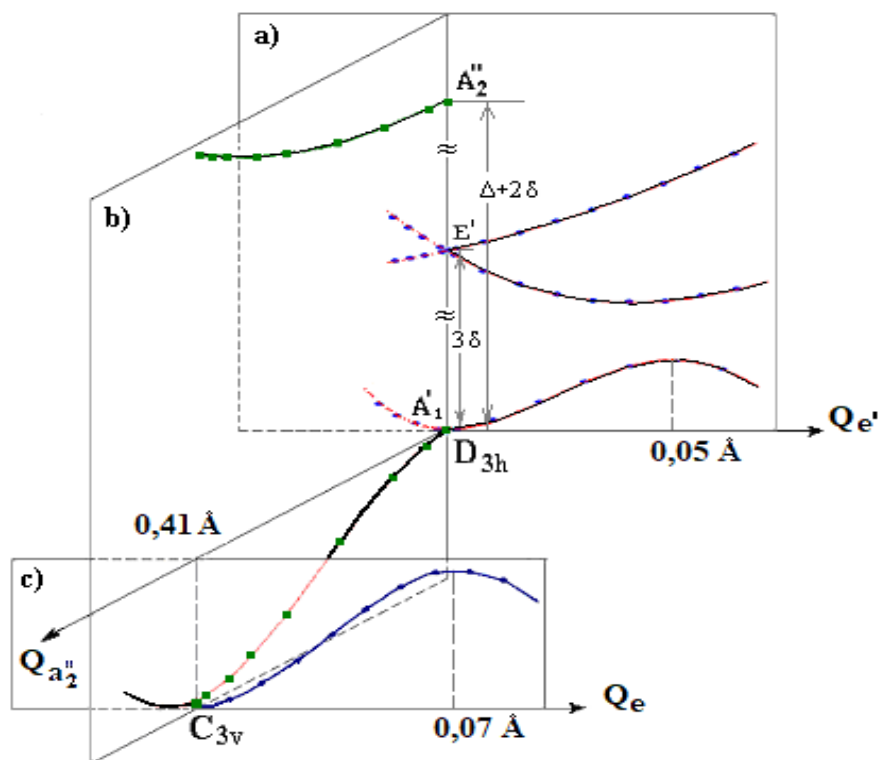


Fig. 2.27. Trei secțiuni transversale ale SEPA a radicalului de hidroniu de-a lungul coordonatelor: a) $Q_{e'}$, b) $Q_{a_2''}$ și c) Q_{e_x}

Calcululele au arătat disponibilitatea de minim local în configurația D_{3h} . O mică barieră de disociere de $0,04 \text{ kcal/mol} = 0,17 \text{ kJ/mol}$ se găsește la $Q_{e'} = 0,05 \text{ \AA}$. S-au folosit ecuațiile (2.2) și (2.3) (pag. 72) pentru a estima parametrii de interacțiune vibronică prin fitarea datelor *ab initio* pentru SEPA la formulele generale. Parametrii EJT și PEJT obținuți în acest mod sunt prezenți în Tabelul 2.14 de mai jos [141,142].

Tabelul 2.14. Parametrii vibronici ale radicalului H_3O^{\bullet} pentru diferite deformații

a) $Q_{e'} (D_{3h} \rightarrow C_{2v})$	b) $Q_{a_2''} (D_{3h} \rightarrow C_{3v})$	c) $Q_{e'} (C_{3v} \rightarrow C_s)$
$K_1 = 40,0 \text{ eV/\AA}^2$ $V = -5,41 \text{ eV/\AA}$ $V_1 = 6,95 \text{ eV/\AA}$ $\delta = 0,90 \text{ eV}$	$K_2 = 15,89 \text{ eV/\AA}^2$ $V_2 = 9,56 \text{ eV/\AA}$ $\delta = 0,90 \text{ eV}$ $\Delta = 7,01 \text{ eV}$	$K_1 = 35,69 \text{ eV/\AA}^2$ $V = -5,82 \text{ eV/\AA}$ $V_1 = 6,08 \text{ eV/\AA}$ $\delta = 0,91 \text{ eV}$

În Figura 2.27, planul (b), este indicată secțiunea transversală a SEPA de-a lungul coordonatei de tip $Q_{a_2''}$ (d distanța atomului de O de la planul H_3). În acest caz, ca urmare a interacțiunii PJT a stării multielectronice excitate ${}^2A_2''$, starea fundamentală ${}^2A'$ devine instabilă cu privire la ieșirea din plan a atomului de oxigen. La $d = 0,41 \text{ \AA}$ curba are un minim, energia de stabilizare fiind egală cu $3,74 \text{ kcal/mol} = 15,65 \text{ kJ/mol}$. Notăm că diferența de energie $\Delta + 2\delta$ este destul de mare aici, dar cuplarea vibronică este mult mai mare, rezultând configurația piramidală. Anterior, valorile parametrilor de cuplare PJT, K_2 și V_2 , au fost obținute prin fitarea ecuației (2.4) la curba SEPA calculată.

În cele din urmă, planul (c) în Figura 2.27 reprezintă secțiunea transversală a SEPA de-a lungul coordonatei Q_e începând de la configurația C_{3v} . Ca și în cazul (a), aici există un minim local la $Q_e = 0,07 \text{ \AA}$. Înălțimea barierei de disociere până la $H_2O + H$ este de $0,13 \text{ kcal/mol} = 0,54 \text{ kJ/mol}$, fiind mai mare decât cel pentru cazul (a).

Valorile calculate ale înălțimilor barierei de disociere pentru H_3O^{\bullet} sunt semnificativ mai mici decât cele estimate în literatură obținute prin alte aproximări: $3,58 \text{ kcal/mol} = 14,98 \text{ kJ/mol}$ [84] și $4,23 \text{ kcal/mol} = 17,69 \text{ kJ/mol}$ [86].

Deși fitarea formulelor analitice pentru SEPA la datele *ab initio* într-un astfel de tip de aproximări va schimba valorile numerice ale parametrilor vibronici în ecuația PA, descrierea vibronică a SEPA va rămâne calitativ neschimbată.

2.4. Pseudo Efectul Jahn-Teller în moleculele C_nH_4 (unde $n=2-5$)

Stabilitatea și instabilitatea configurațiilor nucleare D_{2h} și D_{2d} în seria de hidrocarburi cu număr par (C_2H_4 , C_4H_4) și impar (C_3H_4 , C_5H_4) de atomi de carbon este analizată din punct de vedere a teoriei vibronice [146].

Cu toate că geometria stărilor fundamentale poate fi determinată cu exactitate, foarte aproape de cea determinată prin metode experimentale, rezultatele obținute în așa mod pentru o moleculă anumită nu pot fi direct transferate moleculelor cu o structură analogică. Ca exemplu servește cazul moleculei C_2H_4 . Cum se vede în Figura 2.28a, această moleculă posedă geometrie planară corespunzătoare grupului punctual de simetrie D_{2h} . Prin urmare, se așteaptă că și molecula C_3H_4 va fi planară, cu aceeași simetrie. Optimizând geometria, se observă (Figura 2.28b) că cele două grupe CH_2 sunt situate în plane perpendiculare, simetria fiind D_{2d} . Acest fapt este normal, deoarece, conform teoriei orbitalilor moleculari, fiecare atom de carbon terminal are numai un singur orbital p disponibil pentru a forma legătura π . Atomul de carbon central posedă doi orbitali p în plane perpendiculare, disponibili de a forma două legături π cu cei doi atomi terminali.

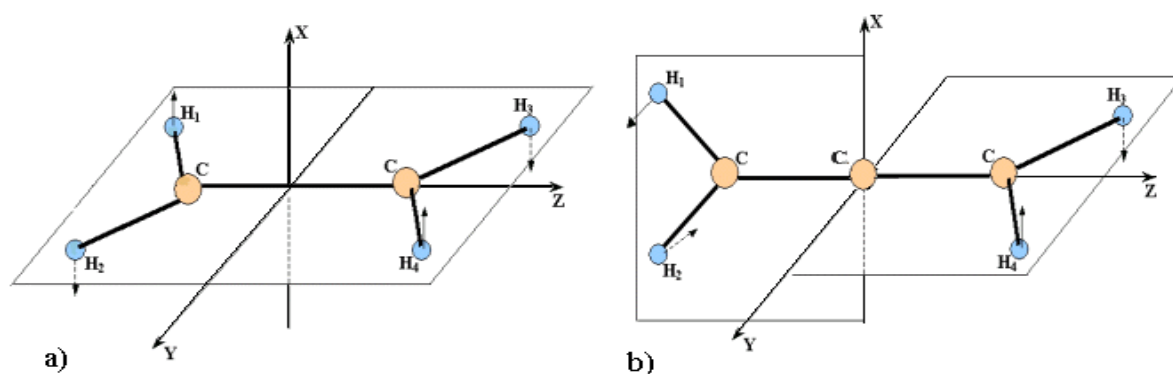


Figura 2.28. Geometriile moleculelor a) C_2H_4 și b) C_3H_4 . Cu săgeți sunt arătate schematic deplasările simetrice A_u (D_{2h}) și B_1 (D_{2d}) ce transformă configurațiile una în alta

Impunând moleculei C_3H_4 simetria planară asemănătoare moleculei C_2H_4 , se observă că ea este instabilă: optimizarea geometriei duce la rotirea grupelor CH_2 în jurul axei C-C-C, geometria finală fiind cea din Figura 2.28 b. Această instabilitate este cauza suprafeței PA, care în punctul geometriei inițiale are curbura negativă în direcția torsiunii în jurul axei C-C-C. Acest fapt va fi explicat de teoria PJT.

Notăm mai întâi de toate că două simetrii înalte ale configurațiilor nucleare ale moleculelor calculate (considerate), D_{2h} și D_{2d} , pot fi transformate una în alta prin deformări (deplasări) simetrice de tip A_u și B_1 :

$$Q_{a_u} = \frac{1}{2}(x_1 - x_2 - x_3 + x_4),$$

$$Q_{b_1} = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 - x_3 + x_4) \quad (2.5)$$

unde x_i și y_i sunt deplasările carteziane ale atomilor de hidrogen.

În acord cu remarca din capitolul 1 al acestei teze, contribuția vibronică în curbura suprafeței AP, care poate duce la instabilitate, reiese din deformațiile vibronice doar ale acelor stări multielectronice, fundamentale Γ și excitate Γ' , pentru care $\Gamma \otimes \Gamma'$ conțin reprezentarea A_u și B_1 .

Structurile electronice ale tuturor moleculelor studiate au fost calculate prin metoda *ab initio* SCF CI, folosindu-se setul de baze atomice STO-6G, completată cu funcții polarizante $2p$ pe atomul de hidrogen. Cu toate că sunt și alte baze atomice, STO-6G este bună pentru calculul configurației nucleare de echilibru și al constantelor vibronice.

Calculule SCF-CI au fost axate pe 9-10 OM de valență dintre care 4-5 OM ocupați și 5 OM liberi formînd 15876 determinanți pentru sistemele moleculare cu număr par de atomi de carbon și 44100 determinanți pentru sistemele moleculare cu număr impar de atomi de carbon (pentru spinul $S = 0$).

În cazul moleculelor cu simetrie neproprie, se optimizează toți parametrii, cu excepția unghiului de torsiune între planele grupelor CH_2 terminale. Unghiul de torsiune a fost fixat la zero în cazul simetriei D_{2h} și 90 grade în cazul configurației D_{2d} . Valorile lungimilor de legătură, unghiurilor de valență și energiile totale SCF-RHF ce corespund geometriei optimizate sunt prezentate în Tabelul 2.15.

Tabelul 2.15. Valorile optimizate ale lungimii de legătură și unghiului de valență al moleculelor C_nH_4

Simetria	Parametrii	C_2H_4	C_3H_4	C_4H_4	C_5H_4
D_{2h}	R_{C-C} (Å)	1,305	1,321	1,255	1,268
	R_{C-H} (Å)	1,078	1,068	1,080	1,072
	$\angle H-C-H$ (°)	115,893	121,572	116,223	116,476
	E_{tot} (u.a.e.)	-77,84275	-115,41854	-153,28487	-190,91043
D_{2d}	R_{C-C} (Å)	1,380	1,287	1,231	1,262
	R_{C-H} (Å)	1,059	1,078	1,082	1,080
	$\angle H-C-H$ (°)	123,509	116,505	116,269	116,476
	E_{tot} (u.a.e.)	-77,48245	-115,56136	-153,02648	-191,01154

Din Tabelul 2.15 se observă că energiile moleculelor C_nH_4 , cu simetria D_{2h} și număr par de atomi de carbon sunt mai joase decât aceleași energii corespunzătoare moleculelor cu simetria D_{2d} . Totodată, moleculele C_nH_4 , cu simetria D_{2d} și număr impar de atomi de carbon au energii mai joase decât energiile corespunzătoare moleculelor cu simetria D_{2h} . Aceasta este dovada că în realitate moleculele C_2H_4 și C_4H_4 în geometria optimizată posedă simetria D_{2h} , iar moleculele C_3H_4 și C_5H_4 – respectiv D_{2d} .

Pentru a înțelege stabilitatea și instabilitatea acestor molecule în două simetrii, trebuie de analizat diagramele nivelelor energetice ale OM. În Figura 2.29 a,b sunt aceste diagrame, calculate SCF-CI, pentru ambele simetrii și de asemenea pentru configurațiile intermediare ce posedă simetria C_2 . Această simetrie se obține pornind de la simetria D_{2h} , rotind grupele CH_2 în jurul axei C-C (distorsiune de tip Au) cu un unghi de 45 grade.

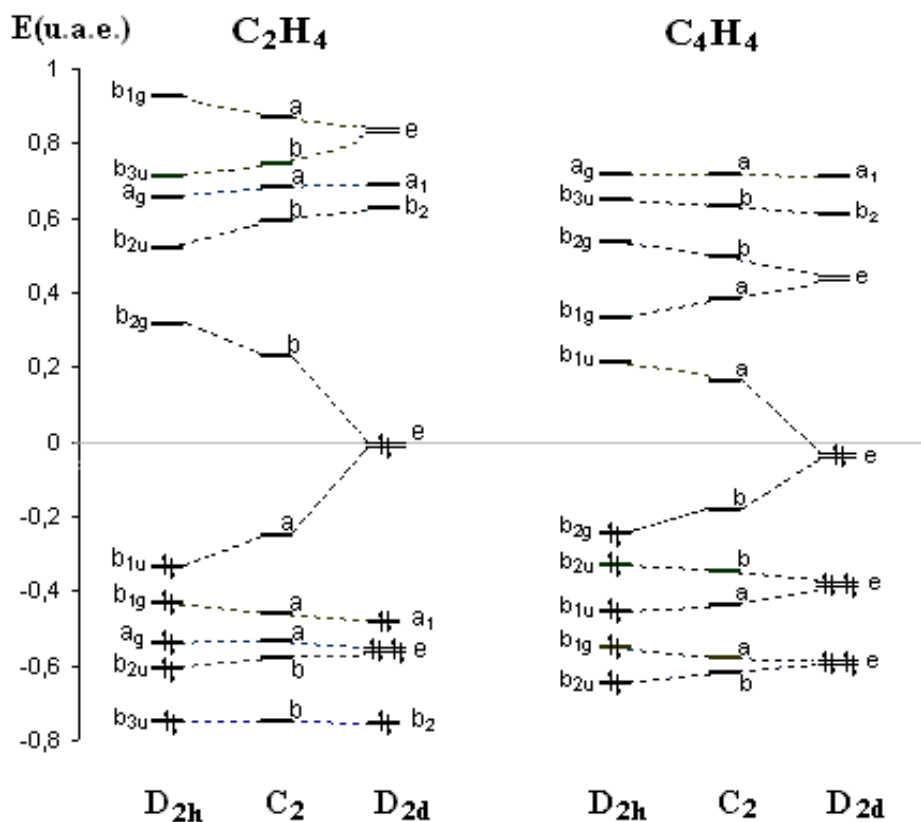


Fig 2.29.a. Schema nivelelor OM pentru moleculele C_2H_4 și C_4H_4

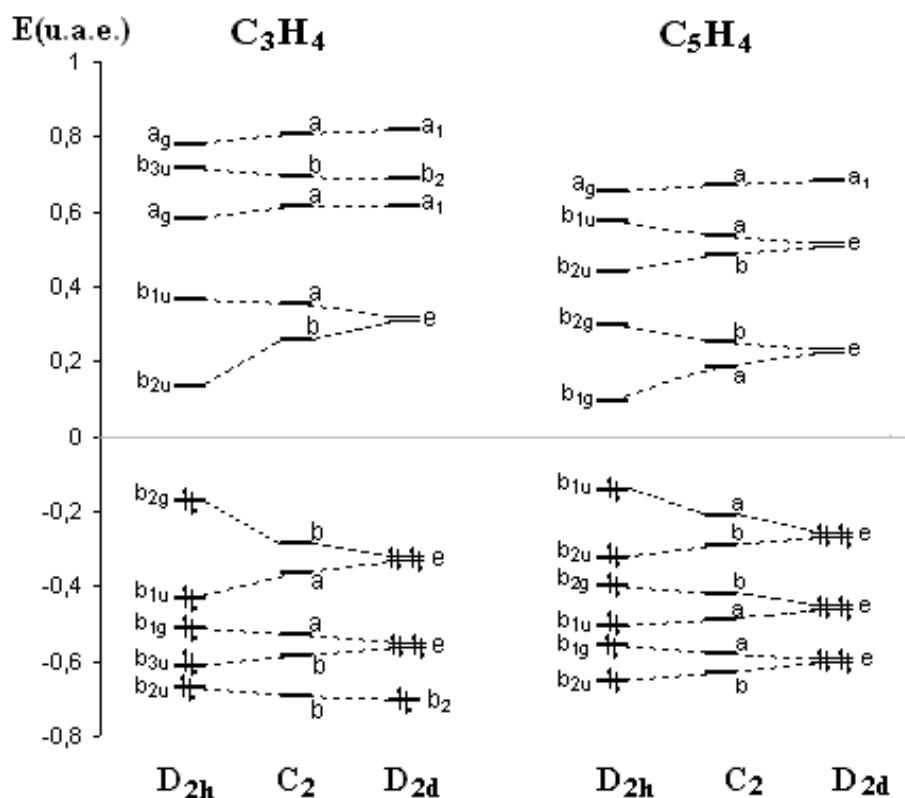


Fig 2.29.b. Schema nivelelor OM pentru moleculele C₃H₄ și C₅H₄

Din Figurile 2.29.a și 2.29.b se observă că intervalul HOMO – LUMO se micșorează în cazul moleculelor C₂H₄ și C₄H₄ la trecerea din configurația D_{2h} în D_{2d}. În cazul celorlalte două molecule se observă un comportament invers.

În acord cu teoria vibronica [5, 146], rezultă că moleculele C₂H₄ și C₄H₄ sunt stabile în simetria D_{2h}, iar moleculele C₃H₄ și C₅H₄ –în simetria D_{2d}.

Analiza bazată pe studierea stărilor monoelectronice nu este completă, deoarece constantele vibronice și energiile electronice se compun din funcțiile de undă multielectronice. În Tabelul 2.16 se prezintă energiile și termii distribuției electronice a OM în aproximația SCF – CI, (simbolul | indică separarea HOMO-LUMO).

Analizând Tabelul 2.16, notăm că stările excitate ale moleculelor C₂H₄ și C₄H₄ cu simetria D_{2h} și de asemenea a moleculelor C₃H₄ și C₅H₄ cu simetria D_{2d} se obțin prin excitația a doi electroni în stările excitate libere. Aceasta înseamnă că coeficienții corespunzători $F_{\Gamma}^{\Gamma'}$ sunt zero. De asemenea, se observă că diferența $E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}$ din ecuația (1.25) (pag. 29) este mai mare în primul caz decât în al doilea.

Respectiv, în primul caz $K_{\nu\Gamma}^{\Gamma} = 0$ și duce la $K_{\Gamma}^{\Gamma} = K_{0\Gamma}^{\Gamma} > 0$. În al doilea caz, această diferență poate fi mai mare, în valoare absolută, ca $K_{0\Gamma}^{\Gamma}$ și ca $K_{\Gamma}^{\Gamma} < 0$.

Tabelul 2.16. Energiile și termenii stărilor multielectronice fundamentale și excitate active în PEJT pentru moleculele C_nH₄

Simetria	Molecula	Termul	E _{SCF-CI} (u.a.e.)	Configurația
D_{2h}	C ₂ H ₄	A _g	-77,9197	0,96(...b _{1g} ² b _{1u} ² b _{2g} ⁰) + ...
		A _u	-77,3743	0,67(...b _{1g} ¹ b _{1u} ¹ b _{2g} ²) + ...
	C ₃ H ₄	A _u	-115,5374	0,66(...b _{1u} ¹ b _{2u} ¹ b _{1u} ⁰) + ...
		A _g	-115,4889	0,96(...b _{1u} ² b _{2u} ⁰ b _{1u} ⁰) + ...
	C ₄ H ₄	A _g	-153,3929	0,92(...b _{1u} ² b _{2g} ² b _{1u} ⁰) + ...
		A _u	-152,9794	0,47(...b _{1u} ¹ b _{2g} ² b _{1u} ⁰ b _{1g} ¹) + ...
	C ₅ H ₄	A _u	-191,1001	0,63(...b _{1u} ¹ b _{1g} ¹ b _{2g} ⁰) + ...
		A _g	-191,0381	0,91(...b _{1u} ² b _{1g} ⁰ b _{2g} ⁰) + ...
D_{2d}	C ₂ H ₄	A ₁	-77,8013	0,69(...e _x ² e _y ⁰) + ...
		B ₁	-77,5833	0,63(...e _x ² e _y ¹ e _x ¹ e _y ²) + ...
	C ₃ H ₄	A ₁	-115,6475	0,64(...e _x ² e _y ¹ e _x ¹ e _y ⁰) + ...
		B ₁	-115,3570	0,95(...e _x ² e _y ² e _x ⁰ e _y ⁰) + ...
	C ₄ H ₄	A ₁	-153,3538	0,65(...e _x ² e _y ⁰) + ...
		B ₁	-153,1151	0,54(...e _x ² e _y ¹ e _x ¹ e _y ²) + ...
	C ₅ H ₄	A ₁	-191,1557	0,66(...e _x ² e _y ¹ e _x ¹ e _y ⁰) + ...
		B ₁	-190,8718	0,89(...e _x ² e _y ² e _x ⁰ e _y ⁰) + ...

În Figura 2.30 sunt ilustrate graficele dependenței energiei pentru starea fundamentală și prima stare excitată, care este activă în PJTE în funcție de unghiul de rotire a grupei CH₂ terminale în jurul axei C–C pentru toate moleculele.

Se observă că curbura potențialului adiabetic este exact aceeași ca cea discutată mai sus. Intervalul dintre starea fundamentală și excitată este mai mare în simetria D_{2h} (C₂H₄ – 14,8 eV = 1427,9 kJ/mol și C₄H₄ – 11,2 eV = 1080,6 kJ/mol), comparativ cu cel din simetria D_{2d} (C₂H₄ – 6,0 eV = 578,9 kJ/mol și C₄H₄ – 6,5 eV = 627,1 kJ/mol) în cazul alchenelor cu număr par de atomi de carbon.

Iar în cazul alchenelor cu număr impar al atomilor de carbon, intervalul energetic dintre aceleași stări este mai mare în simetria D_{2d} (C₃H₄ – 7,8 eV = 752,5 kJ/mol și C₅H₄ – 7,7 eV = 742,9 kJ/mol), comparativ cu cel în simetria D_{2h} (C₃H₄ – 1,3 eV = 125,4 kJ/mol și C₅H₄ – 1,7 eV = 164,0 kJ/mol).

Calcululele *ab initio* ale sistemelor moleculare și estimările generale analitice confirmă în totalitate declarația anterioară că singurul motiv de instabilitate dinamică a sistemelor moleculare poliatomice este pseudo – efectul JT, adică interacțiunea vibronică a stării fundamentale cu cele excitate. În contrast cu gândirea în vigoare, PEJT poate fi esențial chiar și pentru stările electronice cu diferențe mari între nivelele energetice (10-15eV).

Teoria PEJT explică, într-adevăr instabilitățile moleculelor C₂H₄ și C₄H₄ în configurațiile D_{2d} și a moleculelor C₃H₄ și C₅H₄ în configurațiile D_{2h}.

Aceste instabilități se datorează curburilor negative care exista pe suprafața PA în punctele caracteristice. Curburile negative ale suprafeței PA în punctele caracteristice sunt determinate de valorile mari ale constantelor vibronice.

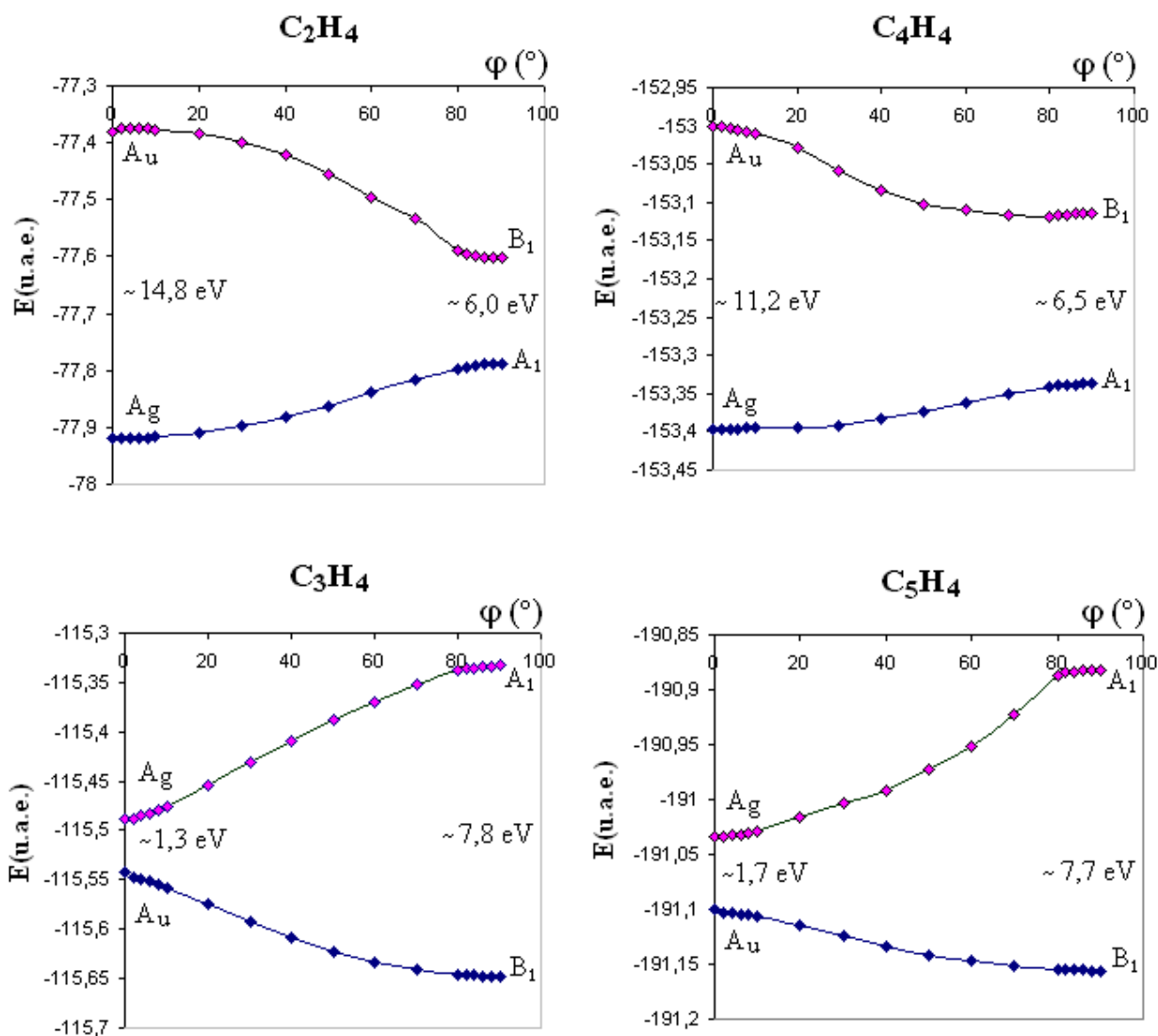


Fig. 2.30. Energia stărilor fundamentale și prima stare excitată activă în PEJT în funcție de unghiul de rotire a grupeii CH_2 în jurul axei C-C pentru moleculele C_nH_4

Astfel, o evaluare direct teoretică a geometriei se poate face prin calculul numeric a suprafeței energiei potențialului adiabatic (PA) în funcție de coordonatele nucleare și determinarea poziției de minim absolut.

2.5. Concluzii la capitolul 2

- 1) Au fost obținute valorile momentelor dipol electric în cazurile trifluorurilor MF_3 ($M = V, Cr, Mn$), trimerilor metalelor alcaline M_3 ($M = Li, Na, K$) și a radicalului C_3H_3 în stările fundamentale orbital degenerate de tip E' sau E'' în configurația simetrică D_{3h} . Acesta este un fenomen specific sistemelor cuantice neînțeleș în fizica clasică și se manifestă experimental prin apariția spectrelor rotaționale intense, dispersarea neliniară a luminii și dependența esențială de temperatură a momentelor dipol [123, 126].
- 2) Aqua-clusterii protonați de simetrie înaltă $H^+(H_2O)_n$ cu $n = 2-6$ sunt instabili din punct de vedere a PEJT și ușor se descompun până la cationul de dihidroniu $H_5O_2^+$ și molecule de apă conform reacției: $H_{2n+1}O_n^+ \rightarrow (n-2) H_2O + H_5O_2^+$ [135, 136, 138].
- 3) S-a demonstrat că legăturile de hidrogen în aqua-clusterii protonați pot fi descrise în cadrul PEJT; toate curbele de energie potențială calculate de-a lungul deplasării protonului din centru coincid pe deplin cu cele prezise de teoria generală. Calculele confirmă, că în dimerul $H_5O_2^+$ protonul este situat la jumătatea distanței dintre ambii atomi de oxigen, iar PA a stării sale fundamentale ca funcție de deplasarea protonului din centru devine dublu-curbată cu creșterea distanței O-O. Adăugarea primei sfere de solvatare în jurul cationul Zundel în clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ duce la dubla curbare a PA de-a lungul legăturii de hidrogen și la instabilitatea poziției în centru a protonului [134].
- 4) Folosind teoria interacțiunilor vibronice, s-a studiat stabilitatea energetică a sistemelor H_3O^\bullet și H_3O^+ . În baza calculelor *ab initio* a structurii electronice și a suprafețelor energetice a PA s-a arătat că radicalul H_3O^\bullet este metastabil în configurațiile nucleare cu simetria D_{3h} și C_{3v} . S-a demonstrat că originea acestei instabilități este indusă de acțiunea comună a PEJT în starea fundamentală și a EJT în prima stare excitată [142].
- 5) Stările instabile ale moleculelor C_2H_4 și C_4H_4 în configurațiile D_{2d} și ale moleculelor C_3H_4 și C_5H_4 în configurațiile D_{2h} sunt explicate reieșind din structura electronică, analiza stărilor multielectronice fundamentale și excitate, interacțiunea vibronică a cărora duce la apariția PEJT cât și din curbările negative a PA în punctele caracteristice [146].

3. STUDIUL *ab initio* AL EFECTELOR VIBRONICE IN PROCESE CHIMICE

În acest capitol, Pseudo Efectul Jahn-Teller este folosit pentru raționalizarea modificărilor structurale ale moleculelor cauzate de transferul de sarcină integrală sau parțială ca urmare a anumitor procese, cum ar fi procesele redox și procesele de complexare. Aceasta este o abordare nouă elaborată de Laboratorul Chimie Cuantică al Institutului de Chimie [147] și care pentru moment este în curs de extindere în aplicarea la procesele de coordonare a moleculelor simple la compușii metalelor de tranziție. La coordonare moleculele simple simetrice se deformează, iar responsabil de deformare este cuplajul PEJT a stărilor electronice fundamentale și excitate respective.

Suprimarea sau amplificarea PEJT în rezultatul proceselor redox oferă un instrument de modificare a structurii geometrice a sistemelor moleculare.

3.1. Schimbările structurale în moleculele de tip AH_3 în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller

În cazul sistemelor moleculare de tip AH_3 (NH_3 , NH_3^+ , $\cdot CH_3$, CH_3^-) [148], ca și în cazul cationului și radicalului de hidroniu discutate mai sus (capitolul 2, paragraful 2.3, pag. 70), configurația nucleară plan-trigonală a simetriei D_{3h} este cea inițială. Din cele șase grade de libertate vibraționale, ieșirii din plan a atomului central îi corespunde deformarea de tip a_2'' . Deplasarea simetrizată a_2'' , redată prin ecuația:

$$Q_{a_2''} = \sqrt{\frac{3m}{M+3m}} z_O - \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} (z_1 + z_2 + z_3), \quad (3.1)$$

transformă configurația nucleară planară inițială D_{3h} în structura piramidală de simetrie C_{3v} (Figura 3.1). În ecuația (3.1) M și z_0 simbolizează masa și coordonata z a atomului central, iar m și z_1 , z_2 , z_3 – masa și coordonatele atomilor de hidrogen.

Parametrii geometrici optimizați (lungimea legăturii și unghiul de valență) pentru sistemele NH_3 și CH_3^- în configurațiile planare D_{3h} și de echilibru C_{3v} , pentru precum și frecvența imaginară ($\omega_{\text{imaginară}}$) sunt prezentate în Tabelul 3.1. Pentru comparație sunt prezentate date experimentale și calculate extrase din sursele de referință [93, 96].

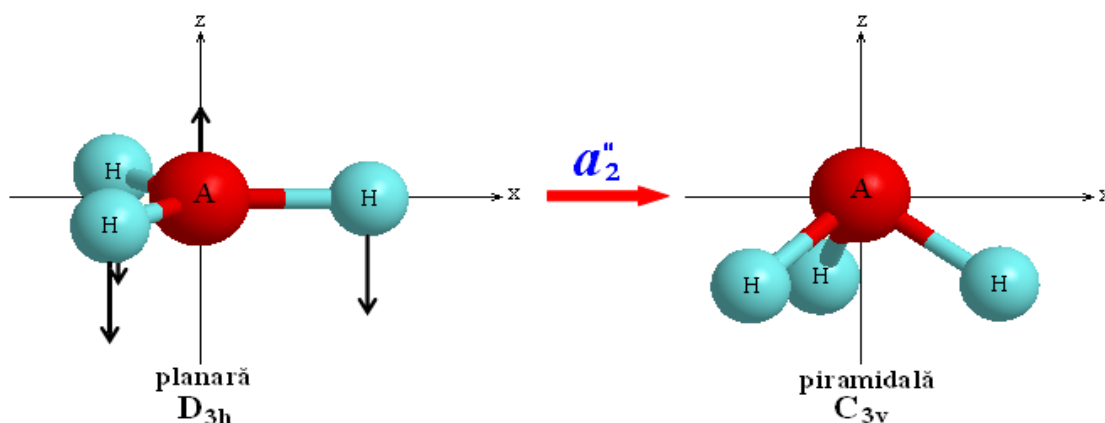


Fig. 3.1. Distorsiunea de tip a_2'' (deplasările atomilor sunt indicate prin săgeți) pentru moleculele AH_3 plane

Tabelul 3.1. Parametrii geometrici optimizați și frecvența imaginară pentru sistemele AH_3 (A=N, C) în configurațiile D_{3h} și C_{3v}

	NH_3			CH_3^-		
	D_{3h}	C_{3v}		D_{3h}	C_{3v}	
	calc.	calc.	exp. [(93)]	calc.	calc.	calc. [(96)]
R_{A-H} (Å)	0,987	1,001	1,012	1,070	1,117	1,105
$\angle HAH$ (°)	120	107,6	106,7	120	103,114	108,7
d (Å) ^a	-	0,364	0,38	-	0,477	0,52
$\omega_{\text{imaginară}}$ (cm^{-1})	906,97	-	-	871,02	-	-

Notă: d^a – ieșirea atomului A din planul atomilor de hidrogen.

Reieșind din Tabelul 3.1, valorile parametrilor geometrici pentru molecula NH_3 sunt în bun acord cu datele experimentale. De asemenea pentru NH_3 comparabile cu valorile experimentale sunt bariera de inversie 22,93 kJ/mol (valoarea experimentală este 5,80 kcal/mol = 24,26 kJ/mol [93]) și momentul dipol 1,859 Debye (valoarea experimentală este 1,482 Debye [93]). Pentru anionul CH_3^- bariera de inversie calculată este de 21,05 kJ/mol. În cazul cationului NH_3^+ în simetria D_{3h} lungimea legăturii N-H este 1,082 Å, ceea ce este cu aproximativ 0,1 Å mai lungă, iar valoarea energiei totale este cu 8,35 eV sau 805,65 kJ/mol mai înaltă comparativ cu molecula neutră.

Datele experimentale pentru anionul CH_3^- lipsesc, de aceea, pentru comparare s-au folosit datele calculelor efectuate de alți cercetători [96] în configurația neplanară cu simetria C_{3v} . Pentru radicalul $\cdot CH_3$ lungimea legăturii C-H în configurația planară este 1,011 Å (valoarea experimentală este 1,079 Å [96]) și este cu 0,06 Å mai scurtă decât lungimea C-H în anion.

Studiul structurii electronice în configurația nucleară planară D_{3h} , arată că starea fundamentală pentru aceste molecule este nedegenerată: ${}^1A_1'$ – moleculele NH_3 și CH_3^- și ${}^2A_2''$ – moleculele NH_3^+ și $\cdot CH_3$ (Figura 3.2). Conform teoriei PEJT modul distorsiunii anumite a configurației nucleare trebuie să se conțină în produsul stărilor multielectronice implicate în PEJT.

În cazul sistemelor AH_3 distorsiunea de tip a_2'' este determinată de interacțiunea vibronică a stărilor A_1' și A_2'' . Astfel în cazul în care starea fundamentală este ${}^M A_1'$ se va lua în considerare starea excitată ${}^M A_2''$ și, invers, când starea fundamentală este ${}^M A_2''$ se va lua în considerare starea excitată ${}^M A_1'$ (unde M este multiplicitatea).

În Figura 3.2 este reprezentată diagrama stărilor multielectronice fundamentale și excitate pentru moleculele NH_3 , NH_3^+ , $\cdot CH_3$ și CH_3^- . Stările multielectronice excitate respective se obțin prin excitațiile monoelectronice în spațiul OM de valență activi. Prima stare excitată ${}^1A_2''$ a moleculei de amoniac, formată prin excitarea monoelectronică de pe HOMO $1a_2''$ pe orbitalul Rydberg $3s$, dă o contribuție K_v negativă mică la curba SEPA [87, 148]. Astfel se va lua în considerare a doua stare excitată ${}^1A_2''$ formată prin excitarea monoelectronică de pe HOMO $1a_2''$ pe orbitalul $4a_1'$ care este un OM de antilegătură N-H (Figura 3.3).

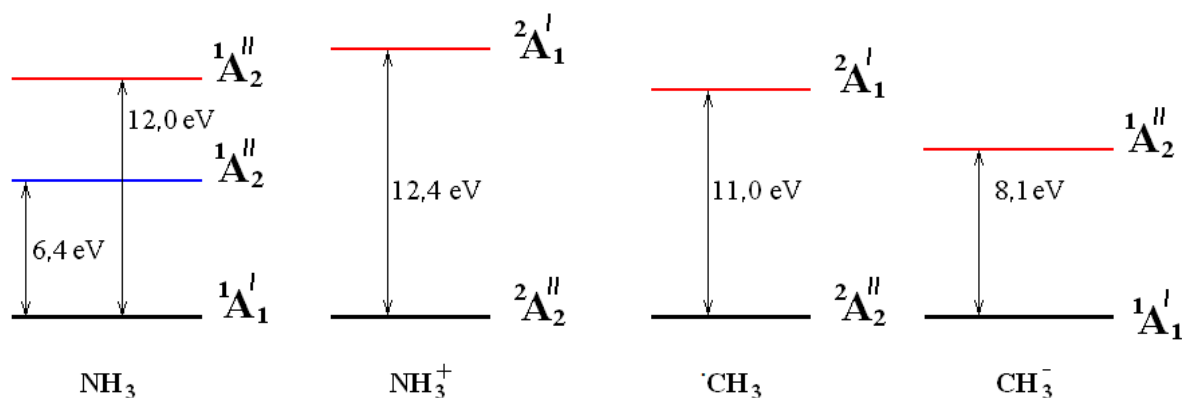


Fig. 3.2. Diagrama stărilor multielectronice fundamentale și excitate pentru moleculele NH_3 , NH_3^+ , $\cdot CH_3$ și CH_3^-

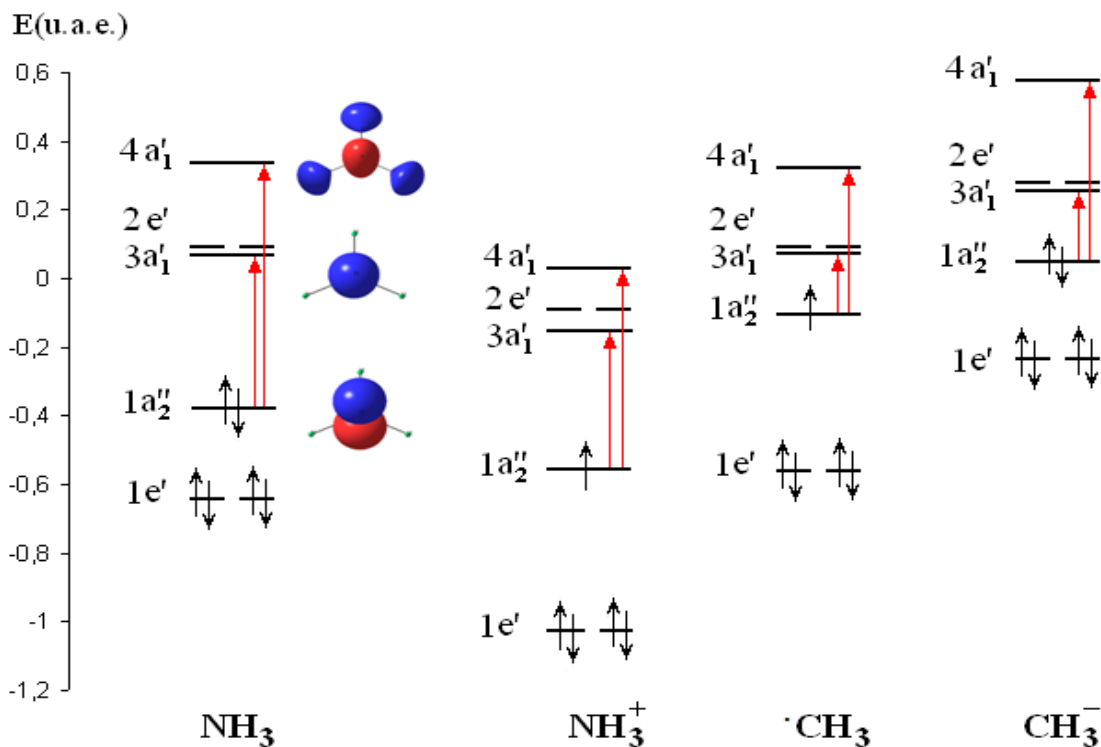


Fig. 3.3. Diagrama energetică a OM pentru moleculele NH_3 , NH_3^+ , $\cdot\text{CH}_3$ și CH_3^-

Din diagrama OM (Figura 3.3; prin săgeți sunt indicate excitațiile monoelectronice ce produc stările excitate respective A_1' și A_2'') se observă că ultimul orbital populat (orbitalul HOMO) al moleculei NH_3 este de tip $1a_2''$ ocupat de doi electroni, ceea ce determină starea fundamentală $^1A_1'$. Același orbital HOMO de simetria $1a_2''$ al cationului NH_3^+ este populat de un singur electron, iar starea fundamentală va fi $^2A_2''$. În cazul moleculelor $\cdot\text{CH}_3$ și CH_3^- situațiile sunt similare cu cele ale moleculelor NH_3^+ și NH_3 respectiv.

Orbitalul HOMO de tip $1a_2''$ în radicalul $\cdot\text{CH}_3$ este populat de un singur electron, starea fundamentală fiind $^2A_2''$, iar în cazul anionului CH_3^- același orbital este dublu populat starea fundamentală fiind $^1A_1'$. Astfel transferul de sarcină de la sau la molecula respectivă schimbă popularea OM, nu și funcțiile OM. Astfel, în toate cazurile, orbitalul HOMO de tip $1a_2''$ este în totalmente orbitalul $2p_z$ al atomului central de azot sau de carbon. Orbitalul LUMO de tip $3a_1'$ este orbitalul Ridberg $3s$ al azotului sau carbonului, iar orbitalul LUMO+2 de tip $4a_1'$ este un OM de antilegătură cu componența $\{2s^N - (1s^{\text{H1}} + 1s^{\text{H2}} + 1s^{\text{H3}})\}$.

Secțiunea transversală a SEPA pentru stările multielectronice fundamentală $^1A_1'$ și excitate $^1A_2''$ pentru molecula NH_3 și a stării fundamentale $^2A_1'$ pentru cationul NH_3^+ de-a lungul coordonatei de instabilitate este reprezentată în Figura 3.4.

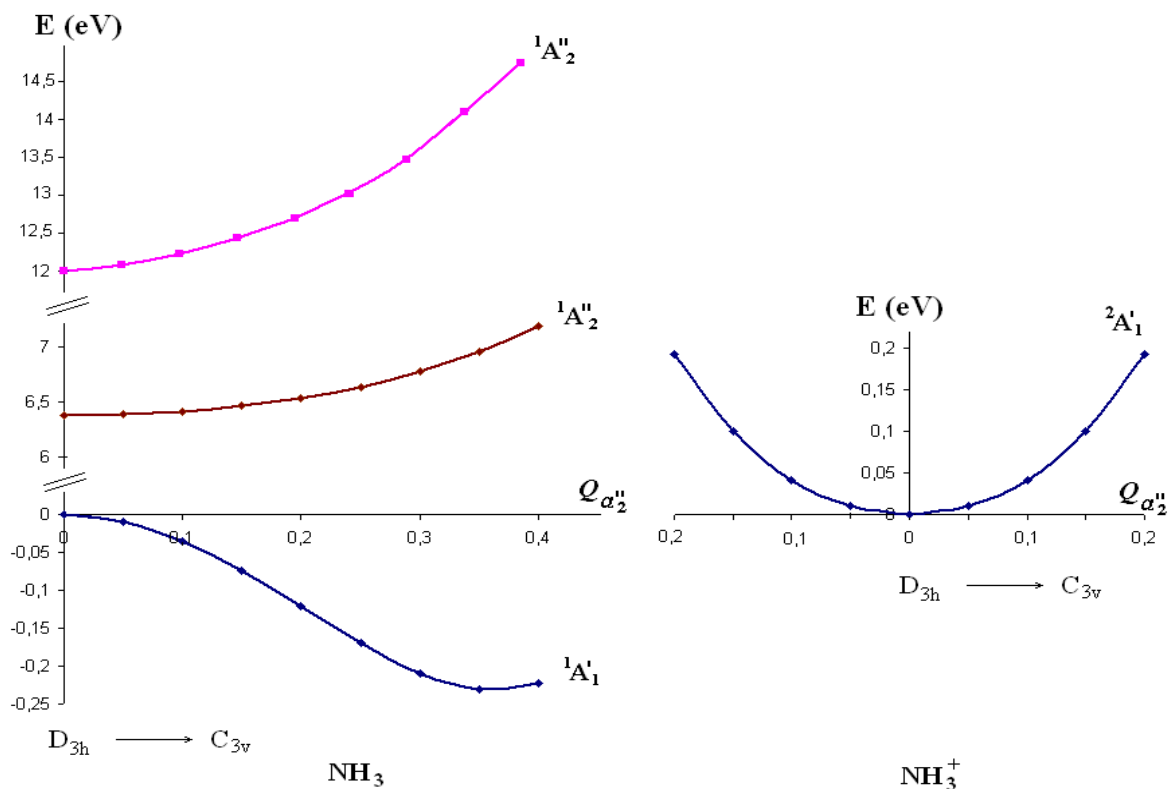


Fig. 3.4. Secțiunea transversală a SEPA a moleculelor NH_3 și NH_3^+ de-a lungul coordonatei de deformare $Q_{a_2''}$

Un aspect asemănător cu cel al moleculei de amoniac vor avea și curbele PA ale anionului de metil, iar PA a stării fundamentale a radicalului de metil va fi asemănător cu cel a cationului de amoniac.

Prin fitarea curbelor la formulele analitice din teoria PEJT se obțin valorile parametrilor vibronici (Tabelul 3.2), care cantitativ descriu instabilitatea sistemelor moleculare respective.

Tabelul 3.2. Parametrii vibronici calculați pentru sistemele moleculare NH_3 , NH_3^+ , $\cdot\text{CH}_3$ și CH_3^-

	NH_3	NH_3^+	CH_3^-	$\cdot\text{CH}_3$
K_0 (eV/Å ²)	4,92	7,39	4,70	6,40
F (eV/Å)	8,93	8,93	6,86	6,86
Δ (eV)	12,01	12,40	8,11	11,00
K_v (eV/Å ²)	-11,88	-5,94	-11,62	-5,81
K (eV/Å ²)	-6,96	1,45	-6,92	0,59

Se vede că pentru molecula NH_3 neutră $K < 0$ adică ea este instabilă față de piramidalizare. Când molecula NH_3 se oxidează are loc îndepărtarea unui electron de pe orbitalul HOMO de tip a_2'' (orbitalul $2p_z$ al atomului N), ceea ce reduce de două ori contribuția negativă a PEJT la curbura

SEPA produsă de stările excitate A_2'' . Într-adevăr, deoarece stările excitate sunt formate prin excitația unui electron, în aproximația OM $F=\sqrt{2}f$, unde f este constanta de cuplare vibronică orbitală [5, 148]:

$$f_2 = \langle a_2'' | (\partial H / \partial Q_{a_2''})_0 | 4a_1' \rangle \quad (3.2)$$

Pentru molecula NH_3 neutră avem $K_v(\text{NH}_3) \approx -4f^2/\Delta$. Pentru cationul NH_3^+ aceste valori devin egale cu $K_v(\text{NH}_3^+) \approx -2f^2/\Delta$. Astfel, pentru NH_3^+ contribuția vibronică $K_v(\text{NH}_3^+)$ la curbura SEPA devine egală cu $-5,94 \text{ eV}/\text{Å}^2$.

În plus, oxidarea mărește și valoarea lui K_0 . Aceasta rezultă din faptul că în aproximația monoelectronică constanta de forță K_0 este egală cu suma elementelor de matrice monoelectronice K_0^{en} și interacțiunea nucleu-nucleu K_0^{nn} :

$$K_0 = K_0^{\text{en}} + K_0^{\text{nn}}, \quad (3.3)$$

unde componentele electron-nucleu și nucleu-nucleu ale K_0 sunt respective:

$$K_0^{\text{en}} = \sum_l^{\text{occ}} n_l k_0(l) = \sum_l^{\text{occ}} n_l \left\langle l \left| \sum_\alpha (\partial^2 h(l) / \partial Q^2)_0 \right| l \right\rangle,$$

$$K_0^{\text{nn}} = \sum_l^{\text{occ}} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \left(\sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right)_0 \quad (3.4)$$

Aici: $k_0(l)$ sunt contribuțiile orbitale ale OM ocupați la K_0 ;

n_l este numărul de ocupație al l -lea OM;

$h(l)$ este operatorul Coulomb monoelectronic;

Z_α și Z_β sunt sarcinile nucleielor.

Pentru molecula NH_3 neutră contribuția orbitală a HOMO $k_0(1a_2'')$ este negativă și este egală cu $-4/15 q_p \xi_p^3$, dacă nucleul este deplasat de-a lungul axei orbitalului p corespunzător [87]. Aici ξ_p este exponentul Slater al OA p și q_p este popularea OA p . Valoarea calculată pentru OA $2p_z$ a atomului de azot este egală cu $-2,47 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Astfel, în comparație cu molecula neutră NH_3 , valoarea lui K_0 pentru cation crește și devine egală cu $K_0(\text{NH}_3^+) = 7,39 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Sumând K_0 și K_v pentru cation obținem valoarea rezultată a curburii SEPA pentru NH_3^+ , care este pozitivă și egală cu $K = 1,45 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Aceasta înseamnă că cationul NH_3^+ este stabil în configurația nucleară cu simetrie înaltă D_{3h} . Calculele numerice și analiza frecvenței vibrațiilor nu indică nici o frecvență imaginară în acest sistem. Prin urmare, oxidarea moleculei NH_3 conduce la slăbirea PEJT și la refacerea configurației nucleare planare.

Același efect de supresie a PEJT și de restabilire a configurației planare se observă și în cazul stărilor excitate ale moleculei NH_3 care sunt planare [149].

În cazul radicalului $\cdot\text{CH}_3$ și a anionului CH_3^- situația este inversă: forma neutră este stabilă în configurația planară, iar în procesul de reducere, odată cu anexarea unui electron, configurația planară este instabilă și devine piramidală.

Acest fapt este demonstrat calitativ, ca și în cazul amoniacului, prin forma curbelor dependenței stărilor fundamentale de coordonata de deformare a_2'' și cantitativ prin valoarea calculată a constantei K : $K(\cdot\text{CH}_3) = 0,59 \text{ eV}/\text{Å}^2$ și $K(\text{CH}_3^-) = -6,92 \text{ eV}/\text{Å}^2$.

Grupa metil în orice compus are configurația piramidală datorită transferului de sarcină orbitală pe p -OA perpendicular planului moleculei, situația devenind similară cu cea a anionul de metil.

3.2. Pseudo Efectul Jahn-Teller în formele redox ale moleculelor tetraatomice de tip X_2CE

Cum s-a arătat în publicațiile anterioare [102], moleculele de tip X_2CE (unde $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ și $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) în stările lor fundamentale sunt stabile și au configurația nucleară planară de simetria C_{2v} (Figura 3.5a). Stările excitate sunt instabile prin distorsiunea b_1 , ceea ce este echivalent cu ieșirea din planul xy al atomului E din grupa $\text{C}=\text{E}$ (Figura 3.5b), iar unghiul de deformare α pentru stările triplet sunt mai mari decât cele pentru stările singlet [150, 151].

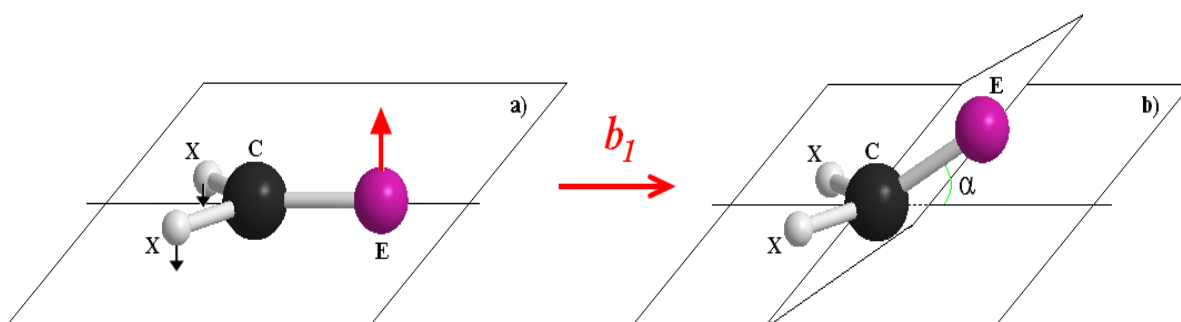


Fig. 3.5. Configurația nucleară planară (a) și deformarea b_1 cu trecerea în configurația piramidală (b) pentru anionii X_2CE^-

Coordonata de deformare Q_{b_1} al deformării b_1 va fi o combinație dintre coordonatele de deplasare a atomilor X și atomului E, variația lungimilor tuturor legăturilor, unghiurilor de valență și a unghiul ieșirii din plan α .

Modificarea structurii, după cum s-a menționat în capitolul 1, se datorează populării orbitalilor de antilegătură prin excitarea electronilor de pe nivelele HOMO sau prin adăția electronilor liberi. Astfel, anionii carbonilici de tip X_2CE^- posedă configurație nucleară de simetrie

C_s , similară cu configurația pentru stările excitate ale moleculelor neutre X_2CE respective. Pe de altă parte, conform teoriei vibronice, deformarea de tip b_1 pentru anionii tetraatomici X_2CE^- este determinată și caracterizată de interacțiunea stărilor multielectronice ($B_1 \otimes A_1$) produsul cărora conține deformația b_1 [150, 151].

Procedura obișnuită de optimizare a geometriei anionilor în simetria C_s a configurațiilor nucleare s-a efectuat prin metoda SCF, folosindu-se setul de bază 6-31G+*. Parametrii geometrici obținuți: lungimea legăturii, unghiul de valență și unghiul de deformare ($\angle\alpha$), sunt dați în Tabelul 3.3 de mai jos, unde sunt indicate și valorile obținute teoretic de alți autori [106, 108]. Date experimentale referitoare la valorile parametrilor geometrici a anionilor carbonilici nu există.

În primul rând, menționăm, reieșind din Tabelul 3.3, că valorile obținute sunt comparabile cu cele indicate în referințele respective, ceea ce demonstrează corectitudinea metodei și seturilor de funcții pentru OA alese.

În seria H_2CE^- se observă reducerea unghiurilor de distorsiune $\angle\alpha$ în ordinea $H_2CO^- > H_2CS^- > H_2CSe^-$ și scăderea energiei de stabilizare Pseudo Jahn-Teller (ΔE_{PJT}). Deci, se poate afirma că pentru anionul H_2CSe^- diferența mică ($0,0005 \text{ eV} = 0,0482 \text{ kJ/mol}$) între energiile configurației nucleare planară și piramidală denotă existența unui echilibru între aceste configurații.

În seria F_2CE^- există o situație practic asemănătoare. În dependență de substituentul oxigenului, unghiurile de distorsiune scad în ambele serii H_2CE^- și F_2CE^- în ordinea $O > S > Se$.

Tabelul 3.3. Parametrii geometrici și energia de stabilizare JT a configurației piramidale în comparație cu cea planară pentru anionii X_2CE^-

	H_2CO^- / [108]	H_2CS^-	H_2CSe^-
R_{C-E} (Å)	1,317 / 1,30	1,837	1,909
R_{C-H} (Å)	1,092 / 1,09	1,078	1,077
$\angle HCH$ (°)	115,37 / 116,5	117,29	117,05
$\angle\alpha$ (°)	25 / 27	15	10
ΔE_{PJT} (eV)	0,041	0,004	0,0005
	F_2CO^- / [106]	F_2CS^-	F_2CSe^-
R_{C-E} (Å)	1,297 / 1,267	1,771	1,878
R_{C-F} (Å)	1,409 / 1,414	1,390	1,390
$\angle FCF$ (°)	106,08 / 108	106,58	106,22
$\angle\alpha$ (°)	40 / 38	40	35
ΔE_{PJT} (eV)	1,180	0,499	0,382

În funcție de substituentul hidrogenului, unghiurile de distorsiune în seria F_2CE^- sunt mai mari decât cele din seria H_2CE^- .

Explicația este următoarea: atunci când atomii de hidrogen sunt substituiți cu atomi de halogen, densitatea electronilor este deplasată de la atomul de O, S sau Se la atomul de C. Creșterea densității duce la rehibridizarea atomului de carbon de la sp^2 la sp^3 și distorsiunea configurației lui geometrice planară. Odată cu mărirea electronegativității halogenilor crește și unghiul de deformare în afara planului, deci $\alpha(H_2CE^-)$ are cea mai mică valoare și $\alpha(F_2CE^-)$ cea mai mare.

Cu scopul determinării instabilității PJT a configurației nucleare planare a anionilor tetraatomici de tip X_2CE^- s-a analizat structura electronică a lor în simetria C_{2v} .

Din diagrama OM (Figura 3.6) se observă că în ambele cazuri orbitalul HOMO ocupat cu un singur electron este de tip b_1 ($2b_1$ pentru H_2CO^- și $3b_1$ pentru F_2CO^-), care determină starea fundamentală 2B_1 a anionilor de acest tip. OM de tip b_1 este un orbital de antilegătură format din OA ai carbonului și oxigenului.

Săgețile indică excitarea unui singur electron de pe orbitalul HOMO de tip b_1 pe orbitalul LUMO de tip a_1 ($6a_1$ pentru H_2CO^- și $9a_1$ pentru F_2CO^-) cu formarea primei stări excitate 2A_1 . Interacțiunea dintre strile multielectronice 2B_1 și 2A_1 produce deformarea b_1 caracteristică acestor sisteme.

Intervalul HOMO – LUMO în anionul H_2CO^- este $6,25 \text{ eV} = 603,03 \text{ kJ/mol}$, iar în anionul F_2CO^- este $5,44 \text{ eV} = 524,87 \text{ kJ/mol}$, ceea ce demonstrează posibilitatea electronului de a trece pe orbitalul a_1 mai mare în cazul F_2CO^- comparativ cu H_2CO^- .

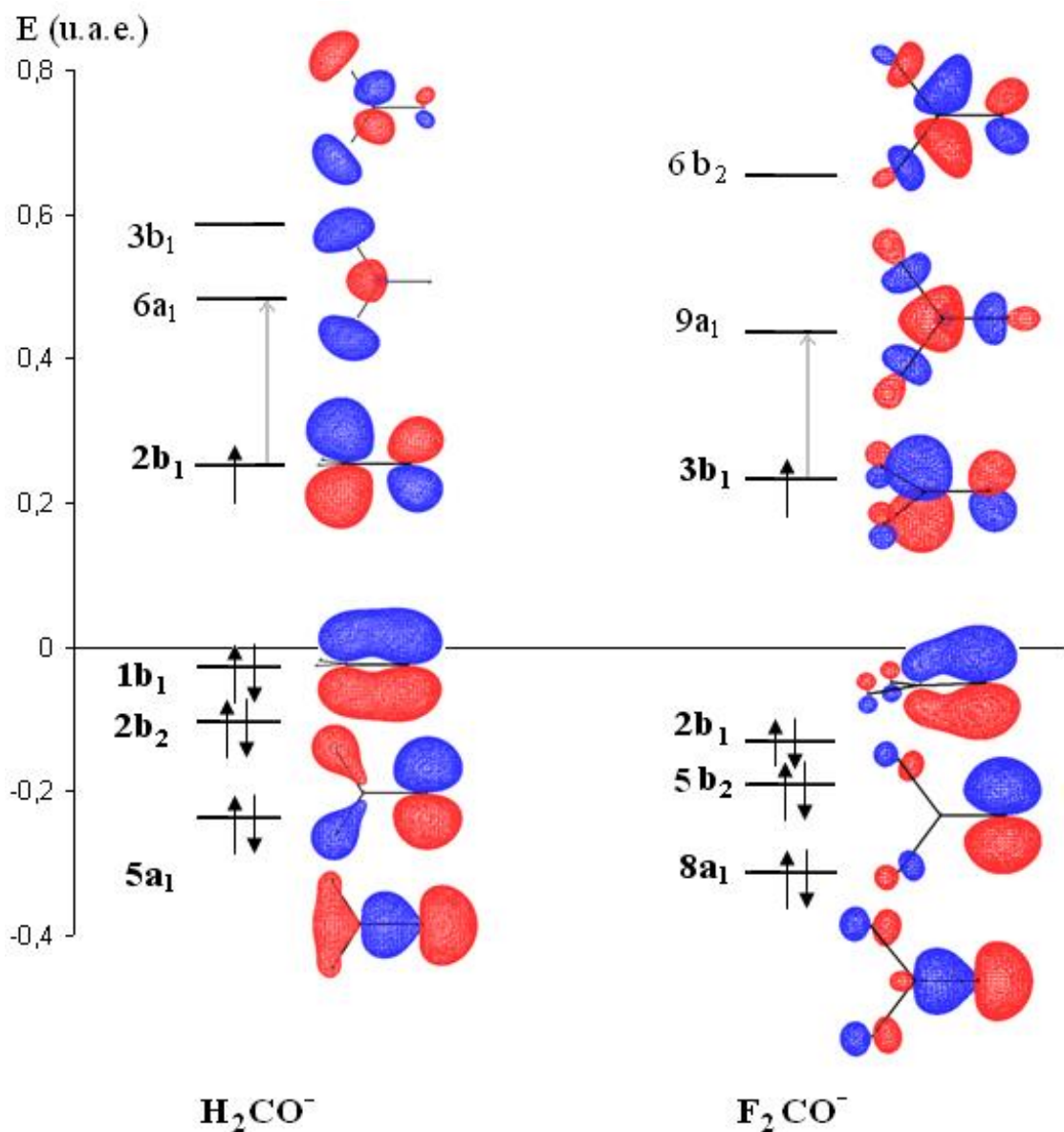


Fig. 3.6. Diagrama energetică a OM ai anionilor H_2CO^- și F_2CO^- în configurația planară C_{2v}

Dependența energetică a PA a stării fundamentale B_1 și stării excitate A_1 în funcție de coordonata de deformare Q_{b1} (echivalentă cu unghiul α în $^\circ$) este reprezentată în Figurile 3.7 a și b de mai jos.

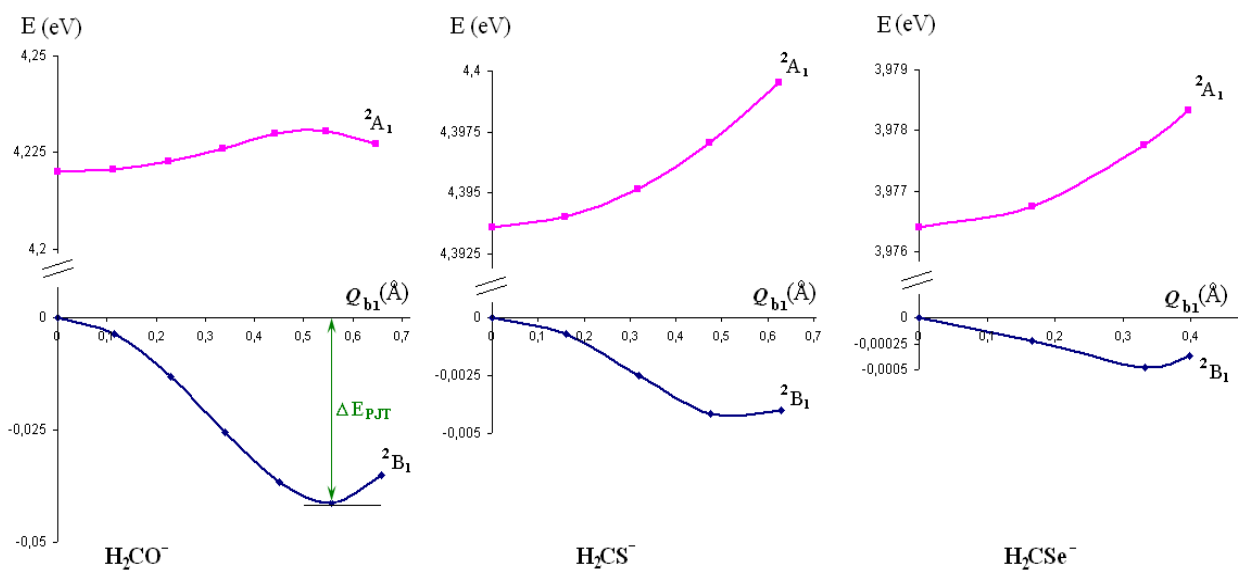


Fig. 3.7a. Secțiunea transversală a PA a stării fundamentale 2B_1 și primei stări excitate 2A_1 de-a lungul coordonatei Q_{b1} pentru seria H_2CE^-

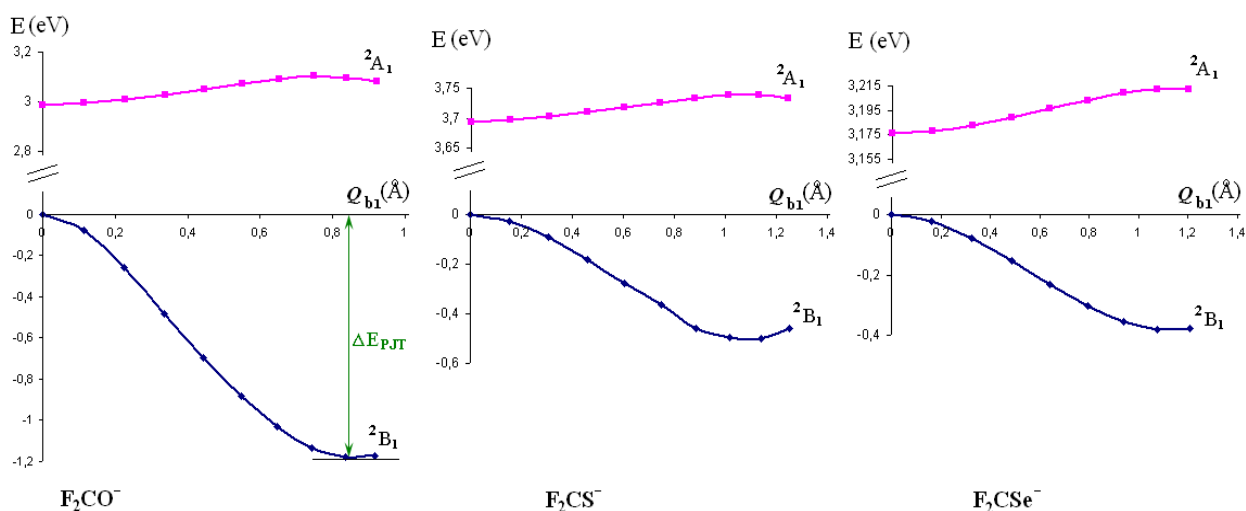


Fig. 3.7.b. Secțiunea transversală a PA a stării fundamentale 2B_1 și primei stări excitate 2A_1 de-a lungul coordonatei Q_{b1} pentru seria F_2CE^-

Din curbele respective (Figurile 3.7 a și b) se poate determina energia de stabilizare PJT (ΔE_{PJT}) și intervalul dintre stările B_1 și A_1 . Astfel pentru anionul H_2CO^- : $\Delta E_{PJT} = 0,045 \text{ eV} = 4,34 \text{ kJ/mol}$ și $\Delta(B_1-A_1) = 4,22 \text{ eV} = 407,2 \text{ kJ/mol}$, iar pentru anionul F_2CO^- : $\Delta E_{PJT} = 1,2 \text{ eV} = 115,8 \text{ kJ/mol}$ și $\Delta(B_1-A_1) = 3 \text{ eV} = 298 \text{ kJ/mol}$.

În seria H_2CO^- , H_2CS^- , H_2CSe^- ΔE_{PJT} se micșorează de 10 ori, iar în seria F_2CO^- , F_2CS^- , F_2CSe^- de 2 ori. Minimul stării fundamentale pentru fiecare moleculă corespunde unghiului de deformare indicat în Tabelul 3.3 de mai sus.

Prin fitarea datelor calculate ale curbelor la ecuația 3.5 din teoria vibronică pentru interacțiunea $B_1 \otimes A_1$, se obțin parametrii vibronici (Tabelul 3.4) a anionilor studiați.

$$\varepsilon_0(Q_{b_1}) = \frac{1}{2} \left[K_0 Q_{b_1}^2 - (\Delta^2 + 4V^2 Q_{b_1}^2)^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

Tabelul 3.4. Parametrii cuplajului PJT pentru anionii de tip X_2CE^-

	H_2CO^-	H_2CS^-	H_2CSe^-
K_0 (eV/Å ²)	2,690	0,9198	0,781
V (eV/Å)	2,628	1,468	1,259
Δ (eV)	4,22	4,394	3,976
K_v (eV/Å ²)	-3,272	-0,981	-0,798
K (eV/Å ²)	-0,582	-0,061	-0,017
	F_2CO^-	F_2CS^-	F_2CSe^-
K_0 (eV/Å ²)	5,384	2,219	1,748
V (eV/Å)	5,141	2,893	2,346
Δ (eV)	2,988	3,694	3,176
K_v (eV/Å ²)	-17,69	-4,531	-3,466
K (eV/Å ²)	-12,306	-2,311	-1,718

Ca urmare a proceselor redox, se schimbă contribuțiile vibronice ale anionului în comparație cu forma neutră a aceluiași molecule.

Așa cum se arată în Tabelul 3.4, valorile V și K_0 pentru anioni sunt nenule în comparație cu moleculele neutre, ceea ce demonstrează că procesul de reducere mărește parametrii vibronici și scade stabilitatea anionilor în comparație cu moleculele neutre respective.

3.3. Activarea fosforului alb indusă de Efectul Jahn-Teller

Drept un exemplu al activării, funcționalizării moleculei P_4 și fragmentării sale mediate de complexii metalelor de tranziție este reacția de interacțiune termică a trihidrurii [(triphos)RhH₃] (unde triphos=1,1,1-tri(difenilfosfanilmetil)etan) cu fosforul alb, care rezultă în fosfină și complexul [(triphos)RhP₃], descrisă în Figura 3.8, determinată experimental [112, 117, 120]:

- A) eliminarea reductivă termică a H₂ din trihidrura [(triphos)RhH₃] în soluție THF (tetrahidrofuran), la 70°C și generarea complexului de tranziție [(triphos)MH];
- B) adăugarea oxidativă a P₄ cu formarea complexului intermediar [(triphos)MH(η¹: η²-P₄)];
- C) migrarea intramoleculară a atomului de hidrogen de la metal la fosfor (la temperatura 40°C) cu obținerea complexului [(triphos)M(η¹: η²-HP₄)];
- D) adăugarea moleculei de hidrogen ($P(H_2) > 1 \text{ atm}$) la complexul [(triphos)M(η¹: η²-HP₄)] cu scindarea legăturii P-P și separarea fosfinei și formarea complexului [(triphos)MP₃].

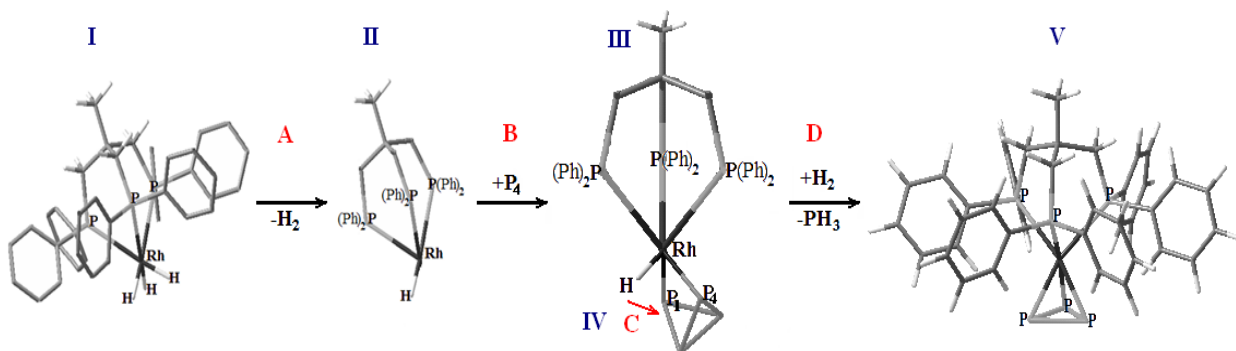


Fig. 3.8. Reacția fosforului alb cu complexul [(triphos)RhH₃]

Pentru a confirma posibilitatea de realizare a acestui mecanism s-a studiat teoretic profilul energetic al căii de reacție respective (Figura 3.9), structurile geometrice posibile pentru reactanți (complexul I - [(triphos)RhH₃] și P₄), intermediari (complecșii II-IV: [(triphos)RhH] – II, [(triphos)RhH(η¹:η¹-P₄)] – III, [(triphos)Rh(η¹:η²-HP₄)] – IV) și produși (complexul V - [(triphos)RhP₃] și PH₃) [152].

După cum se vede din Figura 3.9, fiecare etapă a reacției date este însoțită de un câștig de energie, astfel încât mecanismul general de reacție în cele patru etape pare a fi rezonabil. La fel, generarea complexului intermediar [(triphos)RhH(η¹:η¹-P₄)] (III) urmată de migrarea intramoleculară a atomului de hidrogen de la atomul de metal la unul din atomii de fosfor pentru a produce complexul IV (s-au examinat modalitățile de migrare la toți atomii de fosfor) este un proces energetic favorabil [152 - 154].

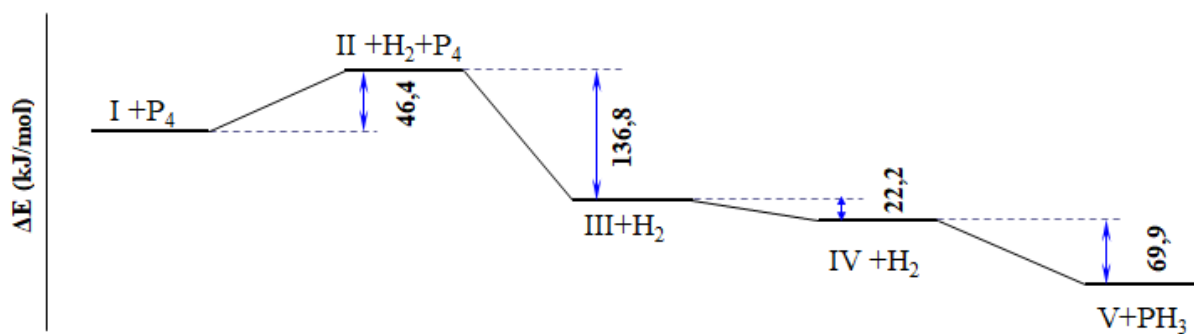


Fig. 3.9. Profilul energetic calculat al mecanismului general de complexare

Complexul [(triphos)RhH(η¹:η²-P₄)] (intermediarul **III**) prezintă interes în explicarea geometriei de „fluture” a moleculei coordonate P₄ datorate EJT indus de Transferul Orbital de Sarcină (TOS) [147]. La fel ca toți intermediari obținuți în această reacție, intermediarul **III** a fost izolat experimental [120].

Pentru a se apropia mai mult de experiment, s-au considerat trei moduri de coordonare a moleculei P₄ la complexul [(triphos)RhH] (**II**) (Figura 3.10): prin vârful tetraedrului (**IIIa**), prin latura sa (**IIIb**) și cu planul său (**IIIc**).

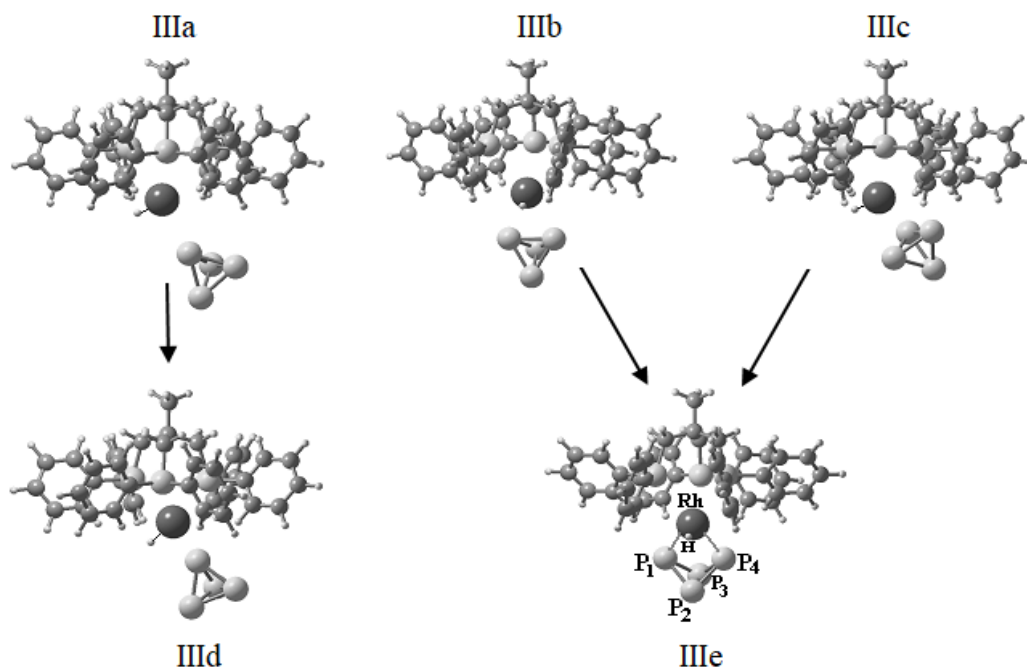


Fig. 3.10. Diferite moduri de coordonare a moleculei P₄ la complexul [(triphos)RhH]

În primul caz (din **IIIa** rezultă **IIIc**) nu se observă nicio schimbare a geometriei, legătura M-P₄ nu se formează, iar calculele nu indică niciun transfer de sarcină de la sau la molecula de fosfor alb, adică P₄ nu este activat. Optimizarea geometriilor celorlalte două structuri **IIIb** și **IIIc** are ca rezultat același complex stabil **IIIe**, prezentat în Figura 3.11.

Se observă că structura geometrică a P₄ se modifică semnificativ prin coordonarea la complexul [(triphos)RhH]: una dintre legăturile P-P (P₁-P₄) este ruptă, iar tetraedrul P₄ este deschis pentru a forma geometria „fluture” [147, 152, 155].

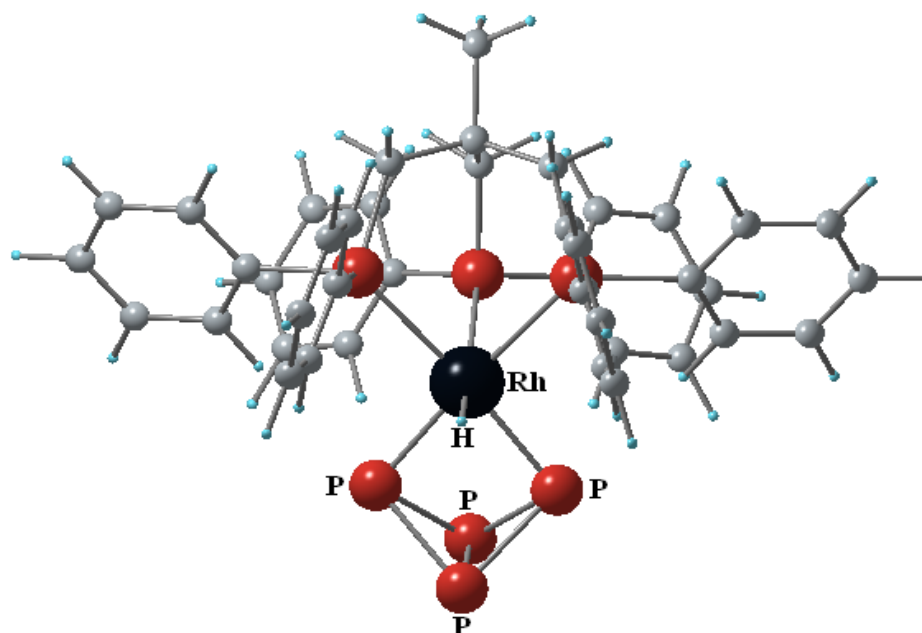


Fig. 3.11. Structura complexului [(triphos)RhH($\eta^1:\eta^2$ -P₄)] în geometria optimizată

Parametrii geometrici calculați (lungimea legăturii – R, ordinal de legătură - n și unghiul diedral - dih) pentru molecula P₄ tetraedrică liberă, pentru forma sa redusă P₄⁻ și pentru P₄ coordată (în [(triphos)RhH($\eta^1:\eta^2$ -P₄)]), sunt prezentate în Tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Parametrii geometrici calculați și ordinal de legătură pentru diferite forme P₄

	P ₄ tetraedru	P ₄ ⁻	P ₄ ^{coord} (IIIe)	<p>R(Rh-P₁/P₄)=2,32 Å</p>
R(P₁-P₄) Å	2,19	2,82	2,95	
R(P₂-P₃) Å	2,19	2,19	2,22	
R(P₁/P₄-P₂/P₃) Å	2,19	2,23	2,28	
dih \angleP₁P₂P₃-P₄P₂P₃ °	70,53	94,66	95,25	
n (P₁-P₄)	0,97	0,45	0,13	
n (P₂-P₃, P₁/P₄-P₂/P₃)	0,97	0,96	0,89	

Într-o serie de lucrări [147, 152, 155] s-a arătat că geometria „fluture” a moleculei coordonate P₄ se datorează Efectului Jahn-Teller indus de TOS la starea sa excitată triplu degenerat.

În analiza detaliilor redistribuirii electronice în complexul [(triphos)RhH($\eta^1:\eta^2$ -P₄)], pare adecvat să se utilizeze definiția pentru legarea sau unirea ligandului sugerată de prof. I. Bersuker în monografia sa [16]. În terminologia OM „multiplicitatea legăturii orbitale (mono-, di-, și multiorbital) este egală cu numărul de OM complex-ligand de legătură necompensați de OM de antilegătură” [16 (Cap. 6.3, pag. 257)]. Din această definiție rezultă că transferul de sarcină

electronică la și de la ligand se datorează formării unor astfel de OM de legătură necompensați ale întregului complex.

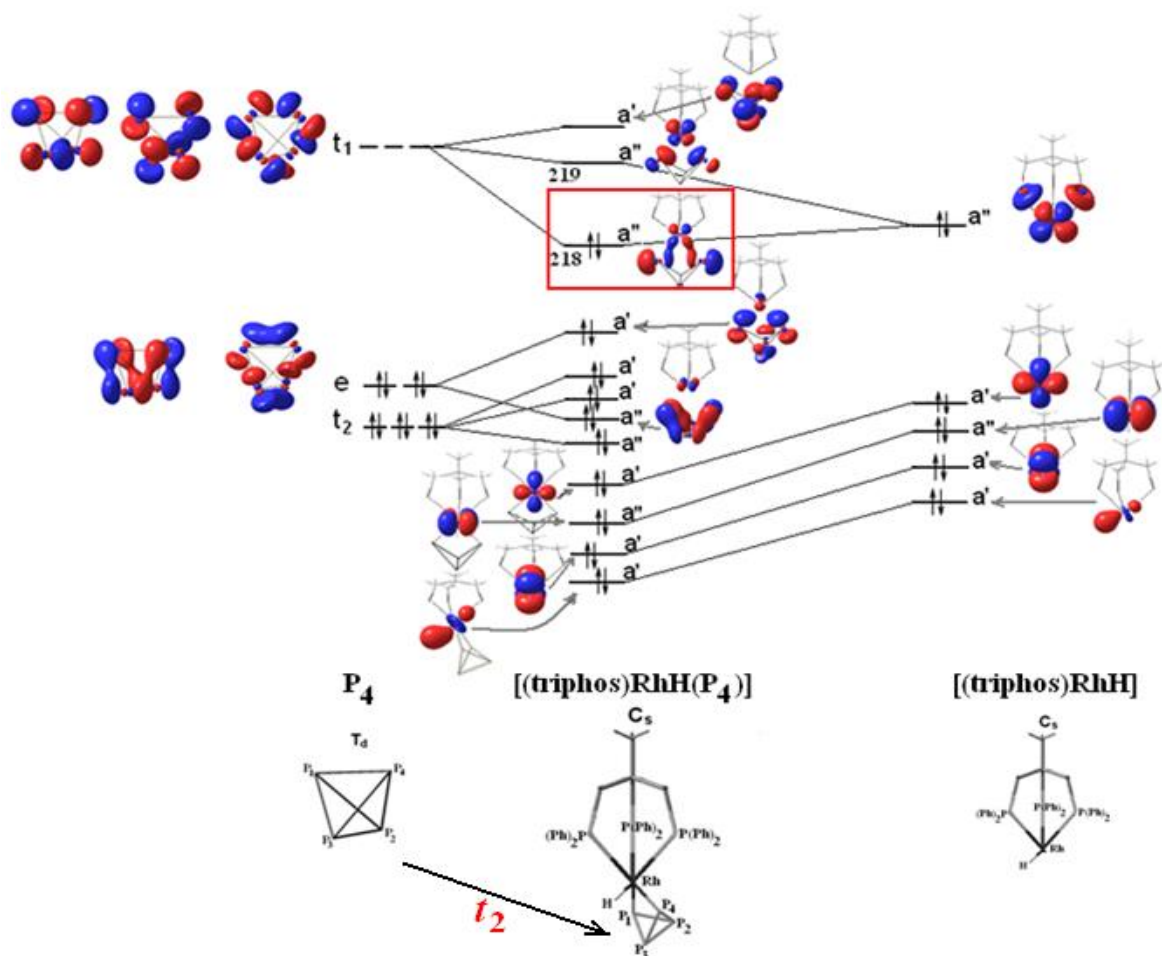


Fig. 3.12. Diagrama corelării OM pentru $P_4 - [(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2-P_4)] - [(\text{triphos})\text{RhH}]$

În Figura 3.12 sunt reprezentați OM de frontieră ai moleculei neutre P_4 tetraedrice, ai complexului ce conține fosforul coordinat $[(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2-P_4)]$ și complexului $[(\text{triphos})\text{RhH}]$. Starea multielectronică fundamentală a moleculei libere P_4 tetraedrice este nedegenerată și are o configurație electronică cu înveliș închis. Când P_4 este coordinat, în complexul $[(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2-P_4)]$ se formează legături Rh- P_4 prin formarea OM de legătură 218 prin transfer de sarcină orbitală de pe OM al complexului $[(\text{triphos})\text{RhH}]$ ocupat (care la rândul său este format din OA $4d_{xz}$ al atomului de Rh) pe unul dintre orbitalii t_1 neocupați ai termenului T_1 triplu degenerat al P_4 (*the π -type back donation*). OM 218 de legătură al complexului $[(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2-P_4)]$ este necompensat de OM 219 de antilegătură al complexului dat, deci, conform definiției, apare o legătură monoorbitală complex-ligand. Transferul TOS de $\Delta q=0,68\bar{e}$ este destul de semnificativ și declanșează EJT prin distorsiuni de tip t_2 [155], care reprezintă geometria „fluture” a moleculei P_4 .

3.5. Concluzii la capitolul 3

- 1) S-a aratat că distorsiunea de tip a_2'' a moleculelor AH_3 considerate și a formelor lor oxidate sau reduse se datorează PEJT. S-a analizat modul în care oxidarea și reducerea sistemelor moleculare influențează la sporirea sau suprimarea PEJT, rezultând deformarea (cazul anionului CH_3^-) sau restabilirea (cazul cationului NH_3^+) configurației planare [148].
- 2) S-a aratat că reducerea moleculelor de tip X_2CE până la anionii respectivi conduce la creșterea PEJT care la rândul său induce piramidalizarea configurației acestor anioni [150, 151].
- 3) Calculele oferă o dovadă teoretică privind activarea și hidrogenarea directă a fosforului alb până la PH_3 prin intermediul complexului [(triphos)RhH₃]. Molecula P_4 coordinată (complexul [(triphos)RhH($\eta^1:\eta^2$ -P₄)]) este activată prin ruperea unei legături P-P (P1-P4) datorită transferului orbital de sarcină de pe OM $4d_{xz}$ ocupat al complexului pe unul dintre orbitalii t_1 neocupați ai termenului T_1 triplu degenerat ai P_4 tetraedric. Transferul de $\Delta q = 0,68\bar{e}$ este suficient de semnificativ și declanșează EJT cu ulterioara deformarea „fluture” a moleculei tetraedrice [147, 152 - 155].

4. CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică importantă expusă și soluționată în cadrul tezei constă în stabilirea originii vibronice a instabilității configurației nucleare înalt-simetrice în sistemele moleculare considerate în baza calculelor *ab initio* a structurii lor electronice și a efectelor vibronice (JT și PJT). Totodată, s-a demonstrat posibilitatea de manipulare a structurii moleculare (geometrice) prin schimbarea EJT și PEJT în procesele chimice redox și de coordinare.

Din rezultatele obținute urmează concluziile:

- S-a studiat stabilitatea și instabilitatea configurației nucleare înalt-simetrice a unui șir de sisteme moleculare în baza calculelor *ab initio* și a teoriei vibronice, cum sunt: trifluorurile metalelor de tranziție MF_3 [122, 123], aqua-clusterii protonați de tip $H^+(H_2O)_n$ [134], alchenele C_nH_4 [146], radicalul și cationul de hidroniu [141-143].

Un rezultat semnificativ este demonstrarea originii metastabilității radicalului H_3O^\bullet ca acțiune comună a PEJT în starea fundamentală și a EJT în prima stare excitată [142].

- Un rezultat absolut nou este obținerea valorilor momentului dipolar, cuadropolar și a polarizabilității pentru sistemele plan-trigonale MF_3 ($M=V, Cr, Mn$) și M_3 ($M=Li, Na, K$) cu stări fundamentale degenerate [123, 126, 129, 130]. Aceste rezultate sunt în conformitate cu observațiile experimentale ale fenomenelor și proprietăților caracteristice sistemelor cu degenerare electronică.
- S-a demonstrat că sporirea sau suprimarea PEJT în procesele redox duce la schimbarea structurii electronice și geometrice a sistemelor moleculare. În cazul sistemelor de tip AH_3 sporirea sau suprimarea PEJT conduce la distorsiunea (cazul anionului CH_3^-) sau restabilirea (cazul cationului NH_3^+) configurației planare [148].

Reducerea moleculelor de tip X_2CE până la anionii respectivi conduce la creșterea PEJT și piramidalizarea configurației acestor anioni [150-151].

- Activarea moleculelor mici prin coordinare se datorează Efectului Jahn-Teller sau Pseudo Efectului Jahn-Teller, induse de transferul orbital de sarcină [147, 152, 155]. Astfel, activarea moleculei fosforului alb se datorează transferului orbital de sarcină de pe OM ocupat al Rh pe unul dintre orbitalii t_1 triplu degenerați neocupați ai P_4 , ceea ce declanșează EJT cu ulterioara deformare "fluture" a configurației tetraedrice [152-154].

Recomandări: Explorarea prezentului studiu deschide noi direcții de cercetare și aplicare în domeniile fizicii și chimiei moleculelor și cristalelor, inclusiv spectroscopia în toate diapazoanele undelor electromagnetice (vizibil, UV, IR, RES, RMN, radiospectroscopia, difuziunea Rayleigh și Raman), proprietățile electrice și magnetice, cristalochimia și cristalofizica, inclusiv tranzițiile structurale de fază și feroelectricitatea, reacțiile chimice, activarea moleculelor, cataliza omogenă și eterogenă, diversele procese redox, coordinarea grupurilor moleculare la centrele de metal și interacțiunile electron – conformaționale în biologie, etc.

Rezultatele obținute se recomanda a fi utilizate la predarea disciplinei ”Chimie Computațională” cu scopul de a contribui la înțelegerea diverselor aspecte structurale ale sistemelor moleculare și explicarea proprietăților și fenomenelor în baza structurii electronice.

BIBLIOGRAFIE

1. Vibronic coupling, https://en.wikipedia.org/wiki/Vibronic_coupling. [Online] (vizitat la 24.08.2017).
2. Jahn H.A., Teller E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I- Orbital Degeneracy. In: *Proceedings of the Royal Society, ser. A*, 1937, 161 (905), p. 220-235.
3. Болотин А.Б., Степанов Н.Ф. *Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул*. Москва : Изд. Московского университета , 1973, 227 с.
4. Englman R. *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*. London : Wiley-Interscience, 1972, 350 p.
5. Bersuker I.B. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, 2006, 616 p.
6. Bersuker I.B., Polinger V.Z. *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*. Berlin, New York : Springer-Verlag, 1989, 422 p.
7. Bersuker I.B. *The Jahn-Teller Effect and beyond*. Chişinău: Tipografia AŞM, 2008, 400 p.
8. Берсукер И.Б. *Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии*. Москва : Наука, 1987, 344 с.
9. Bersuker I.B. Inversion Splitting of Levels in Free Complexes of Transition Metals. In: *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1963, 16 (4), p. 933-938.
10. Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. In: *Advances in Chemical Physics*, 1984, 57, p. 59-246.
11. Applegate B.E., Barckholtz T.A., Miller T.A. Explorations of conical intersections and their ramifications for chemistry through the Jahn–Teller effect. In: *Chemical Society Reviews*, 2003, 32 (1), p. 38-49.
12. Paterson M.J., Bearpark M.J., Robb M.A. The curvature of the conical intersection seam: an approximate second-order analysis. In: *Journal Chemical Physics*, 2004, 121 (23), p. 11562-11571.
13. Paterson M.J., et al. Conical intersection: a perspective on the computation of spectroscopic Jahn-Teller parameters and the degenerate intersection space. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7, p. 2100-2115.
14. Kaplan M., Vekhter B. *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals*. New York: Plenum Press, 1995, 427 p.
15. Bersuker I.B. The Jahn-Teller effect as a general tool for solving molecular and solid state problems: Novel findings. In: *Journal of Molecular Structure*, 2007, 838, p. 44-52.

16. Bersuker I.B. *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory*. 2nd Edition, New Jersey: Wiley, 2010, 759 p.
17. Fischer G. *Vibronic Coupling: The Interaction Between the Electronic and Nuclear Motions*. London: Academic Press, 1984, 222 p.
18. Bersuker I.B. A unique Jahn–Teller mechanism of all the Symmetry Breakings in molecular systems and condensed matter. In: *Advances in quantum chemistry*, 2003, 44, p. 2-12.
19. Bersuker I.B. Spontaneous symmetry breaking in matter induced by degeneracies and pseudodegeneracies. In: *Advances in Chemical Physics*, 2016, 160, p. 159-208.
20. Bersuker I.B. The Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect in materials science. In: *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, p. 1-23.
21. Lupașcu T., Gorincioi N. Acad. Isaac Bersuker la 85 de ani. În: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 2013, 1 (28), p. 175.
22. Bersuker I.B. Quantum chemistry in moldova – 50 years. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2009, 4 (1), p. 36-43.
23. Hartree D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, 24 (1), p. 89-110.
24. Slater J.C. Note on Hartree’s Method. In: *Physical Review*, 1930, 35 (2), p. 210-211.
25. Zsako I. *Chimie fizică: Structura atomilor și a moleculelor*. București : Editura didactică și pedagogică, 1973, 688 p.
26. Jensen F. *Introduction to computational chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2007, 600 p.
27. Roothaan C.C.J. New developments in molecular orbital theory. In: *Reviews of Modern Physics*, 1951, 23 (2), p. 69-89.
28. Jugl A. *Chimie cuantică*. București : Editura Științifică, 1971, 528 p.
29. Schmidt M.W., et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. In: *Journal of Computational Chemistry*, 1993, 14 (11), p. 1347-1363.
30. Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Granovsky A.A. Molecular modelling by using the PC GAMESS program: from diatomic molecules to enzymes. In: *Moscow University Chem. Bull.*, 2004, 45 (2), p. 75-102.
31. GAMESS, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
32. Yates J.H., Pitzer R.M. Molecular and electronic structures of transition metal trifluorides. In: *Journal of Chemical Physics*, 1979, 70 (9), p. 4049-4055.
33. Martins J.L., Car R., Buttet J.J. Electronic properties of alkali trimers. In: *Chemical Physics*, 1983, 78 (9), p. 5646-5655.

34. Гиричева Н.И., и др. Структура и силовое поле молекул ScF_3 и LuCl_3 электронографическое исследование. В: *Журнал структурной химии*, 1976, 17 (5), p. 797-801.
35. Гиричев Г.В., и др. Электронографическое исследование строения молекулы трифторида железа. В: *Журнал структурной химии*, 1991, 32 (4), p. 62-67.
36. Schwerdtfeger P. Second-Order Jahn-Teller Distortions in Group 17 Fluorides EF_3 (E = Cl, Br, I, and At). Large Relativistic Bond Angle Changes in AtF_3 . In: *Journal of Physical Chemistry A*, 1996, 100 (8), p. 2968-2973.
37. Соломоник В.Г., Слизнев В.В., Балабанов Н.Б. Структура, силовое поле, частоты колебаний и интенсивности ИК-спектра молекулы ScF_3 по данным неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции. В: *Журнал неорганической химии*, 1995, 40 (12), p. 2024-2029.
38. Соломоник В.Г., Слизнев В.В., Балабанов Н.Б. Неэмпирическое исследование строения, силовых полей и колебательных спектров молекул трифторидов d- металлов MF_3 (M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni). В: *Журнал неорганической химии*, 1997, 42 (3), p. 496-501.
39. Solomonik V.G., Sliznev V.V., Balabanov N.B. *Ab initio* Study of the Jahn-Teller Effect in MnF_3 . In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1997, 200, p. 77-82.
40. Solomonik V.G., Boggs J.E., Stanton J.F. Jahn-Teller Effect in VF_3 . In: *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103 (7), p. 838-840.
41. Solomonik V.G., Boggs J.E., Stanton J.F. The ground singlet and low-lying triplet electronic states of CuF_3 . In: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2000, 496 (1-3), p. 213-216.
42. Tunde J. *Chimia metalelor tranziționale*. Oradea: Ed. Universitatea Oradea, 2004, 213 p.
43. Solomonik V.G., Mukhanov A.A. Molecular structure and spectra of titanium and vanadium trifluorides: complete basis set CCSD(T) study. В: *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 88 (1), p. 85-93.
44. Hargittai M., et al. The structure of the free MnF_3 molecule – a beautiful example of the Jahn-Teller Effect. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119 (38), p. 9042-9048.
45. Child M.S., Longuet-Higgins F.R.S. Studies of the Jahn-Teller Effect III. The rotational and vibrational spectra of symmetric-top molecules in electronically degenerate states. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 1961, 254 (1041), p. 259-294.
46. Bersuker I.B., Ogurtsov I.Ya. The Jahn-Teller Effect in dipole (multipole) moments and polarizabilities of molecules. In: *Advances in Quantum Chemistry*, 1986, 18, p. 1-84.

47. Огурцов И.Я., Шапарев Ю.В., Берсукер И.Б. Вращательное комбинационное рассеяние света молекулами-сферическими волчками в электронно-вырожденном или псевдо-вырожденном состоянии. В: *Журнал Оптика и спектроскопия*, 1978, 45, p. 672-678.
48. Balabanov N.B., Boggs J.E. *Ab initio* study of molecular and electronic structures of early transition metal trihydrides MH₃ (M=Sc, Ti, V, Fe). In: *Journal of Physical Chemistry*, series A, 2000, 104 (7), p. 1597-1601.
49. Balabanov N.B., Boggs J.E. Molecules MH₃ (M=Cr, Mo, W) are pyramidal: CCSD(T) *ab initio* study of structure and vibrational dynamics. In: *Journal of Physical Chemistry*, A, 2000, 104 (31), p. 7370-7374.
50. Martins J., Car R., Buttet J. Electronic properties of alkali trimers. In: *Journal of Chemical Physics*, 1983, 78 (9), p. 5646-5655.
51. Thompson T., Truhlar D., Mead A. On the form of the adiabatic and diabatic representation and the validity of the adiabatic approximation for X₃ Jahn-Teller systems. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82 (5), p. 2392-2407.
52. Cocchini F., Upton T., Andreoni W. Excited states and Jahn-Teller interactions in the sodium trimer. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 88 (10), p. 6068-6077.
53. Keil M., et al. Rovibrational structures of the pseudorotating lithium trimer ²¹Li₃: Rotationally resolved spectroscopy and *ab initio* calculations of the A²E''-X²E system. In: *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113 (17), p. 7414-7431.
54. Ghassemi E., Larson J., Larson A. Adiabatic representation of the two lowest electronic states of Li₃. In: *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140 (15), p. 154304-154314.
55. Eades R. et al. The electronic structure of alkali trimer anions and cations. In: *Journal of Chemical Physics*, 1982, 76 (6), p. 3075-3077.
56. Eigen M. Proton transfer, acid-base catalysis and enzymatic hydrolysis. In: *Angewandte Chemie*, International Edition, 1964, 3 (1), p. 1-19.
57. Zundel G. Hydration structure and intermolecular interaction in polyelectrolytes. In: *Angewandte Chemie*, International Edition, 1969, 8 (7), p. 499-509.
58. Park M. et al. Eigen and Zundel Forms of Small Protonated Water Clusters: Structures and Infrared Spectra. In: *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111, p. 10692-10702.
59. Kelterbaum R., Kochanski E. Behavior and Evolution of the First 28 Protonated Hydrates from Monte Carlo Studies. In: *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, p. 12493-12500.
60. Narcisi R.S., Bailey A.D. Mass spectrometric measurements of positive ions at altitudes from 64 to 112 kilometers. In: *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70 (15), p. 3687-3700.

61. Svanberg M., Pettersson J.B.C. Structure and thermodynamics of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ ($N = 9, 21, 40$) clusters between 0 and 300 K. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 1998, 102 (10), p. 1865–1872.
62. Jiang J.-C. et al. Infrared spectra of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{5-8}$ clusters: evidence for symmetric proton hydration. In: *Journal of American Chemical Society*, 2000, 122 (7), p. 1398–1410.
63. Mizuse K., Hamashima T., Fujii A. Infrared Spectroscopy Of Phenol– $(\text{H}_2\text{O})_{N>10}$: Structural Strains In Hydrogen Bond Networks Of Neutral Water Clusters. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2009, 113 (44), p. 12134–12141.
64. Karthikeyan S., Kim K.S. Structure, Stability, thermodynamic properties and IR Spectra of the protonated water decamer $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2009, 113 (32), p. 9237–9242.
65. Douberly G.E. et al. Infrared Spectroscopy of Small Protonated Water Clusters, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5$). In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2010, 114, p. 4570–4579.
66. Lundgren J.-O., Olovsson I. Hydrogen-Bond Studies. XXX. The Crystal Structure Of Hydrogen Bromide Tetrahydrate. In: *Journal of Chemical Physics*, 1968, 49 (3), p. 1068–1074.
67. Cho H.M., Singer S.J. Correlation function quantum Monte Carlo study of the excited vibrational states of H_5O_2^+ . In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2004, 108 (41), p. 8691–8702.
68. Lee H.M. et al. Insights into the Structures, Energetics, and Vibrations of Monovalent Cation–(Water)₁₋₆ Clusters. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2004, 108, p. 2949–2958.
69. Xie Y., Remington R., Schaefer H.F. The protonated water dimer: extensive theoretical study of H_5O_2^+ . In: *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(6), p. 4878–4884.
70. Sobolewski A., Domcke W. *Ab initio* Investigation of the Structure and Spectroscopy of Hydronium–Water Clusters. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2002, 106 (16), p. 4158–4167.
71. Luo Y., Maeda S., Ohno K. Quantum chemistry study of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_8$: a global search for its isomers by the scaled hypersphere search method, and its thermal behavior. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2007, 111, p. 10732–10737.
72. Cheng H.-P. Water clusters: fascinating hydrogen-bonding networks, solvation shell structures, and proton motion. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 1998, 102 (31), p. 6201–6204.

73. Roberts S.T. et al. Observation of a Zundel-like transition state during proton transfer in aqueous hydroxide solutions. In: *PNAS* (Proceedings of the National Academy of Science of the USA), 2009, 106 (36), p. 15154-15159.
74. Stoyanov E., Stoianova I., Reed Ch. The structure of the hydrogen ion (H^+_{aq}) in water. In: *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132, p. 1484-1485.
75. Alagona G., Cimiraglia R., Lamanna U. Theoretical investigations on the solvation process III. STO double-zeta SCF calculations on the hydrated proton $H_5O_2^+$. In: *Theoretical Chimica Acta*, 1973, 29, p. 93-96.
76. Bosch E., Moreno M., Liuch J.M. *Ab initio* study on the effect of attaching a hydrogen molecule to the ($H_5O_2^+$) ion cluster. In: *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97 (9), p. 6469-6471.
77. Cowen K.A. et al. Optimizing internal excitation of $H_5O_2^+$ in a fast ion beam. In: *Chemical Physics Letters*, 1994, 229, p. 628-632.
78. Cheng H.P., Barnett R.N., Landman U. All-quantum simulation: H_3O^+ and $H_5O_2^+$. In: *Chemical Physics Letters*, 1995, 237, p. 161-170.
79. Muguet F.F. MCSCF vibrational spectra of the symmetric and asymmetric dihydronium cations. In: *Journal of Molecular Structure* (Theochem), 1996, 368, p. 173-196.
80. Gauduel Y. et al. Femtosecond spectroscopy of an encounter pair radical ($H_3O^+...e^-$)_{hyd} in concentrated aqueous solution. In: *Journal of American Chemical Society*, 1990, 112 (2), p. 2925-2931.
81. Griffith W.J., Harris F.M, Beynon J.H. Experimental evidence for the stability of the NH_4 , H_3O , H_3S , H_3 radicals by neutralization-reionization spectroscopy. In: *International Journal of Mass Spectroscopy Ion Proc.*, 1987, 77 (2-3), p. 233-239.
82. Gellene G.I., Porter R.F. Experimental evidence for metastable states of D_3O and its monohydrate by neutralized ion beam spectroscopy. In: *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81 (12), p. 5570-5576.
83. Efskind L. MO calculations on the stability of the H_3O radical in water. In: *Acta Chem. Scandinavia*, 1972, 26 (10), p. 4147-4156.
84. Talbi D., Saxon R.P. Theoretical study of low-lying states of H_3O . In: *Journal of Chemical Physics*, 1989, 91 (4), p. 2376-2387.
85. Mcloughin P.W., Gellene G.I. *Ab initio* investigation of possible dynamical stabilization of the H_3O . radical. In: *Journal Physical Chemistry*, 1992, Vol. 96, p. 4396-4404.
86. Muguet F.F., Gelobert H., Gauduel Y. Electron propagator study of the excitation spectrum of the solvated hydronium radical. In: *Journal of Chemical Physics*, 1996, 93, p. 1808-1827.

87. Bersuker I.B., Gorinchoi N.N., Polinger V.Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. In: *Theoretical Chimica Acta*, 1984, 66 (2), p. 161-172.
88. Polinger V.Z., Gorinchoi N.N., Bersuker I.B. MO LCAO analysis of the vibronic instability of the CuCl_5^- trigonal bipyramidal configuration. Critical view on the angular overlap model in vibronic problems. In: *Chemical Physics*, 1992, 159 (1), p. 75-87.
89. García-Fernández P. et al. Pseudo-Jahn-Teller origin of the low barrier hydrogen bond in N_2H_7^+ . In: *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129 (12), p. 124313(1-14).
90. Teoria RPESV. [https://ro.wikipedia.org/wiki/Teoria_RPESV]
91. Schaefer H.F.III. Applications of electronic structure theory. New York: Plenum Press, 1977, 453 p.
92. Herzberg G. Electronic spectra of polyatomic molecules. Canada: D. Van Nostrand Company, 1966, 745 p.
93. Rauk A., Allen L.C., Clementi E. Electronic structure and inversion barrier of ammonia. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 52, p. 4133-4144.
94. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. Inorganic chemistry. New-York: Academic Press, 2001, 1884 p.
95. Ellison G.B., Engelking P.C., Lineberger W.C. An experimental determination of the geometry and electron affinity of CH_3 . In: *Journal of the American Chem. Soc.*, 1978, 100 (8), p. 2556-2558.
96. Dixon D.A., Feller D., Peterson K.A. Accurate calculations of the electron affinity and ionization potential of the methyl radical. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 1997, 101, p. 9405-9409.
97. Bokarev S.I. et al. Molecular Parameters of Tetraatomic Carbonyls X_2CO and XYCO (X, Y= H, F, Cl) in the Ground and Lowest Excited Electronic States, Part 1: A Test of Ab Initio Methods. In: *International Journal of Quantum Chemistry*, 2009, 109, p. 569-585.
98. Gorinchoy N. Jahn-Teller and Pseudo Jahn-Teller origin of structural distortions of coordinated molecules. In: *Revue Roumaine de Chimie*, 2014, 59 (3-4), p. 273-280.
99. Kato H. et al. Electronic states of F_2CO as studied by electron energy-loss spectroscopy an *ab initio* calculations. In: *Journal of Physical Chemistry, series A*, 2011, 115, p. 2708-2718.
100. Kapur A., Steer R.P., Mezey P.G. *Ab initio* SCF-MO calculations of features of the lowest triplet state potential surfaces of several tetraatomic carbonyl compounds. In: *Canadian Journal of Chemistry*, 1982, 60, p. 100-105.

101. Gorinchoy N. Electronic control of molecular configuration instability via vibronic coupling. Pseudo Jahn-Teller stabilization of vertically-excited states of F₂CO, N₂H₂ and H₂CO molecules. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, 9 (2), p. 80-89.
102. Ogurtsov I.Ya. et al. Pseudo Jahn-Teller origin of formaldehyde molecular geometry in excited states. In: *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2001, 541, p. 141-148.
103. Eiben K., Fessenden R.W. Electron spin resonance studies of transient radicals in aqueous solutions. In: *Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75 (9), p. 1186-1201.
104. Bruna P., Lushington G., Grein F. Stability, properties and electronic g-tensors of H₂CO as stabilized in H₂CONa complexes. In: *Chemical Physics*, 1997, 225, p. 1-15.
105. Hoshino M. et al. Dissociative electron attachment to carbonyl fluoride F₂CO. In: *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 303, p. 125-128.
106. Knight L., Ott J. Radical-ion Generation and Trapping in Neon Matrices at 4 K. Electron Spin Resonance Investigations of F₂CO⁺ and C₂⁺. In: *Faraday Discuss. Chemical Society*, 1988, 86, p. 71-83.
107. Burrow P.D., Michejda J.A. Electron transmission study of the formaldehyde electron affinity. In: *Chemical Physics Letters*, 1976, 42 (2), p. 223-226.
108. Ellinger Y. et al. *Ab initio* study of the vibrational dependence of hyperfine coupling constants in the methyl, silyl, and formaldehyde anion radicals. In: *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72 (12), p. 6390-6397.
109. Tachikawa H., Murai H., Yoshida H. Structures and electronic states of ion-pair complexes formed between a carbonyl compound and a sodium atom an *ab initio* molecular orbital and MRSDCI study. In: *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, 1993, 89 (14), p. 2369-2373
110. Rosmus P., Bock H. Thioformaldehyde Radical Anion: a PNO-CEPA *ab-initio* Study. In: *J.C.S. Chem. Comm.*, 1979, p. 334-335.
111. Cotton F.A., Norman J.G. Crystal and molecular structure of chlorobis(dimethylglyoximato) triphenylphosphinerhodium(III). In: *Journal of American Chemical Society*, 1971, 93, p. 80-84.
112. Barbaro P. et al. Rhodium-mediated functionalization of white phosphorus: a novel formation of C-P bonds. In: *Organometallics*, 1999, 18, p. 4237-4240.
113. Dapporto P. et al. Palladium and Platinum complexes with cyclo-triphosphorus and tetrahedro-tetraphosphorus as ligands. In: *Inorganic Chemistry*, 1981, Vol. 20, pp. 3834-3839.

114. Di Vaira M. et al. Cyclotriphosphorus complexes: solid-state structures and dynamic behavior of monoadducts with carbonyl fragments. In: *Inorganic Chemistry*, 2000, 39, p. 2199-2205.
115. Peruzzini M. et al. Synthesis and Characterisation of tetrahedro-tetraphosphorus complexes of Rhenium - evidence for the first bridging complex of white phosphorus. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, p. 931-933.
116. Peruzzini M. et al. Functionalization of white phosphorus in the coordination sphere of transition metal complexes. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, 689, p. 4319–4331.
117. Peruzzini M., Gonsalvi L., Rumerosa A. Coordination chemistry and functionalization of white phosphorus via transition metal complexes. In: *Chemical Society Review*, 2005, 34, p. 1038-1047.
118. Cossairt B., Piro N., Cummins Ch. Early-transition-metal-mediated activation and transformation of white phosphorus. In: *Chemical Reviews*, 2010, 110, p. 4164–4177.
119. Sheer M., Balazs G., Seitz A. P₄ activation by main group elements and compounds. In: *Chemical Reviews*, 2010, 110, p. 4236-4256.
120. Peruzzini M., Ramirez J., Vizza F. Hydrogenation of white phosphorus to phosphane with Rhodium and Iridium trihydrides. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37, p. 2255-2256.
121. Barbaro P. et al. Activation and functionalization of white phosphorus at rhodium: experimental and computational analysis of the [(triphos)Rh(η^1 : η^2 -P₄RR)]Y complexes (triphos)= MeC(CH₂PPh₂)₃; R=H, Alkyl, Aryl; R=2 Electrons, H, Me). In: *Chemistry a European Journal*, 2003, 9, p. 5195-5210.
122. **Balan I.** Studiu *ab initio* al structurii electronice al moleculelor MF₃ (M=Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni). În: *Cercetări în domeniul chimiei*, 2003, Vol. II, p. 78-83.
123. Ogurtsov I., **Balan I.**, Munteanu G. Structura electronică și momentele dipol ale moleculelor VF₃ și MnF₃. În: *Anale științifice ale Universității de stat din Moldova*, Seria Șt. Bio-chim., 2003, p. 375-378.
124. Bersuker I.B., Ogurtsov I.Ya. The Jahn-Teller Effect in dipole (multipole) moments and polarizabilities of molecules. In: *Advances in Quantum Chemistry*, 1986, 18, p. 1-84.
125. Ogurtsov I.Ya., Ostrovski V.L. The quadrupole moments of spherical-top molecules in orbitally degenerate states. In: *Molecular Physics*, 1985, 54 (1), p. 119-127.
126. Ogurtsov I., **Balan I.**, Munteanu G. Multipole moments and polarizability of molecular systems with D_{3h} symmetry in orbitally degenerate states. In: *International Journal of quantum Chemistry*, 2006, 106 (6), p. 1413-1418.

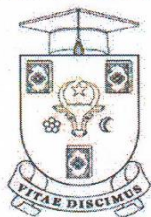
127. Берсукер И., Огурцов И., Шапарев Ю. Вращательные спектры дипольно неустойчивых симметричных многоатомных систем. В: *Оптика и Спектроскопия*, 1974, 36 (2), p. 315-321.
128. Огурцов И. Индуцируемое столкновениями поглощение света и межмолекулярные вращающие моменты в газах молекул-сферических волчков с орбитальным вырождением. В: *Оптика и Спектроскопия*, 1985, 58 (4), p. 799-803.
129. Ogurtsov I., Munteanu G., **Balan I.** Electronic structure and dipole moments of the VF₃ and MnF₃ molecules. In: *Third Symposium on Molecular structure*, University of Texas, Austin, USA. March 3-5, 2002, p. 95.
130. Ogurtsov I., **Balan I.**, Munteanu G. Multipol moments and polarizability of MF₃ (M=Sc, Cr, V, Mn) molecules. In: *Second Humboldt Conference on Computational Chemistry*, Nessebar, Bulgaria. September 1-5, 2004, p. 62-63.
131. Огурцов И., Шапарев Ю., Берсукер И. Вращательное комбинационное рассеяние света молекулами-сферическими волчками в электронно-вырожденном или псевдо-вырожденном состоянии. В: *Оптика и Спектроскопия*, 1978, 45 (4), p. 672-678.
132. Child M., Longuet-Higgins F. Studies of Jahn-Teller Effect. III. The rotational and vibrational spectra of symmetric-top molecules in electronically degenerate states. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 1961, 254 (1041), p. 259-294.
133. Chipman D., Miller K. Theoretical study of the cyclopropenyl radical. In: *Journal of American Chemical Society*, 1984, 106, p. 6236-6242.
134. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.** Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water cluster. In: *Ukranian Journal of Physics*, 2012, 57 (11), p. 1149-1155.
135. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.** Pseudo Jahn-Teller instability of the high-symmetry protonated water clusters. In: *National Conference on Theoretical Physics*, Iași, România, 23-25 iunie, 2010, p. O10.
136. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.** Symmetry lowering at exothermic transformations of protonated water clusters. In: *International Conference of Physical Chemistry*, Bucuresti, Romania, 2-4 iunie, 2010, p. 28.
137. The Cambridge Cluster Database. <http://www-wales.ch.cam.uk/CCD.html>. [Online].
138. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.**, Baleca E. Proton tunneling in water clusters: *ab initio* and quantum-mechanical studies. In: *XVth QAMTS International Workshop*, Darmstadt, Germany, 5-9 september, 2010, p. 57.

139. James T., Wales D.J. Protonated water clusters described by an empirical valence bond potential. In: *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122 (13), p. 134306(1-11).
140. Diken E.G. et al. Fundamental excitations of the shared proton in the H_3O_2^- and H_5O_2^+ complexes. In: *The Journal of Physical Chemistry A, Letters*, 2005, 109 (8), p. 1487-1490.
141. Ogurtsov I., Gorinchoy N., **Balan I.**, Munteanu G. Comparative *ab initio* study of the Pseudo Jahn-Teller instability of planar D_{3h} configuration of H_3O radical and H_3O^+ cation. În: *Anale științifice ale Universității de Stat din Moldova, Seria Șt. Bio-Chimice*, 2003, p. 366-371.
142. Ogurtsov I., Gorinchoy N., **Balan I.** Vibronic origin of the H_3O metastability. In: *Journal of Molecular Structure*, 2007, 838 (1-3), p. 107-111.
143. **Balan I.** Structura electronică și stabilitatea energetică a sistemelor H_3O și H_3O^+ . În: *Conferința corpului didactico-științific „Bilanțul activității științifice a USM în anii 2000-2003”*, USM, Chișinău, Moldova, 30 septembrie-6 octombrie, 2003, p. 15-16.
144. Sursa electronică, Chaplin M. Water structure and Science. [Online] 2018, www1.lsbu.ac.uk/water/hydrogen_ions.html.
145. Hermida-Ramon J.M., Karlstrom G. Study of the hydronium ion in water. In: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2004, 712, p. 167-173.
146. Ogurtsov I., **Balan I.** et al. The D_{2h} versus D_{2d} nuclear symmetry competition in the C_nH_4 molecules ($n=2-5$). In: *Annals of West University of Timisoara, Series of Chemistry*, 2003, 12 (3), p. 1233-1242.
147. Gorinchoy N., **Balan I.**, Bersuker I. Jahn-Teller, Pseudo Jahn-Teller and Renner-Teller effects in systems with fractional charges. In: *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 976 (1-3), p. 113-119.
148. **Balan I.** Schimbările structurale în moleculele de tip AH_3 în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2017, 6 (106), p. 86-92.
149. Hoffmann R. Geometry changes in excited states. In: *Pure and Applied Chemistry*, 1970, 24 (3), p. 567-584.
150. **Balan I.**, Gorinchoy N. Pseudo Jahn-Teller Effect in excited states of tetraatomic molecules X_2CE ($\text{X}=\text{H},\text{F}$; $\text{E}=\text{O},\text{S}$). In: *XXI International Symposium on Jahn-Teller Effect*, Tsukuba, Japan. 2012, P03, p. 63.
151. **Balan I.**, Gorinchoy N. Pseudo Jahn-Teller origin of the out-of-plane distortion in excited and coordinated tetraatomic molecules X_2CE ($\text{X}=\text{H},\text{F},\text{Cl}$; $\text{E}=\text{O},\text{S}$). In: *XVII International Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chisinau, RM, 2012, P5, p. 61.

152. **Balan I.**, Gorinchoy, N. *Ab initio* study of chemical activation and hydrogenation of white phosphorus in reaction with rhodium trihydride complex. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, 6 (2), p. 84-90.
153. Ogurtsov I., **Balan I.**, Peruzzini M. Quantum-chemical study of the direct hydrogenation of white phosphorus promoted by rhodium trihydrides. In: *The XIV Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chisinau, RM, 2002, P66, p. 150.
154. Ogurtsov I., **Balan I.**, Peruzzini M. Activation and hydrogenation of white phosphorus by rhodium trihydride complex. Insight from *ab initio* calculation. In: *International Conference INEOS*, Moskow, Russia, 2004, P88.
155. Gorinchoy N., **Balan I.**, Bersuker I. Jahn-Teller, Pseudo Jahn-Teller and Renner-Teller Effects in systems with fractional charges. In: *20-th International Symposium on the Jahn-Teller Effect*, Fribourg, Switzerland, 2010, p. 54.

ANEXĂ. ACT DE IMPLEMENTARE

UNIVERSITATEA DE STAT
DIN MOLDOVA



MD-2009, Chișinău
Str. A. Mateevici, 60
Tel: (+373-22) 577401, fax:244248
www.usm.md, email: rector@usm.md

FACULTATEA DE CHIMIE
ȘI TEHNOLOGIE CHIMICĂ



MD-2009, Chișinău
str. A.Mateevici, 60, bl. IV. of. 321
tel: +(373) 022-244-355

ACT DE IMPLEMENTARE

Denumirea propunerii pentru implementare:

Studiul teoretic și practic-aplicativ al structurii geometrice și electronice a sistemelor trigonale folosind metodele contemporane de calcul (*ab initio* și DFT) în cadrul cursului „Chimie Computațională”.

Autor:

Bălan Iolanta

Titulari de curs:

Bălan Iolanta – asistent universitar

Locul și perioada desfășurării lucrărilor implementare

Departamentul de Chimie, Facultatea de Chimie și Tehnologie, Universitatea de Stat din Moldova

Perioada: 29 ianuarie – 4 iunie 2019

Obiectul lucrărilor de implementare:

Implementarea calculului cuanto-chimic (*ab initio* și DFT) pentru studierea teoretică a structurii geometrice și electronice a sistemelor moleculare trigonale de tip AB_3 ; calculul parametrilor geometrici de echilibru ale sistemelor moleculare, analiza componenței orbitalilor moleculari, determinarea orbitalilor HOMO și LUMO, determinarea orbitalilor de legătură și antilegătură, determinarea stărilor multielectronice fundamentale și excitate.

Conținutul lucrărilor de implementare și rezultatele obținute:

Structura electronică a fiecărui sistem molecular determină caracteristicile și proprietățile sistemului și are mare însemnătate pentru cercetare. Datorită dezvoltării și tehnicii de calcul, și metodelor de calcul, astăzi este posibilă determinarea structurii electronice pentru o mulțime de compuși, inclusiv și macrocompuși (proteine, acizi nucleici, etc.).

În cadrul lucrărilor practice la calculator au fost efectuate calcule cuanto-chimice ale moleculelor trigonale, așa ca trifluorurile MF_3 ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$). Au fost determinați parametrii geometrici ai moleculei respective în configurațiile nucleare cu simetriile D_{3h} și C_{3v} și comparați cu valorile experimentale, a fost determinată repartizarea și reprezentarea orbitalilor moleculari, orbitalii HOMO și LUMO și intervalul HOMO-LUMO, au fost determinate și compartele energetice stărilor cu spin diferit pentru sistemul molecular dat.

Concluzie:

Studiul cuanto-chimic propus contribuie la înțelegerea diferitor aspecte structurale și explicarea anumitor proprietăți și fenomene în baza structurii electronice.

[1] BĂLAN I. Schimbările structurale în moleculele de tip AH_3 în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2017, nr.6(106), p.86-92; IF: 1,1594

[2] BĂLAN I. Studiu *ab initio* al structurii electronice al moleculelor MF_3 ($M=Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni$). În: *Cercetări în domeniul chimiei*, Vol.II, AȘ RM, Institutul de Chimie, 2003, p.78-83, ISSN 9975-67-369-4.

Decanul Facultății de Chimie și Tehnologie Chimie

Dr., conf. univ. Viorica Gladchi

Șeful Departamentului Chimie

Dr., conf. univ. Ion Bulimestru

24.10.2019



DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, Bălan Iolanta, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că în caz contrar urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Bălan Iolanta

Semnătura



Data: 7 noiembrie 2019

CV-UL AUTORULUI

Numele de familie și prenume: Bălan Iolanta

Data și locul nașterii: 21 februarie, 1977,

or. Chișinău, Republica Moldova

Cetățenia: Republica Moldova



Studii și activitate profesională:

- 2006 – prezent: Cercetător științific, Institutul de Chimie, Chișinău;
- 2017 – present: Lector universitar, Departamentul Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău;
- 2003 – 2006: Inginer-chimist, Institutul de Chimie al AȘM, Chișinău;
- 2000 – 2003: Doctorat în Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău;
- 1999 – 2003: Profesor de chimie, Liceul teoretic nr.2, Chișinău;
- 1999 – 2000: Masterat în Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău;
- 1994 – 1999: Facultatea de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău;
- 1983 – 1994: Școala medie, satul Pepeni.

Domeniile de interes științific: chimia computațională; calculele cuanto-chimice *ab initio*, DFT, HF-CI, etc.; efectele vibronice (Efectul Jahn-Teller și Pseudo Efectul Jahn-Teller) în diverse molecule și reacții chimice, deformarea configurației înalt-simetrice a moleculelor, calculul profilului energetic al reacției și determinarea stării de tranziție.

Participări în diverse proiecte științifice:

1. **Proiect Instituțional Fundamental (15.817.02.02F)** „*Studierea mecanismelor reacțiilor chimice, structurii electronice și proprietăților fizico-chimice ale unor compuși coordinativi ai metalelor de tranziție și a nanoparticulelor A_2B_6* ” **2015 – 2019**;
2. **Proiect Instituțional Fundamental (11.817.08.22F)** „*Studiul structurii geometrice și electronice ale noilor compuși coordinativi și nanomateriale, dinamicii spinilor și proceselor redox întru dezvoltarea producerii hidrogenului prin fotoliza apei*”, **2011 – 2014**;
3. **Proiect Instituțional Fundamental (06.408.029F)** „*Studii experimentale și teoretice a noi compuși coordinativi nanodimensionali, sorbanți și catalizatori*”, **2006 – 2010**;
4. **MRDA-CRDF, MOC2-3064** „*A method of computer-aided screening and prediction of chemical toxicity*”, **2006-2007**;

5. **INTAS – 2000-0018** „Towards an Ecoefficient Functionalization of White Phosphorus”, **2001-2004**;
6. **CSSDT** (Consiliul Suprem pentru Știință și Dezvoltare Tehnologică), Republica Moldova (**proiect nr. 547**) „Studiul mecanismelor și modelarea catalizatorilor noi ai proceselor de reformare a hidrocarburilor saturate”, **2001-2003**.

Participări la foruri științifice: Third Symposium on Molecular Structure (Austin, USA, 2002); The XIV-th Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular chemistry” (Chisinau, Moldova, 2002); Conferința corpului didactico-științific „Bilanțul activității științifice a USM în anii 2000-2002” (Chișinău, Moldova, 2003); Second Humboldt Conference on Computational Chemistry (Nessebar, Bulgaria, 2004); International Conferences dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) (Moscow, Russia, 2004); Physics of Liquid Matter: Modern Problems – PLMMP (Kiev, Ukraina, 2010); RomPhysChem-14 (Bucuresti, Romania, 2010); National Conference on Theoretical Physics – NCTP (Iași, Romania, 2010); The 20th International Symposium on the Jahn-Teller Effect (Fribourg, Elveția, 2010); XVth QAMTS International Workshop (Darmstadt, Germania, 2010); International Symposium on the Jahn-Teller Effect (Tsukuba, Japonia, 2012).

Lucrări științifice publicate: 42 de lucrări științifice, dintre care 3 publicații de un singur autor, 14 articole (5 articole în reviste cu IF și SCOPUS, 2 articole în reviste internaționale și 7 articole în reviste naționale) și 28 de teze ale comunicărilor științifice naționale și internaționale.

Membru al asociațiilor profesionale: Societatea de Chimie din RM

Limba maternă: Limba română.

Limbi străine cunoscute: Limba rusă (fluent), limba engleză (mediu), limba franceză (mediu).

Alte competențe: O buna cunoaștere a Pachetului Microsoft Office;

lucru cu programele: GAMESS, HyperChem, Mask, Molden, CurveExpert.

Date de contact:

Adresa: MD-2028, mun. Chișinău, str. Academiei 3, Institutul de Chimie, Laboratorul Chimie Cuantică, Cataliză și Metode Fizice, bir. 432-a

E-mail: ibalan02@yahoo.com

Telefon: (+373) 22-73-96-49

MULȚUMIRI

Exprim sincere mulțumiri tuturor celor care m-au încurajat și care au contribuit la realizarea acestei teze de doctor:

Conducătorului științific dlui **Ivan Ogorțov**, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, pentru îndrumarea și contribuția deosebită în formarea mea științifică. Dumnezeu să-l odihnească în pace!

Consultantului științific dnei **Natalia Gorincioi**, doctor în chimie, pentru aportul adus la realizarea și susținerea tezei cât și sprijinul acordat pe întreaga perioadă de activitate prin consultații și analiza rezultatelor.

Colegilor mei din Laboratorul Chimie Cuantică, Cataliză și Metode Fizice pentru consultațiile științifice oferite, în special dlui membru correspondent al AȘM **Ion Geru**.

Îmi exprim recunoștința membrilor Facultății Chimie și Tehnologie Chimică USM pentru îndrumare pe perioada elaborării tezei de doctor, pentru sugestiile lor valoroase.

Cele mai calde mulțumiri sunt adresate familiei mele - soțului, copiilor și părinților - pentru iubirea și răbdarea lor nemărginită, susținerea și înțelegerea acordată pe parcursul acestor ani de cercetare. Fără suportul lor, nu aș fi putut să termin teza și nu aș fi găsit curajul de a depăși dificultățile. Sper să fiți mândri de mine.

Cu deosebită considerație,

Iolanta Bălan