CZU: 544.222.3
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_04

4. ORIGINEA PSEUDO JAHN-TELLER A BARIEREI ENERGETICE A PROCESELOR CHIMICE

Iolanta BĂLAN[1], Natalia GORINCIOI[1], Mihail GORBACIOV[1], Ion ARSENE[1,2], Isaac BERSUKER[3]

[1] Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
[2] Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă”
[3] Universitatea Texas din Austin, SUA

Rezumat. Originea Pseudo Jahn-Teller a barierei energetice a proceselor chimice este dezvăluită prin calculele ab initio ale barierelor energetice a transferului de protoni și inversiei moleculare și ale curbelor energiei potențiale adiabatice de-a lungul coordonatei de reacție. Parametrii vibronici din această abordare au fost estimați prin fitarea curbelor potențialului adiabatic calculate ab initio la expresia analitică din teoria generală.

Cuvinte-cheie: Pseudo Efectul Jahn-Teller, calcule ab initio, stari excitate, transfer de protoni, bariera energetică.

PSEUDO JAHN-TELLER ORIGIN OF THE ENERGY BARRIER OF CHEMICAL PROCESSES

Summary. *The Pseudo Jahn-Teller origin of the energy barrier of chemical processes is revealed by ab initio calculations of the proton transfer and molecular inversion energy barriers and of the adiabatic potential energy curves along the reaction coordinate. The vibronic parameters in this approach were estimated by fitting the adiabatic potential curves calculated ab initio to the analytical expression from the general theory.*

Keywords: *Pseudo Jahn-Teller Effect, ab initio calculations, excited states, proton transfer, energy barrier.*

1. INTRODUCERE

Studiul caracteristicilor stărilor de tranziție (activate) ale proceselor chimice este important pentru înțelegerea mecanismelor acestor procese și manipularea lor. Majoritatea acestor reacții implică fie transferul de electroni, fie transferul de protoni, sau ambele. Pe de altă parte, teoria de cuplare vibronică, mai ales Efectul Jahn-Teller (JTE) și Pseudo-Efectul Jahn-Teller (PEJT), s-au dovedit a fi singurele cauze a modificării structurale ale sistemelor poliatomice [1-5]. În aplicarea acestui principiu fundamental la stările de tranziție a reacției

chimice, s-a demonstrat că instabilitatea stărilor lor fundamentale în punctul de barieră se datorează interacțiunii PEJT cu stările excitate corespunzătoare. Această nouă înțelegere a permis dezvoltarea ulterioară a teoriei originii PEJT a barierei energetice a proceselor chimice.

În acestă lucrare demonstrăm aplicabilitatea PEJT în formarea stărilor de tranziție și determinarea barierei energetice ale unor reacții chimice, cum ar fi transferul de protoni între două sisteme moleculare, în baza așa exemple ilustrative, ca anionul de bifluorură $[FHF]^-$, aqua-clusterii protonați $(H_5O_2)^+$, $(H_5O_2)^+(H_2O)_4$ și deprotonați $H_3O_2^-$, dimerii protonați central $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$ și dimerul acidului formic (DAF). Această abordare ne-a permis să estimăm bariera energetică a transferului de protoni în aceste sistemele moleculare care interacționează și să arătăm modul în care PEJT influențează bariera energetică a transferului de protoni.

În înțelegerea mecanismului proceselor de inversare, de interes deosebit este identificarea geometriei stării de tranziție, a originii instabilității acesteia, precum și a dependenței analitice a energiei potențiale de coordonatele de inversare în vederea elaborării unui model analitic parametrizat care ar putea fi utilizat pentru a simula procesele de inversare. În lucrarea de față, Pseudo-Efectul Jahn-Teller este folosit pentru a descrie procesul de inversie moleculară ale ionului XO_3^- (X =Cl, Br, I) și moleculelor X_2CE (X =H, F; E =O, S, Se) în stările lor anionice și excitate.

Scopul principal al acestui studiu este de a arăta că dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de instabilitate $\varepsilon(Q)$ care rezultă din teoria PEJT, cu parametrii estimați folosind calcule chimice cuantice, poate servi ca o funcție potențială analitică parametrizată a proceselor chimice studiate.

Toate calculele au fost efectuate folosind programul cuanto-chimic de calcul GAMESS [6] și seturile de bază de valență divizată 6-311G* ale lui Pople. Profilurile energiei potențiale de-a lungul coordonatei de reacție au fost calculate luând în considerare interacțiunea configurației (CISD). Spațiul activ aplicat al CISD a fost compus din un anumit număr de electroni de valență și orbitali activi ce includ orbitali moleculari ocupați și liberi, individual pentru fiecare sistem studiat.

2. PSEUDO EFECTUL JAHN-TELLER. NOȚIUNI GENERALE

Geometria de echilibru a oricărui sistem poliatomic este definită ca fiind corespunzătoare punctului minim al suprafeței energiei potențiale adiabatice (SEPA), unde primele sale derivate sunt zero și derivatele secunde sunt pozitive. Această configurație stabilă nu coincide neapărat cu cea mai înaltă simetrie sau cu orice configurație înalt-simetrică. O definim pe cea din urmă ca fiind configurația de referință corespunzătoare punctului SEPA, unde și primele derivate sunt zero, dar derivata a doua într-o anumită direcție poate fi fie pozitivă, fie negativă, ceea ce înseamnă că configurația de referință poate fi instabilă. În aplicarea la transformările chimice, configurația de referință corespunde configurației

nucleare în starea fundamentală în punctul de barieră Q=0. Aici, Q este coordonata normală ale sistemului care se transformă prin reprezentarea ireductibilă Γ_Q a grupului punctual de simetrie al sistemului în configurația de referință. Coordonatele nucleare adaptate la simetrie sunt bine definite de teoria grupurilor [7]. Notăm *E(Q)* energia sistemului în funcție de Q. În punctul de echilibru Q =0, curbura K a lui *E(Q*) în direcția Q este:

$$K = (\partial^2 E/\partial Q^2)_0 \qquad (1)$$

este pozitivă, K >0. Foarte des, geometria sistemului în acest punct de echilibru al SEPA nu coincide cu cea mai înaltă simetrie posibilă așteptată din considerentele generale de simetrie. Pseudo Efectul Jahn-Teller este forța motrice generală pentru toate aceste distorsiuni ale configurațiilor înalt-simetrice în stările nedegenerate [1-5].

Dacă în punctul cu configurație înalt-simetrică de pe SEPA sistemul este instabil structural în raport cu unele deplasări nucleare Q, atunci K <0 în această direcție. Să analizăm această posibilitate. Formula generală pentru energie este $E = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle$, unde H este Hamiltonianul sistemului și Ψ_0 este funcția de undă adiabatică a stării fundamentale nedegenerate. Înlocuind E în Ecuația (1), obținem:

$$K = \langle\Psi_0|(\partial^2 H/\partial Q^2)_0|\Psi_0\rangle + 2\langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi'_0\rangle\,, \qquad (2)$$

unde $\Psi_0' = (\partial\Psi_0/\partial Q)_0$ și toate funcțiile din Ecuația (2) sunt luate acum pentru punctul cu configurația înalt-simetrică.

Notînd primul termen din Ecuația (2) prin K_0 și al doilea termen prin K_v, obținem:

$$K = K_0 + K_v \qquad (3)$$

Primul termen din Ecuația (3) este așa-numita constantă primară de forță, care determină forța de restabilire ce apare atunci când nucleele sunt deplasate în raport cu distribuția electronică „înghețată"

$$K_0 = \langle\Psi_0|(\partial^2 H/\partial Q^2)_0|\Psi_0\rangle. \qquad (4)$$

Al doilea termen, K_v, care este întotdeauna negativ, este contribuția vibronică la curbura K a potențialului adiabatic rezultat din amestecarea stărilor electronice fundamentale $|\Psi_0\rangle$ și excitate $|\Psi_n\rangle$:

$$K_v = -2\sum_n \frac{\left|\langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q_\alpha)_0|\Psi_n\rangle\right|^2}{E_n - E_0}\,. \qquad (5)$$

unde Ψ_n sunt funcțiile de undă ale stărilor excitate și E_n sunt energiile acestora. Acest termen K_v contribuie astfel la instabilitatea sistemului.

Elementele de matrice din Ecuația (5) sunt constantele cuplajului vibronic al stării fundamentale Ψ_0 și excitate Ψ_n [2]

$$F_{0n} = \langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q_\alpha)_0|\Psi_n\rangle \qquad (6)$$

Ele sunt nenule numai dacă produsul reprezentărilor ireductibile $\Gamma_0 \times \Gamma_n$ ale funcțiilor de undă Ψ_0 și Ψ_n conține reprezentarea ireductibilă Γ_Q a deplasării Q. Această regulă de selecție determină care stări electronice excitate pot contribui la instabilitatea configurației nucleare de referință (Q =0). Constantele K_v și K_0, decalajul de energie $\Delta_{0n} = E_n - E$ dintre stările electronice ce interacționează și F_{0n} sunt parametrii principali ai PEJT.

Într-o serie de lucrări, începând cu 1980 [1-5], s-a dovedit că pentru orice sistem poliatomic în configurația înalt-simetrică

$$K_0 > 0, \tag{7}$$

și, prin urmare, contribuția vibronică K_v este singura sursă de instabilitate a oricărui sistem poliatomic în stări electronice nedegenerate. Aceasta este teorema de instabilitate a configurațiilor înalt-simetrice. Dacă $K_0 > 0$ pentru configurația cu simetrie înaltă a oricărui sistem poliatomic, atunci o curbură negativă $K = (K_0 + K_v) < 0$ poate fi realizată numai datorită componentei de cuplare vibronică negative K_v și numai dacă $|K_v| > K_0$. Rezultă că orice distorsiune a configurației înalt-simetrice se datorează doar mixării stării sale fundamentale cu stările electronice excitate cu deplasările nucleare distorsionate, realizate prin termenii de cuplare vibronică din Ecuația (5). Rezultă că, pentru a raționaliza originea structurii moleculare, pornind în mod rezonabil de la o configurație cu înalt-simetrică (echilibrată de forță), observăm că nu există nicio modalitate de a obține această configurație distorsionată decât dacă implicăm stările sale electronice excitate prin cuplarea vibronică.

În cel mai simplu caz al PEJT, când doar o stare excitată nedegenerată contribuie semnificativ la instabilitatea stării fundamentale în configurația de referință, avem două stări electronice care interacționează Ψ_{01} și Ψ_{02}, cu un decalaj de energie între ele $E_{02} - E_{01} = \Delta$. Apoi, luând energia citită de la nivelul stării fundamentale, obținem o ecuație seculară pentru energia celor două stări, după cum urmează:

$$\begin{vmatrix} (1/2)K_{01}Q^2 - \varepsilon & FQ \\ FQ & (1/2)K_{02}Q^2 - \varepsilon + \Delta \end{vmatrix} = 0, \tag{8}$$

unde K_{01} și K_{02} sunt constantele primare de forță în starea fundamentală și, respectiv, excitată. Soluția acestei ecuații (2×2) este simplă:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} + K_{02})Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - K_{02})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \tag{9}$$

Aceste două funcții la $Q \approx 0$ sunt puternic controlate de valorile relative a patru parametri: Δ, F și K_0^{Γ}, K_{01}, și K_{02}. Mai precis, ele sunt determinate de relația dintre decalajul de energie Δ și raportul $2F^2/K_0$. În primul rând, evaluând derivatele secunde, obținem curburele celor două funcții din Ecuația (9) la $Q = 0$ după cum urmează:

$$K_1 = K_{01} - \frac{2F^2}{\Delta},\ K_2 = K_{02} + \frac{2F^2}{\Delta} \qquad (10)$$

Astfel, cuplajul vibronic scade curbura SEPA pentru starea inferioară cu $2F^2/\Delta$, în timp ce cea pentru starea superioară crește cu aceeași cantitate. Dacă valoarea decalajului de energie

$$\Delta < 2F^2/K_{01}\ , \qquad (11)$$

atunci curbura stării inferioare devine negativă, adică este instabilă în direcția Q. Acesta este PEJT în cazul a două stări electronice care interacționează [4] și duce la instabilitatea a stării fundamentale (sub Ecuația (11)) și întărirea stabilității a celei excitate (Figura 1).

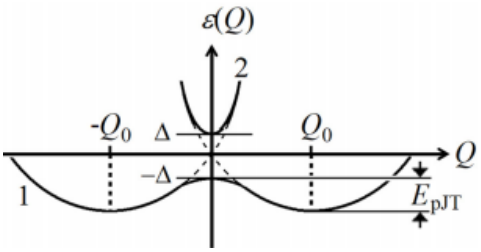


Fig. 1. *Ilustrarea secțiunii transversale a SEPA de-a lungul coordonatei de instabilitate Q pentru două stări electronice cuplate prin PEJT.*

Notăm că în orice sistem poliatomic există întotdeauna multe stări excitate de simetrie relevantă, chiar și la decalaje mari de energie $\Delta_{1n} = E_n - E_1$, care se amestecă cu starea fundamentală prin cuplare vibronică. Contribuția lor la problema PEJT poate fi luată în considerare de corecțiile de perturbație de ordinul doi p_1 și p_2, care pot fi date după cum urmează [8]:

$$-p_1 = -2\sum_n \frac{|F_{1n}|^2}{E_n - E_1} \quad \text{și} \quad -p_2 = -2\sum_n \frac{|F_{2n}|^2}{E_n - E_2}, \qquad (12), (13)$$

unde F_{1n} și F_{2n} sunt constantele de cuplare vibronică respective dintre stările $|1\rangle$ și $|2\rangle$ și stările excitate $|n\rangle$ cu energie înaltă, și pot fi destul de mici, reducând doar curbura stărilor mixate de la K_{01} și K_{02} la (K_{01} - p_1) și (K_{02} - p_2) și nu produc instabilitate a stării fundamentale. Cu astfel de valori ale lui K_{01} și K_{02}, Ecuația (9) pentru fitarea parametrilor ia forma

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} - p_1 + K_{02} - p_2)Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - p_1 - K_{02} + p_2)Q^2 - \Delta_{12}\right]^2 + 4F_{12}^2 Q^2} \qquad (14)$$

La Q mic, valorile rezultate ale curburelor SEPA ale celor două stări K_1 și K_2 care sunt cuplate prin interacțiunea PJT în direcția Q sunt (Ecuația (11)):

$$K_1 = (K_{01} - p_1) - 2F_{12}^2/\Delta, \qquad K_2 = (K_{02} - p_2) + 2F_{12}^2/\Delta. \tag{15}$$

În multe cazuri, imaginea instabilității PJTE poate fi simplificată prin utilizarea prezentării orbitalelor moleculare (OM) în locul termenilor energetici. Acesta ilustrează rolul orbitalilor electronici individuali în originea instabilității și, în multe cazuri, permite estimări calitative ale PEJT cu mult mai puține calcule. În prezentarea OM interacțiunea electron-nucleară partea V din Hamiltonianul H, neprezentată explicit în Ecuația (5), este luată ca sumă a termenilor monoelectronici V =$\Sigma_i V_i$, iar cele două funcții de undă Ψ_0 și Ψ_n in definiția constantei de cuplare vibranică $F_{0n} = \langle \Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi_n\rangle$sunt luate sub formă de determinanți Slater unici, alcătuiți din funcțiile de undă a OM monoelectronici $|\varphi_i\rangle$. Apoi, presupunând că stările excitate n urmează de la o excitație cu un electron $\alpha \rightarrow$ m de la OM ocupat $|\varphi_\alpha\rangle$la MO neocupat $|\varphi_m\rangle$, obținem pentru constantele cuplajului vibronic F_{0n} din Ecuația (7) următoarea expresie:

$$F_{0n} = \langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi_n\rangle = \sqrt{2}f^{\alpha m}, \tag{16}$$

dacă OM ocupat are doi electroni, atunci

$$F_{0n} = \langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi_n\rangle = f^{\alpha m} \tag{17}$$

Aici

$$f^{\alpha m} = \langle\varphi_\alpha|(\partial V/\partial Q)_0|\varphi_m\rangle \tag{18}$$

este constanta de cuplare vibronică orbitală [3]. Similar cu F_{on}, $f^{\alpha m}$ este nenulă numai dacă produsul reprezentărilor ireductibile a celor doi OM $|\varphi_\alpha\rangle$ și $|\varphi_m\rangle$ ($\Gamma_\alpha \times \Gamma_m$) conține reprezentarea Γ_Q a coordonatei nucleare Q. Conform Ecuației (6) contribuția instabilității PEJT datorită cuplării vibronice dintre aceste două stări este:

$$K_v^{0n} = -4\frac{(f^{\alpha m})^2}{E_n - E_0}, \tag{19}$$

dacă $|\varphi_\alpha\rangle|$ este OM dublu ocupat (o stare fundamentală singlet Ψ_0) și

$$K_v^{0n} = -2\frac{(f^{\alpha m})^2}{E_n - E_0}, \tag{20}$$

dacă $|\varphi_\alpha\rangle$ este un OM mono-ocupat (starea fundamentală dublet Ψ_0). În general,

$$K_v^{0n} = -(q_\alpha - q_m)\frac{(F_{0n})^2}{E_n - E_0}, \qquad (21)$$

unde q_i sunt numerele de ocupație ale OM corespunzători activi în cuplarea PEJT respectivă. Notăm că doar nivelurile energetice ocupate interacționează cu cele neocupate pentru a produce PEJT. Dacă cei doi orbitali care interacționează sunt ambii ocupați, atunci, după cum urmează din Ecuația (21) $q_\alpha = q_m = 2$, iar destabilizarea PEJT a stării inferioare este compensată de stabilizarea echivalentă a stării superioare rezultând un efect total zero. Dacă populațiile de electroni din stările inferioare și superioare sunt diferite, $q_\alpha \neq q_m$, PEJT este aproximativ proporțional cu diferența lor ($q_\alpha - q_m$). Așa cum s-a menționat mai sus, realizarea PEJT este limitată de condiția ca deplasările atomice de simetrie scăzută *Q* produc cuplare vibronică *F* nenulă în Ecuația (7), adică suprapunere suficient de puternică între funcțiile de undă, care sunt ortogonale în configurația înalt-simetrică și acest lucru îmbunătățește legătura covalentă între atomii corespunzători [2-3]. Cu alte cuvinte, PEJT este forța motrice pentru rearanjamentele atomice (distorsiuni) care scad energia totală a sistemului, în principal prin îmbunătățirea legăturilor covalente cu posibile contribuții suplimentare din redistribuirile de sarcină (polarizări) [2,5]. Toate motivele posibile (vizibile calitativ) ale distorsiunilor configurațiilor înalt-simetrie în absența degenerării electronice sunt cazuri particulare ale PEJT.

3. ORIGINEA PEJT A BARIEREI ENERGETICE A TRANSFERULUI DE PROTONI ÎN DIVERȘI COMPUȘI CHIMICI

Transferurile de protoni stau la baza multor transformări chimice importante, inclusiv procese de oxido-reducere, mobilitate mare a protonilor în soluții apoase, difuzia protonilor prin membranare etc.; ele joacă un rol crucial în fenomenele vitale care au loc în atmosferă și în sistemele vii [9-13]. Cel mai obișnuit tip de tautomerism în chimia organică implică structuri care diferă prin punctul de atașare a hidrogenului, iar echilibrul keto-enol implică transferul de protoni între atomii de azot, de carbon și oxigen. Transferul intermolecular de protoni este implicat în reacțiile acizilor cu bazele, care, conform teoriei Lowry–Brønsted, sunt substanțe care sunt donatori și, respectiv, acceptori de protoni. Un număr mare de lucrări experimentale și teoretice sunt dedicate studiului sistemelor moleculare protonate active, dintre care cele mai răspândite sunt aqua-clusterii protonați de tip $H^+(H_2O)_n$ sau $H_3O^+(H_2O)_n$, unde n poate ajunge până la 200 molecule de apă [12-13].

Transferul multiplu de protoni este omniprezent și în organismele vii, cum ar fi în reacțiile de mutație a ADN-ului sau reacțiile de cataliză a enzimei. În acest domeniu, sistemele de transfer dublu de protoni au o importanță extraordinară, deoarece pot servi drept șablon pentru perechile de baze ADN. Dimerii acizilor carboxilici sunt adesea folosiți ca modele pentru transferul mai multor protoni, dintre care dimerul acidului formic (DAF) este cel mai simplu. Prin urmare, sistemul DAF a fost considerat de mult timp ca prototip pentru mai multe studii de transfer de protoni [11,13]. Desigur, trebuie menționat că o simulare

realistă a proceselor de transfer de protoni în mediul chimic sau biologic real ar necesita un model mai complex, deoarece așa factori precum moleculele de solvent, moleculele de apa (sfera de hidratare), câmpul electric local, ș.a. joacă roluri importante.

După cum s-a demonstrat într-o serie de lucrări [12-14] determinarea naturii procesului de transfer a protonului în soluții apoase teoretic poate fi descris ca mișcarea protonului prin suprafața energetică a potențialului adiabatic (SEPA) dublu-curbată de-a lungul coordonatei (*Q)* legăturii de hidrogen. Estimarea paramentrilor vibronici (numiți și parametri PEJT) ai curburii *K* a SEPA a sistemului în direcția *Q* de la configurația înalt-simetrică va descrie, din punct de vedere a PEJT, stabilitatea sau instabilitatea configurației nucleare pentru sistemul molecular respectiv față de această coordonată.

3.1. TRANSFERUL DE PROTON ÎN ANIONUL DE BIFLUORURĂ $[FHF]^-$

Anionul de bifluorură $[FHF]^-$ joacă un rol important în studiul legăturii de hidrogen. Anterior [13-16] s-a stabilit (atât experimental, cât și prin calculele cuanto-chimice de referință) că anionul $[FHF]^-$ este liniar și centrosimetric în faza gazoasă, în timp ce în structurile cristaline se observă deplasarea poziției protonilor față de punctul mediu. Relația dintre distanțele F-H și F-F a fost discutată în [15]; s-a demonstrat că cu cât distanța F-F este mai mare, cu atât este mai mare deplasarea atomului de H din poziția centrală la unul dintre atomii de fluor.

Optimizarea geometriei a arătat că configurația sa nucleară de echilibru corespunde simetriei $D_{\infty h}$ și poziției simetrice a atomului H, exact în mijlocul distanței F-F (nu se observă nicio frecvență imaginară). Distanța de echilibru F-F, calculată prin metoda RHF SCF, folosind setul de bază 6-31G* în programul GAMESS [6], este egală cu 2,24 Å. În același timp, analiza frecvențelor vibraționale a anionului $[FHF]^-$ la distanțe F-F mărite indică prezența unei frecvențe imaginare (Tabelul 1) corespunzătoare distorsiunii de tip σ_u, care este în principal asociată cu deplasarea protonului spre unul dintre atomii de fluor.

Tabelul 1.

Valorile frecvenței imaginare ω, înălțimii h și lățimii $2Q_{min}$ a barierului energetic la diferite distanțe F-F.

R_{F-F} **(Å)**	**ω** (cm^{-1})	***h*** (eV)	$2Q_{min}$ (Å)
2,24	-	-	0,00
2,44	486,68	0,044	0,40
2,64	1333,84	0,340	0,70
2,84	1523,78	0,759	1,00

Aceasta înseamnă că configurația $D_{\infty h}$ a acestor compuși este instabilă în ceea ce privește deplasările simetrizate σ_u ale atomilor săi. Din Figura 2(a) se poate observa că la distanța de echilibru R_{F-F} =2,24 Å, potențialul adiabatic are un singur minimum, adică protonul este situat la mijloc între atomii de fluor; odată cu creșterea distanțelor F-F, configurația nucleară simetrică $D_{\infty h}$ devine instabilă în ceea ce privește deplasarea protonului central

către unul dintre atomii de fluor, iar SEPA-le devin dublu-curbate, crește înălțimea și lățimea barierei energetice de deplasarea asimetrică a protonului [14].

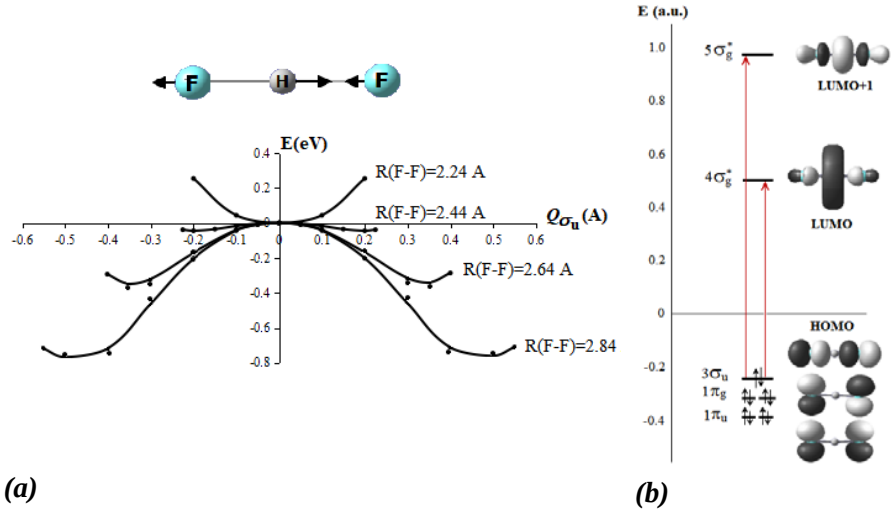


Fig. 2. *Curbele energiei stărilor fundamentale de-a lungul distorsiunii de tip σ_u pentru diverse distanțe R_{F-F} (a); Schema OM pentru $[FHF]^-$ în starea fundamentală (b).*

În Tabelul 1 sunt prezentate valorile numerice pentru frecvența imaginară (ω), înălțimea (*h*) și lățimea barierei transferului de protoni la diverse distanțe R_{F-F} (Figura 2(a)).

Funcția de undă a stării fundamentale a sistemului aparține reprezentării $^1\Sigma_g$ a grupului de puncte de simetrie $D_{\infty h}$; configurația electronilor de valență este $[...(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2/(4\sigma_g)^0(5\sigma_g)^0(2\pi_u)^0(6\sigma_g)^0(2\pi_g)^0]$. Unii dintre acești orbitali moleculari de valență sunt prezentați în Figura 2(b). Potrivit PEJT, principala contribuție la instabilitatea structurii simetrice $D_{\infty h}$ cu creșterea distanței F-F și deplasarea protonilor către unul dintre atomii de fluor se datorează mixării vibronice a stării electronice fundamentale $^1\Sigma_g$ cu cea mai joasă stare excitată de simetrie $^1\Sigma_u$: $^1\Sigma_g \times {}^1\Sigma_u = {}^1\Sigma_u$. Prima stare excitată $1^1\Sigma_u$ este formată prin excitația unui singur electron de pe HOMO $3\sigma_u$ pe LUMO $4\sigma_g$ (Figura 2(b)), decalajele de energie Δ_{01} dintre această stare și cea fundamentală variază în intervalul 10÷13 eV, în funcție de distanța R_{F-F}.

Astfel, problema PEJT este de tipul $(1^1\Sigma_g + 1^1\Sigma_u)\otimes\sigma_u$. Pentru a estima parametrii cuplării vibronice între starea fundamentală $1^1\Sigma_g$ și excitată $1^1\Sigma_u$, s-au efectuat calcule ale profilelor de energie (secțiuni transversale SEPA) ale anionului $[FHF]^-$ pentru distanțele R_{F-F}= 2,24Å(distanța configurației de echilibru (a)); 2,44Å(b); 2,64Å (c) și 2,84Å (d) de-a lungul coordonatei de instabilitate σ_u (Figura 3). Ca coordonată $Q_{\sigma u}$, am folosit deplasarea protonului din centrul distanței F-F [14].

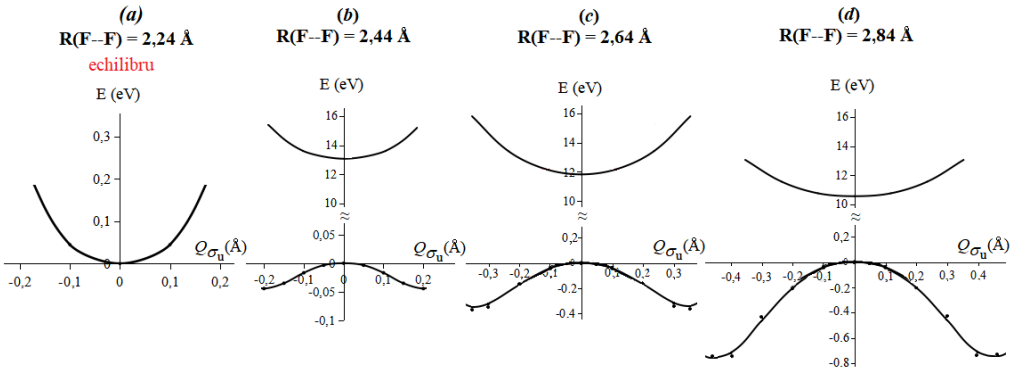


Fig. 3. *Secțiunile transversale ale SEPA pentru starea fundamentală $1^1\Sigma_g$ și excitată $1^1\Sigma_u$ a anionului $[FHF]^-$ de-a lungul distorsiunii de tip σ_u pentru distanțele $R_{F\text{-}F}$= 2,24Å (a); 2,44Å(b); 2,64Å (c) și 2,84Å (d)*

Valorile parametrilor vibronici ai PEJT (prezentate în Tabelul 2) sunt obținuți prin fitarea curbelor energetice calculate *ab initio* la ecuația PEJT (Ecuația (9)). Parametrii PEJT sunt: decalajele de energie Δ între termii fundamental $^1\Sigma_g$ și excitat $^1\Sigma_u$, constantele primare de forță $K_{01\text{-}p1}$ și $K_{02\text{-}p2}$, constantele de cuplare vibronică F_{12} și valorile rezultate ale curburii SEPA stării fundamentale K_{gr}, care la valori Q mici poate fi aproximativ estimată conform Ecuației (10). Se vede că valorile K_{01} obținute din Tabelul 2 sunt pozitive pentru toate distanţele $R_{F\text{-}F}$, arătând că mixarea vibronică a stării fundamentale cu numai primele stări excitate produce instabilitatea configurației nucleare $D_{\infty h}$ a stării fundamentale. Valoarea absolută a curburii potențialului adiabatic K_{gr} crește odată cu creșterea distanței $R_{F\text{-}F}$, ceea ce are ca rezultat creșterea înălțimii și lățimii barierei energetice (Tabelul 2).

Tabelul 2.

Parametrii vibronici ai PEJT pentru anionul $[FHF]^-$ la diverse $R_{F\text{-}F}$

$R_{F\text{-}F}$ (Å)	Δ (eV)	F_{12} (eV/Å)	K_{01}-p_1 (eV/Å^2)	K_{02}- p_2 (eV/Å^2)	K_{gr} (eV/Å^2)
2,24	13,055	-	-	-	9,172
2,44	12,796	16,193	36,541	52,259	-4,443
2,64	11,826	15,980	30,847	32,796	-12,339
2,84	10,570	13,956	21,782	21,848	-15,073

Astfel, putem concluziona că legăturile de hidrogen din bihalogenuri de hidrogen $[XHX]^-$ urmează direct predicțiile Pseudo-Efectului Jahn-Teller: toate curbele energiei potențiale calculate de-a lungul deplasărilor protonilor din poziția centrală coincid pe deplin cu cele prezise din teoria vibronică generală a interacțiunii Pseudo Jahn-Teller a stării electronice fundamentale cu starea excitată joasă corespunzătoare.

3.2. TRANSFERUL DE PROTON ÎN AQUA-CLUSTERI

Ionii $H_5O_2^+$ și $H_3O_2^-$ au făcut obiectul unor ample studii experimentale și teoretice datorită rolului lor important în transferul de protoni în soluții apoase. Ambii prezintă configurații

stabile cu un atom de hidrogen situat între cei doi atomi de oxigen, ca în $(O\text{-}H\text{-}O)^+$ și respectiv $(O\text{-}H\text{-}O)^-$. Mai jos arătăm că transferul de protoni în aceste sisteme este controlat de PEJT [12-13].

Pentru cationul de dihidroniu $H_5O_2^+$ simetria de pornire este D_{2h} sau D_{2d}. Optimizarea cuanto-chimică a geometriei lor arată că configurația nucleară cu simetria D_{2d} este mai joasă în energie comparaiv cu cea D_{2h} cu 5,51 kJ/mol [12]. În această geometrie, deplasarea protonului central în-afara centrului către unul dintre atomii de oxigen este o distorsiune de tip b_2 (Figura 4).

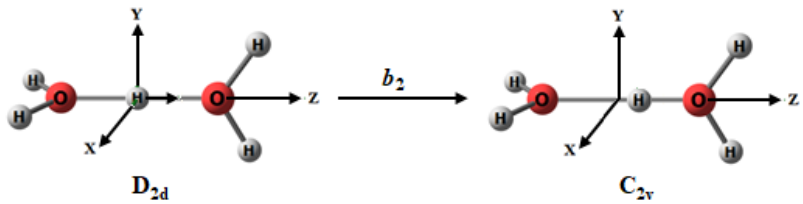


***Fig. 4**. Distorsiune de tip b_2 de simetrie joasă a sistemului $H_5O_2^+$, care transformă configurația nucleară simetrică D_{2d} în cea C_{2v}.*

Funcția de undă a stării fundamentale a sistemului $H_5O_2^+$ aparține reprezentării $^1A_1$ a grupului punctual de simetrie D_{2d}. Conform teoriei PEJT, numai stările excitate de simetria $^1B_2$ vor contribui la instabilitatea configurației D_{2d} în raport cu distorsiunea b_2, prin cuplajul vibronic: $A_1 \times B_2 = B_2$. Calculele energiei totale a sistemului $H_5O_2^+$ în funcție de deplasarea protonului (la R_{O-O}= 2,34 Å) arată un potențial adiabatic cu un singur minim (Figura (5)). Aceasta demonstrează că protonul comun este situat la jumătatea distanței dintre atomii de oxigen, în conformitate cu datele experimentale și calculele *ab initio* raportate [12-13].

Cu toate acestea, odată cu creșterea distanței O-O, SEPA devine dublu-curbată. În Figura (5), secțiunile transversale ale SEPA ale cationului de dihidroniu de-a lungul coordonatei b_2 sunt prezentate pentru mai multe distanțe R_{O-O}. Stările excitate de simetrie B_2 care contribuie semnificativ la instabilitatea stării fundamentale, sunt formate prin excitația unui electron de la orbitalul (HOMO-1) de simetrie b_2 la orbitalul (LUMO+3) de simetrie a_1. Se observă că, odată cu creșterea distanței O-O, înălțimea și lățimea barierei transferului de protoni crește.

Din nou, valorile parametrilor PEJT (decalajele de energie Δ, constantele de cuplare vibronică F_{12}, constantele primare de forță $K_{01\text{-}p1}$ și $K_{02\text{-}p2}$, constantele forței rezultate K_{gr}, energia de stabilizare ΔE_{PJTE} și lățimea barierului $2Q_{min}$), prezentați în Tabelul 3, s-au obținut prin fitarea profilelor energetice calculate *ab initio* la Ecuația (9) generală din teoria vibronică.

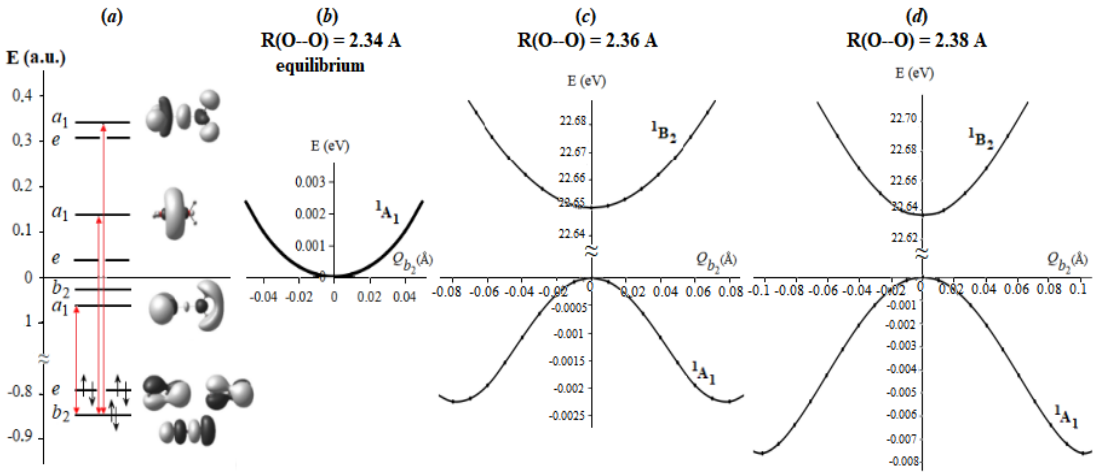


Fig. 5. *Schema OM pentru $H_5O_2^+$ în starea fundamentală $^1A_1$ cu indicarea excitațiilor mono-electronice (a); Secțiunile transversale ale SEPA pentru $[H_5O_2]^+$ de-a lungul distorsiunii de tip b_2 pentru distanțele $R_{O\text{-}O}$ =2,34Å(b), 2,36Å (c) și 2,38Å (d).*

Valorile obţinute ale lui K_{01} din Tabelul 3 sunt pozitive pentru toate distanţele O-O, arătând că amestecarea vibronică a stării fundamentale cu o singură stare excitată produce instabilitatea configurației nucleare D_{2d} a stării fundamentale. Valoarea absolută a curburii potențialului adiabatic K_{gr} crește odată cu creșterea distanței O-O, ceea ce are ca rezultat o creștere a înălțimii (ΔE_{PJTE}) și a lățimii ($2Q_{min}$) a barierei energetice (Tabelul 3).

Tabelul 3.

Parametrii vibronici ai PEJT pentru $H_5O_2^+$ în configurația D_{2d}. Parametrii din ultimul rând, însemnați cu (*) sunt dați pentru clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$.

$R_{O\text{-}O}$ (Å)	Δ (eV)	F_{12} (eV/Å)	K_{01} (eV/Å^2)	K_{02} (eV/Å^2)	K_{gr} (eV/Å^2)	ΔE_{PJTE} (kJ/mol)	$2Q_{min}$ (Å)
2,34	22,685	-	-	-	+ 1,665	-	-
2,36	22,654	24,800	52,755	107,324	-1,540	0,217	0,16
2,38	22,634	24,282	49,207	121,425	-2,380	0,736	0,20
2,382*	23,843*	21,358*	41,516*	106,125*	-3,252*	0,256*	0,24*

În clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$, care ia în considerație prima sferă de solvatare din jurul cationului Zundel, distanța de echilibru O-O în configurația sa nucleară D_{2d} este egală cu 2,382Å (Figura 6). Calculele arată prezența unei frecvențe imaginare cu valoarea 477cm^{-1}, care corespunde în principal deplasării protonului din poziția centrală care conduce la configurația nucleară stabilă C_{2v} a clusterului.

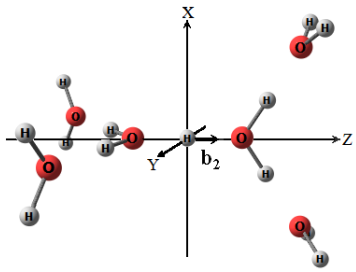


Fig. 6. *O vedere generală a clusterului $H_5O_2^+(H_2O)_4$ și a distorsiunii de tip b_2 cu simetrie joasă care transformă configurația nucleară de referință D_{2d} în cea C_{2v}.*

Ca și în cazul cationului Zundel, originea vibronică a barierei transferului de protoni în acest sistem este relevată prin rezolvarea problemei PEJT $({}^1A_1+{}^1B_2)\otimes b_2$. Stările excitate de tip $^1B_2$ se obțin prin excitarea monoelectronică (indicată prin săgeți în Figura 7(a)) în stratul electronilor de valență activ inclus în calculele *ab initio*. Secțiunile transversale ale SEPA pentru starea fundamentală ($^1A_1$) și stările excitate corespunzătoare ($^1B_2$) ale clusterului sunt prezentate în Figura 7(b). Parametrii calculați ai PEJT în acest caz, după cum s-a menționat mai sus, sunt prezentați în ultimul rând al Tabelului 3.

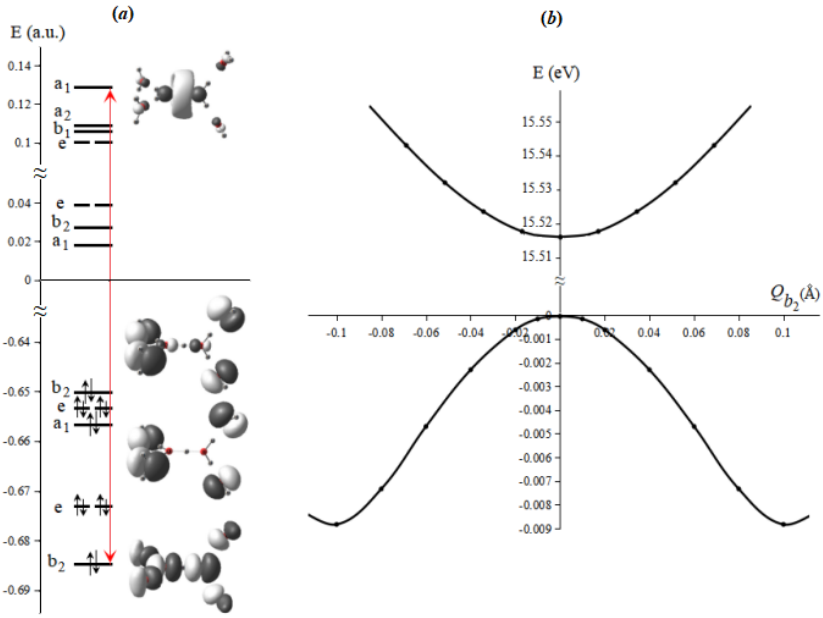


Fig. 7. *Schema OM pentru sistemul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ în starea sa electronică fundamentală $^1A_1$ (a); Secțiunea transversală a SEPA pentru termii $^1A_1$ și $^1B_2$ de-a lungul distorsiunii de tip b_2 (b).*

Astfel, luarea în considerație doar a primei sfere de solvație din jurul cationului Zundel în clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ duce la o suprafață a energiei potențiale adiabatice cu două minime

de-a lungul coordonatei legăturii de hidrogen și la instabilitatea poziției centrale a protonului comun.

Pentru a dezvălui originea PEJT a transferului de protoni în clusterul de apă deprotonat $H_3O_2^-$, ambele configurații nucleare înalt-simetrie cu protoni centrați, configurația *cis*- a simetriei C_{2v} și configurația *trans*- a simetriei C_{2h} pot fi alese ca cele de referință. Aceste două configurații trec una în alta prin rotație-inversie în jurul axei O-O. Calculele *ab initio* pentru anionul $H_3O_2^-$ au demonstrat că configurația nucleară plană C_{2h} este mai stabilă din punct de vedere energetic față de structura $C_{2v,}$ diferența fiind de 4 kJ/mol [13].

Totuși această configurație planară este instabilă în raport cu două distorsiuni: a) de tip b_u ($\omega_{imaginară}$ = 748,87 cm^{-1}) ce corespunde mișcării protonilor de-a lungul legăturii de hidrogen O-H-O și duce la configurația plană a simetriei C_s (Figura 8(cazul a); b) de tip a_u ($\omega_{imaginară}$ = 97,36 cm^{-1}) ce corespunde ieșirii din plan a atomilor rezultând structura simetrică C_2 (Figura 8(cazul b). La rândul lor, ambele configurații nucleare C_s și C_2 sunt, de asemenea, instabile.

Prima, de simetrie C_s, este instabilă în raport cu distorsiunea *a"* care duce la structura de echilibru C_1. Configurația nucleară a simetriei C_2 este instabilă în ceea ce privește deplasarea protonului central către unul dintre atomii de oxigen, distorsiune *b*, rezultând și configurația de echilibru C_1 (Figura 8).

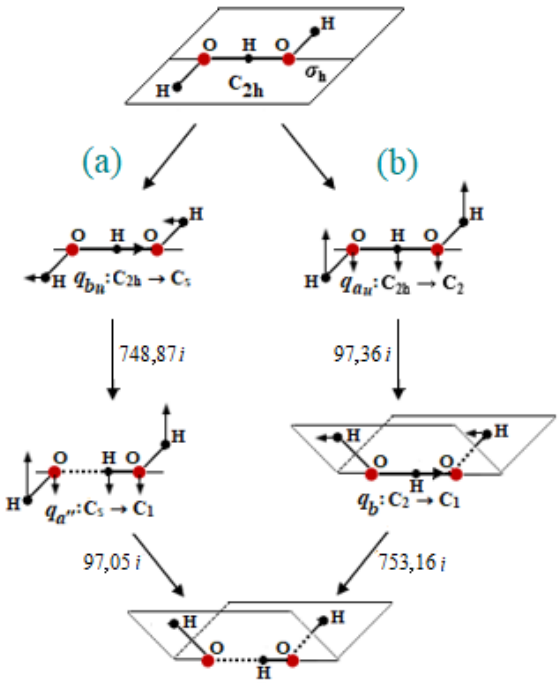


Fig. 8. *Deformarea secvențială a configurației nucleare înalt-simetrice C_{2h} a anionului $H_3O_2^-$.*

Fiecare pas al deformării secvențialea simetriei din Figura 8 este însoțit de o scădere a energiei sistemului, ceea ce e prezentat în Figura 9.

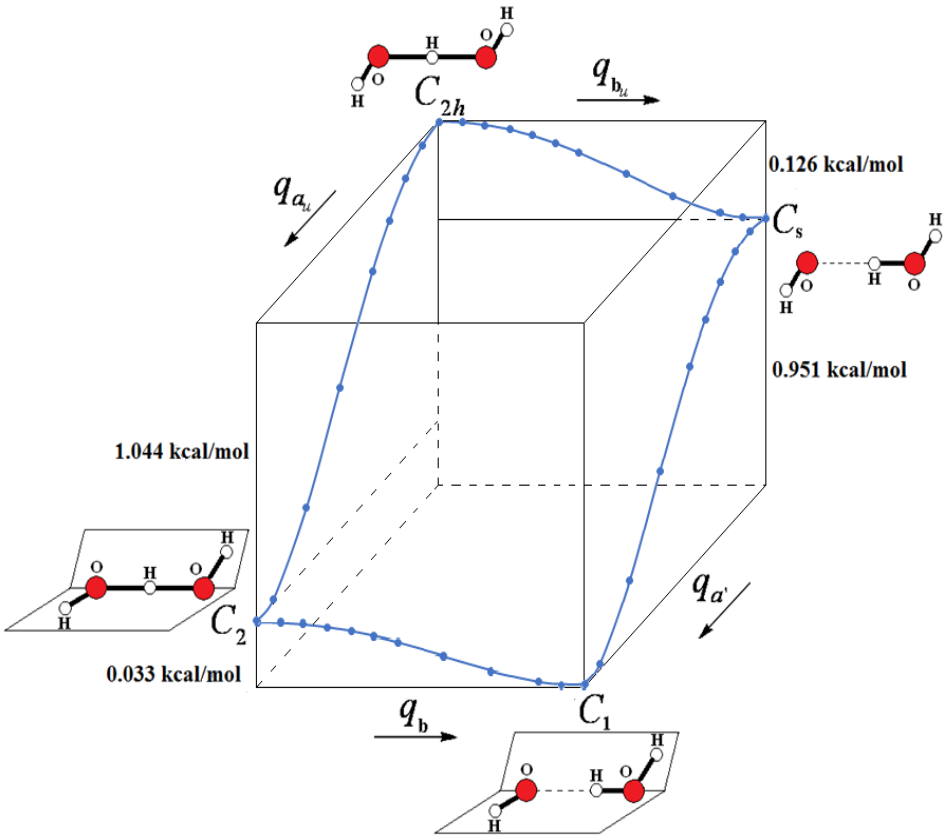


Fig. 9. *Scăderea energiei la fiecare etapă de transformare a configurației nucleare înalt-simetrice C_{2h} până la structura de echilibru a simetriei C_1.*

Se observă că transferul de protoni în legătura de hidrogen O-H-O poate avea loc atât în configurația nucleară plană C_{2h}, de-a lungul coordonatei b_u ($C_{2h}\rightarrow C_s$), cât și în configurația de simetrie C_2 ($C_2\rightarrow C_1$). Pentru aceste două distorsiuni, au fost calculate secțiunile transversale corespunzătoare ale SEPA pentru stările fundamentale și excitate corespunzătoare.

În cazul tranziției $C_{2h}\rightarrow C_s$, principala contribuție la instabilitatea configurației nucleare simetrice C_{2h} se datorează mixării Pseudo Jahn–Teller a stării electronice fundamentale ^1A_g cu starea excitată ^1B_u, formată prin excitația unui electron HOMO (b_u) → LUMO+2 (a_g) (Figura 10).

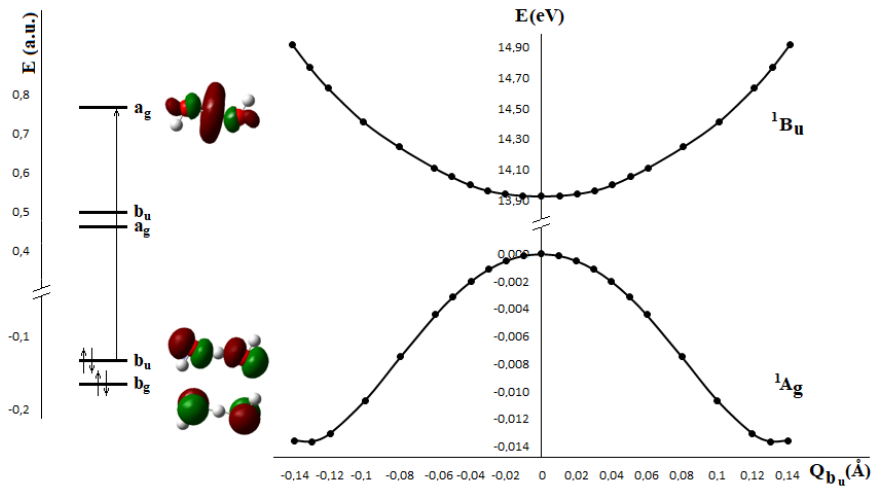


Fig. 10. *Schema OM în geometria C_{2h} și SEPA de-a lungul coordonatei Q_{bu} pentru stările ^1A_g și ^1B_u ale sistemului $H_3O_2^-$.*

Pentru distorsiunea $C_2 \rightarrow C_1$, instabilitatea stării fundamentale $^1A_1$ a sistemului $H_3O_2^-$ este asigurată de cuplarea sa PEJT cu starea excitată de simetrie ^1B, formată prin excitația cu un electron HOMO (*b*)→LUMO+2 (*a*) (Figura 11).

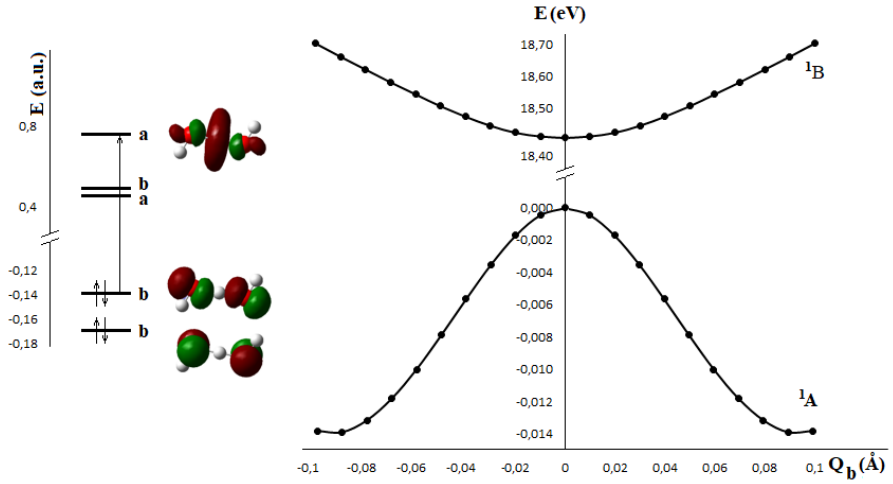


Fig. 11. *Schema OM în geometria C_2 și SEPA de-a lungul coordonatei Q_b pentru stările ^1A și ^1B ale sistemului $H_3O_2^-$.*

Astfel, în ambele cazuri avem probleme PEJT de ordinul doi $(^1A_g + {}^1B_u)\otimes b_u$ și $(^1A + {}^1B)\otimes b$. În aceeași ordine de idei, după ce s-au determinat stările excitate care sunt active în PEJT și cu secțiunile transversale calculate ale suprafețelor potențiale adiabatice (Figurile 10 și 11), putem estima valorile parametrilor PEJT prin fitarea Ecuației (9) la profilele energetice calculate *ab initio* (Tabelul 4).

Tabelul 4.

Parametrii vibronici ai PEJT pentru $H_3O_2^-$ în configurațiile de referință C_{2h} *și* C_2.

q_Γ	Δ_Γ	ΔE_{PJTE}	K_0	F_Γ	$K_\Gamma = K_0 - 2F^2/\Delta_\Gamma$
Q_{bu} ($C_{2h} \rightarrow C_s$)	13,93	0,527	12,12	11,01	-3,47
Q_b ($C_2 \rightarrow C_1$)	18,4	0,137	6,86	10,28	-4,63

Aceste calcule arată, de asemenea, că pentru fiecare unghi de torsiune fix **δ**, configurația nucleară intermediară de simetrie C_2 este instabilă în raport cu deplasarea protonului din centru (există o frecvență imaginară corespunzătoare distorsiunii tipului *b* al anionului $H_3O_2^-$). În Figura 12 este prezentată suprafața energiei potențiale a stării fundamentale a sistemului $H_3O_2^-$ în spațiul bidimensional al celor două coordonate normale de răsucire **δ** (unghiul diedric dintre planurile configurației nucleare de simetrie C_2) și deplasare **Δr** a protonului central către unul dintre atomii de oxigen. Astfel, bariera potențială a transferului de protoni în timpul conversiei de la configurația nucleară a simetriei C_{2h} la structura de echilibru C_1 poate fi determinată prin rezolvarea problemei PEJT bi-modale $(^1A_g + {}^1B_u + {}^1A_u) \otimes (b_u + a_u)$ [12-13].

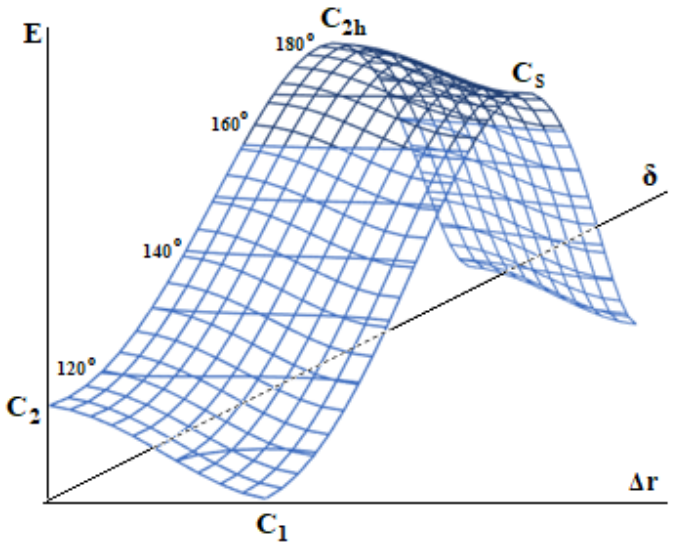


Fig. 12. *Prezentarea schematică a SEPA a stării fundamentale a $H_3O_2^-$ în spațiul bidimensional al celor două coordonate normale δ și Δr.*

3.3. TRANSFERUL DE PROTON ÎN DIMERII PROTONAȚI

În soluțiile apoase a unor molecule M (unde M = piridina, butanona, ș.a.) are loc transferul protonului de la cationul de hidroniu la molecula M cu formarea cationului MH^+ hidratat, iar în exces de M se formează dimeri protonați de tip MHM^+ și chiar trimeri protonați. Ultimii nu sunt stabili și au o durată de viață scurtă. Mulți cercetători au raportat că dimerii

legați de proton sunt rar hidratați sau hidratarea distruge acești dimeri [17-18]. Acești dimerii legați de proton sunt, de asemenea, observați în studiile privind mobilitatea ionică și spectrometria de masă. O analiză cantitativă PJT a fost efectuată pentru prima dată în [19] în scopul de a studia originea transferului de protoni în dimerul de amoniac protonat $N_2H_7^+$. Mai jos, PEJT este folosit pentru a raționaliza rezultatele calculelor *ab initio* ale SEPA pentru $(C_3H_8CO)_2H^+$ și $(C_5H_5N)_2H^+$ ((C_3H_8CO) =2-Butanonă; (C_5H_5N) =piridină) și pentru a-și demonstra eficiență în luarea în considerare a transferului de protoni în astfel de clustere legate de protoni [20-21].

In cadrul acestui studiu au fost determinați doi dimeri protonați central așa ca $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$, în care atomul de hidrogen migrează între atomii electronegativi de azot și oxigen [13,20-21]. Optimizarea geometriei și calculele structurii electronice ale dimerilor protonați $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$ în configurațiile lor nucleare înalt-simetrice: D_{2d}, D_{2h} – pentru piridină și C_{2h} – pentru butanonă, protonul fiind situat în centru, la mijlocul distanței M-M, au fost efectuate prin metoda SCF-HF/6-311G(p) [13]. Valorile parametrilor geometrici (distanțele internucleare - R) și electronici (sarcinile pe atomi - q), energia totală E_{tot} și frecvență imaginară negativă ω obținute pentru sistemele piridinei și butanonei sunt prezentate în Tabelul 5 de mai jos.

Tabelul 5.

Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemele piridinei și butanonei

	$(C_5H_5N)_2H^+$		$(C_3H_8CO)_2H^+$
	D_{2h}	**D_{2d}**	**C_{2h}**
$R_{H\text{-}N/H\text{-}O}$ (Å)	1,282	1,276	1,183
$R_{N\text{-}N/O\text{-}O}$ (Å)	2,565	2,552	2,365
q_H	0,688	0,714	0,898
$q_{N/O}$	-0,289	-0,335	-0,523
ω (cm^{-1})	1512,80 (***b_{1u}***)	1451,09 (***b_2***)	1055,43 (***b_u***)
E_{tot} (u.a.)	-493,9016	-493,9058	-462,4968

În cazul dimerului protonat de piridină $(C_5H_5N)_2H^+$, calculele arată că structura D_{2d} este mai joasă în energie în comparație cu configurația D_{2h} cu 11,026 kJ/mol. Din acest motiv, configurația nucleară de simetria D_{2d} a fost aleasă ca cea de referință. Frecvențele imaginare ω determină structurile simetrice a acestor dimeri protonați ca stări de tranziție și corespund migrării protonului de hidrogen central la una din moleculele din dimer, iar coordonata acestei deplasări este ***b_2*** pentru dimerul protonat al piridinei – $(C_5H_5N)_2H^+$ (Figura 13) și ***b_u*** pentru dimerul protonat al butanonei – $(C_3H_8CO)_2H^+$ (Figura 14).

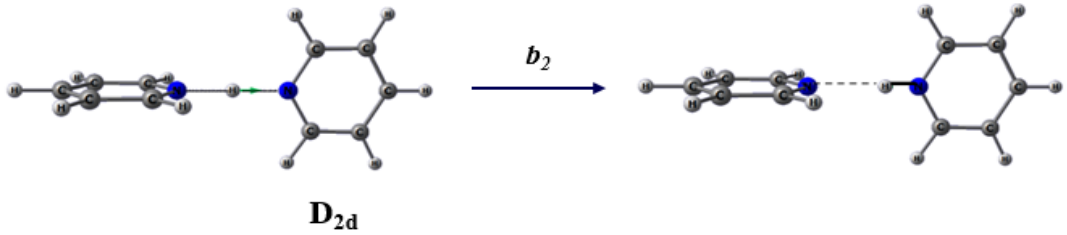


Fig. 13. *Reprezentarea deformării b_2 a configurației înalt-simetrice D_{2d} a sistemului $(C_5H_5N)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$.*

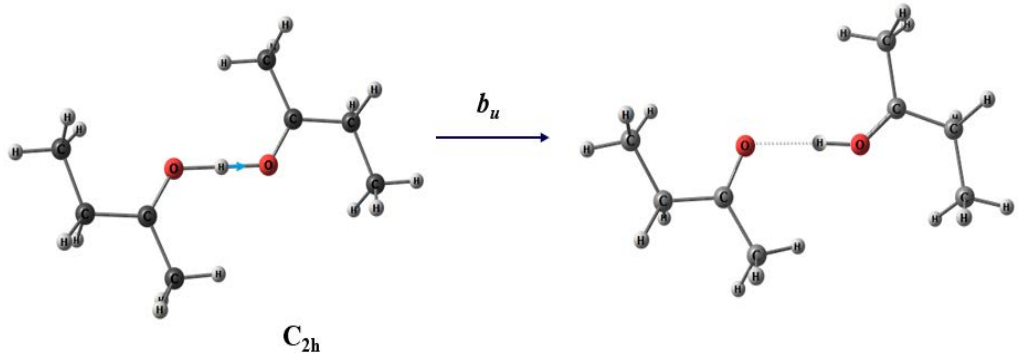


Fig. 14. *Reprezentarea deformării b_u a configurației înalt-simetrice C_{2h} a sistemului $(C_3H_8CO)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_g+B_u)\otimes b_u$.*

Curbele energiei potențiale de-a lungul deplasării protonilor în afara centrului (atomul de hidrogen migrează între atomii electronegativi de azot și oxigen) pentru stările fundamentale și excitate corespunzătoare au fost calculate luând în considerare interacțiunea configurațională (CI), iar spațiul activ al CI include patru orbitali moleculari ocupați și cinci inferiori neocupați.

Calculele *ab initio* au demonstrat că SEPA stării fundamentale descrește în direcția deplasări atomului de hidrogen din poziția centrală, cu minimumul pentru sistemul $(C_5H_5N)_2H^+$ la 0,125 Å (Figura 15), iar pentru sistemul $(C_3H_8CO)_2H^+$ la 0,075 Å (Figura 16), ceea ce determină stabilizarea dimerilor protonați atunci când protonul central este deplasat către una din moleculele dimerului [20].

Pentru a explica transferul protonului în starea de tranziție a dimerilor studiați, din punct de vedere a teoriei vibronice, vor fi analizate interacțiunile stării fundamentale cu stările excitate respective, B_2 și B_u, obținute prin excitații monoelectronice, și se vor soluționa problemele PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$ pentru dimerul protonat al piridinei și $(A_g+B_u)\otimes b_u$ pentru dimerul protonat al butanonei.

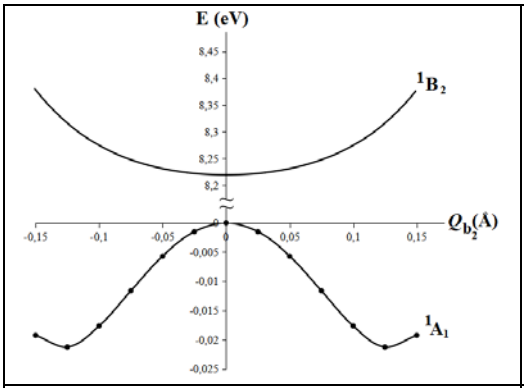


Fig. 15. *Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul* $(C_5H_5N)_2H^+$.

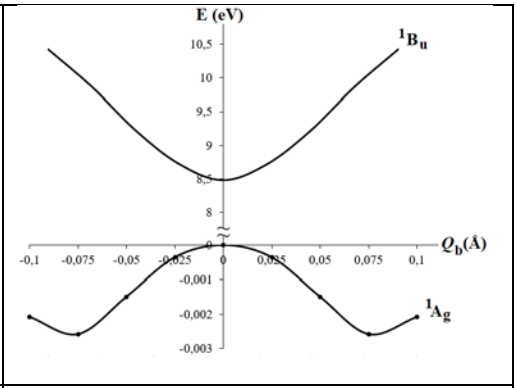


Fig. 16. *Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul* $(C_3H_8CO)_2H^+$.

În ambele cazuri au fost estimați parametrii vibronici (Tabelul 6) prin fitarea formulei generale din teoria vibronică (Ecuația 9) la curbelor SEPA calculate numeric [13, 20].

Tabelul 6.

Valorile parametrilor vibronici: Constantele de cuplare PEJT F_{12}, decalajele de energie Δ, constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constantele de forță rezultate – K_{gr} în configurațiile de referință D_{2d} – pentru piridină și C_{2h} – pentru butanonă.

	$(C_5H_5N)_2H^+$	$(C_3H_8CO)_2H^+$
Parametrii vibronici	$(A_1+B_2)\otimes b_2$	$(A_g+B_u)\otimes b_u$
K_{01} (eV/Å^2)	17,593	18,652
K_{02} (eV/Å^2)	131,412	99,53
F (eV/Å)	9,689	9,253
Δ (eV)	8,219	8,478
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å^2)	-5,251	-1,546

Din Tabelul 6 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă în ambele cazuri, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective. Acest model analitic poate fi utilizat pentru a simula procesul transferului de proton în astfel de sisteme.

3.4. TRANSFERUL DUBLU DE PROTONI ÎN DIMERUL ACIDULUI FORMIC

Recunoașterea importanței transferului de protoni în procesele chimice și biologice a inspirat o serie de studii experimentale și teoretice asupra sistemelor model simple. Dimerul acidului formic (DAF) de mult timp este considerat ca prototip pentru studiile de transfer multiplu de protoni între perechile de baze ale ADN [22-24].

După cum s-a menționat mai sus, punctul de pornire a studiului teoretic este determinarea configurației nucleare înalt-simetrice a sistemului molecular respectiv. Configurația nucleară înalt-simetrică a DAF este D_{2h} și corespunde unei stări de tranziție (T) în care atomii de hidrogen centrali (notați H*) sunt amplasați la distanțe echivalente între moleculele-monomer de acid formic.

Optimizarea geometriei în simetria D_{2h} indică o frecvență imaginără de 1770,38 cm^{-1} (Tabelul 7) ce corespunde transferului dublu a protonilor centrali către o moleculă-monomer de acid formic (indicată prin săgeți în Figura 17), considerată coordonată de deformare *Q* în teoria vibronică [25-26].

Tabelul 7.

Parametrii geometrici și electronici optimizați ai DAF în starea T (D_{2h}) și deformată (C_{2h})

	D_{2h}	**C_{2h}**
E_{tot} (u.a.)	-377,6361	-377,6647
ω_i (cm^{-1})	1770,38 (b_{1g})	-
R_{H^*-O} (Å)	1,186	0,959
R_{O-O} (Å)	2,373	2,803
∠OCO (°)	126,3	125,9
q (H*)	0,386	0,322
q (O)	-0,475	-0,373

În Figura 17 este reprezentat profilul energetic pentru stările fundamentală ^1A_g și excitate $^1B_{1g}$ respective, din produsul vibronic al cărora rezultă deformarea de tip b_{1g}, respective coordonata de deformare Q_{b1g}.

Astfel explicația transferului dublu de protoni în starea de tranziție a DAF studiat, din punct de vedere a teoriei vibronice se reduce la soluționarea problemei PEJT $(A_g+B_{1g})\otimes b_{1g}$. Starea fundamentală ^1A_g are un minim la Q_{b1g} = 0,15Å și indică stabilizarea DAF în configurația deformată de simetria C_{2h} cu o diferență de 3,02 kcal/mol [25-26].

Valorile parametrilor PEJT (Tabelul 8) au fost estimate prin fitarea profilurilor energetice calculate *ab initio* a sistemului DAF de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonilor centrali către o moleculă-monomer) la formula generală (Ecuația 9), obținută din teoria vibronică.

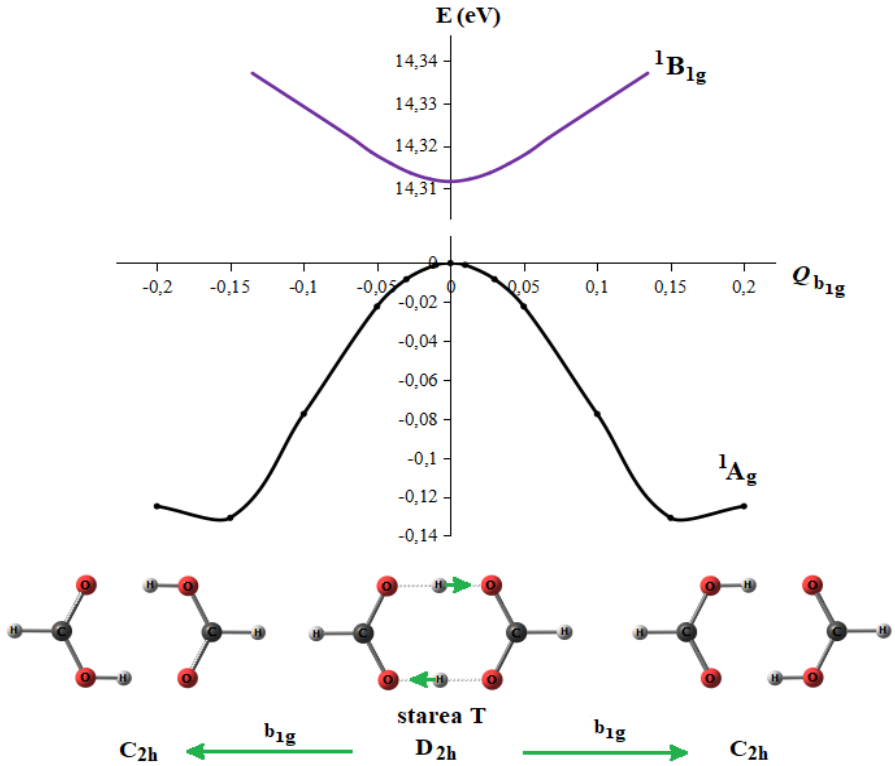


Fig. 17. *Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul DAF.*

Tabelul 8.

Valorile parametrilor vibronici: Constanta de cuplare PEJT F, decalajul de energie Δ, constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constanta de forță K_{gr} în configurația D_{2h} pentru DAF

Parametrii vibronici	$(A_g+B_{1g})\otimes b_{1g}$
K_{01} (eV/Å^2)	19,429
K_{02} (eV/Å^2)	405,1429
F (eV/Å)	17,0835
Δ (eV)	14,31
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å^2)	-21,36

Din Tabelul 8 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective. Astfel, folosind sistemul DAF ca exemplu, s-a demonstrat că legăturile de hidrogen din dimerii acizilor carboxilici pot fi descrise în cadrul Pseudo Efectului Jahn-Teller.

3.5. ORIGINEA PEJT A BARIEREI ENERGETICE A INVERSIEI MOLECULARE

Studierea inversării moleculelor neplanare este o tendință importantă în analiza conformațională [27-31]. Predicția proprietăților dependente de inversare ale moleculelor și substanțelor necesită cunoașterea formei suprafeței potențiale a moleculelor sau, într-o primă aproximare, a formei funcțiilor potențiale ale inversării. Astfel, determinarea înălțimii barierelor, care caracterizează în mod convențional aceste procese, au fost de interes continuu pentru studiile cuanto-chimice încă din primele zile ale calculelor ab initio. Din cauza mai multor dificultăți întâmpinate în determinarea experimentală a barierelor energetice a inversiei, calculele ab initio au apărut ca o alternativă economică. Ca și în cazul altor proprietăți, contribuția corelației electronilor la înălțimea barierei energetice rămâne o întrebare deschisă. În ultima perioadă, când accentul general s-a mutat pe tratarea sistemelor mari [28], înțelegerea fundamentală a barierelor de inversie în moleculele mici este obiectul de studiu a diferitelor grupuri de cercetare [29-31].

3.6. STUDIU TEORETIC AL CELOR MAI STABILI IZOMERI AI MOLECULELOR XO_3^- ȘI HXO_3

Se știe că halogenii pot participa la numeroase cicluri catalitice de epuizare a ozonului în fază gazoasă. S-a demonstrat că aceste cicluri implică formarea de forme izomerice legate (HXO_3, unde X = Cl, Br, I), care, prin configurații de stare de tranziție de tip ciclic, trec la diferite căi de formare. Un număr de studii experimentale și teoretice au fost dedicate detectării acestor particule, găsirea izomerilor lor cei mai stabili și posibila participare a acestora la diferite canale de reacție [32-35]. Cu toate acestea, problema originii stabilității sau instabilității uneia sau alteia configurații nucleare a compușilor luați în considerare rămâne în afara luării în considerare.

În lucrarea de față, caracteristicile calitative ale structurii electronice a moleculelor XO_3^- și HXO_3, posibilele structuri spațiale ale acestora și forma SEPA ale acestor sisteme în vecinătatea configuraţiilelor lor nucleare înalt-simetrice D_{3h} și C_{3v} sunt considerate din punctul de vedere al teoriei PEJT [36]. Optimizarea geometriei și analiza frecvențelor de vibrație ale anionilor XO_3^- planari indică prezența unei frecvențe imaginare corespunzătoare distorsiunii sistemului de simetrie a_2'' care transformă configurația nucleară planară D_{3h} în cea piramidală C_{3v} (Figura 18).

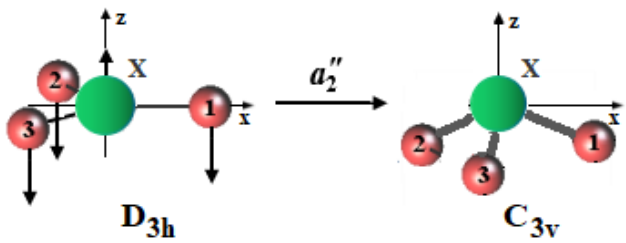


***Fig. 18**. Distorsiunea de tip a_2'' a sistemelor XO_3^-.*

Valorile corespunzătoare ale parametrilor geometrici ai compușilor XO_3^- atât în structurile plane (D_{3h}) cât și piramidale de echilibru (C_{3v}) și valorile frecvențelor imaginare în configurațiile nucleare de referință sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabelul 9.

Parametrii geometrici optimizați ai anionilor XO_3^- în simetriile D_{3h} și C_{3v}.

	ClO_3^-		BrO_3^-		IO_3^-	
	D_{3h}	C_{3v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{3h}	C_{3v}
$R_{X\text{-}O}$ (Å)	1,92	1,90	1,99	1,87	1,97	1,91
$R_{O\text{-}O}$ (Å)	3,33	3,07	3,45	3,07	3,30	3,17
$R_{X\text{-}O3}$ plane (Å)	0,00	0,70	0,00	0,68	0,00	0,74
ω_i (a_2'') (cm^{-1})	160,71	-	173,12	-	220,87	-

Ca configurație nucleară de referință a moleculelor HXO_3, a fost luată o structură trigonal-bipiramidală (TBP), a cărei bază este formată din trei atomi de oxigen, iar atomii de hidrogen și halogen sunt localizați la vârfurile piramidei (Figura 19). Calculele au arătat că o astfel de configurație este instabilă în ceea ce privește distorsiunea de tip *e* a sistemului, care corespunde în principal deplasării atomului de hidrogen către unul dintre atomii de oxigen, conducând astfel la o structură de simetrie C_S (Figura 19).

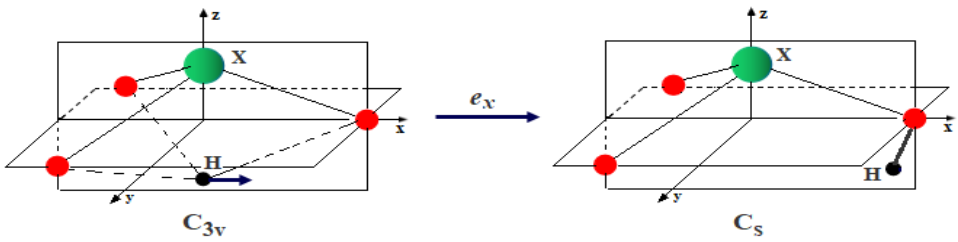


***Fig. 19**. Distorsiunile de tip e_x a sistemului HXO_3.*

Tabelul 10 enumeră valorile corespunzătoare ale parametrilor geometrici ai moleculelor de HXO_3 atât în structurile TBP (C_{3v}) cât și în cele de echilibru (C_s), precum și valorile frecvențelor imaginare în configurațiile nucleare de referință C_{3v}.

Tabelul 10.

Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemele HXO_3 în configurațiile nucleare C_{3v} și C_s.

	$HClO_3$		$HBrO_3$		HIO_3	
	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s
$R_{X\text{-}O1}$ (Å)	1,97	1,75	1,95	1,89	2,05	1,95
$R_{O1\text{-}H}$	1,49	0,96	1,53	0,96	1,55	0,96
ω_i (*e*) (cm^{-1})	1851,81	-	1884,55	-	1910,89	-

Funcția de undă a stării electronice de bază a anionilor XO_3^- se transformă conform reprezentării $^1A_1'$ a grupului punctual de simetrie D_{3h}. Deoarece distorsiunea este de

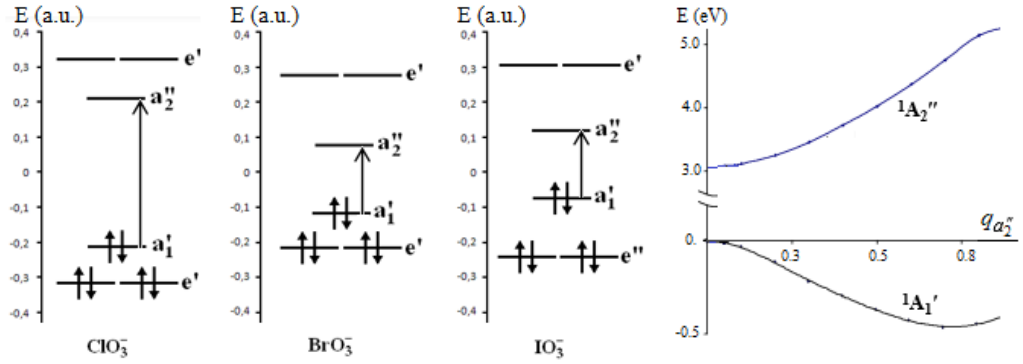
simetrie a_2'', numai stările excitate de simetrie $^1A_2''$ sunt implicate în mixarea vibronică cu starea fundamentală. În cazul moleculelor HXO_3, funcția de undă a stării fundamentale este cea $^1A_1$. Coordonata de instabilitate este de simetrie ***e***, prin urmare, cuplarea vibronică numai cu stările excitate de simetrie ^1E poate contribui la instabilitatea configurațiilor nucleare TBP stării fundamentale [36]. Principalele configurații electronice, energiile totale E_{tot} (în hartree) și energiile relative ΔE (în eV) ale stărilor electronice fundamentale și excitate ai tuturor compușilor considerați în configurațiile lor nucleare optimizate sunt prezentate în Tabelul 11.

Tabelul 11.

Configurațiile electronice, energiile totale E (hartree) și energiile relative ΔE (eV) ale stării fundamentale și excitate a moleculelor XO_3^- și HXO_3 în configurațiile lor nucleare optimizate.

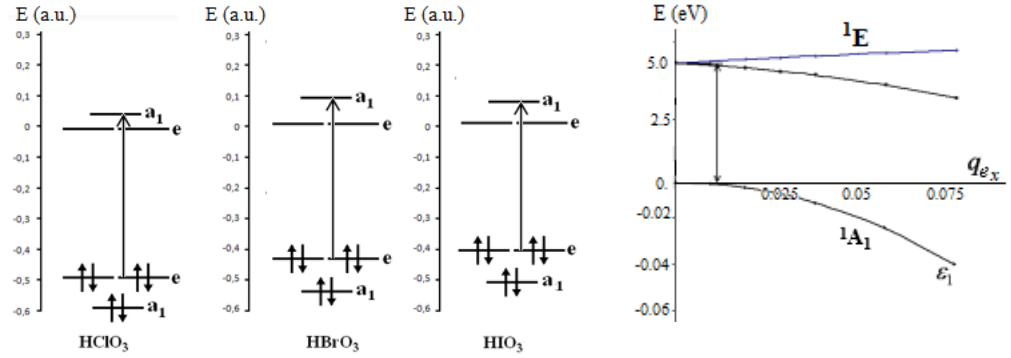
Simetria		Starea	E_{tot}	ΔE	Configurația electronică
ClO_3^-	D_{3h}	$^1A_1'$	-683,75	0	$[\ldots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^0(e')^0\ldots]$
		$^1A_2''$	-683,60	4,24	$[\ldots(e')^4(a_2'')^1(a_1')^1(e')^0\ldots]$
	C_{3v}	A_1	-683,76	0	$[\ldots(e)^4(a_1)^2(a_1)^0(e)^0\ldots]$
$HClO_3$	C_{3v}	A_1	-684,16	0	$[\ldots(a_1)^2(e)^4(e)^0(a_1)^0\ldots]$
		E	-683,96	5,59	$[\ldots(a_1)^2(e)^3(e)^1(a_1)^0\ldots]$
	C_s	A′	-684,25	0	
BrO_3^-	D_{3h}	$^1A_1'$	-2786,53	0	$[\ldots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^0(e')^0\ldots]$
		$^1A_2''$	-2786,40	3,38	$[\ldots(e')^4(a_2'')^1(a_1')^1(e')^0\ldots]$
	C_{3v}	$^1A_1$	-2786,55	0	$[\ldots(e)^4(a_1)^2(a_1)^0(e)^0\ldots]$
$HBrO_3$	C_{3v}	A_1	-2786,93	0	$[\ldots(a_1)^2(e)^4(e)^0(a_1)^0\ldots]$
		E	-2786,73	5,55	$[\ldots(a_1)^2(e)^3(e)^1(a_1)^0\ldots]$
	C_s	A′	-2787,04	0	
IO_3^-	D_{3h}	$^1A_1'$	-7120,37	0	$[\ldots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^0(e')^0\ldots]$
		$^1A_2''$	-7120,25	3,03	$[\ldots(e')^4(a_2'')^1(a_1')^1(e')^0\ldots]$
	C_{3v}	A_1	-7120,38	0	$[\ldots(e)^4(a_1)^2(a_1)^0(e)^0\ldots]$
HIO_3	C_{3v}	A_2	-7120,78	0	$[\ldots(a_1)^2(e)^4(e)^0(a_1)^0\ldots]$
		E	-7120,59	5,05	$[\ldots(a_1)^2(e)^3(e)^1(a_1)^0\ldots]$
	C_s	$^1A_1$	-7120,91	0	

Figurile 20 și 21 arată diagrama orbitalilor moleculari pentru ionii XO_3^- și moleculele HXO_3 în stările lor electronice fundamentale în configurațiile optimizate D_{3h} și C_{3v}, și secțiunile transversale ale SEPA pentru stările lor fundamentale și excitate corespunzătoare.



(***a***) (***b***)

Fig. 20. *Schema OM pentru sistemele XO_3^- în starea fundamentală $^1A_1'$ în configurația D_{3h} (a); Secțiunea transversale a SEPA de-a lungul coordonatei a_2'' pentru anionul IO_3^- (b).*



(***a***) (***b***)

Fig. 21. *Schema OM pentru sistemele HXO_3 în starea fundamentală $^1A_1'$ în configurația C_{3v} (a); Secțiunea transversale a SEPA de-a lungul coordonatei e_x pentru molecula HIO_3 (b).*

Suprafețele bidimensionale și tridimensionale a stării fundamentale calculate pentru moleculele HXO_3 ca funcții ale lui **r**(H) sunt prezentate în Figura 22. Se vede că există trei tipuri de puncte extreme pe suprafață: punctul 1 este un maxim pe SEPA ce corespunde configurației C_{3v}; trei minime echivalente de simetrie Cs (punctele 3) corespund legăturii atomului de hidrogen cu unul dintre atomii de oxigen; și trei puncte de șa de simetrie Cs (punctele 2) între minime.

Energiile calculate ale sistemelor din aceste puncte extreme sunt prezentate în Tabelul 12. Datele obținute demonstrează că configurația TBP a tuturor moleculelor de HXO_3 este instabilă în ceea ce privește deplasarea de tip ***e*** corespunzătoare mișcării atomului de H către unul dintre atomii de oxigen.

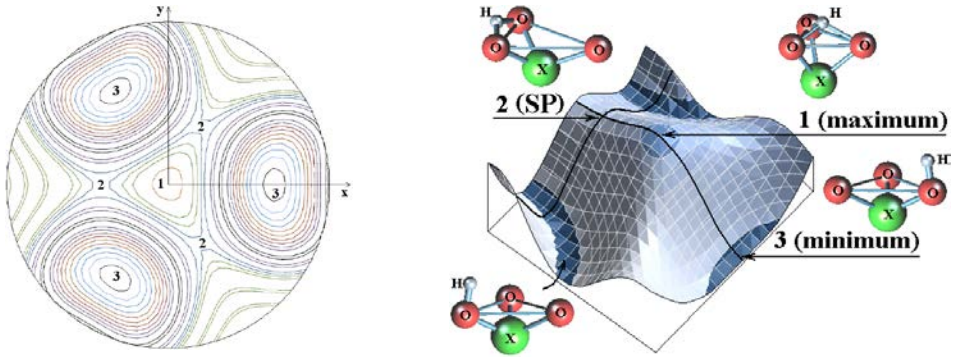


Fig. 22. *Suprafețe bidimensionale (a) și tridimensionale (b) pentru moleculele de HXO_3 în funcție de r(H).*

Tabelul 12.

Energiile (kcal/mol) ale moleculelor HXO_3 în punctele extreme ale SEPA.

X	**1**	**2**	**3**
Cl	70,88	25,03	0
Br	79,17	27,85	0
I	89,13	32,62	0

Parametrii PEJT: constantele de cuplare F_{0i}, constantele primare de forță K_0 și constantele de forță rezultate pentru curbura potențialului adiabatic a stării fundamentale K_{gr} au fost calculați numeric prin fitarea profilelor energetice calculate la Ecuația (9) generală a energiei obținută din teoria vibronică. Valorile obținute ai acestor parametri sunt prezentate în Tabelul 13.

Tabelul 13.

Valorile parametrilor PJTE: K_0, F and $K_\Gamma = K_0^\Gamma - 2F_\Gamma^2/\Delta_\Gamma$ pentru sistemele studiate.

	q_Γ	Δ_Γ (eV)	ΔE_{PJT} (eV)	K_0^Γ (eV/ Å^2)	F_Γ (eV/ Å)	K_Γ (eV/ Å^2)
ClO_3^-	$q_{a_2''}$ ($D_{3h}\rightarrow C_{3v}$)	4,24	0,14	4,48	3,68	-1,91
BrO_3^-	$q_{a_2''}$ ($D_{3h}\rightarrow C_{3v}$)	3,38	0,51	6,80	4,93	-7,58
IO_3^-	$q_{a_2''}$ ($D_{3h}\rightarrow C_{3v}$)	3,03	0,40	4,87	3,95	-8,19
$HClO_3$	q_e ($C_{3v}\rightarrow C_s$)	5,59	0,11	1,78	5,61	-5,65
$HBrO_3$	q_e ($C_{3v}\rightarrow C_s$)	5,55	0,25	3,23	4,87	-5,32
HIO_3	q_e ($C_{3v}\rightarrow C_s$)	5,05	2,70	2,11	5,73	-10,89

Din Tabelul 5 se poate observa că valorile rezultate ale curburii curbelor energiei potențiale adiabatice K_Γ sunt negative pentru toţi compuşii studiaţi. Se confirmă că configurațiile nucleare simetrice (D_{3h} pentru XO_3^- și C_{3v} pentru HXO_3) pentru toate sistemele investigate sunt energetic instabile datorită PEJT [36].

3.7. BARIERA ENERGETICĂ A INVERSIEI ÎN SISTEMELE X_2CE (X=H, F; E=O, S, Se) ÎN FORMELE SALE EXCITATE ŞI REDUSE

Pentru a clarifica originea modificărilor structurale în geometria moleculară a sistemelelor X_2CE (X =H, F; E =O, S, Se) induse de reducerea și excitația lor [37-40], precum și motivele distorsiunii mai mari în starea excitată triplet în comparație cu cea singlet, a fost calculată structura electronică a configurațiilor planare C_{2v} (Figura 23(a)) și de echilibru C_S (Figura 23(b)) a tuturor moleculelor de tip X_2CE. În primul rând, analiza frecvenței vibraționale în configurațiile nucleare planare de referință C_{2v} arată prezența unei frecvențe imaginare corespunzătoare distorsiunilor b_1 în afara planului simetriei ceea ce înseamnă că în toate aceste cazuri configurația plană este instabilă și suferă o deformare de-a lungul coordonata normală Q_{b1} transformând structura plană C_{2v} în structura piramidală de echilibru a simetriei C_s (Figura 23) [38-40].

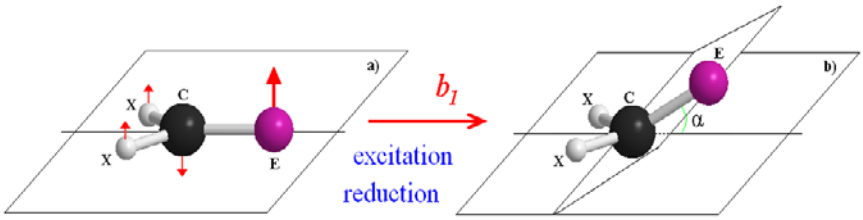


Fig. 23. *Geometria moleculelor X_2CE în starea fundamentală (a) şi starările excitate singlet şi triplet, formele redox (b).*

Starea electronică fundamentală a tuturor anionilor consideraţi X_2CE^- în configurația nucleară plană C_{2v} este starea nedegenerată $^2B_1$. Conform PEJT, stările excitate care produc instabilitatea stării fundamentale în raport cu coordonatele de distorsiune b_1 ar trebui să aibă simetria $^2A_1$, produsul lor va fi ($B_1 \times A_1 = B_1$). În Figura 24 sunt prezentate schemele nivelurilor energetice a OM ai moleculei H_2CE (luate ca exemplu) în starea redusă (a), neutră (b) și excitată triplet (c). Săgeţile indică excitaţiile mono-electron care au ca rezultat starea excitată dublet $^2A_1$ pentru anionul respectiv [40].

În scopul determinării instabilităţii PEJT a configuraţiei nucleare planare a anionilor tetraatomici de tip X_2CE^- a fost determinată dependenţa energiilor stării fundamentale $^2B_1$ şi stării excitate $^2A_1$ în funcţie de coordonata de deformare Q_{b1} reprezentată în Figurile 25(a) (pentru seria H_2CE^-) şi 25(b) (pentru seria F_2CE^-) de mai jos. Coordonata de deformare Q_{b1} este determinată după formula $Q_{b1} = (R_{C\text{-}E} * \sin\alpha)$ și ia în considerare modificarea atât a lungimii legăturii C-E, cât și a unghiului α (vezi Figura 23).

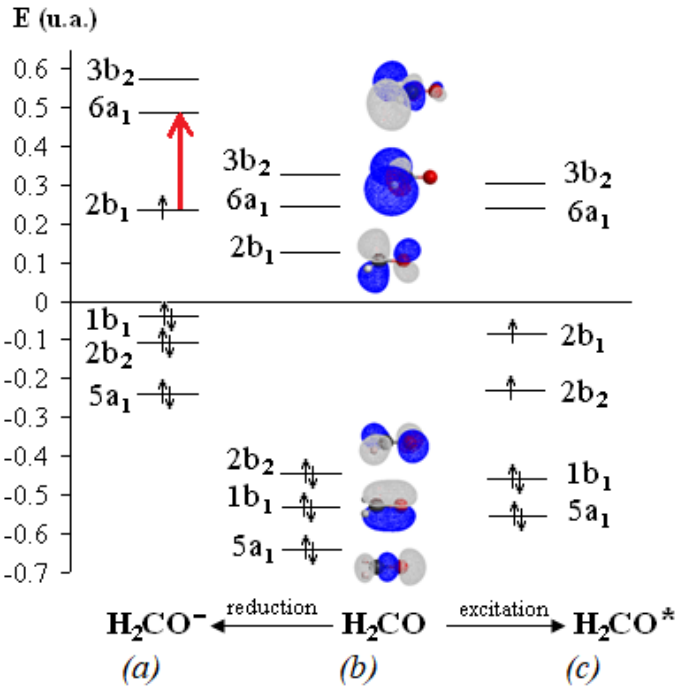


Fig. 24. *Schema OM în starea redusă (a), neutră (b) şi excitată triplet (c) pentru molecula H_2CO*

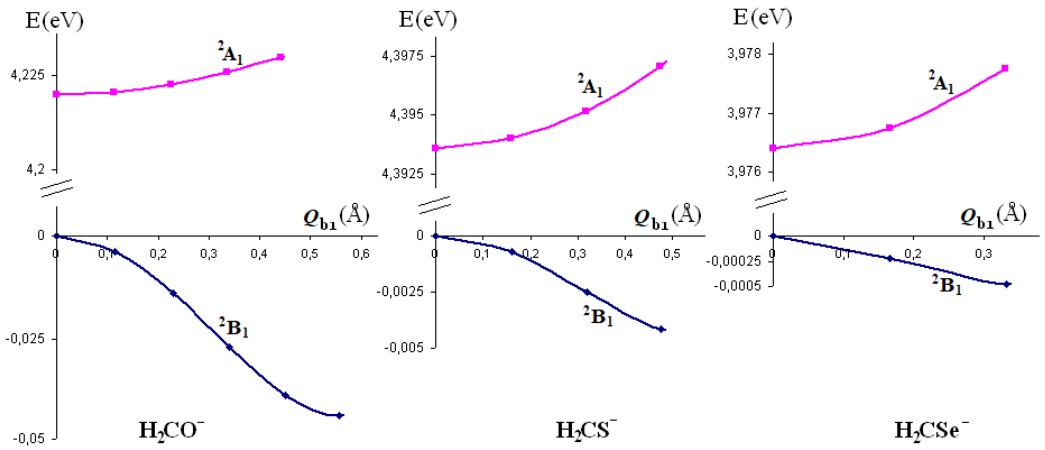


Fig. 25(a). *Secţiunea transversală a SEPA a stării fundemantale $^2B_1$ şi primei stări excitate $^2A_1$ de-a lungul coordonatei Q_{b1} pentru seria H_2CE^-.*

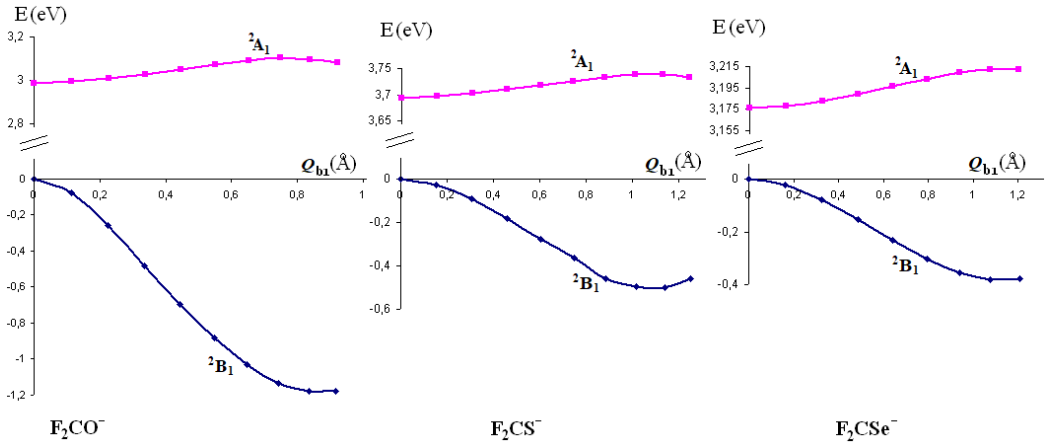


Fig. 25(b). *Secţiunea transversală a SEPA a stării fundemantale $^2B_1$ şi primei stări excitate $^2A_1$ de-a lungul coordonatei Q_{b1} pentru seria F_2CE^-.*

Din Figurile 25 se poate observa că în toate cele șase sisteme luate în considerare există o stare excitată joasă a simetriei $^2A_1$, care provoacă instabilitatea stării fundamentale $^2B_1$ prin problema PEJT $(B_1+A_1)\otimes b_1$. Valorile numerice ale parametrilor PEJT (constantelor de cuplare vibronică F, decalajele de energie Δ, constantele de forță primară K_{01} și constantele de forță rezultate K_{gr}) au fost obținute prin fitarea Ecuației (9) analitice din PEJT la profilele energetice calculate *ab initio* [38-40]. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2 .

Tabelul 14.

Parametrii cuplajului PEJT pentru anionii de tip X_2CE^-.

Molecules	H_2CO^-	H_2CS^-	H_2CSe^-	F_2CO^-	F_2CS^-	F_2CSe^-
$\boldsymbol{K_{01}}$ (eV/Å^2)	2,690	0,920	0,781	5,384	2,219	1,748
$\boldsymbol{F}$ (eV/Å)	2,628	1,468	1,259	5,141	2,893	2,346
Δ (eV)	4,222	4,394	3,976	2,988	3,694	3,176
K_{gr} (eV/Å^2)	-0,582	-0,061	-0,017	-2,306	-2,311	-1,718

După cum se vede din Tabelul 14, toate valorile rezultate ale curburii $K_{gr}=K_1-2F^2/\Delta$ ale SEPA la $Q=0$ sunt negative. Astfel, condiția de instabilitate $K_1<2F^2/\Delta$ este pe deplin satisfăcută. Ceea ce demonstrează că procesul de reducere măreşte parametrii vibronici şi scade stabilitatea anionilor în comparaţie cu moleculele neutre respective.

În Figura 26 (a) sunt prezentate schema nivelurilor energetice a OM și termenii electronici ai moleculelor neutre H_2CO și F_2CO în configurația lor nucleară planară C_{2v}. Înlocuirea atomului de oxigen cu atomi de sulf și seleniu nu modifică ordinea OM. După cum se vede din Figura 26 (b), ambele stări excitate atâttriplet $^3A_2$ cât și singlet $^1A_2$ ale tuturor moleculelor sunt formate prin excitația unui electron de la HOMO b_2 la LUMO b_1. Ca și în cazul anionilor X_2CE^-, piramidalizarea moleculelor la excitație se transformă și în conformitate cu reprezentarea ireductibilă B_1 a grupului punctual de simetrie C_{2v}. Aceasta

înseamnă că numai stările excitate superioare de simetrie B_2 pot contribui la instabilitatea configurațiilor planare ale moleculelor X_2CE în stările excitate considerate $^{1,3}A_2$, deoarece produsul lor $A_2 \times B_2 = B_1$ conține B_1. Cele mai joase stări excitate $^3B_2$ și $^1B_2$ sunt formate prin excitarea unui electron de la HOMO b_2 la cel mai jos orbital neocupat de simetrie a_1.

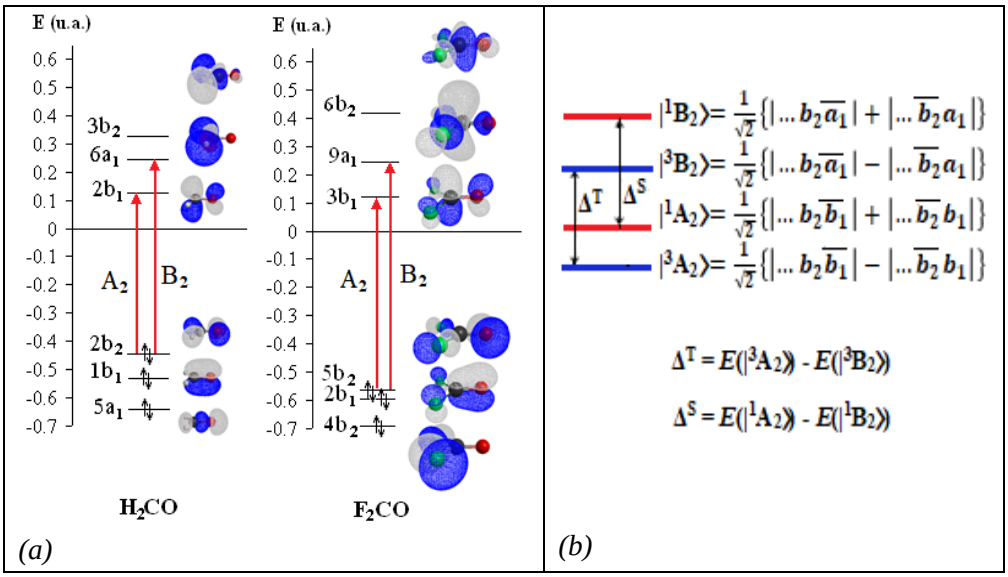


Fig. 26. *Schema OM (a) și termii electronici (b) ai moleculelor de H2CO și F2CO calculate în configurațiile lor nucleare planare C2v.*

Observăm, de asemenea, că atât stările excitate triplet $^3A_2$, cât și singlet $^1A_2$ diferă între ele doar prin multiplicatorul de spin. De aici valorile lui K_{01} din Ecuația (15) sunt aceleași pentru ambele stări A_2 singlet și triplet, $K_{01}(^1A_2) = K_{01}(^3A_2)$.

În mod similar, stările excitate active PEJT $^3B_2$ și $^1B_2$ diferă unul de celălalt doar prin multiplicatorul de spin, adică $F_{b_1}^{^1A_2\,^1B_2} = F_{b_1}^{^3A_2\,^3B_2}$.

Prin urmare, diferența dintre contribuțiile vibronice la curbura SEPA pentru stările excitate considerate $^3A_2$ și $^1A_2$ (al doilea termen din Ecuația (15)) depinde numai de decalajurile de energie dintre stările mixate vibronic (Δ^T și Δ^S din Figura 26)

Profilurile energetice calculate pentru toate stările excitate $^3A_2$, $^1A_2$, $^3B_2$ și $^1B_2$ de-a lungul coordonatei Q_{b1} sunt prezentate în Figurile 27(a) pentru seria H_2CE și, respectiv, Figurile 27(b) pentru seria F_2CE. Pentru termenii $^3A_2$ și $^1A_2$, rezultatele atât ale calculelor *ab initio*, cât și ale calculelor analitice sunt prezentate prin puncte și, respectiv, curbe [38-40].

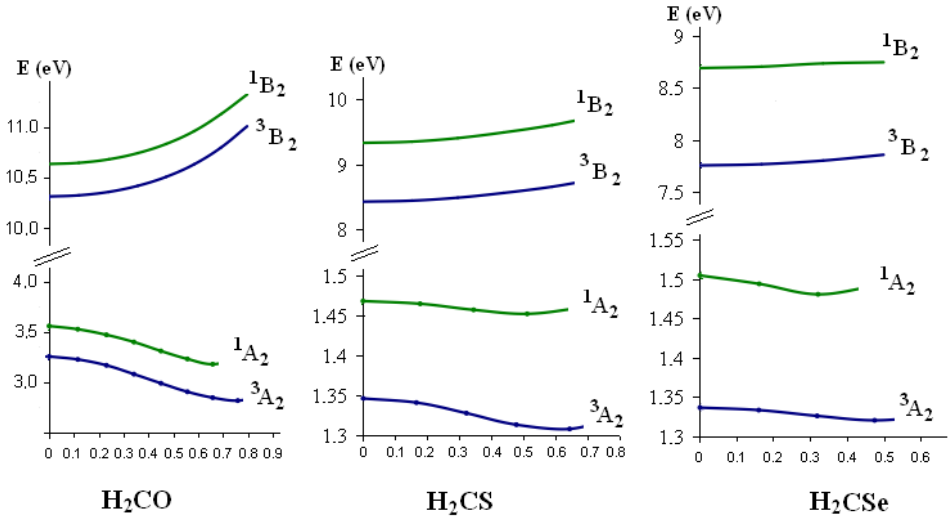


Fig.27(a). *Profilele energiei potențiale pentru stările excitate triplet $^3A_2$, $^3B_2$ și singlet $^1A_2$, $^1B_2$ ale moleculelor H_2CE de-a lungul coordonatei Q_{b_1}.*

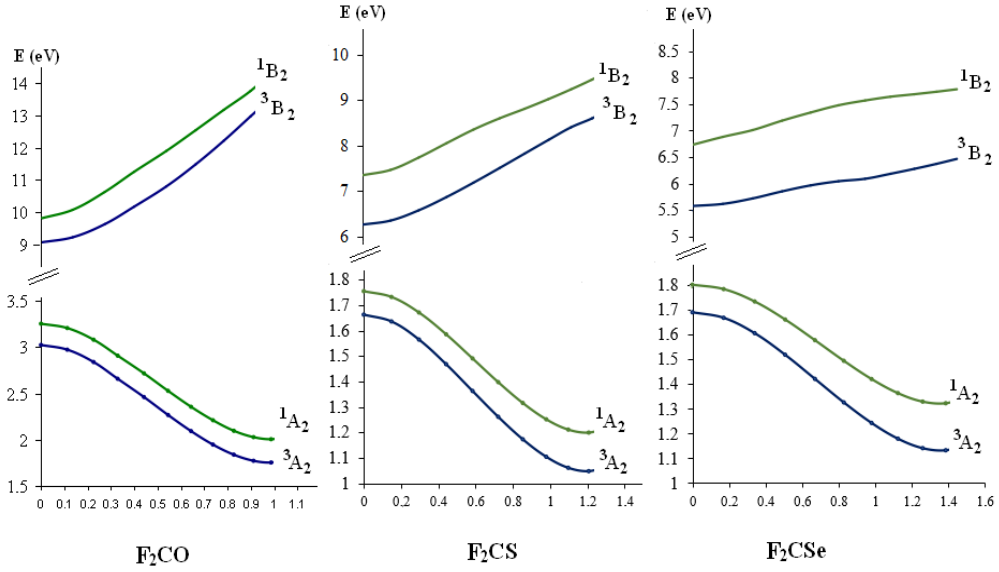


Fig.27(b). *Profilele energiei potențiale pentru stările excitate triplet $^3A_2$, $^3B_2$ și singlet $^1A_2$, $^1B_2$ ale moleculelor F_2CE de-a lungul coordonatei Q_{b_1}.*

Se poate observa că atât cele mai joase stări excitate $^3A_2$, cât și $^1A_2$ ale tuturor moleculelor sunt stabilizate în configurația piramidală a simetriei Cs prin problema PEJT $(A_2+B_2)\otimes b_1$, în timp ce stările excitate superioare active $^3B_2$ și $^1B_2$ devin PEJT. destabilizate de-a lungul coordonatei Q_{b1}. Valorile parametrilor PEJT estimați prin fitarea Ecuației (9) la profilele energetice calculate sunt date în Tabelul 15.

Tabelul 15.

Parametrii cuplajului PEJT pentru.

	H_2CO	**H_2CS**	**H_2CSe**	**F_2CO**	**F_2CS**	**F_2CSe**
K_0 (eV/Å^2)	2,224	1,105	0,770	4.666	2.072	1.730
F (eV/Å)	3,029	1,928	1,290	5.644	3.151	2.618
Δ^T (eV)	7,182	6,309	4,116	5.796	4.654	3.855
K_v^T (eV/Å^2)	-2,555	-1,178	-0,809	-4.923	-4.267	-3.556
K^T (eV/Å^2)	-0,331	-0,073	-0,039	-6.324	-2.195	-1.826
Δ^S (eV)	7,343	6,398	4,975	6.253	5.577	4.986
K_v^S (eV/Å^2)	-2,468	-1,162	-0,669	5.346	-3.561	-2.749
K^S (eV/Å^2)	-0,244	-0,057	-0,101	-5.522	-1.489	-1.019

Analiza datelor din Tabelul 15 ne permite să urmărim și să explicăm tendințele de modificare a parametrilor PEJT și, în consecință, mărirea distorsiunii în seria compușilor X_2CE (X =H, F; E =O, S, Se) în primele lor stări excitate $^{1,3}A_2$ la trecerea de la formaldehidă (X =H, E=O) la tioformaldehidă (E=S) și seleniu formaldehidă (E=Se), precum și atunci când atomii de hidrogen sunt înlocuiți cu atomi de halogen. Înlocuirea atomului de oxigen cu atomi de sulf și seleniu duce la două efecte opuse. În primul rând, decalajele de energie dintre stările mixate în X_2CS și X_2CSe sunt mai mici în comparație cu molecula de formaldehidă, ceea ce îmbunătățește PEJT. Cu toate acestea, principalul efect al acestei substituții este scăderea semnificativă a valorilor constantelor de cuplare vibronică *F* (Tabelul 15) care duce la suprimarea PEJT. Această scădere poate fi explicată ținând cont de faptul că în toate cazurile luate în considerare constantele de cuplare vibronică dintre stările de amestecare $^{1,3}A_2$ și $^{1.3}B_2$ este egală cu constantele vibronice orbitale. La rândul ei, constanta de cuplare vibronică orbitală este proporțională cu derivata integralei de suprapunere a orbitalilor atomici ai atomilor vecini, care caracterizează viteza de schimbare a cuplării interatomice sub distorsiune [4-5]. În cazurile noastre, modificările suprapunerii celor mai difuzi 3p-orbitali ai atomului de sulf (sau 4p-orbitali ai atomului de seleniu) cu OA 2p ai atomului de carbon sunt semnificativ mai lente decât cele dintre OA 2p ai oxigenului și atomi de carbon. În consecință, PEJT este suprimat, rezultând o distorsiune de încovoiere mai mică a stărilor excitate a tioformaldehidei și seleniu-formaldehidă, comparativ cu cele ale moleculei de formaldehidă [38-40].

Principalul rezultat care rezultă din Tabelul 15 este că valorile absolute ale curburii pentru starea triplet sunt mai mari decât cele pentru starea singlet: $|K^T|>|K^S|$. Aceasta explică instabilitatea mai mare și distorsiunea mai mare a stărilor excitate triplet în comparație cu cele singlet pentru toate moleculele considerate.

CONCLUZII

În acest capitol s-a aplicat abordarea PEJT pentru originea reactivității chimice luând ca exemple transferul de protoni și inversia moleculară. În baza calculelor teoretice s-a arătat că proprietățile atributului principal al transformărilor chimice - stării de tranziție (activată) - sunt controlate de cuplarea vibronică dintre starea fundamentală și starea excitată corespunzătoare, adică de Pseudo-Efectul Jahn-Teller (PEJT). Implicarea teoriei PEJT permite de a estima dependența barierelor energetice a reacției de parametrii moleculari, pentru a raționaliza datele experimentale și a prezice procese noi. Dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de reacție, urmând teoria PEJT cu parametri estimați prin calculele cuanto-chimice, poate servi ca model parametrizat al potențialului adiabatic pentru procese asemănătoare celor studiate. În ansamblu, acest capitol contribuie în mod semnificativ la dezvoltarea teoriei generale a PEJT în reactivitatea chimică și oferă un instrument de manipulare a barierei energetice prin suprimarea sau amplificarea PEJT în rezultatul proceselor chimice.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BERSUKER, I.B.; GORINCHOI, N.N.; POLINGER, V.Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. *Theoretica Chimica Acta*, 1984, 66(3), 161-172.
2. BERSUKER, I.B.; POLINGER, V.Z. Vibronic Interactions in Molecules and Crystals. Berlin-Heidelberg-New York, Germany: Springer-Verlag, 1989, 416 p.
3. BERSUKER, I.B. The Jahn-Teller Effect. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2006, 616 p.
4. BERSUKER, I.B. Pseudo-Jahn–Teller Effect –A two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids. *Chemical Reviews*, 2013, 113(3), 1351-1390.
5. BERSUKER, I.B. Jahn–Teller and Pseudo-Jahn–Teller Effects: From particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3), 1463-1512.
6. GRANOVSKY, A.A. GAMESS - computational chemistry program. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
7. WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. Italy: Dover Publications, 1980, 416 p.
8. ILKHANI, A.R.; HERMOSO, W.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller origin of instability of planar configurations of hexa-heterocycles. Application to compounds with 1,2- and 1,4-C_4X_2 skeletons (X =O, S, Se, Te). *Chem.Physics*, 2015, 460, 75-82.

9. CHEN, C.; SHI, T.; CHANG, W.; ZHAO, J. Essential roles of proton transfer in photocatalytic redox reactions. *ChemCatChem*, 2015, 7(5), 724-731.
10. ELLIOTT, J.A.; PADDISON, S.J. Modelling of morphology and proton transport in PFSA membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(21), 2602-2618.
11. JACQUEMIN, D.; ZUNIGA, J.; REQUENA, A.; CÉRON-CARRASCO, J.P. Assessing the importance of proton transfer reactions in DNA. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8), 2467-2474.
12. GERU, I.I.; GORINCHOY, N.N.; BALAN, I.I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water clusters. *Ukranian Journal of Physics*, 2012, 57(11), 1149-1155.
13. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; GORBACHEV, M.; ARSENE, I.; POLINGER, V.; DUCA, GH.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller Effect in the Transition States of Redox Processes. *Gheorghe Duca, Ashok Vaseashta (Eds.) Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes*. IGI Global, USA, 2023, Ch.4, 71-110. DOI: 10.4018/978-1-6684-7198-2.ch004.
14. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the hydrogen-bonded $[FHF]^-$ system. *Chemistry Journal of Moldova,* 2021, 16(1), 115-120. DOI: 10.19261/cjm.2021.834.
15. PANICH, A.M. NMR study of the F–H···F hydrogen bond. Relation between hydrogen atom position and F–H···F bond length. *Chemical physics*, 1995, 196(3), 511-519.
16. CORNATON, Y.; MARQUARDT, R. A global analytical representation of the potential energy surface of the FHF–anion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(30), 5959-5968.
17. VALADBEIGI, Y.; ILBEIGI, V.; MICHALCZUK, B.; SABO, M.; MATEJCIK, S. Effect of Basicity and Structure on the Hydration of Protonated Molecules, Proton-Bound Dimer and Cluster Formation: An Ion Mobility-Time of Flight Mass Spectrometry and Theoretical Study. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2019, 30, 1242-1253. DOI: 10.1007/s13361-019-02180-z
18. VALADBEIGI, Y.; FARROKHPOUR, H.; TABRIZCHI, M. Effect of hydration on the kinetics of proton-bound dimer formation: experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.*, 2014, 118, 7663–7671.
19. GARCÍA-FERNÁNDEZ, P.; GARCÍA-CANALES, L.; GARCÍA-LASTRA, J.M.; JUNQUERA, J.; MORENO, M.; ARAMBURU, J.A. Pseudo-Jahn-Teller origin of the low barrier hydrogen bond in $N_2H_7^+$. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(12), 124313.

20. BALAN, I.; GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the proton-bound dimers. In Proceedings of the International Scientific-Practical Conference ”Training by research for a prosperous society”, Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 2, 43-49.

21. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; GORBACHEV, M.; ARSENE, I.; POLINGER, V.; DUCA, Gh.; BERSUKER, I.B. The h-bond in environmental redox processes as a Pseudo-Jahн-Teller Effect. The 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry-2022", Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, 30. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

22. LIU, H.; CAO, J.; BIAN, W. Double proton transfer in the dimer of formic acid: an effificient quantum mechanical scheme. *Front. Chem*., 2019, 7(676), 1-10. DOI: 10.3389/fchem.2019.00676.

23. FARFÁN, P.; ECHEVERRI, A.; DIAZ, E.; TAPIA, J.D.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. Dimers of formic acid: Structures, stability, and double proton transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147, 044312, 1-8. DOI: 10.1063/1.4985880 .

24. CAMINATI, W.; LI, W.; EVANGELISTI, L.; GOU, Q.; MEYER, M. Barrier to proton transfer in the dimer of formic acid: a pure rotational study. *Angew. Chem. Int*. 2019, 131(3), 869-875. DOI: 10.1002/ange.201812754.

25. BALAN, I; GORINCHOY, N.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller Origin of the Double Proton Transfer Energy Barrier in Formic Acid Dimer. 25th International Conference on the Jahn-Teller Effect, (Virtual Conference), Canada, 2023. https://jahnteller2023-yorku.ca/Abstracts/Balan_Iolanta_Poster.pdf.

26. BALAN, I.; GORBACIOV, M.; GORINCIOI, N. Pseudo Jahn-Teller efect in the tranzision state of the double proton transfer in the formic acid dimer. The 10th edition of International Scientific-Practical Conference ”Education through research for a prosperous society”, 2023, Chisinau, Repubic of Moldova, 65-68. DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p65-68.

27. GODUNOV, I.A.; ABRAMENKOV, A.V.; BATAEV, V.A.; PUPYSHEV, V.I. Potential functions of inversion of R2CO molecules in the lowest excited electronic states. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, 48, 640-646.

28. GORINCIOI, N.N.; BERSUKER, I.B. Origin of puckering (buckling) of planar heterocycles and methods of its suppression. Heterocycles, Danielsen J.M.(ed.), *Nova Science Publishers, Inc.*, 2020, 129-188.

29. BALAN, I. Schimbările structurale în moleculele de tip AH_3 în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller. *Studia Universitatis Moldaviae*, 2017, 6(106), 86-92. http://studiamsu.eu/stiinte-ale-naturii/.

30. GORINCHOY, N.; BALAN, I. Vibronic origin of nonplanarity and puckered ring structure of tropylium trication $(C_7H_7)^{3+}$. International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the

foundation of the Institute of Chemistry, 2019, Chisinau, Republic of Moldova, P8, 74. http://www.chem.asm.md/icich60/files/ABSTRACT-BOOK.pdf.

31. GORINCHOY, N.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Pseudo-Jahn-Teller Effect in Transition States of Chemical Reactions. 25th International Conference on the Jahn-Teller Effect (Virtual Conference), 2023, York University, Canada.
32. FRANCISCO, J.S.; SANDER, S.P. Structures, relative stabilities, and vibrational spectra of isomers of $HClO_3$. *The Journal of Physical Chemistry* A, 1996, 100(2), 573-579. DOI: 10.1021/jp950950k .
33. GUHA, S.; FRANCISCO, J.S. Structures, Vibrational Spectra, and Relative Energetics of $HBrO_3$ Isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(11), 2072-2079. DOI: 10.1021/jp980299w.
34. DROUGAS, E.; KOSMAS, A.M. Computational Studies of (HIO_3) Isomers and the HO_2 + IO Reaction Pathways. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(17), 3887–3892. DOI: 10.1021/jp044197j.
35. SUN, Q.; LI, Z.; ZENG, X.; GE, M.; WANG, D. Studies on the structural properties of iodine-containing complexes: DFT calculations for IO–H_2O and HOI–H_2O systems. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 724(1-3), 155-161.
36. GORINCHOY, N.; ARSENE, I.; BALAN, I. Theoretical study of the most stable isomers of the IO_3 and HIO_3 molecules. Conferinței științifico-practică internațională „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă" Ediția a-X-a, 2023, Universitatea Pedagogica "Ion Creangă", 95-101.
37. BOKAREV, S.I.; DOLGOV, E.K.; BATAEV, V.A.; GODUNOV, I.A. 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. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109, 569-585.
38. BALAN, I.; GORINCHOY, N. Pseudo Jahn-Teller origin of the out-of-plane distorsion in free excited and coordinated tetraatomic molecules X_2CE (X=H,F,Cl; E=O,S). XVII International Conferince Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry, Chişinău, RM, 2012, P5, 61.
39. BALAN, I.; GORINCHOY, N. Pseudo Jahn-Teller Effect in excited states of tetraatomic molecules X_2CE (X=H,F,Cl; E=O,S). XXI International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba, Japonia, 2012, P03, 63.
40. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Inversion barrier in X_2CE systems (X=H, F; E=O, S, Se) in their reduced and the first excited states as a Pseudo Jahn-Teller Effect. *Journal of Physics, Conference Series*, 2023, 13 p.