

Περίληψη

Λέξεις-κλειδιά: ρίζες υδροξυλίου, άτομα χλωρίου, συσσωματώματα νερού, χημική αποικοδόμηση, ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής, συντελεστής ταχύτητας αντίδρασης, θεωρητικοί υπολογισμοί

Σύγχρονα ζητήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα είναι η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και η αραίωση του στρατόσφαιρικού όζοντος. Η βιομηχανική ανάπτυξη και η χρήση ρυπαντών, σε τεχνολογικές εφαρμογές αποτελούν βασικές αιτίες ρύπανσης της Ατμόσφαιρας. Η σχεδίαση φιλικών προς το περιβάλλον ενώσεων και ο έλεγχος εκπομπών τους αποτελούν προϋπόθεση για την προάσπιση του Περιβάλλοντος. Πέραν της φωτόλυσης και της χημικής αποικοδόμησης αέριας φάσης (μηχανισμοί αποικοδόμησης), μέσω των δραστικών συστατικών της ατμόσφαιρας (OH, Cl, NO₃ και O₃) προτάθηκε ότι οι υδρατμοί, ενδέχεται να σχηματίζουν σύμπλοκα μέσω δεσμών υδρογόνου με ατμοσφαιρικούς ρύπους, μεταβάλλοντας κινητικά τη χημική αποικοδόμησή τους. Η μεταβολή των συντελεστών ταχύτητας αντίδρασης, αποτέλεσε το εφαλτήριο για την επικέντρωση ενδιαφέροντος σε χημικές διαδικασίες παρουσία νερού και συσσωματωμάτων του.

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση παρουσίας συμπλόκων νερού [(H₂O)_n n:1,2,3], στους συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με απλούς ατμοσφαιρικούς ρύπους: CH₄, CH₃OH, CH₃F, CH₂F₂ και CHF₃, χρησιμοποιώντας θεωρητικούς υπολογισμούς, με το πακέτο Υπολογιστικής Χημείας Gaussian 03. Προσδιορίζεται η μεταβολή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης, όταν το νερό εμπλέκεται, σε σύγκριση με την αντίδραση αέριας φάσης. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και των δονητικών συχνοτήτων των χρησιμοποιήθηκαν δυο επίπεδα θεωρίας: α)MP2/cc-pVDZ και β)BH&HLYP/cc-pVDZ. Επιπλέον, έγιναν υπολογισμοί απλού σημείου με τη μέθοδο G3, προκειμένου να ληφθούν ακόμη πιο αξιόπιστα ενεργειακά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα της διατριβής έδειξαν πως η πλειονότητα των αντιδράσεων με τα άτομα Cl και με τις ρίζες OH, παρουσία συσσωματωμάτων νερού, συμβαίνει ταχύτερα. Δεδομένου ότι αποτελούν κύρια απορρυπαντικά της τροπόσφαιρας, σε συνδυασμό με την σχετική αφθονία του νερού, την τάση να δημιουργεί σύμπλοκα και των αξιοσημείωτων συγκεντρώσεων αυτών, η επιτάχυνση ενδέχεται να τροποποιήσει τους χρόνους ζωής των μελετώμενων μορίων. Τα μόρια αυτά αναμένεται να εμφανίζουν μικρότερους χρόνους ζωής και μικρότερο δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης GWP.

Abstract

Keywords: hydroxyl radicals, chlorine atoms, water clusters, chemical degradation, atmospheric lifetime, reaction rate coefficient, theoretical calculations

Two of the most contemporary issues facing humanity, are the enhancement of the greenhouse effect and the depletion of the ozone layer in the stratosphere. The rapid industrial development and excessive use of chemical contaminants in a variety of technological applications are main causes of air pollution. Therefore, the design of environmentally friendly compounds and control emissions is imperative to protect the environment. Besides the photolysis and gas-phase chemical degradation by the active components (OH, Cl, NO₃ and O₃), lies the suggestion that water in the Atmosphere, can form complexes through strong hydrogen bonds with atmospheric pollutants, which may alter the kinetics of their chemical conversion processes. The possible change in the gas phase reaction rates was the springboard for the focus of interest in chemical processes during the presence of water clusters.

This study investigated the effect of the presence of water clusters [(H₂O)_n where n: 1,2,3], in the rate coefficients of reactions OH radicals and Cl atoms with the simplest air pollutants: CH₄, CH₃OH, CH₃F, CH₂F₂ and CHF₃, using theoretical calculations, with the computational chemistry package Gaussian 03. Main concern was to determine the change in the reaction rate coefficient when water is involved as a substrate, in comparison with the reaction that occurs in the gas phase. The geometry optimization as well as the vibrational frequencies of the structures was carried out at two levels: a) MP2/cc-pVDZ and b) BH&HLYP/cc-pVDZ. The optimized geometries of the components were further refined by extra single point calculations using the method G3, in order to obtain even more reliable energetic results. The results of this study showed that the presence of water clusters, introduces a change in the kinetics of Cl atoms and the OH radicals reactions, with most frequent effect their acceleration. As OH radicals and Cl atoms are considered as main tropospheric detergents and given the notable atmospheric abundance of water, its tendency to form water clusters as well as their considerable concentrations, it appears that the acceleration may modify the atmospheric lifetimes of the investigated molecules. These molecules are expected to exhibit shorter lifetimes and hence smaller global warming potentials (GWP).

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1

1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Ατμόσφαιρα	8
1.2.1 Όζον	9
1.2.2 Επιδράσεις του Ανθρώπινου Παράγοντα	12
1.2.3 Αντικατάσταση των CFC	15
1.2.4 Απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας	19
1.2.5 Σημασία των 'απορρυπαντικών' ΟΗ και Cl	22
1.3 Σκοπός παρούσας Διατριβής	24
1.4 Αντικείμενο Μελέτης	26

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Χημική Κινητική	28
2.1.1 Τάξη και Μοριακότητα αντίδρασης	29
2.1.2 Εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από τη θερμοκρασία	31
2.1.3 Θεωρία Κρούσεων	33
2.1.4 Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης	38
2.2 Η εξίσωση Schrödinger	44
2.2.1 Ατομικά Τροχιακά Πολυηλεκτρονικών Ατόμων	47
2.2.2 Μοριακά τροχιακά	51
2.3 Μοριακοί Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί	60
2.3.1 Μέθοδος Hartree-Fock	62
2.3.2 Θεωρία Διαταραχών Møller-Plesset	65
2.3.3 Θεωρία G3	67
2.3.4 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας DFT	70
2.4 Βάσεις Ανάπτυξης Τροχιακών	72
2.4.1 Σύνολα βάσεων συνεπών με την Ηλεκτρονιακή Συσχέτιση	76

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα

<i>Αποτελέσματα</i>	81
<i>A. Αντιδράσεις ατόμων χλωρίου</i>	84
3.1.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH ₄	84
3.2.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH ₃ OH	96
3.3.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH ₃ F	103
3.4.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH ₂ F ₂	113
3.5.A Αντίδραση Cl με CHF ₃	125
<i>B. Αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου</i>	133
3.1.B Αντίδραση ριζών OH με CH ₄	133
3.2.B Αντίδραση ριζών OH με CH ₃ OH	143
3.3.B Αντίδραση ριζών OH με CH ₃ F	149
3.4.B Αντίδραση ριζών OH με CH ₂ F ₂	159
3.5.B Αντίδραση ριζών OH με CHF ₃	169

Κεφάλαιο 4

Σύνοψη αποτελεσμάτων

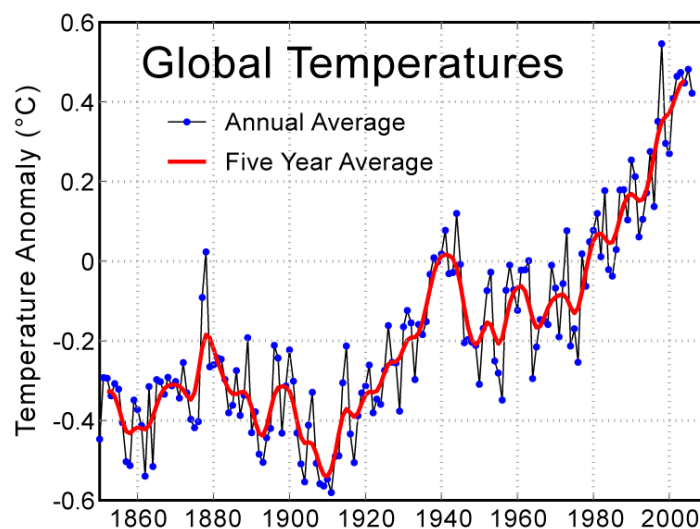
4.1.A Αντιδράσεις ατόμων Cl	177
4.1.B Αντιδράσεις ριζών OH	184
4.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα	191

Βιβλιογραφία	197
---------------------	-------	------------

1.1 Εισαγωγή

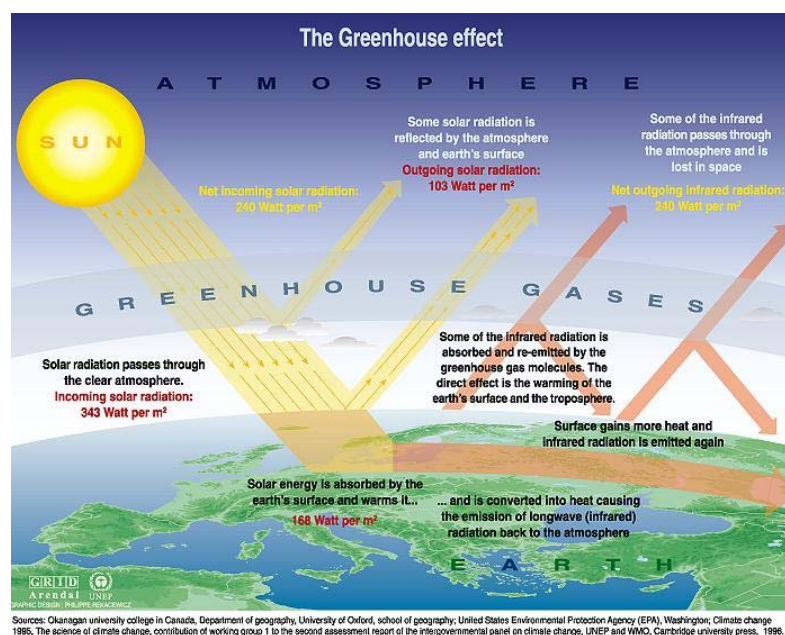
Δυο από τα πλέον σύγχρονα ζητήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα και σχετίζονται άμεσα με την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τις συντελούμενες Κλιματικές Αλλαγές είναι η ενίσχυση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου (Υπερθέρμανση του Πλανήτη) και η αραίωση της στρώσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη, καθώς και η αλόγιστη χρήση πληθώρας χημικών ρυπαντών, σε σωρεία τεχνολογικών και μη εφαρμογών συνιστούν δύο εκ των βασικότερων αιτιών ρύπανσης της Ατμόσφαιρας. Συνεπώς, η σχεδίαση φιλικών προς το περιβάλλον χημικών ενώσεων και ο έλεγχος εκπομπών τους αποτελούν επιτακτική προϋπόθεση για την προάσπιση του Περιβάλλοντος και των έμβιων όντων που θωρακίζει.

Σύμφωνα με επιστημονικές πηγές (Environmental Protection Agency, National Academy of Sciences U.S.A) η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης έχει αυξηθεί κατά περίπου 0.5°C σε σύγκριση με τον προηγούμενο Αιώνα και ιδιαίτερα τις τελευταίες δυο δεκαετίες το φαινόμενο της αυξανόμενης θέρμανσης ενισχύεται σημαντικά ($0.2\text{-}0.3^{\circ}\text{C}$ την τελευταία 25-ετία). Η ραγδαία και πιθανότατα ανεξέλεγκτη, τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη καθώς και η αλόγιστη χρήση πληθώρας εφαρμογών από τον άνθρωπο φαίνεται να συντελούν και να ενισχύουν το φαινόμενο αυτό. Η συσχέτιση της βιομηχανικής ανάπτυξης και της πληθυσμιακής έκρηξης με την αύξηση της θερμοκρασίας της γης υποδεικνύουν πως οι ανθρώπινες δραστηριότητες είναι κατά κύριο λόγο υπαίτιες για τη απότομη μεταβολή του κλίματος τα τελευταία 50 χρόνια, καθώς τροποποιούν τη χημική σύσταση της Ατμόσφαιρας, κυρίως λόγω της συνεισφοράς τους στην εκπομπή των λεγόμενων αερίων που συνεισφέρουν στο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου (Greenhouse Gases).



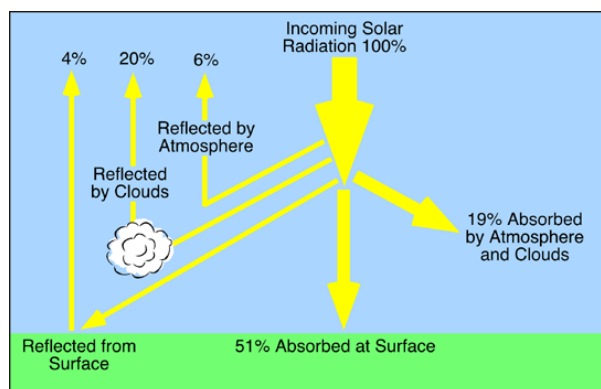
Σχήμα 1: Διακύμανση της θερμοκρασίας με την πάροδο του χρόνου

Το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου αποτελεί μια φυσική διεργασία η οποία συμβάλλει στην θέρμανση της επιφάνειας της Ατμόσφαιρας της Γης και απορρέει από την ικανότητα ορισμένων ατμοσφαιρικών αερίων, να ρυθμίζουν το ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη απορροφώντας ακτινοβολία στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου αποτελεί ένα φυσικό φαινόμενο ζωτικής σημασίας, καθώς ευθύνεται για τη διατήρηση της υπάρχουσας μορφής ζωής και η απουσία του πιθανότατα θα σήμαινε το τέλος της, αφού υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της Γης θα ήταν -18°C .



Σχήμα 2: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Από την συνολική ακτινοβολία η οποία εκπέμπεται από τον Ήλιο, περίπου το 25 % ανακλάται από ατμοσφαιρικά αέρια, σύννεφα και σωματίδια, περίπου το 20 % απορροφάται από την Ατμόσφαιρα και η υπόλοιπη ακτινοβολία φτάνει στην Γη. Ένα μικρό ποσοστό αυτής ανακλάται, ενώ το εναπομένον ποσοστό απορροφάται από την επιφάνεια της Γης.



Σχήμα 3: Ποσοστό απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας

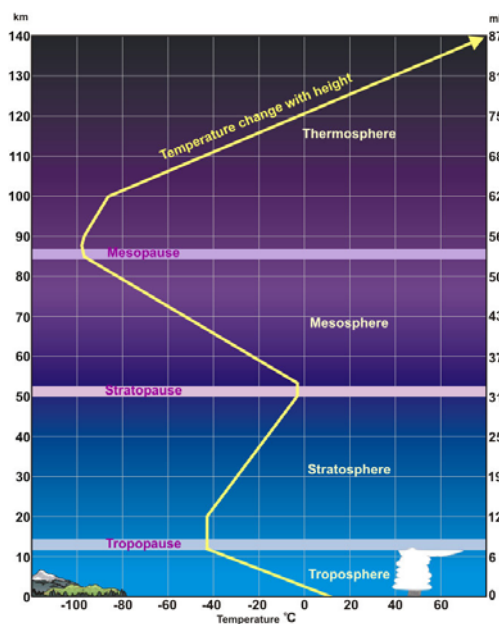
Η συγκεκριμένη ακτινοβολία θερμαίνει τη Γη, της οποίας όμως η θερμοκρασία είναι πολύ μικρότερη από τον Ήλιο, με αποτέλεσμα συμπεριφερόμενη ως κρύο σώμα να εκπέμπει ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και κυρίως στο υπέρυθρο. Περίπου το 90% της εκπεμπόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας απορροφάται από φυσικά ατμοσφαιρικά αέρια όπως το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα, τους υδρατμούς και το όζον, τα οποία διεγείρονται δονητικά και τελικά επανεκπέμπουν ακτινοβολία. Το συντριπτικό ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας επανεκπέμπεται προς την Γη προκαλώντας την περαιτέρω θέρμανση της γήινης ατμόσφαιρας. Το φαινόμενο συνεχίζεται ώσπου να μην υπάρχει διαθέσιμη ακτινοβολία προς απορρόφηση. Με αυτόν το μηχανισμό η υπέρυθρη ακτινοβολία παγιδεύεται στα χαμηλότερα στρώματα της Γης, δημιουργώντας ένα νοητό 'θερμοκήπιο' στο οποίο διατηρείται σταθερή η "μέση" θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Όπως προαναφέρθηκε, ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας η οποία συνδέεται με την *ενίσχυση του φαινομένου του Θερμοκηπίου* και σύμφωνα με όλες τις ενδείξεις σημαντική υπαιτιότητα φαίνεται πως έχει ο ανθρώπινος παράγοντας.

Ιδιαίτερα μετά την βιομηχανική επανάσταση (1900) οι συγκεντρώσεις των αποκαλούμενων Θερμοκηπικών Αερίων (Greenhouse Gases) έχουν αυξηθεί σε σημαντικό ποσοστό με συνέπεια την ενίσχυση του φαινομένου του Θερμοκηπίου, στην οποία ενδεχομένως να οφείλονται οι ιδιομορφίες που παρουσιάζει το κλίμα.

Greenhouse Gas	Συγκέντρωση (1750)	Συγκέντρωση (1995)	Ποσοστιαία Μεταβολή	Φυσικές /Ανθρωπογενείς Πηγές
CO ₂	280 ppm	360 ppm	29%	Οργανική αποικοδόμηση, Ηφαίστεια, Καταστροφή Δασών
CH ₄	0.70 ppm	1.70 ppm	143%	Καύση βιομάζας,, Εξαγωγή Πετρελαίου
N ₂ O	280 ppb	310 ppb	11%	Δάση, Ωκεανοί, Λιπάσματα
CFCs	0	900 ppt	---	Ψυκτικά, Διαλυτικά
O ₃	Άγνωστη	Εξαρτάται από γεωγρ.πλάτος κ ύψος	Μείωση στην στρατόσφαιρα / Αύξηση στην τροπόσφαιρα	Δράση του ήλιου στο O ₂ Παραγωγή Φωτοχημικού Νέφους

1.2 Ατμόσφαιρα

Η ατμόσφαιρα της Γης είναι μια στοιβάδα η οποία συνίσταται από αέριες ενώσεις με επικρατούσες το άζωτο (78%), το οξυγόνο (21 %), τους υδρατμούς (1 %) το αργό (0.9%), το διοξείδιο του άνθρακα και περιβάλλει τον πλανήτη μας. Οι τάσεις που χαρακτηρίζουν τη θερμοκρασία σε σχέση με το ύψος, αποτελούν κριτήριο για το διαχωρισμό της σε συγκεκριμένες στοιβάδες. Ειδικότερα, οι κυριότερες από αυτές είναι η τροπόσφαιρα, η στρατόσφαιρα, η μεσόσφαιρα και η θερμόσφαιρα.



Σχήμα 4: Η ατμόσφαιρα της Γης

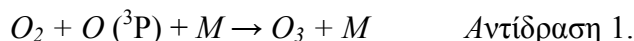
Η τροπόσφαιρα είναι η εγγύτερη στη Γη στοιβάδα και εκτείνεται κατά μέσο όρο από 0-12 km πάνω από την επιφάνεια της. Κύριο χαρακτηριστικό της είναι η ελάττωση της θερμοκρασίας συναρτήσει του ύψους καθώς και ότι εμπεριέχει την πλειονότητα της συνολικής αέριας μάζας της ατμόσφαιρας. Η θερμοκρασιακή τάση αναστρέφεται στην περιοχή της τροπόπαυσης και από τα 15 - 50 km αυξάνει συστηματικά. Το υψομετρικό αυτό εύρος οριοθετεί τη στοιβάδα της Στρατόσφαιρας. Πέραν της αυξητικής τάσης της θερμοκρασίας, η Στρατόσφαιρα περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού όζοντος της ατμόσφαιρας στρωματικά διατεταγμένο ώστε να προασπίζει τον Πλανήτη από την επιβλαβή UV ακτινοβολία. Από τα 50 έως τα 80 km εντοπίζεται η ζώνη της μεσόσφαιρας, στην οποία η θερμοκρασία ελαττώνεται κατά τη μετάβαση σε μεγαλύτερα υψόμετρα, ενώ από τα 80 έως τα 200 km εντοπίζεται η θερμόσφαιρα, στην οποία η θερμοκρασία αυξάνεται σημαντικά καθώς απομακρυνόμαστε από τη Γη και πλησιάζουμε την πηγή της Ηλιακής ακτινοβολίας.

1.2.1 Όζον

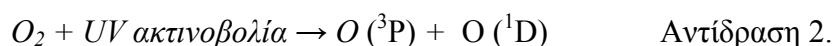
Από τις στοιβάδες που αποτελούν το σύνολο της ατμόσφαιρας οι πιο σημαντικές είναι η τροπόσφαιρα και η στρατόσφαιρα καθώς εντοπίζονται πλησιέστερα στη Γη και σε αυτές πραγματοποιούνται οι πλέον ουσιαστικές και ζωτικές για τον Πλανήτη ατμοσφαιρικές διαδικασίες.

Στην τροπόσφαιρα, όπου λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα που σχετίζονται άμεσα με τον καιρό και το Κλίμα, περιέχεται το 99 % των συνολικών υδρατμών της ατμόσφαιρας, μικρή ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και ίχνη διαφόρων άλλων θερμοκηπικών αερίων, ενώ εντοπίζεται και μικρό αλλά ιδιαίτερης σημασίας ποσοστό όζοντος. Το συντριπτικό ποσοστό όζοντος (περίπου 90% του συνολικού) συγκεντρώνεται στη ζώνη της στρατόσφαιρας (σε ύψη περίπου 17 - 27 km) και η παρουσία του εγγυάται την προάσπιση των οργανισμών της Γης από την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία.

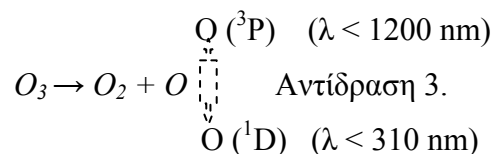
Το όζον (O_3) είναι μια αλλοτροπική μορφή οξυγόνου, έχοντας κεκκαμένη (τριγωνική διάταξη) και σε κανονικές συνθήκες είναι αέριο. Πρόκειται για ένα τοξικό μόριο 'απαλού' μπλε χρώματος, του οποίου η ονομασία προέρχεται από το ρήμα 'όζω' που σημαίνει 'μυρίζω', ως αποτέλεσμα της χαρακτηριστικής του οσμής. Ο σχηματισμός του γίνεται σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



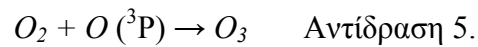
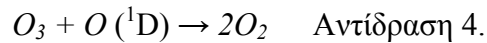
Το ατομικό οξυγόνο προέρχεται από την φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου από την υπεριώδη ακτινοβολία:



Παρόλο που απαντάται σε ιδιαίτερα μικρά ποσοστά, στο σύνολο της ατμόσφαιρας, λόγω της ικανότητας του να απορροφά μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας που προέρχεται από τον Ήλιο, αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική ένωση για τη διατήρηση της ζωής. Με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, το όζον διασπάται στα αντιδρώντα από τα οποία προήλθε, δηλαδή σε μοριακό (O_2) και ατομικό (O) οξυγόνο (3P στη βασική κατάσταση και 1D στη διεγερμένη):



Το ατομικό οξυγόνο (ιδιαίτερα δραστικό) μπορεί πλέον είτε να απάγει ένα άτομο O από το τριατομικό οξυγόνο σχηματίζοντας δυο μόρια οξυγόνου, είτε να επανασυνδυαστεί με το μοριακό οξυγόνο προς τον επανασχηματισμό όζοντος:



Το παραπάνω σχήμα αντιδράσεων συνθέτει τον κύκλο του Charman.

Το όζον έχει διττό ρόλο στην Ατμόσφαιρα και αυτό εξαρτάται από το στρώμα στο οποίο βρίσκεται. Αν και στην τροπόσφαιρα απαντάται μόνο σε ίχνη, η παρουσία του είναι επιβλαβής. Μπορεί να προκαλέσει σημαντική βλάβη στα κύτταρα των πνευμόνων και γενικότερα στο αναπνευστικό σύστημα καθώς και στα φυτά, όταν απαντάται σε υψηλά ποσοστά κοντά στην επιφάνεια της Γης. Επιπρόσθετα, όπως προαναφέρθηκε, το όζον σε αυτήν την περιοχή ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, λόγω της έντονης απορρόφησης που παρουσιάζει στην υπέρυθρη περιοχή, με αποτέλεσμα να ‘παγιδεύει’ την εκπεμπόμενη από την Γη ακτινοβολία. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι το όζον στην περιοχή της τροπόσφαιρας μάλλον είναι επιζήμιο για τον πλανήτη και για αυτό χαρακτηρίζεται ως ‘κακό όζον’. Σχετικά πρόσφατα θεσπίστηκε ο δείκτης δυναμικού φωτοχημικού σχηματισμού όζοντος (**Photochemical Ozone Creation Potential, POCP**) που χαρακτηρίζει τη δυναμική των ενώσεων να παράγουν όζον κατά την αποικοδόμησή τους στην Τροπόσφαιρα:

$$POCP_i = \frac{\frac{a_i}{b_i(t)}}{\frac{a_{C_2H_4}}{b_{C_2H_4}(t)}}$$

όπου a_i , η μεταβολή της συγκέντρωσης του όζοντος λόγω μεταβολής στην εκπομπή της εκάστοτε πτητικής οργανικής ένωσης i

$b_i(t)$, η ολοκληρωμένη εκπομπή της ένωσης σε χρόνο t (το χρονικό διάστημα πάνω από το οποίο ολοκληρώνεται η διαδικασία)

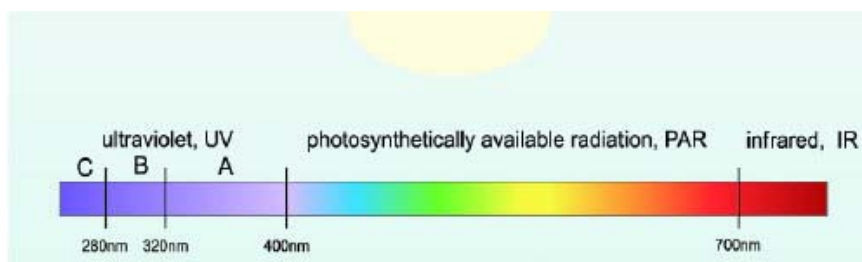
$a_{C_2H_4}$, η μεταβολή της συγκέντρωσης του όζοντος λόγω μεταβολής στην εκπομπή της ένωσης C_2H_4

$b_{C_2H_4}(t)$, η ολοκληρωμένη εκπομπή της ένωσης C_2H_4 σε χρόνο t

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, η προτεινόμενη ένωση συγκρίνεται σε σχέση με το αιθυλένιο C_2H_4 , για το οποίο ο δείκτης POCP είναι ίσος με 1.

Το όζον ωστόσο, στην στρατόσφαιρα στην οποία απαντάται κατά κύριο λόγο, εξαιτίας της ικανότητας του να απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία που προέρχεται από τον ήλιο, αποτελεί θεμελιώδους σημασίας ένωση και χαρακτηρίζεται ως ‘καλό όζον’. Λόγω της ισχυρής απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας στην περιοχή από 280-340 nm, το όζον ουσιαστικά συγκροτεί μια ‘ασπίδα προστασίας’ γύρω από τον Ήλιο, προασπίζοντας το σύνολο των έμβιων οργανισμών στον πλανήτη από την έκθεση σε βλαβερή ακτινοβολία. Παράλληλα, στην περιοχή του υπεριώδους απορροφά έντονα και το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) με αποτέλεσμα την πρόκληση επικίνδυνων μεταλλάξεων στον οργανισμό, οι οποίες αποτρέπονται λόγω της απορρόφησης φωτός από το όζον, στην εν λόγω περιοχή.

Το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας εκτείνεται από 40-400 nm και διαχωρίζεται στις περιοχές: UV κενού (vacuum UV, από 40-190 nm), στο μακρινό UV (far UV, από 190-220 nm), στην UVC (από 220-280 nm), στην UVB (από 280-320 nm) και στην UVA (από 320-400 nm).



Σχήμα 5: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η UVC ακτινοβολία (όπως και η Far και Vacuum UV) δεν φτάνει στην τροπόσφαιρα λόγω της πλήρους απορρόφησης της από τα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Η UVA ακτινοβολία θα χαρακτηριζόταν μάλλον ως χρήσιμη, καθώς χρησιμεύει στον ανθρώπινο οργανισμό προκειμένου να συντεθεί η βιταμίνη D. Θεωρείται υπεύθυνη για το μαύρισμα του δέρματος, ωστόσο υπερβολική έκθεση σε αυτήν μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ανθρώπινο δέρμα (εγκαύματα) και πιθανότατα σχετίζεται με την καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος, την καταστροφή του κερατοειδούς χιτώνα στο μάτι και την πάθηση του καταρράκτη. Η πλέον επικίνδυνη ακτινοβολία είναι η UVB (σε σχέση με την UVA καθώς αντιστοιχεί σε μικρότερο μήκος κύματος και συνακόλουθα σε μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο) διότι απορροφώμενη από τα μόρια DNA μπορεί να επάγει την διάσπαση χημικών δεσμών, προκαλώντας γενετικές διαταραχές ή καρκίνο. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί μέσω της ακτινοβολίας να προκληθεί ο σχηματισμός ενός διμερούς από δυο γειτονικά πυριμιδινικά κατάλοιπα στο μόριο του DNA. Το σχηματιζόμενο διμερές μπορεί να ανιχνευτεί από την p53, μια πρωτεΐνη υπεύθυνη για την καταστολή του καρκίνου, εφόσον η ίδια δεν έχει υποστεί κάποια μετάλλαξη. Στην

αντίθετη περίπτωση η p53 δεν ανιχνεύει το σχηματισμό του διμερούς με αποτέλεσμα την αναστολή της επιδιόρθωσης, οδηγώντας σε μετάλλαξη.

Το στρατοσφαιρικό όζον λοιπόν, απορροφώντας τη συγκεκριμένη περιοχή ακτινοβολίας, αποτρέπει την είσοδο της στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας στα οποία, για τους προαναφερθέντες λόγους, καθίσταται ιδιαίτερα επικίνδυνη για το σύνολο των οργανισμών στη Γη.

1.2.2 Επιδράσεις του Ανθρώπινου Παράγοντα

Δυο από τις σημαντικότερες διαταραχές που έχουν επέλθει στον Πλανήτη τις τελευταίες δεκαετίες είναι η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, οι οποίες συνδέονται άμεσα με την ανθρώπινη δραστηριότητα. Πληθώρα μελετών καταδεικνύει ότι αρκετές ενώσεις με ευρύ φάσμα εφαρμογών, που κατασκευάστηκαν από τον άνθρωπο, συμβάλλουν καταλυτικά, τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο φαινόμενο.

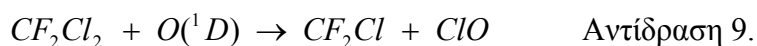
Στα τέλη του 1920 και λόγω της αυξημένης τοξικότητας των χρησιμοποιούμενων ψυκτικών (αμμωνία και διοξείδιο του θείου), επιχειρήθηκε η αντικατάστασή τους από τους ασφαλέστερους χλωροφθοράνθρακες (CFC), οι οποίοι ανακαλύφθηκαν από τον Thomas Midgley. Αν και αρχικός σκοπός ήταν να χρησιμοποιηθούν αποκλειστικά ως ψυκτικά, με την πάροδο του χρόνου διευρύνθηκε το πεδίο εφαρμογών τους και χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον ως προωθητικά αέρια, ως μονωτικά υλικά καθώς και ως διαλύτες καθαρισμού διαφόρων ηλεκτρονικών συσκευών. Πρόκειται για πλήρως αλογονομένες οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν χλώριο (Cl) και φθόριο (F), είναι μη τοξικές, άφλεκτες, μη διαβρωτικές, εξαιρετικά αδρανείς και συνάμα παρουσιάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες (θερμική αγωγιμότητα, σημείο βρασμού, διαλυτική ικανότητα), ώστε να χρησιμοποιηθούν για να καλύψουν ποικίλες ανάγκες της τεχνολογίας.

Ωστόσο στα μέσα της δεκαετίας του 70 εκφράστηκαν φόβοι (υπόθεση Rowland – Molina, *Nature*, 1974¹) ότι οι χλωροφθοράνθρακες μπορεί να έχουν σημαντική συνεισφορά στη μεταφορά αλογόνων και κυρίως χλωρίου στην στρατόσφαιρα, κάτι που δυστυχώς αποδείχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 80.

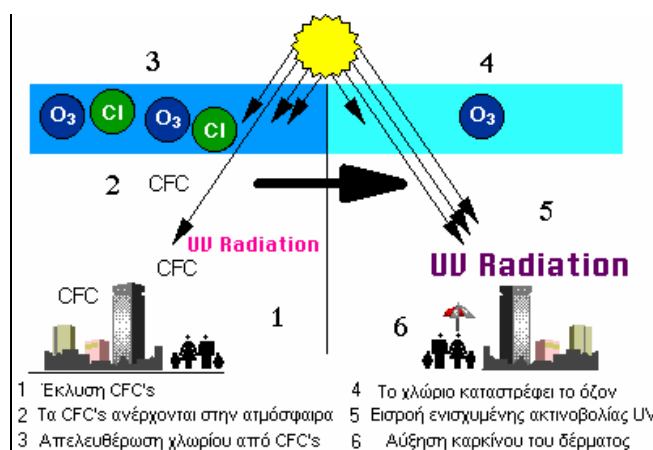
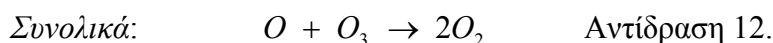
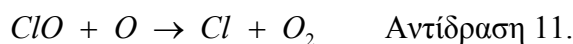
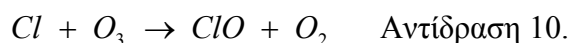
Εξαιτίας της χημικής τους αδράνειας, δεν αντιδρούν στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα), παρουσιάζοντας ικανούς χρόνους ζωής ώστε να ανέρχονται στη στρατόσφαιρα. Εκεί λαμβάνει χώρα η αποικοδόμησή τους,

¹ Molina MJ, Rowland FS, *Nature*, 1974, 249, 810 - 812

είτε φωτολυτικά (λόγω της έντονης ηλιακής ακτινοβολίας) είτε χημικά, μέσω της χημικής τους αντίδρασης με ηλεκτρονικά διεγερμένα άτομα οξυγόνου $O(^1D)$, με αποτέλεσμα και των δυο διαδικασιών την απελευθέρωση δραστικών, ανόργανων μορφών χλωρίου :



Ακολούθως οι μορφές αυτές ενεργοποιώντας ή εμπλεκόμενες σε καταλυτικούς κύκλους αλυσιδωτών αντιδράσεων συντελούν στην καταστροφή του όζοντος, ενώ οι ίδιες αναγεννώνται. Έχει υπολογιστεί ότι κάθε άτομο χλωρίου που ελευθερώνεται είναι υπεύθυνο για την καταστροφή περίπου 100000 μορίων όζοντος:



Σχήμα 6: Δράση CFCs

Η αποικοδόμηση των CFC μέσω της αντίδρασης τους με το $O(^1D)$ θα ευνοήσει αντιδράσεις της μορφής 8 και 9, αλλά πλέον είναι γνωστό ότι η συνολική συνεισφορά τους στην καταστροφή του όζοντος είναι σχετικά μικρή. Παρά το γεγονός ότι η διαδικασία καταστροφής του όζοντος στην οποία συμμετείχαν τα άτομα χλωρίου ήταν γνωστή, δεν υπήρχαν στοιχεία, ώστε να απαγορευτεί η χρήση των CFC. Άλλωστε, είχαν ταυτοποιηθεί επιπλέον αρκετές φυσικές διαδικασίες μέσω των οποίων διοχετευόταν χλώριο στη ατμόσφαιρα, με χαρακτηριστικές περιπτώσεις τις

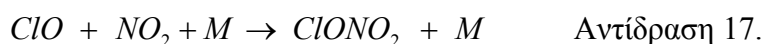
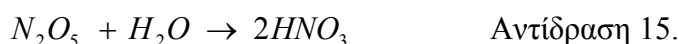
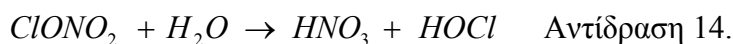
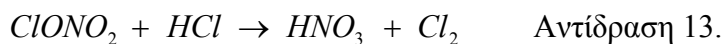
θαλάσσιες περιοχές, όπου εκλύονται τεράστιες ποσότητες CH_3Cl , μέσω της αποσύνθεσης θαλάσσιων μικροοργανισμών (φύκια, φυτοπλαγκτόν), καθώς και της έκλυσης HCl από τις ηφαιστειακές εκρήξεις.

Οι μετρήσεις που διεξήχθησαν στα μέσα της δεκαετίας του '80 στη στρατόσφαιρα, υπέδειξαν ότι ο άνθρωπος ήταν υπεύθυνος για το συντριπτικό ποσοστό του στρατοσφαιρικού χλωρίου, με βασικότερη πηγή τις εκπομπές CFC. Έτσι λοιπόν βάσει του συνεδρίου που συνεκλήθη στο Montreal (1987) και των ακολούθων τροποποιήσεων του σχετικού πρωτοκόλλου, υπαγορεύτηκε η ολοκληρωτική κατάργηση των εκπομπών CFC μέχρι το 2000. Ωστόσο εντύπωση και παράλληλα απογοήτευση προκαλεί άρθρο² το οποίο αναφέρει χαρακτηριστικά ότι το λαθρεμπόριο ενώσεων που βλάπτουν το όζον αναπτύσσεται ιδιαίτερα σε χώρες της Αμερικής και της Ασίας.

Στο σημείο αυτό, κρίνεται σκόπιμη η αναφορά στη συνεισφορά των ετερογενών διαδικασιών και γενικότερα της Ετερογενούς Χημείας, στο φαινόμενο της αραίωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος. Με αφορμή επιστημονικές παρατηρήσεις στις περιοχές των Πόλων και ειδικότερα στην Ανταρκτική, διαπιστώθηκε πως η αραίωση ήταν εντονότερη, από εκεί άλλωστε προέκυψε και ο χαρακτηρισμός 'τρύπα του όζοντος'. Η ιδιαίτερη αραίωση που σημειώθηκε στις περιοχές των πόλων καθίσταται εύλογη, αφού οι συνθήκες είναι εκείνες που το επιτρέπουν. Πιο συγκεκριμένα οι συνθήκες αυτές είναι α) οι ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες, ευνοώντας έτσι το σχηματισμό πολικών στρατοσφαιρικών νεφών (PSC), παρουσία των οποίων οι αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος ενισχύονται, β) η ύπαρξη ενώσεων που περιέχουν αλογόνα, γ) η απομόνωση αυτής της περιοχής της ατμόσφαιρας από τις υπόλοιπες που λαμβάνει χώρα την περίοδο του χειμώνα, με αποτέλεσμα επίτευξη ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών συνεπάγοντας σχηματισμό κρυσταλλικού πάγου και δ) η αυξημένη φωτολυτική δραστηριότητα που συντελείται με τον ερχομό της άνοιξης. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στα PSC, υπάρχουν δυο κύριες κατηγορίες τα τύπου I, τα οποία αποτελούνται κυρίως από νιτρικό οξύ και νερό, ιδίως στη μορφή του τριυδρίτη του νιτρικού οξέος (NAT) και τα τύπου II τα οποία αποτελούνται από νερό σε μορφή κρυσταλλικού πάγου. Ο ρόλος που παίζουν τα PSC στην Ετερογενή Χημεία είναι ιδιαίτερα ουσιώδης καθώς στην επιφάνειά τους λαμβάνουν χώρα σημαντικές αντιδράσεις που συνεισφέρουν α) στη μετατροπή των σχετικά αδρανών μορφών χλωρίου ClONO_2 και HCl σε λιγότερο αδρανείς μορφές,

² Report: Illegal trade over three continents in substances that deplete the ozone layer is thriving, Tom Maliti, *Associated Press*, November 10 2003

όπως Cl_2 και HOCl (Αντιδράσεις 13 & 14) οι οποίες φωτολύονται την άνοιξη παράγοντας ατομικό χλώριο (Cl) και μονοξείδιο του χλωρίου (ClO) αντίστοιχα και β) στην απονίτρωση (Αντιδράσεις 15 & 16), διαδικασία η οποία αποσταθεροποιεί την δημιουργία εκ νέου της αδρανής μορφής χλωρίου ClONO_2 (μέσω της Αντίδρασης 17) λόγω της ‘απώλειας’ NO_2 , διατηρώντας έτσι το χλώριο στην πιο ‘ευαίσθητη’ και ασταθή μορφή ClO .



1.2.3 Αντικατάσταση των CFC

Η πληθώρα εφαρμογών των CFC κατέστησε αναγκαία την άμεση και αποτελεσματική αντικατάστασή τους από ενώσεις με παρεμφερείς ιδιότητες, φιλικές προς το περιβάλλον. Οι αντίστοιχες ερευνητικές προσπάθειες εστιάστηκαν στον σχεδιασμό ενώσεων συναφούς δομής με τους χλωροφθοράνθρακες (με σκοπό την επίτευξη παρόμοιων φυσικών ιδιοτήτων) και μικρότερους αναμενόμενους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής, ώστε να επιτυγχάνεται η ταχεία αποικοδόμησή τους στην τροπόσφαιρα και κατά συνέπεια να αναστέλλεται η μεταφορά τους στην στρατόσφαιρα. Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μιας ένωσης παρέχεται από το αντίστροφο του αθροίσματος των συντελεστών ταχύτητας k , πρώτου ή ψευδοπρώτου βαθμού ως προς το χρόνο, των αντιδράσεων κατανάλωσης της μελετώμενης ένωσης.

Έτσι προτάθηκαν ως πρώτης γενιάς υποκατάστατα οι υδροχλωροφθοράνθρακες (**HCFC**), εκτιμώντας ότι θα εμφανίζουν μικρότερους χρόνους ζωής. Συγκριτικά με τις αρχικές ενώσεις (CFC), οι υδροχλωροφθοράνθρακες αναμένονταν πιο δραστικοί στα χαμηλά στρώματα, εξαιτίας της ύπαρξης ατόμων υδρογόνου στο μόριο τους, με αποτέλεσμα την ταχύτερη αποικοδόμηση τους, ενώ ταυτόχρονα οι συγκεκριμένες ενώσεις είχαν παρόμοιες ιδιότητες με τους χλωροφθοράνθρακες. Οι παραπάνω υποθέσεις αποδείχτηκαν σχετικά ακριβείς αφού τα πρώτης γενιάς υποκατάστατα εμφάνιζαν πράγματι μικρότερους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής σε σχέση με τους χλωροφθοράνθρακες. Ωστόσο οι χρόνοι αυτοί

αποδείχτηκαν επαρκείς ώστε τα HCFC να ανέρχονται στη στρατόσφαιρα, με αποτέλεσμα την συνδρομή τους στην αραίωση του στρατοσφαιρικού όζοντος (αφού περιέχουν χλώριο εκκινούν διαδικασίες παρεμφερείς με τις Αντιδράσεις 6-12).

Συνεπώς, τα πρώτης γενιάς υποκατάστατα συμπεριλήφθηκαν και αυτά με τη σειρά τους στην καθορισμένη πλέον κατηγορία ενώσεων βλαβερών για το όζον (**Ozone Depletion Substances**). Γενικά και με απώτερο σκοπό τον έλεγχο των προτεινόμενων εναλλακτικών των CFC, θεσπίστηκε ως κριτήριο το δυναμικό αραίωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος (**Ozone Depletion Potential, ODP**), το οποίο ορίζεται μέσω της σχέσης:

$$ODP_X(t) = \frac{\{F_X\}}{\{F_{CFC-11}\}} \frac{M_{CFC-11}}{M_X} \frac{n_X}{3} \frac{\int_0^t e^{-t/\tau_X} dt}{\int_0^t e^{-t/\tau_{CFC-11}} dt}$$

όπου F , το κλάσμα των ενώσεων που εισάγονται στη στρατόσφαιρα

M , η μοριακή μάζα της ένωσης

n_X , ο αριθμός των ατόμων χλωρίου που περιέχει η ένωση

τ , ο χρόνος ατμοσφαιρικής ζωής της ένωσης

t , το χρονικό διάστημα στο οποίο μελετάται το φαινόμενο

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, η προτεινόμενη ένωση χρησιμοποιεί ως ένωση αναφοράς το $CFCl_3$ (CFC-11), έναν χλωροφθοράνθρακα ο οποίος θεωρείται ιδιαίτερα επιβλαβής για το όζον και το ODP του θεωρείται ίσο με τη μονάδα ($ODP_{CFC-11} = 1$).

Ως δεύτερης γενιάς υποκατάστατα προτάθηκαν οι υδροφθοράνθρακες (**HFC**), οι οποίοι καθώς δεν περιέχουν άτομα Cl στο μόριο τους, δεν καταστρέφουν το όζον (μηδενικό ODP). Σημαντικά μειονεκτήματα των HFC συνιστούν το αρκετά υψηλότερο κόστος, σε σχέση με τους χλωροφθοράνθρακες και το αισθητά περιορισμένο πεδίο εφαρμογών τους. Επιπλέον τα HFC έχουν την ικανότητα, όπως και τα CFC, να απορροφούν και συνεπώς να παγιδεύουν την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπει η γη, δρώντας ως -αρκετά ικανά- θερμοκηπικά αέρια.

Συνεπώς, εκτός από τους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής και το δείκτη δυναμικού αραίωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος (ODP), οι προτεινόμενες ενώσεις οφείλουν να ελέγχονται σε σχέση με το αν και κατά πόσο συμβάλλουν στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Για το συγκεκριμένο έλεγχο θεσπίστηκε ο δείκτης δυναμικού παγκόσμιας θέρμανσης (**Global Warming Potential, GWP**), ο οποίος

ορίζεται ως ο λόγος της θερμικής ακτινοβολίας, που απορροφάται από ένα υποψήφιο αέριο θερμοκηπίου, ανά μονάδα μάζας του, προς αυτήν που απορροφά το CO₂ σε καθορισμένο χρονικό διάστημα και καθώς φαίνεται, συμπεριλαμβάνει τους χρόνους ζωής των διαφόρων αερίων στην ατμόσφαιρα:

$$GWP = \frac{a_i}{a_{CO_2}} \frac{\tau_i}{\tau_{CO_2}} \frac{1 - e^{-t/\tau_i}}{1 - e^{-t/\tau_{CO_2}}}$$

όπου a , η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται από την κάθε ένωση
 τ ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής
 t το χρονικό διάστημα πάνω από το οποίο ολοκληρώνεται η διαδικασία

Προκειμένου να ελεγχθεί μια ένωση σαν υποκατάστατο των CFC, στην παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται το CFC-11 (CFCl₃) αντί του διοξειδίου του άνθρακα και ο δείκτης που προκύπτει τότε ονομάζεται HGWP.

Ως τρίτης γενιάς υποκατάστατα έχουν προταθεί οι υδροφθοροαιθέρες (HFE) οι οποίοι λόγω του αιθερικού δεσμού που περιέχουν είναι ιδιαίτερα δραστικοί στις χημικές αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μικρούς χρόνους ζωής. Ταυτόχρονα, δεν περιέχουν άτομα χλωρίου με συνέπεια μηδενικό ODP, ενώ εμφανίζουν και μικρότερα GWP σε σχέση με τα προηγούμενης γενιάς υποκατάστατα. Παράλληλα, έχουν αρκετές από τις επιθυμητές ιδιότητες προκειμένου να αντικαταστήσουν τα CFC.

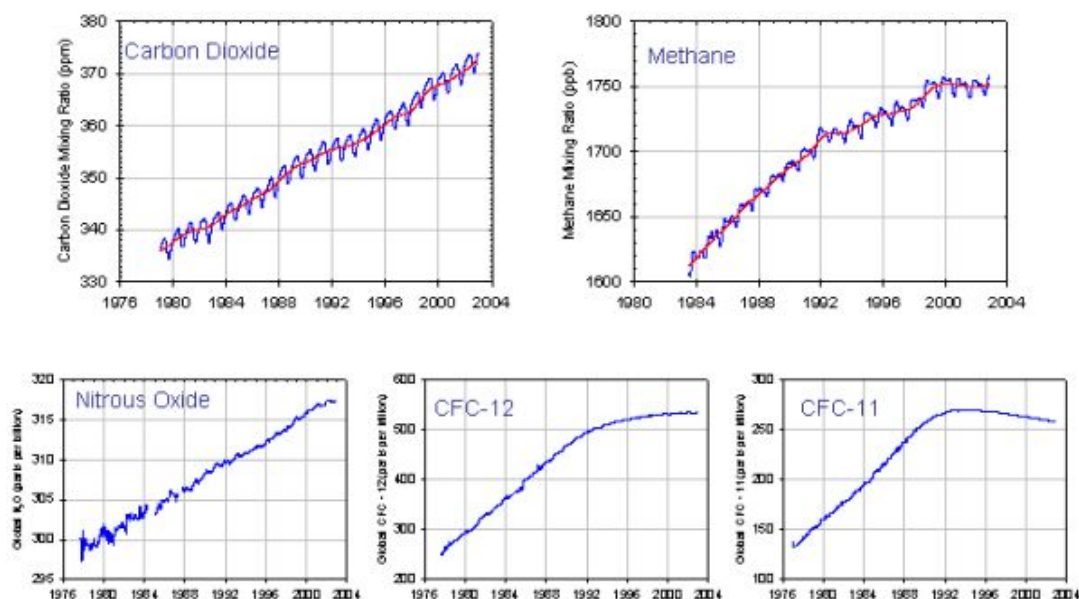
Τελευταίας γενιάς υποκατάστατα είναι οι φθοροαλκοόλες (FA), των οποίων όμως η μελέτη βρίσκεται σε σχετικά πρώιμο στάδιο (ιδιαίτερα μελέτες που σχετίζονται με την τοξικότητά τους). Τόσο οι υδροφθοροαιθέρες³ όσο και οι φθοροαλκοόλες⁴ έχουν μελετηθεί εκτενώς από την επιστημονική ομάδα του Εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής στο Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Πέραν της καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος η οποία συσχετίστηκε εν τέλει με την απελευθέρωση ατομικού χλωρίου στη στρατόσφαιρα, εξίσου σημαντική απειλή για το κλίμα και την ατμόσφαιρα αποτελεί σύμφωνα και με τα παραπάνω, η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τα επιστημονικά δεδομένα υποδεικνύουν πως η διαταραχή αυτή συνδέεται με την ανθρώπινη συνεισφορά, η

³ V. C. Papadimitriou, K. G. Kampanis, Y. G. Lazarou, P. Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2666-2674

⁴ V. C. Papadimitriou, A. V. Prosmittis, Y. G. Lazarou, P. Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3733-3740

ποία αποτυπώνεται στις ολοένα και αυξανόμενες εκπομπές αερίων που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

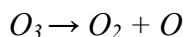


Σχήμα 7: Παγκόσμιες τάσεις για τα κυριότερα θερμοκηπικά αέρια στα οποία αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

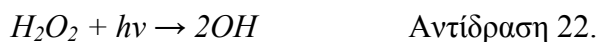
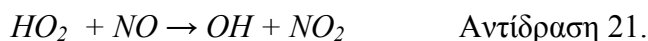
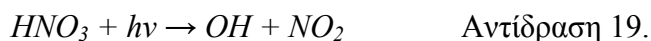
Για το λόγο αυτό τα Ηνωμένα έθνη το 1998 συνέταξαν το Πρωτόκολλο του Κ्यото (1998), το οποίο προτρέπει τα μέλη τα οποία συμμετέχουν σε αυτό να μειώσουν τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) καθώς και άλλων 5 σημαντικών θερμοκηπικών αερίων. Το πρωτόκολλο έχει τεθεί σε ισχύ από το 2005, το υπογράφουν συνολικά 174 μέλη (μεταξύ των οποίων η Ευρωπαϊκή Ένωση), των οποίων βέβαια οι υποχρεώσεις δεν είναι ίδιες, αφού γίνεται σαφής διάκριση μεταξύ ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών, με τις πρώτες να έχουν μεγαλύτερες ευθύνες ως προς τον έλεγχο και τη μείωση των εκπομπών. Τέλος, αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι σε αυτό δε συμμετέχουν ενεργά οι ΗΠΑ και το Καζακστάν. Ειδικότερη αναφορά χρήζει στην περίπτωση των ΗΠΑ (η οποία βρίσκεται στις πρώτες θέσεις χωρών οι οποίες παράγουν διοξειδίου του άνθρακα) καθώς αν και έχουν προτείνει το σχετικό κείμενο του πρωτοκόλλου, δεν το έχουν επικυρώσει ούτε βέβαια έχουν αποσυρθεί από αυτό, ακολουθώντας εγχώρια μέτρα.

1.2.4 Απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας

Ένα από τα βασικότερα και ιδιαίτερα δραστικά συστατικά της τροπόσφαιρας είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH). Πρόκειται για ένα συστατικό το οποίο παράγεται κυρίως από φυσικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα και κατά κύριο λόγο από τους υδρατμούς κατά την αντίδρασή τους με διεγερμένα άτομα οξυγόνου O(¹D), τα οποία προκύπτουν από την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας από το μόριο του όζοντος (Αντίδραση 3):



Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται όμως και από άλλες αντιδράσεις όπως:

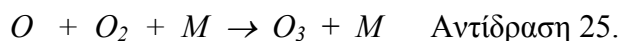
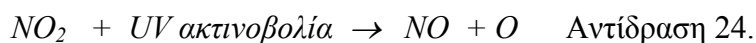
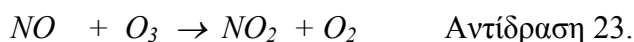


Οι παράγοντες οι οποίοι καθιστούν το υδροξύλιο ιδιαίτερα σημαντικό⁵ στην Ατμοσφαιρική Χημεία είναι η μεγάλη δραστηριότητα του (ελεύθερη ρίζα) και η οξειδωτική του δράση. Λόγω της ιδιότητάς του αυτής αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων (ρύπων), οδηγώντας στην αποικοδόμηση τους, μέσω της σταδιακής αναγωγής τους σε απλούστερες ενώσεις. Για αυτό έχει λάβει τον χαρακτηρισμό 'απορρυπαντικό της ατμόσφαιρας'.

Οι ρίζες υδροξυλίου είναι υπεύθυνες σε μεγάλο ποσοστό για την αποικοδόμηση του μεθανίου (CH₄) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Όπως έχει προαναφερθεί, το μεθάνιο αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά αέρια του θερμοκηπίου, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα παρόλο που δεν δρα άμεσα ως αέριο του θερμοκηπίου, συνεισφέρει έμμεσα στο φαινόμενο λόγω της αντίδρασης του με τις

⁵ Levy II H., *Science*, 1971, 173, 141-143

ρίζες υδροξυλίου η οποία επιφέρει την μείωση της φυσικής αφθονίας αυτών και κατά συνέπεια την αύξηση των χρόνων ζωής των 'ισχυρών' θερμοκηπικών αερίων. Λαμβάνοντας υπόψη την έκφραση του δείκτη δυναμικού παγκόσμιας θέρμανσης (GWP), γίνεται αντιληπτός ο χαρακτηρισμός αυτός, καθώς εξαιτίας της αύξησης των χρόνων ζωής των 'άμεσων' αερίων του θερμοκηπίου αυξάνεται και ο συγκεκριμένος δείκτης. Οι ρίζες υδροξυλίου επηρεάζουν άμεσα και τον ατμοσφαιρικό κύκλο του θείου παρέχοντας ένα από τα πιο σημαντικά μονοπάτια αντίδρασης για ενώσεις που περιέχουν θείο, όπως το διοξείδιο του θείου και το διμεθυλοσουλφίδιο⁶, και την δημιουργία αερολυμάτων τα οποία φαίνεται ότι συμβάλλουν στην δημιουργία νεφών. Συν τοις άλλοις, οι ρίζες υδροξυλίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου, ενώσεις ευρύτερα γνωστές σαν NO_x (παράγονται μεταξύ άλλων από τους κινητήρες εσωτερικής καύσεως), οι οποίες δρουν έμμεσα σαν αέρια του θερμοκηπίου, όταν κατά την αποικοδόμησή τους στην ατμόσφαιρα παράγεται τροποσφαιρικό όζον, το οποίο αποτελεί αυτούσιο αέριο του θερμοκηπίου:



Κατά τις ώρες 'έξαρσης' της ανθρώπινης δραστηριότητας, η οποία συμπεριλαμβάνει την κίνηση των αυτοκινήτων, την βιομηχανική καύση κ.λ.π., η συγκέντρωση του NO αυξάνεται. Η παρουσία του NO σε συνδυασμό με την ηλιακή ακτινοβολία (ιδιαίτερα κατά τις πρωινές ώρες), προκαλεί την παραγωγή του 'κακού' όζοντος.

Επίσης το υδροξύλιο παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση μιας μεγάλης κατηγορίας ενώσεων, τις λεγόμενες οργανικές πτητικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC). Η κατηγορία αυτή εμπεριέχει πληθώρα ενώσεων όπως υδρογονάνθρακες (εκτός του μεθανίου), αλκοόλες, αλδεΐδες και οργανικά οξέα. Οι ενώσεις αυτές αν και δρουν μάλλον ασήμαντα ως άμεσα αέρια του θερμοκηπίου, παράγουν αερολύματα στην ατμόσφαιρα, των οποίων η παρουσία εντοπίζεται κυρίως σε αστικές περιοχές και μαζί με το NO_2 , το O_3 αποτελούν το "φωτοχημικό νέφος".

Η πλειονότητα των οργανικών πτητικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα προέρχεται από βιογενείς πηγές, όπως τα φυτά. Τα αφθονότερα από αυτά είναι το

⁶ Yin, F., Grosjean, D. and Seinfeld, J., *J. Atmos.Chem.*, 1990, 11, 309–364

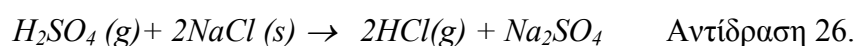
ισοπρένιο και τα μονοτερπένια. Μια επιπρόσθετη φυσική πηγή VOC αποτελούν οι ωκεανοί, ενώ σημαντικό μέρος αυτών προέρχεται και από ανθρωπογενείς διεργασίες, κυρίως σε πυκνοκατοικημένες περιοχές. Ειδικότερα, τέτοιες διαδικασίες αποτελούν η εξάτμιση της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης (diesel), η ατελής καύση των καυσίμων και η καύση της βιομάζας.

Τέλος ιδιαίτερης σημασίας είναι οι διαδικασίες αποικοδόμησης των υποκατάστατων των CFC μέσω των αντιδράσεων τους με το υδροξύλιο, δηλαδή των HCFC, των HFC, των HFE καθώς και των FA, αφού έτσι ρυθμίζονται κατά σημαντικό ποσοστό οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής των παραπάνω ενώσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ρίζες υδροξυλίου δεν αντιδρούν με τα CFC, καθώς τα μόρια αυτά δεν περιέχουν διαθέσιμα άτομα υδρογόνου.

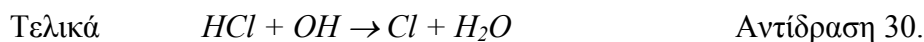
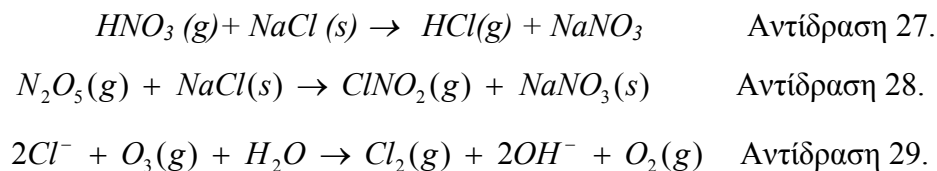
Το υδροξύλιο όμως δεν είναι το μοναδικό σημαντικό οξειδωτικό της τροπόσφαιρας. Δευτερεύοντα αλλά αξιόλογο ρόλο παίζουν και άλλα συστατικά όπως το NO₃, το O₃ και τα άτομα Cl. Ιδιαίτερα, τα άτομα χλωρίου φαίνεται ότι χρήζουν σαφώς μεγαλύτερης προσοχής, καθώς γενικά εκκινούν ταχύτερες χημικές διαδικασίες ενώ η μέση συγκέντρωσή τους⁷ στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης (>10³ atoms cm⁻³) καθιστά τις αντιδράσεις τους αξιοσημείωτες για τη χημεία της τροπόσφαιρας, καθώς και αναγκαία την ενσωμάτωσή τους στην έκφραση του χρόνου ζωής των ενώσεων που παρουσιάζουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Έτσι ο χρόνος ζωής μιας ένωσης θα πρέπει με βάση τα παραπάνω να παρέχεται από τη τροποποιημένη έκφραση:

$$\text{Γενικά } \tau_{ol}^{-1} = \sum \tau_i^{-1} \quad \text{άρα} \quad \tau_{ol}^{-1} = \tau_{OH}^{-1} + \tau_{Cl}^{-1}$$

Οι πηγές του ατομικού χλωρίου στην τροπόσφαιρα είναι τόσο φυσικές όσο και ανθρωπογενείς. Μια από τις κύριες φυσικές πηγές χλωρίου είναι το χλωρομεθάνιο (CH₃Cl) το οποίο παράγεται φυσικά στους ωκεανούς και χημικά από την καύση της βιομάζας. Άλλη μια γνωστή φυσική διαδικασία αποτελεί η οξίνιση (acidification) του θαλάσσιου αλατιού, δηλαδή η αντίδραση του θειικού (H₂SO₄) και νιτρικού οξέος (HNO₃) με ανιόντα χλωρίου σε αερολύματα, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό αέριου υδροχλωρίου (HCl) το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με τις ρίζες υδροξυλίου παράγοντας εν τέλει ατομικό χλώριο:



⁷ Allan, W., D. C. Lowe, and J. M. Cainey, *Geophys. Res. Lett.*, 2001, 28(17), 3239-3242

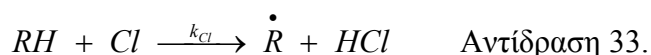
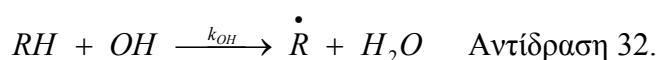


Τα άτομα χλωρίου προέρχονται επίσης από την διάσπαση οργανικών χλωριωμένων πτητικών ενώσεων. Η πλειονότητα αυτών αποικοδομείται στην ατμόσφαιρα και τα άτομα χλωρίου που περιέχονται σε αυτές είτε μετατρέπονται σε HCl είτε σε άλλες διαλυτές ενώσεις οι οποίες απομακρύνονται αβλαβώς. Υπάρχουν παρ' όλα αυτά και ενώσεις που δεν αποικοδομούνται καθόλου ή αποικοδομούνται πολύ αργά από τα φυσικά οξειδωτικά της τροπόσφαιρας, όπως ο τετραχλωράνθρακας (CCl₄), το τριχλωροαιθάνιο (CH₃CCl₃), τα CFC, καθώς και μερικοί υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC-22). Όπως έχει προαναφερθεί, η φωτόλυση τέτοιων ενώσεων οδηγεί σε σχηματισμό ατομικού χλωρίου.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως τόσο οι ρίζες υδροξυλίου όσο και τα άτομα χλωρίου φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο⁸ στην αποικοδόμηση των υδροφθοροολεφίνων (HFO), ενώσεις οι οποίες είναι οι αντίστοιχοι ακόρεστοι υδροφθοράνθρακες (HFC) και προτείνονται ως υποκατάστατα τους.

1.2.5 Σημασία των 'απορρυπαντικών' OH και Cl

Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι τόσο οι ρίζες υδροξυλίου (το κυρίαρχο δραστικό συστατικό της τροπόσφαιρας), όσο και τα άτομα χλωρίου είναι ιδιαίτερα σημαντικές όσον αφορά στην αποικοδόμηση των οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC) στην τροπόσφαιρα. Και τα δυο 'απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας' δρουν παρεμφερώς, αντιδρώντας με τις σχετικές ενώσεις ως εξής:



⁸ V. C. Papadimitriou, Y. G. Lazarou, R. K. Talukdar, J. B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 167-181

Και οι δυο κατηγορίες αντιδράσεων φαίνεται να λαμβάνουν χώρα μέσω απόσπασης ενός ατόμου υδρογόνου από την αρχική ένωση RH . Οι συντελεστές ταχύτητας k_{OH} και k_{Cl} είναι απαραίτητοι για τον προσδιορισμό των χρόνων ζωής των παραπάνω ενώσεων και για την εισαγωγή τους σε διάφορα ατμοσφαιρικά μοντέλα. Οι συγκεκριμένες παράμετροι είναι ιδιαίτερα σημαντικές (συμπεριλαμβάνονται τόσο στην έκφραση του **ODP** όσο και του **GWP**), διότι καταδεικνύουν κατά μεγάλο ποσοστό το κατά πόσο μια ένωση είναι επιβλαβής. Η πλήρης αξιολόγηση της επίδρασης μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα απαιτεί τη γνώση του πλήρους κύκλου αποικοδόμησης, δηλαδή τα προϊόντα και το μηχανισμό αποικοδόμησης, την τοξικότητα των προϊόντων, καθώς και τους δείκτες **GWP**, **ODP** και **POCP**.

Συγκρίνοντας τα προϊόντα των αντιδράσεων 32 & 33 και εξετάζοντας μόνο την ενέργεια του σχηματιζόμενου δεσμού, παρατηρείται ότι ο δεσμός H-OH είναι ισχυρότερος από τον δεσμό H-Cl :

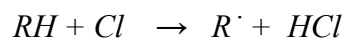
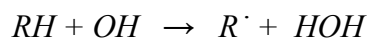
	Ενέργεια δεσμού (kJ mol ⁻¹)
H-OH	495
H-Cl	428

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου είναι σαφώς περισσότερο εξώθερμη από την αντίστοιχη αντίδραση με τα άτομα χλωρίου. Ωστόσο αυτό δεν σημαίνει ότι η αντίστοιχη αντίδραση θα είναι και ταχύτερη από την αντίδραση με το ατομικό χλώριο, κάτι το οποίο υποδεικνύεται και από τα πειραματικά δεδομένα. Αυτά δείχνουν ξεκάθαρα την γενική τάση των ατόμων χλωρίου να αντιδρούν ταχύτερα από τις ρίζες υδροξυλίου, με ελάχιστες εξαιρέσεις (όπως η αντίδραση με το τριφθορομέθανιο CHF_3).

1.3 Σκοπός παρούσας Διατριβής

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, σχετικά με το ρόλο του νερού και των συσσωματωμάτων του, στην χημική κινητική αντιδράσεων τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ενώσεων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος, κυρίως με τις ρίζες υδροξυλίου. Ειδικότερα, έχει προταθεί⁹ πως η παρουσία του νερού σε μια αντίδραση μπορεί να την επιταχύνει δρώντας καταλυτικά, μέσω της ικανότητάς του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, ενώ αντίθετα υπάρχουν και περιπτώσεις αντιδράσεων στις οποίες η συμμετοχή του νερού φαίνεται να επιβραδύνει^{10,11} την όλη διαδικασία.

Η παρούσα διατριβή αποσκοπεί στη μελέτη της επίδρασης της παρουσίας συσσωματωμάτων νερού, στην κινητική των αντιδράσεων ορισμένων οργανικών πτητικών μορίων με ρίζες υδροξυλίου και άτομα χλωρίου. Ειδικότερα, η μελέτη εστιάζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, προκειμένου να προσομοιωθούν οι ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπου η τάση συσσωμάτωσης, ειδικά για τα μόρια H₂O είναι μεγάλη. Στην προηγούμενη ενότητα περιγράφηκε η περιβαλλοντική σημασία και των δυο δραστικών συστατικών της ατμόσφαιρας, συνεπώς η κινητική τέτοιων αντιδράσεων καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική.



Έτσι επιλέχθηκε μια σειρά οργανικών πτητικών ενώσεων, τα οποία, ως επί το πλείστον, δρουν ως θερμοκηπικά αέρια και των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας στις αντιδράσεις αέριας φάσης με ρίζες υδροξυλίου και άτομα χλωρίου παρουσιάζουν αρκετές διακυμάνσεις. Η ομάδα των μορίων τα οποία μελετώνται στην παρούσα διατριβή αποτελείται από το μεθάνιο (CH₄), το φθορομεθάνιο (CH₃F), το διφθορομεθάνιο (CH₂F₂) το τριφθορομεθάνιο (CHF₃), καθώς και τη μεθανόλη (CH₃OH).

⁹ Vohringer-Martinez E., Hansmann B., Hernandez H., Francisco J. S., Troe J., Abel B., *Science*, 2007, 315, 497-501

¹⁰ Gonzalez J. and Anglada J. M., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 9151–9162

¹¹ C. Iuga, J. R. Alvarez-Idaboy, L. Reyes, and A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1 (20), 3112–3115

Μεθάνιο ·CH₄

Το μεθάνιο είναι ο απλούστερος υδρογονάνθρακας στη φύση. Είναι ένα άχρωμο, άοσμο, εύφλεκτο αέριο με σημείο βρασμού -164.0 °C και αποτελεί το βασικότερο συστατικό του φυσικού αερίου (σε αναλογία 75%). Το μεθάνιο αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου με δείκτη **GWP** 22 και η συγκέντρωσή του εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένη τις τελευταίες δυο δεκαετίες, κυρίως λόγω ανθρωπογενών εκπομπών. Οι σημαντικότερες πηγές προέλευσής του είναι η διάσπαση των οργανικών αποβλήτων, από φυσικές πηγές, όπως οι βάλτοι, με χαρακτηριστικότερες την εξαγωγή φυσικών καυσίμων και την καύση της βιομάζας.

Φθορομεθάνιο ·CH₃F

Το φθορομεθάνιο (γνωστό και σαν Freon 41) ανήκει στην κατηγορία των υδροφθοροανθράκων **HFC**. Είναι ένα άχρωμο, σταθερό και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο με σημείο βρασμού -78.5 °C. Το φθορομεθάνιο αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου με δείκτη **GWP** 150 (μηδενικό **ODP** καθώς δεν περιέχει χλώριο) και χρησιμοποιείται σαν προωθητικό αέριο, συνήθως σε μίγμα με άλλα προωθητικά αέρια.

Διφθορομεθάνιο ·CH₂F₂

Το διφθορομεθάνιο (γνωστό και σαν Freon 32) ανήκει στην κατηγορία των υδροφθοροανθράκων **HFC**. Είναι ένα άχρωμο, σταθερό και ιδιαίτερα εύφλεκτο αέριο με σημείο βρασμού -51.6 °C. Το διφθορομεθάνιο αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου με δείκτη **GWP** 550 (μηδενικό **ODP** καθώς δεν περιέχει χλώριο) και χρησιμοποιείται ως ψυκτικό

Τριφθορομεθάνιο ·CHF₃

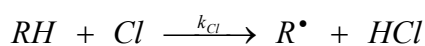
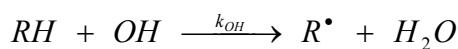
Το τριφθορομεθάνιο (γνωστό και σαν Freon 23) ανήκει και αυτό στην κατηγορία των υδροφθοροανθράκων **HFC**. Είναι ένα άχρωμο, σταθερό αέριο με σημείο βρασμού -84.0 °C. Το τριφθορομεθάνιο αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου με δείκτη **GWP** 11700 (μηδενικό **ODP** καθώς δεν περιέχει χλώριο) και είναι παραπροϊόν της παραγωγής του HFC-22. Χρησιμοποιείται ως ψυκτικό (για ιδιαίτερα χαμηλή ψύξη), ως καθαριστικό κατά την παραγωγή ημιαγωγών και ως συστατικό μιγμάτων που χρησιμοποιούνται για την καταστολή πυρκαγιών.

Μεθανόλη · CH₃OH

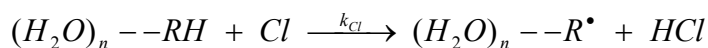
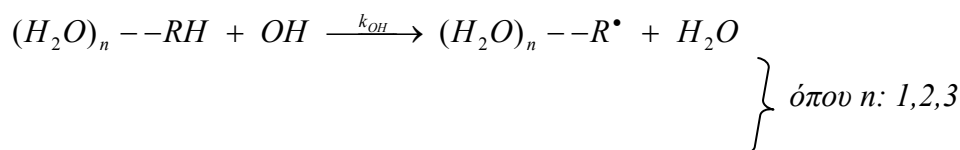
Η μεθανόλη είναι η απλούστερη αλκοόλη και αποτελεί ένα ιδιαίτερα πτητικό, άχρωμο, εύφλεκτο υγρό με σημείο βρασμού 64.7 °C. Παράγεται κατά κύριο λόγο από το φυσικό αέριο (και από τον λιγνίτη) ενώ όσον αφορά στον δείκτη δυναμικού παγκόσμιας θέρμανσης **GWP**, αυτός υπολογίστηκε¹² να είναι ίσος με 1.6. Αξιοσημείωτες είναι οι χρήσεις της μεθανόλης καθώς χρησιμοποιείται σαν διαλύτης, ως αντιπηκτικό, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο και πιο συγκεκριμένα σαν προτεινόμενο υποκατάστατο της βενζίνης σε μηχανές ανάφλεξης (spark-ignition engines).

1.4 Αντικείμενο Μελέτης

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στο να αποσαφηνίσει το ρόλο του νερού, H₂O, ένα εκ των αφθονότερων συστατικών της ατμόσφαιρας, στη δημιουργία συμπλόκων με τα μητρικά μόρια (H₂O)_n--RH και τελικά στην επίδρασή τους στη δραστηριότητα των συγκεκριμένων αέριων ρύπων. Πιο συγκεκριμένα μελετάται θεωρητικά η επίπτωσή του στους συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl, με την παραπάνω σειρά πτητικών οργανικών ενώσεων (CH₄, CH₃OH, CH₃F, CH₂F₂ και CHF₃). Τελικό μέτρο ελέγχου αποτελεί η μεταβολή του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, όταν αυτή γίνεται παρουσία συσσωματωμάτων νερού, σε σύγκριση με την αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση (απουσία νερού):



Αντίδραση μιας πτητικής οργανικής ένωσης με OH/Cl στην αέρια φάση



} όπου n: 1,2,3

Αντίδραση μιας πτητικής οργανικής ένωσης με OH/Cl παρουσία νερού

¹² Guenther A. et al., *J. Geophys. Res.*, 1995, 100 (D5), 8873–8892

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, τέτοιου τύπου αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσω απευθείας απόσπασης υδρογόνου, το οποίο είναι και το κύριο 'κανάλι' της αντίδρασης.

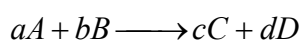
Πιο συγκεκριμένα, υπολογίζονται θεωρητικά, σε αρχικό στάδιο οι συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση και συγκρίνονται με τις διαθέσιμες πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές τους στη βιβλιογραφία, ενώ ακολούθως υπολογίζονται οι αντίστοιχοι συντελεστές παρουσία συσσωματωμάτων νερού $(\text{H}_2\text{O})_n$ (όπου $n=1,2,3$) χρησιμοποιώντας το πακέτο προγραμμάτων Υπολογιστικής Χημείας Gaussian 03. Προκειμένου να συγκεντρωθούν τα απαραίτητα δεδομένα για την κινητική των αντιδράσεων αυτών, αρχικά απαιτούνται υπολογισμοί βελτιστοποίησης γεωμετρίας (geometry optimization) για τα αντιδρώντα (ενδιάμεσα, ρίζες) και τις μεταβατικές καταστάσεις, καθώς και υπολογισμός δονητικών συχνοτήτων (harmonic frequencies) αυτών. Μετέπειτα, διεξάγονται υπολογισμοί απλού σημείου (single point), σε σημαντικά υψηλότερα επίπεδα θεωρίας, ούτως ώστε, οι συντελεστές ταχύτητας που υπολογίζονται να είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβείς. Τόσο τα επίπεδα θεωρίας στα οποία διεξάγονται οι βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας και οι υπολογισμοί απλού σημείου, όσο και η λεπτομερής ανάλυση και περιγραφή των υπολογιστικών χαρακτηριστικών παρατίθενται στο κεφάλαιο 3 Αποτελέσματα.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Χημική Κινητική

Αντικείμενο μελέτης της Χημικής Κινητικής αποτελεί ο προσδιορισμός της ταχύτητας και του μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων. Η Χημική Κινητική περιλαμβάνει τόσο τη μελέτη *ομογενών αντιδράσεων*, δηλαδή των αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα εξολοκλήρου στην ίδια φάση, όσο και τη μελέτη *ετερογενών αντιδράσεων*, οι οποίες γίνονται με αλληλεπίδραση διαφορετικών φάσεων.

Ταχύτητα χημικής αντίδρασης ονομάζεται ο ρυθμός μεταβολής (αύξησης ή ελάττωσης) της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων ως προς το χρόνο. Πιο συγκεκριμένα αν θεωρηθεί η παρακάτω χημική αντίδραση:



ως ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ο ρυθμός ελάττωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (A, B) σε σχέση με το χρόνο ή ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων (C, D) σε σχέση με το χρόνο. Έτσι, όσον αφορά τα αντιδρώντα, η ταχύτητα αντίδρασης είναι:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

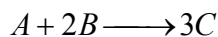
και στα προϊόντα:

$$r = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίδια, είτε εκφράζεται μέσω των αντιδρώντων ή μέσω των προϊόντων. Κατά συνέπεια ισχύει ότι:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Αν θεωρηθεί η παρακάτω χημική αντίδραση:



τότε η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής εκφράζεται ως:

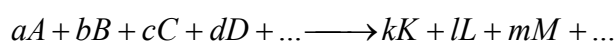
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

Οι γενικές διαστάσεις της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης είναι (συγκέντρωση)·(χρόνος)⁻¹ και αν ληφθεί υπόψη ότι για αντιδράσεις στην αέρια φάση,

οι αντίστοιχες μονάδες συγκέντρωσης είναι mol cm^{-3} , πολλαπλασιάζοντας με τον αριθμό του Avogadro N_A , η ταχύτητα τελικά εκφράζεται σε $\text{molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

2.1.1 Τάξη και Μοριακότητα αντίδρασης

Γενικά, ως συνολική τάξη μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται το άθροισμα των συντελεστών των αντιδρώντων με τους οποίους αυτά συμμετέχουν στη γενική έκφραση της αντίδρασης. Στην γενικότερη μορφή αντίδρασης, ως τάξη αυτής ορίζεται το άθροισμα:



Τάξη της συνολικής αντίδρασης

$$n = a + b + c + d + \dots$$

Η συγκεκριμένη αντίδραση λέγεται ότι είναι a τάξης ως προς το αντιδρών A , b τάξης ως προς το B κ.ο.κ. Η ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης εκφράζεται:

$$r = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d \dots$$

Η έκφραση αυτή ονομάζεται *Νόμος Ταχύτητας* της αντίδρασης. Ο συντελεστής k ονομάζεται *συντελεστής* ή *σταθερά ταχύτητας* της αντίδρασης (rate constant/coefficient). Οι διαστάσεις της σταθεράς ταχύτητας είναι (συγκέντρωση) $^{1-n} \cdot (\text{χρόνος})^{-1}$, ενώ για τις αντιδράσεις στην αέρια φάση οι μονάδες που χρησιμοποιούνται είναι τελικά $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Μια έννοια η οποία δεν πρέπει να συγχέεται με την τάξη της αντίδρασης είναι η *Μοριακότητα* της αντίδρασης. Η παραπάνω αντίδραση ενδέχεται να είναι η συνολική αντίδραση, δηλαδή ουσιαστικά το σύνολο ορισμένων *στοιχειωδών* (επιμέρους) αντιδράσεων. Η μοριακότητα χαρακτηρίζει και αναφέρεται μόνο σε στοιχειώδεις αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα εκφράζει τον αριθμό των αντιδρώντων που συμμετέχουν σε κάθε επιμέρους στάδιο, δηλαδή τον αριθμό των μορίων που απαιτείται να συγκρουστούν για να δώσουν τα προϊόντα της στοιχειώδους αντίδρασης. Έτσι υπάρχουν μονομοριακές, διμοριακές και τριμοριακές στοιχειώδεις αντιδράσεις. Προφανώς σε μια στοιχειώδη αντίδραση, η τάξη και η μοριακότητα είναι ίσες. Η μοριακότητα είναι ακέραιος θετικός αριθμός, ενώ η τάξη της συνολικής αντίδρασης μπορεί να είναι εκτός από ακέραιη, είτε κλασματική, αρνητική ή ακόμα και μηδενική (ανάλογα με το μηχανισμό της αντίδρασης). Πρέπει να σημειωθεί ότι η τάξη της συνολικής αντίδρασης αποτελεί μια ποσότητα η οποία μετράται

πειραματικά, ενώ η μοριακότητα αναφέρεται στις επιμέρους αντιδράσεις οι οποίες συνιστούν τη συνολική αντίδραση.

Το εύλογο ερώτημα που τίθεται είναι το πώς προσδιορίζεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης όταν αυτή δεν λαμβάνει χώρα απλά σε ένα στάδιο, αλλά μέσω πολλών σταδίων (στοιχειώδεις αντιδράσεις). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η ταχύτητα (ο νόμος ταχύτητας) καθορίζεται από το στάδιο το οποίο είναι βραδύτερο από τα υπόλοιπα και ονομάζεται *καθοριστικό στάδιο*, ενώ αν η αντίδραση δεν έχει ευδιάκριτο καθοριστικό στάδιο, υπάρχουν μέθοδοι προσδιορισμού (ενδεικτικά αναφέρεται η μέθοδος των αρχικών κλίσεων). Αν στο καθοριστικό στάδιο η μοριακότητα της αντίδρασης είναι ίση με ένα τότε ο μηχανισμός της συνολικής αντίδρασης λέγεται μονομοριακός, ενώ αν είναι ίση με δύο τότε ο μηχανισμός της συνολικής αντίδρασης είναι διμοριακός.

Η εξάρτηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σε σχέση με το χρόνο προκύπτει από την ολοκλήρωση του νόμου ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης. Έτσι προκύπτει η έκφραση της συγκέντρωσης με το χρόνο για μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης αντίδραση:

Αντίδραση	Συγκέντρωση αντιδρώντων
Μηδενικής τάξης	$[A]_t = [A]_0 - kt$
$A \rightarrow P$ (Πρώτης τάξης)	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$
$A + B \rightarrow P$ (Δεύτερης τάξης)	$([A]_0 - [B]_0)^{-1} \ln\{([B]_0[A]_t)([A]_0[B]_0)^{-1}\} = kt$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ως *χρόνος ημιζωής* ή *υποδιπλασιασμού* ενός αντιδρώντος (half-life), ορίζεται ο απαιτούμενος χρόνος ώστε η συγκέντρωσή του να ελαττωθεί κατά το ήμισυ. Κατά συνέπεια για μία πρώτης τάξης αντίδραση, λαμβάνοντας υπόψη την έκφραση της συγκέντρωσης από τον παραπάνω πίνακα, ο χρόνος ημιζωής δίνεται από τη σχέση:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

2.1.2 Εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από τη θερμοκρασία

Από την γενική έκφραση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης r , αντιλαμβάνεται κανείς ότι αυτή εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων μορίων που λαμβάνουν μέρος σε αυτήν.

Πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι ο συντελεστής ταχύτητας μιας οποιασδήποτε χημικής αντίδρασης εμφανίζει σαφή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Ακριβής σχέση μεταξύ της σταθεράς k και της θερμοκρασίας T βρέθηκε εμπειρικά το 1878 από τον J.J.Hood:

$$\ln k = B - \frac{C}{T}$$

όπου τα B, C είναι σταθερές.

Το 1884 ο Van't Hoff έδωσε την πρώτη θεωρητική ερμηνεία της σχέσης αυτής με βάση τη μεταβολή της σταθεράς χημικής ισορροπίας με τη θερμοκρασία. Η ερμηνεία του επεκτάθηκε από τον Svante Arrhenius το 1889 και εφαρμόστηκε στα δεδομένα ορισμένων χημικών αντιδράσεων. Αν θεωρηθεί ότι η μεταβολή της σταθεράς χημικής ισορροπίας K_c σε σχέση με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

τότε επειδή $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$ όπου k_1 η σταθερά ταχύτητας της ευθείας πορείας αντίδρασης

και

k_{-1} η σταθερά ταχύτητας της αντίστροφης πορείας αντίδρασης ισχύει ότι:

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

Αν αυτή η σχέση διαχωριστεί σε δύο εξισώσεις και συνυπολογιστεί ότι $E_1 - E_{-1} = \Delta U^\circ$ τότε:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + l \text{ και } \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} + l$$

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι η σταθερά l μπορεί να τεθεί ίση με μηδέν και οι δυο παραπάνω εξισώσεις να γραφούν υπό την ενιαία μορφή:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Με ολοκλήρωση αυτή της σχέσης λαμβάνεται η σχέση:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + l' \text{ και } k = e^{l'} e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ και θέτοντας } e^{l'} = A \text{ τότε ισχύει ότι:}$$

Έκφραση Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Η παράμετρος R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Η παράμετρος A της εξίσωσης Arrhenius λέγεται *προεκθετικός παράγοντας* ή *παράγοντας συχνότητας*, έχει διαστάσεις ίδιες με του συντελεστή ταχύτητας, δηλαδή (συγκέντρωση)¹⁻ⁿ · (χρόνος)⁻¹ και εμφανίζει μια ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

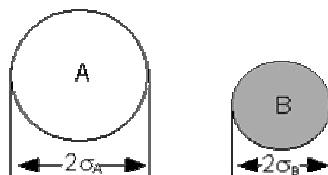
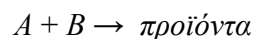
Η παράμετρος E_a ονομάζεται *ενέργεια ενεργοποίησης* της αντίδρασης, μετράται συνήθως σε $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική κινητική παράμετρο καθώς θεωρείται το κινητικό κριτήριο για την διεξαγωγή ή μη μιας χημικής αντίδρασης (το θερμοδυναμικό κριτήριο διεξαγωγής μιας χημικής αντίδρασης είναι η αύξηση της εντροπίας). Η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται μέσω της κατασκευής διαγράμματος του $\ln k$ έναντι του $1/T$. Από την σχέση $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$ (Arrhenius), αντιλαμβάνεται κανείς ότι η γραφική παράσταση αυτή αποτελεί ευθεία, από την κλίση της οποίας προκύπτει ο παράγοντας $\frac{E_a}{R}$ και τελικά υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ από την τομή της με τον άξονα y υπολογίζεται ο προεκθετικός παράγοντας. Η παρούσα μελέτη επεκτείνεται όσον αφορά στην φυσική αλλά και την κινητική σημασία της ενέργειας ενεργοποίησης στις επόμενες ενότητες. Η ερμηνεία των κινητικών δεδομένων είναι ένα σημαντικό ζήτημα με το οποίο έχουν ασχοληθεί διάφορες θεωρίες με σημαντικότερους εκπροσώπους την Θεωρία Κρούσεων και την Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης, οι οποίες αναπτύσσονται παρακάτω.

2.1.3 Θεωρία Κρούσεων

Η θεωρία αυτή αποσκοπεί στο να εξηγήσει την εξάρτηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων μορίων αλλά και τη φύση της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Προκειμένου να εξυπηρετήσει το σκοπό αυτό, η θεωρία των συγκρούσεων βασίζεται κατά κύριο λόγο στις εξής παραδοχές:

- Για να πραγματοποιηθεί αντίδραση μεταξύ δυο αντιδρώντων μορίων, αυτά πρέπει να συγκρουστούν μεταξύ τους.
- Τα μόρια κατά την κρούση συμπεριφέρονται σαν σκληρές σφαίρες.
- Οι κρούσεις μεταξύ των μορίων (σφαιρών) θεωρούνται ελαστικές.
- Δεν είναι όλες οι κρούσεις αποτελεσματικές. Προκειμένου να συμβεί αντίδραση απαιτείται μια ελάχιστη ενέργεια σύγκρουσης αλλά και ο ικανός προσανατολισμός ώστε τα αντιδρώντα να οδηγήσουν σε προϊόντα.
- Η μόνη αλληλεπίδραση μεταξύ των δυο μορίων υφίσταται κατά τη διάρκεια της σύγκρουσης.
- Η κατανομή των ταχυτήτων στην ισορροπία ακολουθεί την κατανομή Maxwell-Boltzmann.
- Για αντίδραση δε λαμβάνονται υπόψη οι κρούσεις μεταξύ ομοίων μορίων αλλά αποκλειστικά οι κρούσεις (πιο συγκεκριμένα η συχνότητα) μεταξύ των διαφορετικών μορίων.

Έτσι αν θεωρηθούν A , B τα αντιδρώντα μόρια με μοριακές ακτίνες σ_A και σ_B αντίστοιχα για την αντίδραση:



Σχήμα 8: Τα αντιδρώντα A και B και οι διατομές τους

τότε για τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης αρκεί να υπολογιστεί η συχνότητα των διμοριακών κρούσεων Z_{AB} . Η συχνότητα των συγκρούσεων εκφράζεται από τη σχέση η οποία περιγράφεται από την κινητική θεωρία των αερίων :

$$Z_{AB} = S_r \cdot \bar{U} \cdot C_A \cdot C_B$$

όπου S_r η ενεργός διατομή των δυο σφαιρών

\bar{U} η σχετική ταχύτητα των δυο αερίων

C_A και C_B οι συγκεντρώσεις των A και B αντίστοιχα

Η ενεργός διατομή των δύο σφαιρών S_r ισούται με $\pi \cdot \sigma_{AB}^2$, όπου $\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$ ενώ η σχετική ταχύτητα των δυο αερίων \bar{U} δίνεται από την σχέση:

$$\bar{U} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία και μ_{AB} η ανηγμένη μάζα των αντιδρώντων μορίων που ισούται με :

$$\mu_{AB} = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

Έτσι η συχνότητα των συγκρούσεων περιγράφεται από τη σχέση:

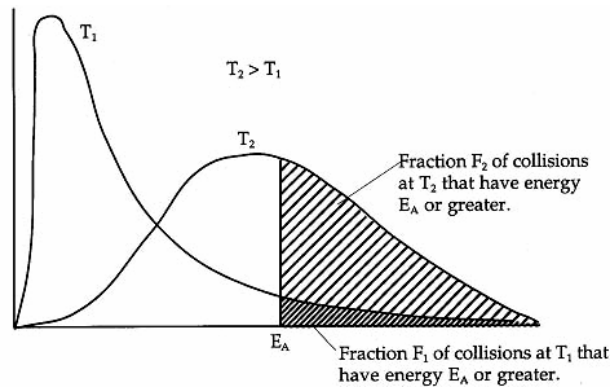
$$Z_{AB} = \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) \cdot \pi (\sigma_A + \sigma_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Όπως αναφέρθηκε αρχικά, στις βασικές παραδοχές της Θεωρίας Κρούσεων, δεν είναι όλες οι συγκρούσεις αποτελεσματικές, δηλαδή δεν οδηγούν όλες οι κρούσεις σε προϊόντα. Προκειμένου να συμβεί κάτι τέτοιο απαιτείται μια ελάχιστη ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων ώστε η αντίδραση να αποδώσει τελικά προϊόντα. Γίνεται αντιληπτό ότι τα μόρια πριν συγκρουστούν, πρέπει εκτός του κατάλληλου προσανατολισμού να έχουν και κινητικό ενεργειακό περιεχόμενο τέτοιο, ώστε η κρούση να είναι επιτυχής. Αυτό το ενεργειακό περιεχόμενο, το λεγόμενο ενεργειακό κατώφλι, σχετίζεται αρκετά με την *ενέργεια ενεργοποίησης* E_a , η οποία αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα στην έκφραση Arrhenius. Το ενεργειακό περιεχόμενο αυτό δεν

εμπεριέχεται σε όλα τα μόρια τα οποία συγκρούονται, αλλά σε ένα κλάσμα μορίων το

οποίο περιγράφεται από την σχέση: $F = e^{-\frac{E_A}{RT}}$

Για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 η κατανομή των ενεργειών θα είναι ως εξής:



Σχήμα 9: Κατανομή της ενέργειας για διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2

Στο σχήμα φαίνονται τόσο οι κατανομές των ενεργειών, όσο και τα κλάσματα των μορίων F_1 και F_2 (στις αντίστοιχες θερμοκρασίες) που έχουν ενέργεια τουλάχιστον ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Η ταχύτητα της αντίδρασης r θα ισούται με την συχνότητα κρούσεων πολλαπλασιασμένη με το κλάσμα μορίων που έχει ενέργεια τουλάχιστον ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Συνεπώς:

$$r = Z_{AB} \cdot F \cdot \frac{1}{N_{Avogadro}} = \left(\frac{N_A}{V}\right)\left(\frac{N_B}{V}\right) \cdot \pi(\sigma_A + \sigma_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Αν η παραπάνω σχέση τροποποιηθεί με βάση τις σχέσεις:

$$\left(\frac{N_A}{V}\right) = N_{Avogadro} [A] \quad \text{και} \quad \left(\frac{N_B}{V}\right) = N_{Avogadro} [B]$$

$$\text{τότε} \quad r = N_{Avogadro} \cdot [A] \cdot [B] \pi(\sigma_A + \sigma_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Η έκφραση του νόμου ταχύτητας για την διμοριακή αντίδραση έχει ως εξής:

$$r = k[A] \cdot [B]$$

Άρα με βάση τις δυο παραπάνω σχέσεις, για τον συντελεστή ταχύτητας k ισχύει ότι:

$$k = N_{Avogadro} \cdot \pi(\sigma_A + \sigma_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

και θέτοντας τον παράγοντα $N_{Avogadro} \cdot \pi(\sigma_A + \sigma_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$ ίσο με Z'

τότε:

$$k = Z' e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Η παραπάνω έκφραση είναι ανάλογη με την εξίσωση Arrhenius και ο προεκθετικός παράγοντας Z' (στην έκφραση Arrhenius) ερμηνεύεται ως παράγοντας συχνότητας που εκφράζει την συχνότητα σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων. Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται ότι ο παράγοντας αυτός έχει εξάρτηση από την θερμοκρασία. Το εκθετικό τμήμα της εξίσωσης αυτής εκφράζει το ποσοστό αποτελεσματικών κρούσεων (με βάση την ενέργεια ενεργοποίησης), δηλαδή την πιθανότητα διεξαγωγής της αντίδρασης προς την κατεύθυνση σχηματισμού των προϊόντων.

Ωστόσο, από τη σύγκριση των προεκθετικών παραγόντων που υπολογίζονται θεωρητικά με βάση τη Θεωρία των Κρούσεων και των αντίστοιχων που μετρώνται πειραματικά, προκύπτουν αρκετές αποκλίσεις. Προκειμένου να εξηγηθεί και να διορθωθεί η ασυμφωνία αυτή, θεωρήθηκε αναγκαία η υπόθεση ότι ο αριθμός των αποτελεσματικών κρούσεων είναι μικρότερος από εκείνον που υπολογίζεται με βάση την Κινητική Θεωρία των αερίων, καθώς απαιτείται συγκεκριμένος κρίσιμος προσανατολισμός των μορίων κατά την σύγκρουση, ώστε αυτά να αντιδράσουν.

Με βάση την υπόθεση αυτή κρίθηκε σκόπιμη η εισαγωγή της έννοιας του στερεοχημικού παράγοντα ή παράγοντα πιθανότητας P , ο οποίος συνεισφέρει στον συνυπολογισμό φαινομένων παραμόρφωσης κατά την κρούση :

$$p = \frac{\sigma_{eff}}{\sigma_{calc}}$$

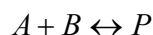
όπου σ_{eff} η δραστική ενεργός διατομή λόγω παραμόρφωσης και σ_{calc} η ενεργός διατομή ίση με $\pi \cdot \sigma_{AB}^2$

Συνεπώς, στις παραπάνω εξισώσεις αντί της εισαγωγής του όρου σ_{calc} υπεισέρχεται ο όρος σ_{eff} ο οποίος ισούται με $p \cdot \sigma_{calc}$. Ο στερεοχημικός παράγοντας P ο οποίος εκφράζει ουσιαστικά τις χωρικές απαιτήσεις της αντίδρασης, όπως τον απαραίτητο προσανατολισμό και την κατάλληλη απόσταση μεταξύ των αντιδρώντων μορίων ώστε να παραχθούν προϊόντα, στην πλειονότητα των αντιδράσεων δεν είναι ιδιαίτερα εύκολο να εκτιμηθεί ενώ η εκτίμηση γίνεται ακόμα πιο ασαφής όσο αυξάνει η πολυπλοκότητα της αντίδρασης.

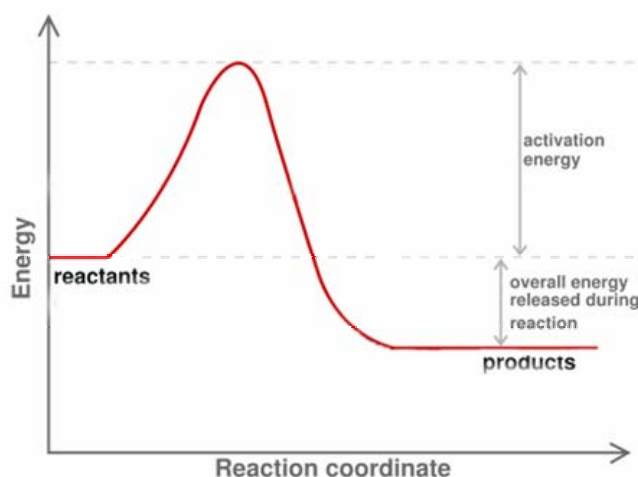
Συνολικά, η Θεωρία Κρούσεων αν και παρέχει ένα σχετικά απλοποιημένο και εύχρηστο μοντέλο για την κατανόηση διμοριακών χημικών αντιδράσεων, πάσχει λόγω των αρκετών και ανακριβών παραδοχών της. Συγκεκριμένα, θεωρεί ότι τα μόρια συμπεριφέρονται σαν σκληρές σφαίρες, αγνοώντας πλήρως τόσο τη δομή όσο και την πολυπλοκότητα του μορίου. Επίσης, στη βάση της πραγματεύεται αποκλειστικά διμοριακές αντιδράσεις, καθώς μια κρούση μεταξύ τριών μορίων θεωρείται εξαιρετικά απίθανη. Επιπλέον, αγνοεί τις υπαρκτές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων σε αποστάσεις μεγαλύτερες από την απόσταση κρούσης (το άθροισμα των ακτινών των μορίων) ενώ θα έπρεπε να συμπεριλαμβάνει τη μη αμελητέα διάρκεια των απαραίτητων δομικών μεταβολών καθώς και τη δομή του ενδιάμεσου συμπλόκου. Σημαντικό μειονέκτημά της αποτελεί η ανάγκη εισαγωγής του στερικού παράγοντα και η αδυναμία, σε αρκετές περιπτώσεις, εκτίμησης αυτού. Έτσι το ενδιαφέρον στράφηκε σε άλλες θεωρίες όπως η Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης η οποία αναπτύσσεται στην επόμενη ενότητα.

2.1.4 Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης

Η Θεωρία μεταβατικής κατάστασης ή θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου παρέχει μια προσέγγιση στην εξάρτηση του νόμου ταχύτητας από την θερμοκρασία και τη συγκέντρωση. Έστω η αμφίδρομη χημική αντίδραση:



Αρχικά, παρόντα είναι μόνο τα αντιδρώντα μόρια A και B τα οποία έχουν ένα συνολικό δυναμικό ενεργειακό περιεχόμενο. Όταν αρχίζει η αντίδραση και πριν τα αντιδρώντα μόρια έλθουν σε κοντινή απόσταση (την απόσταση κρούσης που ορίζεται στη θεωρία κρούσεων), αρχίζουν να αλληλεπιδρούν, με συνέπεια σημαντικές αλλαγές στη δομή των μορίων αυτών. Στο παραπάνω γεγονός έγκειται μία από τις βασικές διαφορές με τη Θεωρία των Κρούσεων. Οι δομικές αλλαγές αυτές αποτυπώνονται στην αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου μέχρι μία μέγιστη τιμή ενώ στη συνέχεια ακολουθεί ταπείνωση της συνολικής ενέργειας μέχρις ότου σχηματιστούν τα προϊόντα. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της μέγιστης αυτής τιμής και της αρχικής συνολικής ενέργειας των αντιδρώντων, συνδέεται με την *ενέργεια ενεργοποίησης* E_a της αντίδρασης.

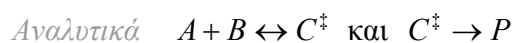


Σχήμα 10: Η ενέργεια ως συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης

Στο σημείο αυτό, όπου η συνολική ενέργεια είναι μέγιστη, τα μόρια έχουν πλησιάσει πολύ και η παραμόρφωση αυτών είναι τέτοια ώστε οποιαδήποτε επιπλέον απειροστή παραμόρφωση ή μεταβολή, θα οδηγήσει σε προϊόντα. Η διαμόρφωση που

αντιστοιχεί κατά τη συντεταγμένη της αντίδρασης, στη μέγιστη τιμή ενέργειας ονομάζεται *μεταβατική κατάσταση* (transition state) ή *ενεργοποιημένο σύμπλοκο* (activated complex). Αν τα αντιδρώντα μόρια διέλθουν από αυτή τη διαμόρφωση, η αντίδραση βγαίνει στα προϊόντα και η επιστροφή (στα αντιδρώντα), όπως ορίζεται στην TST, είναι αδύνατη. Η διαμόρφωση αυτή είναι εξαιρετικά ασταθής (αποτελεί απλά μία στιγμιαία δομή κατά το πέρασμα του συστήματος στα προϊόντα) καθώς έχει ιδιαίτερα μικρό χρόνο ζωής (εύρος μερικών fs) και δεν μπορεί να θεωρηθεί ως εύκολα απομονώσιμο σωματίδιο. Η μεταβατική κατάσταση αποτελεί μια ενδιάμεση διαμόρφωση κατά την πορεία σχηματισμού των αντιδρώντων αλλά δεν μπορεί να θεωρηθεί σε καμία περίπτωση ως ενδιάμεσο προϊόν κατά την πορεία αυτή. Αν και υπάρχουν τεχνικές με τις οποίες έχει πλέον ανιχνευτεί και μελετηθεί πειραματικά (παρά τον ελάχιστο χρόνο ζωής) δεν πρέπει να συγχέεται με πιθανά ενδιάμεσα της αντίδρασης, καθώς αυτά μπορούν να αποτελέσουν τόσο ξεχωριστά προϊόντα (σε ένα στοιχειώδες στάδιο της αντίδρασης), όσο και αντιδρώντα (στο επόμενο στοιχειώδες στάδιο) τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό των τελικών προϊόντων.

Η παραπάνω χημική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με την εισαγωγή του ενεργοποιημένου συμπλόκου C^\ddagger , το οποίο οδηγεί τελικά στα προϊόντα P με σταθερά ταχύτητας k^\ddagger :



Για την δεύτερη αντίδραση ο νόμος ταχύτητας έχει ως εξής: $\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger \cdot [C^\ddagger]$ και υποθέτοντας ότι τα αντιδρώντα A , B και η μεταβατική κατάσταση C^\ddagger βρίσκονται σε θερμική ισορροπία τότε:

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} \text{ όπου } K^\ddagger \text{ η σταθερά αναλογίας της θερμικής ισορροπίας και}$$

$$[C^\ddagger] = K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]$$

Συνεπώς ο νόμος ταχύτητας συνολικά έχει ως:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{eff} [A] \cdot [B] \text{ όπου } k_{eff} = k^\ddagger \cdot K^\ddagger$$

Ο συντελεστής ταχύτητας k^\ddagger μπορεί να συσχετιστεί με μια ιδιότητα του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Η προϋπόθεση που πρέπει να πληρείται ώστε το ενεργοποιημένο σύμπλοκο να οδηγήσει σε προϊόντα είναι να περάσει από τη μεταβατική κατάσταση. Εάν η κίνησή του (που συνήθως προσομοιάζεται με μία ασύμμετρη δόνηση) έχει μια χαρακτηριστική συχνότητα ν , τότε η συχνότητα με την οποία το ενεργοποιημένο σύμπλοκο ταλαντώνεται γύρω από τη μεταβατική κατάσταση είναι επίσης ίση με ν . Έτσι θεωρείται ότι ο συντελεστής ταχύτητας k^\ddagger δηλαδή ο ρυθμός μετάβασης του ενεργοποιημένου συμπλόκου διαμέσου της μεταβατικής κατάστασης είναι ανάλογος με τη δονητική συχνότητα ν κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης με βάση τη σχέση:

$$k^\ddagger = \kappa \cdot \nu \quad \text{όπου } \kappa \text{ ο συντελεστής διαβίβασης (transmission coefficient)}$$

Για την αντίδραση $A + B \leftrightarrow C^\ddagger$ όπου θεωρείται η ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου τότε για την ισορροπία αυτή εκτός των άλλων ισχύει ότι:

$$K_p = \frac{\frac{P_C}{P^\circ}}{\frac{P_A \cdot P_B}{(P^\circ)^2}} = \frac{P_C \cdot P^\circ}{P_A \cdot P_B} \quad \text{όπου όλες οι πιέσεις αναφέρονται στην ισορροπία}$$

Αν συνυπολογιστεί ότι η μερική πίεση ενός συστατικού i γράφεται $p_i = RT \cdot [i]$ τότε:

$$[C^\ddagger] = \left(\frac{RT}{P^\circ} \right) \cdot K_p \cdot [A] \cdot [B]$$

Συγκρίνοντας την παραπάνω σχέση με την $[C^\ddagger] = K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]$ είναι εύλογο ότι:

$$K^\ddagger = \frac{RT}{P^\circ} \cdot K_p$$

Η K_p μπορεί να εκφραστεί μέσω των συναρτήσεων επιμερισμού ως:

$$K_p = \left\{ \prod_J (q_{J,m}^0 / N_A)^{\nu_J} \right\} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad \text{όπου } q_{J,m}^0 \text{ οι μοριακές συναρτήσεις επιμερισμού}$$

και στην περίπτωση της παραπάνω χημικής ισορροπίας ως:

$$K_p = \left\{ \left(N_A q_{C,m}^0 / q_{A,m}^0 q_{B,m}^0 \right)^{\nu_J} \right\} e^{-\frac{\Delta E_{\ddagger}^0}{RT}}$$

Όσον αφορά στη συνάρτηση επιμερισμού του ενεργοποιημένου συμπλόκου, έχει υποθεθεί ότι μια δόνηση (του C^\ddagger) αρκεί για να περάσει μέσω της μεταβατικής κατάστασης. Η συνάρτηση επιμερισμού της δόνησης αυτής είναι ίση με $\frac{1}{(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}})}$,

όπου ν η συχνότητα της δόνησης αυτής (η ίδια που καθορίζει και το k^\ddagger).

Αυτή η συχνότητα είναι κατά πολύ μικρότερη οποιασδήποτε κανονικής μοριακής δόνησης, καθώς το σύμπλοκο διαχωρίζεται, οπότε αφού $h\nu / k_B T \ll 1$ τότε η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται:

$$q_{C,m} = \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right) \bar{q}_{C,m}$$

όπου $\bar{q}_{C,m}$ η συνάρτηση επιμερισμού για του υπόλοιπους τρόπους δόνησης

Κατά συνέπεια ισχύουν οι σχέσεις: $K^\ddagger = \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right) K$ και $K = \left(\frac{RT}{p^0} \right) \bar{K}_p$

Αφού $k_{eff} = k^\ddagger \cdot K^\ddagger = (\kappa\nu) \cdot \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right) K$ άρα

$$k_{eff} = \kappa \cdot \left(\frac{k_B T}{h} \right) K \quad \text{Εξίσωση Eyring}$$

Αν υποθεθεί ότι τα αντιδρώντα A και B δεν έχουν δομή τότε οι συναρτήσεις επιμερισμού για το καθένα από αυτά είναι:

$$q_{A,m}^0 = \frac{V_m^0}{\Lambda_A^3} \quad \text{και} \quad q_{B,m}^0 = \frac{V_m^0}{\Lambda_B^3} \quad \text{όπου} \quad \Lambda_J = h \left(\frac{\beta}{2\pi m_J} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{και} \quad V_m^0 = \frac{RT}{p^0}$$

Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο αποτελεί ουσιαστικά ένα σύμπλοκο του οποίου η μάζα ισούται με $m_C = m_A + m_B$, έχει ροπή αδράνειας I και ν , ένας τρόπος δόνησης, ο οποίος αντιστοιχεί στην κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης της αντίδρασης και λόγω αυτού δεν εμφανίζεται στην συνάρτηση επιμερισμού του. Αυτή η συνάρτηση δίνεται από την εξίσωση:

$$q_{C,m}^0 = \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right) \frac{V_m^0}{\Lambda_C^3}$$

Αφού η ροπή αδράνειας είναι ίση με μR_{AB}^2 όπου R_{AB} η απόσταση μεταξύ των Α και Β και μ η ανηγμένη μάζα του ενεργοποιημένου συμπλόκου, τότε ο συντελεστής ταχύτητας είναι ίσος με :

$$k_{eff} = \left(\frac{RT}{p^0} \right) \left\{ \frac{(\kappa k_B T / h) N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3 V_m^0 (2Ik_B T / \hbar^2)}{(V_m^0)^2 p^0 \Lambda_C^3} \right\} e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}} \quad \text{και}$$

$$k_{eff} = \kappa \left(\frac{RT}{h} \right) (\Lambda_A \Lambda_B / \Lambda_C)^3 (2Ik_B T / \hbar^2) e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}}$$

$$\text{Άρα } k_{eff} = N_{Avogadro} (8k_B T / \pi \mu)^{\frac{1}{2}} \pi \kappa R_{AB}^2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}}$$

Αν συνυπολογιστεί ότι $\pi \kappa R_{AB}^2$ είναι η ενεργός διατομή σ^* , τότε η παραπάνω σχέση καταλήγει ακριβώς στην ίδια έκφραση με τη Θεωρία των Κρούσεων (για χημική αντίδραση μεταξύ σωματιδίων χωρίς δομή) δηλαδή :

$$k = N_{Avogadro} \cdot \pi (\sigma_A + \sigma_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Σύμφωνα με τη Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης (αλλά και τη Θεωρία των Κρούσεων), για να συμβεί η αντίδραση κατά την κατεύθυνση σχηματισμού των προϊόντων, απαιτείται ένα ελάχιστο ενεργειακό περιεχόμενο το οποίο δεν είναι άλλο από την ενέργεια ενεργοποίησης. Συνεπώς το ενεργοποιημένο σύμπλοκο προκειμένου να οδηγήσει σε προϊόντα, πρέπει να υπερκεράσει ένα δυναμικό ενεργειακό φράγμα. Ωστόσο το 1927 ο Hund πρώτος παρατήρησε φαινόμενα εισχώρησης φράγματος (barrier penetration) στα οποία, υπάρχει μη μηδενική πιθανότητα πραγματοποίησης της χημικής αντίδρασης, ακόμη και στην περίπτωση όπου το ενεργειακό περιεχόμενό δεν είναι τέτοιο ώστε να υπερκεραστεί το φράγμα δυναμικής ενέργειας. Σε τέτοιες περιπτώσεις, το σύστημα εισχωρεί και διαπερνά το ενεργειακό φράγμα ακολουθώντας μια 'απαγορευμένη' πορεία μέσω μίας "σήραγγας" (tunnel). Για το λόγο αυτό το αμιγώς κβαντικό φαινόμενο ονομάστηκε *φαινόμενο σήραγγας* (tunneling effect)

Το φαινόμενο της σήραγγας είναι σημαντικότερο σε αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν ελαφρά άτομα ή μόρια, όπως H^+ , H, H_2 , καθώς και σε αντιδράσεις κατά τις

οποίες λαμβάνει χώρα μεταφορά τέτοιων ελαφρών ειδών μεταξύ μεγαλύτερων μορίων. Κατά συνέπεια τέτοια φαινόμενα πρέπει να συνυπολογίζονται καθώς ο συντελεστής ταχύτητας δεν εξαρτάται μόνο από το ενεργειακό φράγμα, αλλά και από τη συνολική μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας (δυναμική ενεργειακή επιφάνεια) και στην έκφρασή της θα πρέπει να εισέρχεται ένας διορθωτικός παράγοντας ο οποίος προτάθηκε από τον Eugene Paul Wigner.

Το φαινόμενο σήραγγας δεν μπορεί να ερμηνευτεί με βάση τους κανόνες της Κλασικής Μηχανικής καθώς τέτοια φαινόμενα είναι σαφώς απαγορευμένα. Εντούτοις, η ύπαρξη τέτοιων φαινομένων προβλέπεται από την Κβαντική Μηχανική. Είναι αδιαμφισβήτητο ότι η Κβαντική Μηχανική άλλαξε ριζικά τη θεώρηση του μικρόκοσμου και οδήγησε στην αναθεώρηση μοντέλων που ίσχυαν μέχρι την θεμελίωσή της, όπως οι θεωρίες που επικρατούσαν σχετικά με τη δομή του ατόμου (Rutherford, Bohr). Επιπλέον, συνέβαλε τα μέγιστα στην ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας, καθώς ποικίλες εφαρμογές (ημιαγωγοί, laser κ.λ.π.) βασίζονται στην Κβαντομηχανική.

2.2 Η εξίσωση Schrödinger

Η έννοια της κυματοσυνάρτησης, αλλά και της εξίσωσης που περιγράφει την μεταβολή οποιουδήποτε συστήματος στο μικρόκοσμο, σε σχέση με το χρόνο, επινοήθηκε το 1926 από τον Erwin Schrödinger. Αν και τα σχόλια, (όπως εκείνο του Richard Feynman ο οποίος αναρωτιέται 'Από πού πήραμε αυτή την εξίσωση; Από πουθενά. Δεν προκύπτει από τίποτε από αυτά που γνωρίζουμε. Βγήκε από το μυαλό του Schrödinger) για την σύλληψη και την πηγή προέλευσης αυτής της εξίσωσης δεν απουσιάζουν, η γενική ιδέα βασίζεται στα εξής:

Έστω η εξίσωση κύματος της μορφής: $\Psi = \Psi_0 \cdot e^{-i(\omega t - kx)}$, όπου ω η συχνότητα, t ο χρόνος και x η συντεταγμένη θέσης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\omega = 2\pi\nu$ και $E = h\nu$

συνάγεται ότι $\omega = \frac{E \cdot 2\pi}{h}$. Θέτοντας $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ τότε ισχύει $\omega = \frac{E}{\hbar}$ Σχέση 1.

Αν τεθεί $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, όπου k ο κυματάριθμος και από το αξίωμα de Broglie $p = \frac{h}{\lambda}$, τότε

$k = \frac{2\pi \cdot p}{h}$ και θέτοντας $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ισχύει ότι $k = \frac{p}{\hbar}$ Σχέση 2.

Αντικαθιστώντας στην αρχική εξίσωση κύματος τις σχέσεις 1 και 2, η εξίσωση λαμβάνει τη μορφή:

$$\Psi = \Psi_0 \cdot e^{-i \left[\frac{E}{\hbar} t - \frac{p}{\hbar} x \right]} \text{ και } \Psi = \Psi_0 \cdot e^{-\left[\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right]}$$

Παραγωγίζοντας ως προς το χρόνο t και τη θέση x έχουμε: $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi$ και

$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi$ Αντικαθιστώντας τα παρατηρήσιμα μεγέθη από τους τελεστές τους

προκύπτει: $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{E} \Psi$ και $\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \Psi$ συνεπώς $\hat{E} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ και $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x}$ ή

πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας με i οι εκφράσεις για τους τελεστές ενέργειας και

ορμής έχουν ως: $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ και $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$ οι γενικότερες εκφράσεις των οποίων

είναι:

Τελεστής Ενέργειας

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Τελεστής Ορμής

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Η ολική ενέργεια (E) ενός οποιουδήποτε συστήματος μπορεί να περιγραφεί σαν το άθροισμα της κινητικής (T) και της δυναμικής ενέργειας (V), δηλαδή:

$$E = T + V$$

Αφού η δυναμική ενέργεια είναι συνάρτηση της θέσης, αν η μόνη διάσταση είναι η συντεταγμένη x τότε :

$$E = T + V_{(x)}$$

Η κινητική ενέργεια T περιγράφεται από τη σχέση: $T = \frac{p^2}{2m}$ όπου m η μάζα.

Συνεπώς η ολική ενέργεια ισούται με :

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V_{(x)} \quad \text{και} \quad \hat{E} = \frac{(\hat{p}_x)^2}{2m} + V_{(x)}$$

Αν υποθεθεί ότι η κυματοσυνάρτηση δεν μεταβάλλεται με το χρόνο τότε πολλαπλασιάζοντας με την κυματοσυνάρτηση ισχύει ότι:

$$E\Psi = \left[\frac{(\hat{p}_x)^2}{2m} \right] \Psi + V_{(x)} \Psi$$

Αντικαθιστώντας τον τελεστή ορμής $(\hat{p}_x)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2}$ προκύπτει ότι:

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V_{(x)}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + V_{(x)} \right) \Psi$$

Ο τελεστής $-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + V_{(x)}$ ονομάζεται Χαμιλτονιανός τελεστής (από τον Sir William Rowan Hamilton) \hat{H} ή Χαμιλτονιανή του συστήματος και η γενικότερη μορφή του στις τρεις διαστάσεις είναι:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_{(x,y,z)}$$

Έτσι, αν στην παραπάνω εξίσωση αντικατασταθεί όπου $-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + V_{(x)} = \hat{H}$ τότε:

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi} \quad \text{Εξίσωση Schrödinger}$$

Αυτή είναι η γενική μορφή της εξίσωσης Schrödinger. Προηγουμένως υποτέθηκε ότι η κυματοσυνάρτηση δεν μεταβάλλεται με το χρόνο. Ωστόσο αν ληφθεί υπόψη και η χρονική εξάρτηση της κυματοσυνάρτησης αλλά και η τρισδιάστατη απεικόνισή της, τότε από την γενική μορφή της εξίσωσης λαμβάνεται η

χρονοεξαρτημένη τρισδιάστατη εξίσωση Schrödinger (time-dependent Schrödinger equation):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi_{(x,y,z,t)} + V_{(x,y,z)}\Psi_{(x,y,z,t)} = i\hbar\frac{\partial\Psi_{(x,y,z,t)}}{\partial t}$$

Ο διανυσματικός διαφορικός παράγοντας $\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} = \nabla$, είναι γνωστός ως

ανάδελτα, συνεπώς ισχύει ότι $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$, όπου ∇^2 ο τελεστής Laplace

και τελικά η εξίσωση Schrödinger γράφεται ως εξής:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{(x,y,z,t)} + V_{(x,y,z)}\Psi_{(x,y,z,t)} = i\hbar\frac{\partial\Psi_{(x,y,z,t)}}{\partial t}$$

Από τη μορφή της εξίσωσης Schrödinger γίνεται αντιληπτό ότι ο προσδιορισμός της κυματοσυνάρτησης Ψ , η οποία περιγράφει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα σύστημα, δεν αποτελεί τετριμμένη υπόθεση και η δυσκολία αυτή αυξάνεται καθώς το σύστημα γίνεται όλο και πιο περίπλοκο.

Θεμελιώδη αρχή της κβαντικής αποτελεί η θέση του Werner Heisenberg, κατά την οποία, ο σύγχρονος και ακριβής προσδιορισμός θέσης και ορμής οποιουδήποτε συστήματος στο μικρόκοσμο είναι αδύνατος, κάτι που αποτελεί την *Αρχή Απροσδιοριστίας* του Heisenberg. Στο μικρόκοσμο, η ενέργεια μεταδίδεται κατά ορισμένα (ιδιαίτερα μικρά) ποσά και για να διεξαχθεί μια μέτρηση, προκειμένου να προσδιοριστεί η κατάσταση του συστήματος, αναγκαστικά προκαλείται μια διαταραχή στο σύστημα η οποία δεν είναι αμελητέα και επομένως δεν μπορεί να απαλειφθεί ολοκληρωτικά. Η αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg συνδέει την αβεβαιότητα στις μετρήσεις της θέσης και της ορμής ή της ενέργειας και του χρόνου με τον ακόλουθο τρόπο:

$$(\Delta x) \cdot (\Delta p_x) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Αρχή Απροσδιοριστίας του Heisenberg

Η αρχή αυτή προβλέπει ότι δεν μπορεί να προσδιοριστεί ταυτόχρονα με απόλυτη ακρίβεια, τόσο η θέση όσο και η ορμή ενός σωματιδίου. Πιο συγκεκριμένα, όσο περισσότερο ακριβής είναι ο προσδιορισμός της θέσης τόσο λιγότερο ακριβής είναι ο υπολογισμός της ορμής και αντίστροφα. Προκειμένου να προσδιοριστεί η θέση με μεγάλη ακρίβεια, απαιτούνται τέτοια μέσα (ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος, άρα μεγάλης ενέργειας) τα οποία επιφέρουν μεγάλη διαταραχή, συνεπώς μεγάλη αβεβαιότητα στη μέτρηση της ορμής και αντίθετα. Τα παραπάνω έρχονται σε πλήρη αντίθεση με το μακρόκοσμο, όπου η περιγραφή οποιουδήποτε συστήματος γίνεται με πλήρη βεβαιότητα και μάλιστα στη Νευτώνια βάση δεδομένων των αρχικών συνθηκών του συστήματος είναι δυνατή η ακριβής πρόβλεψη της τροχιάς του, γνωρίζοντας εκ προοιμίου θέση και ορμή.

2.2.1 Ατομικά Τροχιακά Πολυηλεκτρονικών Ατόμων

Τα άτομα που διαθέτουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια, αποτελούν σαφώς περισσότερο δύσκολα συστήματα, όσον αφορά στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός των ατομικών τροχιακών τους καθίσταται ακόμα πιο περίπλοκος. Αν και αυτά είναι φυσικό να παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με τα ατομικά τροχιακά του υδρογόνου, είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση ορισμένων προσεγγίσεων προκειμένου να υπολογιστούν οι κυματοσυναρτήσεις από την εξίσωση του Schrödinger. Ένα ηλεκτρόνιο (έστω ηλεκτρόνιο 1) σε ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, αλληλεπιδρά με τον πυρήνα (με φορτίο Ze) και με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Το πραγματικό μέγεθος της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου 1 με τα υπόλοιπα αλλά και τον πυρήνα, εξαρτάται από την απόσταση με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια $r_{1i} = |r_1 - r_i|$ και από την απόσταση του από τον πυρήνα r_1 . Το δυναμικό V περιγράφεται από τη σχέση:

$$V(r_1, r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{Z}{r_1} + \sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}} \right]$$

Η πρώτη απαραίτητη προσέγγιση η οποία πρέπει να εισαχθεί αφορά την ηλεκτρονική άπωση, καθώς ο δεύτερος όρος στην παραπάνω σχέση αντικαθίσταται με τον μέσο όρο της ηλεκτρονικής άπωσης ως εξής:

$$V(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{Z}{r_1} + \sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}} \right]$$

Έτσι το δυναμικό που προκύπτει από αυτή την προσέγγιση είναι συνάρτηση μόνο της θέσης του ηλεκτρονίου 1. Το δυναμικό αυτό δεν αναμένεται φυσικά να είναι σφαιρικά συμμετρικό καθώς τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια δεν είναι απαραίτητα σφαιρικά κατανομημένα γύρω από τον πυρήνα. Σε αυτό το σημείο εισάγεται μια νέα προσέγγιση, μέσω της υπόθεσης ενός σφαιρικά συμμετρικού δυναμικού λαμβάνοντας έναν δεύτερο μέσο όρο ως προς τις γωνίες:

$$V(r_1) = \overline{V(\vec{r}_1)}$$

Εξαιτίας της υπόθεσης του σφαιρικά συμμετρικού δυναμικού, οι κυματοσυναρτήσεις για ένα ηλεκτρόνιο, δίνονται με βάση τη σχέση που χρησιμοποιήθηκε και στα τροχιακά του υδρογόνου, δηλαδή την:

$$\Psi(r, \vartheta, \phi) = R(r)Y(\vartheta, \phi)$$

Οι συναρτήσεις $Y(\vartheta, \phi)$ σφαιρικές αρμονικές, είναι εκείνες οι οποίες εξετάστηκαν στο άτομο του υδρογόνου. Πλέον απομένει η λύση της εξίσωσης:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + V(r_1) \Psi = E \Psi$$

Η παραπάνω εξίσωση αν και περιέχει τον απλουστευμένο όρο του δυναμικού, δεν επιδέχεται λύση καθώς ο όρος αυτός εξακολουθεί να είναι αρκετά περίπλοκος. Η μέθοδος επίλυσης της παραπάνω εξίσωσης είναι προσεγγιστική και ονομάζεται *μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου* (Self Consistent Field). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εξής επαναληπτική διαδικασία:

- 1. Γίνεται μια "έξυπνη" υπόθεση (initial guess) για τον τύπο των κυματοσυναρτησεων του τροχιακού κάθε ηλεκτρονίου.
- 2. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του μέσου δυναμικού.
- 3. Ακολουθεί αριθμητική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, λαμβάνοντας ως λύσεις, μια ομάδα τροχιακών κυματοσυναρτήσεων ψ_k (υπολογιστικά). Από τις κυματοσυναρτήσεις αυτές λαμβάνονται εκείνες που αντιστοιχούν σε χαμηλότερη ενέργεια.
- 4. Τα τροχιακά αυτά συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια, με βάση πάντα την αρχή της ελάχιστης ενέργειας

- 5. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές χρησιμοποιούνται όπως ακριβώς στο πρώτο στάδιο, ώστε να υπολογιστεί ένα καινούργιο μέσο δυναμικό, το οποίο προσδοκείται να είναι πιο κοντά στην πραγματική τιμή από αυτό που υπολογίστηκε αρχικά
- 6. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία, όπως στο τρίτο στάδιο για να βρεθούν νέες κυματοσυναρτήσεις ψ_k .
- 7. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία όπως στο τέταρτο στάδιο.
- 8. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία όπως στο πέμπτο στάδιο κ.ο.κ.

Τα στάδια 3, 4, 5 επαναλαμβάνονται κυκλικά και τα αποτελέσματα κάθε κύκλου χρησιμοποιούνται για να αρχίσει ο επόμενος. Αν η πρώτη υπόθεση είναι επιτυχής, τότε η διαδικασία συγκλίνει, δηλαδή οι διαδοχικές μεταβολές των λύσεων (κυματοσυναρτήσεις και ενέργειες) ελαττώνονται καθώς προχωρά η διαδικασία. Αν μετά από κάποιο αριθμό κύκλων η μεταβολή στις λύσεις που διακρίνεται είναι μικρότερη από μία ελάχιστη τιμή τότε η σύγκλιση θεωρείται οριστική και τα τροχιακά που λαμβάνονται είναι τα επιθυμητά ατομικά τροχιακά. Η έννοια της αυτοσυνέπειας είναι σαφής καθώς το νέο δυναμικό (πεδίο) που υπολογίζεται στο πέμπτο στάδιο οφείλει να είναι συνεπές με τα τροχιακά που υπολογίστηκαν προηγουμένως στο τρίτο στάδιο.

Τα τροχιακά που υπολογίζονται με αυτή τη μέθοδο ονομάζονται και *τροχιακά SCF* ή *τροχιακά Hartree-Fock*, καθώς τέτοιες κυματοσυναρτήσεις υπολογίστηκαν, για σημαντικό αριθμό ατόμων, από τους Douglas Hartree και Vladimir Fock στα μέσα του 20^{ου} αιώνα. Τα τροχιακά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερες ομοιότητες με εκείνα του υδρογόνου, αλλά διαφέρουν στο ότι ο *κύριος κβαντικός αριθμός n* δεν επαρκεί για να καθορίσει με τον ίδιο τρόπο την ενέργεια, σε σχέση με την περίπτωση του υδρογόνου, εξακολουθεί ωστόσο να προσδιορίζει τον αριθμό των κομβικών επιφανειών των τροχιακών.

Για το ατομικό φάσμα του υδρογόνου, οι φασματικές γραμμές αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών καταστάσεων (διαφορετικές τιμές n) και τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις παρατηρούμενες φασματικές γραμμές περιγράφονται από τη σχέση:

$$\frac{1}{\lambda} = \mathfrak{R} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

όπου λ το μήκος κύματος, \mathfrak{R} η σταθερά Rydberg, n ο κύριος κβαντικός αριθμός κάθε ενεργειακού επιπέδου.

Με βάση τη σχέση $E = h\nu$ και $c = \lambda\nu$ η παραπάνω σχέση μετατρέπεται στην έκφραση:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\mathfrak{R} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Η λύση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου οδηγεί σε ενεργειακά επίπεδα τα οποία δίνονται από την εξίσωση:

$$E = -\left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

Φαίνεται από την παραπάνω σχέση ότι η ενέργεια είναι συνάρτηση του κύριου κβαντικού αριθμού αλλά ανεξάρτητη του κβαντικού αριθμού l . Από την παραπάνω σχέση μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά η ενέργεια που αντιστοιχεί στην μετάπτωση από μια ενεργειακή κατάσταση με $n = n_2$ σε μια άλλη κατάσταση όπου $n = n_1$:

$$\Delta E = \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Κατά συνέπεια αν η σταθερά Rydberg δίνεται από την σχέση:

$$\mathfrak{R} = \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$$

τότε αναπαράγεται η ίδια ακριβώς σχέση για τη διαφορά ενέργειας, τόσο από τα πειραματικά δεδομένα (ατομικό φάσμα υδρογόνου), όσο και από την θεωρητική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger.

Για πολυηλεκτρονικά άτομα, η ενέργεια των τροχιακών εξαρτάται εκτός από τον κύριο κβαντικό αριθμό n και από τον κβαντικό αριθμό της στροφορμής (ή αζιμούθιος/τροχιακός κβαντικός αριθμός) l , αν και δεν υπάρχει απλή σχέση μεταξύ της ενέργειας και των δυο αυτών αριθμών, και γενικά για την ίδια τιμή n η ενέργεια αυξάνεται όσο το l γίνεται μεγαλύτερο.

2.2.2 Μοριακά τροχιακά

Οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις των μορίων ονομάζονται μοριακά τροχιακά. Στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάστηκαν οι δυσκολίες επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger στα άτομα, τα οποία διαθέτουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Είναι προφανές ότι ο υπολογισμός των μοριακών κυματοσυναρτήσεων, είναι ακόμα πιο περίπλοκος, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των σωματιδίων του συστήματος (ηλεκτρόνια και πρωτόνια), με άμεσο επακόλουθο την αύξηση των μεταβλητών που πρέπει να εισαχθούν στην εξίσωση Schrödinger.

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα μοριακά τροχιακά, καθίσταται απαραίτητη μια προσέγγιση η οποία θα συμβάλλει δραστικά στη μείωση των μεταβλητών και συνακόλουθα στην μερική απλούστευση της εξίσωσης Schrödinger. Η προσέγγιση αυτή διατυπώθηκε από τους Max Born και Robert Oppenheimer και ονομάζεται *Προσέγγιση Born-Oppenheimer* ή *Αδιαβατική προσέγγιση*. Η βάση της προσέγγισης αυτής έγκειται στον διαχωρισμό της πυρηνικής και ηλεκτρονικής κίνησης, καθώς ο πυρήνας έχει πολύ μεγαλύτερη μάζα σε σχέση με το ηλεκτρόνιο ($\frac{m_p}{m_e} = 1836$) με αποτέλεσμα να κινείται πολύ πιο αργά απ' αυτό και να μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά, ότι μένει ακίνητος σε σχέση με τα ηλεκτρόνια.

Η θεώρηση αυτή έχει ως συνέπεια την εξάρτηση της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης αποκλειστικά από τη θέση των πυρήνων και όχι από την ορμή τους. Η συνδρομή της προσέγγισης Born-Oppenheimer στην ανάπτυξη της Μοριακής Φασματοσκοπίας ήταν καθοριστικής σημασίας, καθώς μέσω αυτής εισάγεται η έννοια της *δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας* (Potential Energy Surface). Η δυναμική ενεργειακή επιφάνεια αποτελεί την αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας στον τρισδιάστατο χώρο. Η Χαμιλτονιανή για ένα μόριο περιγράφεται από τη σχέση:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

όπου \hat{T}_n ο όρος που περιγράφει την κινητική ενέργεια των πυρήνων, \hat{T}_e ο όρος που περιγράφει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, \hat{V}_{ee} ο όρος ηλεκτροστατικής άπωσης των ηλεκτρονίων, \hat{V}_{en} ο όρος ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ ηλεκτρονίων-πυρήνων και \hat{V}_{nn} ο όρος ηλεκτροστατικής άπωσης των πυρήνων. Με βάση την προσέγγιση Born-Oppenheimer, οι πυρήνες θεωρούνται στάσιμοι οπότε ο όρος \hat{T}_n

μπορεί να αγνοηθεί. Έτσι προκύπτει η Χαμιλτονιανή για στάσιμους πυρήνες, η οποία ονομάζεται *ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή* \hat{H}_e και ισούται με:

$$\hat{H}_e = \hat{H} - \hat{T}_n$$

Για οποιαδήποτε καθορισμένη (σταθερή) διάταξη των πυρήνων και αν αγνοηθεί ο όρος \hat{V}_{nn} (είναι απλά μια σταθερά), η ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή περιέχει σαν μεταβλητές μόνο τις συντεταγμένες που καθορίζουν τη θέση των ηλεκτρονίων. Οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger

$$\hat{H}_e \Psi_i^e = E_i^e \Psi_i^e$$

δίνουν τις ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις Ψ_i^e και τις αντίστοιχες ηλεκτρονικές ενέργειες E_i^e οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για μια καθορισμένη διάταξη πυρήνων. Η γενική μορφή της εξίσωσης Schrödinger είναι η εξής:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

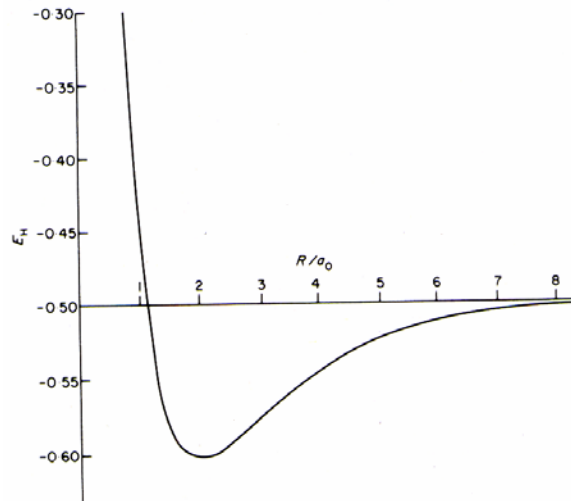
άρα $(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\Psi = E\Psi$ και αν συνυπολογιστεί ότι $\Psi = \Psi_i^e \Psi_j^n$, όπου Ψ_j^n οι πυρηνικές κυματοσυναρτήσεις, τότε $(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\Psi_i^e \Psi_j^n = E\Psi_i^e \Psi_j^n$ η οποία μετατρέπεται ως εξής:

$$\hat{H}_e \Psi_i^e \Psi_j^n + \Psi_i^e \hat{T}_n \Psi_j^n = E\Psi_i^e \Psi_j^n \quad \text{συνεπώς} \quad E_i^e \Psi_i^e \Psi_j^n + \Psi_i^e \hat{T}_n \Psi_j^n = E\Psi_i^e \Psi_j^n$$

Αφού στην Ψ_i^e δεν τελεί κάποιος τελεστής, πλέον μπορεί να απλοποιηθεί και η παραπάνω σχέση να μετατραπεί σε $(E_i^e + \hat{T}_n)\Psi_j^n = E\Psi_j^n$ η οποία αποτελεί την εξίσωση για τους πυρήνες αφού:

$$\hat{H}_n \Psi_j^n = E\Psi_j^n \quad \text{με} \quad \hat{H}_n = E_i^e + \hat{T}_n$$

Αν συνεκτιμηθεί ότι η Χαμιλτονιανή ενός συστήματος γενικά γράφεται ως $\hat{H} = V + \hat{T}$, όπου V η δυναμική ενέργεια, τότε η ενέργεια E_i^e χαρακτηρίζεται ως ‘*δυναμική ενέργεια*’, καθώς αποτελεί τη πεδίο δυναμικού το οποίο καθορίζει την κίνηση των πυρήνων. Αν υπολογιστεί η ‘*δυναμική ενέργεια*’ E_i^e για αρκετές διαφορετικές πυρηνικές θέσεις, τότε μπορεί να προσδιοριστεί η *δυναμική ενεργειακή επιφάνεια*. Για παράδειγμα στο σχήμα φαίνεται η δυναμική ενεργειακή επιφάνεια του μορίου H_2^+ , όπου περιγράφεται η ‘*δυναμική ενέργεια*’ E_i^e της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης, ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των δυο πυρήνων.



Σχήμα 11: Η ‘δυναμική’ ενέργεια ως συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης

Αρχικά για την περιγραφή των δονητικών χαρακτηριστικών των διατομικών μορίων, είχε υποθεθεί ότι αυτά συμπεριφέρονται όπως ο αρμονικός ταλαντωτής. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η δυναμική ενέργεια μιας ηλεκτρονικής κατάστασης του μορίου περιγράφεται από τη σχέση $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Η ενέργεια για τα διάφορα

δονητικά επίπεδα του αρμονικού ταλαντωτή προσδιορίζεται από την εξίσωση

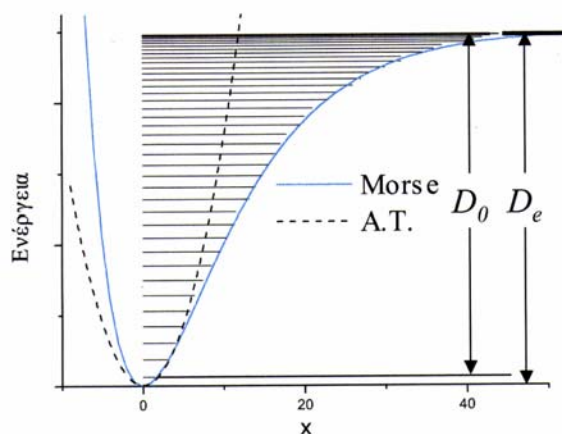
$$E_\nu = \left[\nu + \frac{1}{2} \right] h\omega, \text{ όπου } \nu = 0, 1, 2, \dots, \text{ τα δονητικά επίπεδα του αρμονικού ταλαντωτή}$$

και ω η αρμονική συχνότητα. Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι τα δονητικά επίπεδα *ισαπέχουν* με απόσταση $h\omega$ ($\Delta E = h\omega$), καθώς και ότι το μοντέλο αυτό *δεν προβλέπει διάσπαση* του μορίου (*άπειρα δονητικά επίπεδα*) αφού η ενέργεια συνεχώς αυξάνεται με την αύξηση του κβαντικού αριθμού ν . Είναι όμως γνωστό ότι με την απορρόφηση κατάλληλου ποσού ενέργειας, ένα διατομικό μόριο υφίσταται διάσπαση στα άτομα που το συνιστούν. Η παραβολική καμπύλη δυναμικής ενέργειας του αρμονικού ταλαντωτή ουδέποτε προβλέπει τέτοια διάσπαση και συνεπώς έπρεπε να γίνουν διορθώσεις στο μοντέλο αυτό

Το μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει τις διορθώσεις αυτές, είναι του *μη-αρμονικού ταλαντωτή* στο οποίο η δυναμική ενέργεια δίνεται από τη σχέση $V(x) = D_e \left[1 - e^{-\beta x} \right]^2$ το οποίο λέγεται *Δυναμικό Morse*. Ως D_e ορίζεται η ενέργεια διάσπασης του δεσμού, β μια σταθερά του εκάστοτε μορίου, ενώ η ενέργεια για τα

$$\text{διάφορα δονητικά επίπεδα δίνεται από τη σχέση } E_\nu = \omega_e \left[\nu + \frac{1}{2} \right] - \omega_e x_e \left[\nu + \frac{1}{2} \right]^2,$$

όπου $\nu = 0, 1, 2, \dots$, τα δονητικά επίπεδα. Είναι προφανές από τη σχέση αυτή ότι τα δονητικά επίπεδα συγκλίνουν βαίνοντας σε μεγαλύτερες τιμές ν . Έτσι τα δονητικά επίπεδα είναι πεπερασμένα σε αριθμό και προβλέπεται σαφώς διάσπαση του δεσμού. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η καμπύλη δυναμικής ενέργειας, σε σχέση με την διαπυρηνική απόσταση, τόσο για το μοντέλο του αρμονικού (με διακεκομμένη γραμμή) όσο και για του μη-αρμονικού ταλαντωτή.



Σχήμα 12: Ο αρμονικός και ο αναρμονικός ταλαντωτής

Τα μοριακά τροχιακά παρέχουν, μέσω του τετραγώνου τους, την κατανομή πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου στο χώρο του μορίου. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές μοιάζουν με τα τροχιακά των ατόμων από τα οποία συνίσταται το μόριο. Κατά συνέπεια για το μόριο H_2^+ , όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στον πυρήνα του ενός ατόμου, έστω A, η μοριακή κυματοσυνάρτηση μοιάζει με το ατομικό τροχιακό του, $1s_A$. Παρομοίως, όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στον πυρήνα του δεύτερου ατόμου, έστω B, το μοριακό τροχιακό μοιάζει με το ατομικό τροχιακό του, $1s_B$. Επομένως η συνολική μοριακή κυματοσυνάρτηση Ψ , μπορεί να περιγραφεί ως ένας γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών $1s_A$ και $1s_B$:

$$\Psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

όπου c_A και c_B συντελεστές, τα τετράγωνα των οποίων εκφράζουν το ποσοστό συμμετοχής κάθε ατομικού τροχιακού στο μοριακό.

Η αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας Ψ^2 είναι ίση με:

$$\Psi^2 = c_A^2 (1s_A)^2 + c_B^2 (1s_B)^2 + 2c_A c_B (1s_A)(1s_B)$$

Επειδή το μόριο H_2^+ συγκροτείται από δυο ισοδύναμα άτομα (υδρογόνου), η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην περιοχή ενός από τους δυο πυρήνες, πρέπει

να είναι ίδια για ένα ισοδύναμο σημείο σχετικά με τον άλλο πυρήνα (κάτι τέτοιο δεν ισχύει ωστόσο για μόρια τα οποία συνιστώνται από διαφορετικά άτομα). Συνεπώς ισχύει ότι:

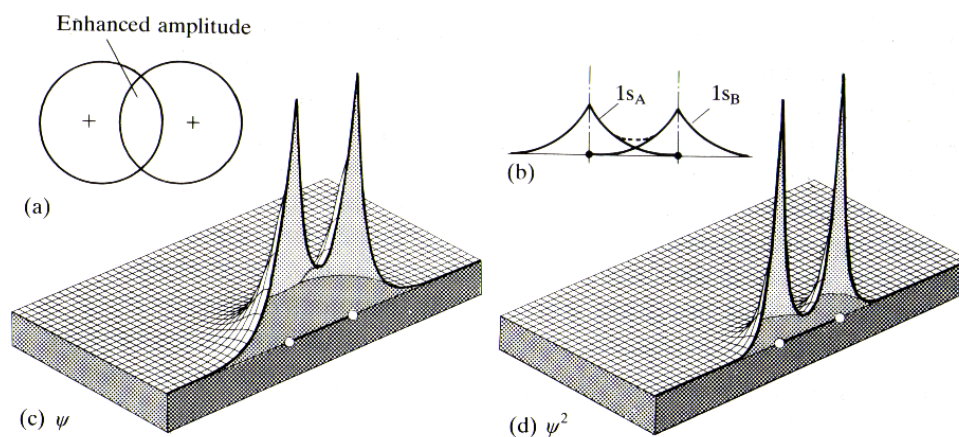
$$c_A^2 = c_B^2 \quad \text{και οι δύο λύσεις είναι} \quad c_A = c_B \quad \text{και} \quad c_A = -c_B$$

Από τις παραπάνω λύσεις φαίνεται ότι υπάρχουν δύο κυματοσυναρτήσεις οι οποίες έχουν φυσική σημασία για το μόριο H_2^+ . Αυτές είναι οι εξής:

$$\Psi_g = c_{A(g)} (1s_A + 1s_B)$$

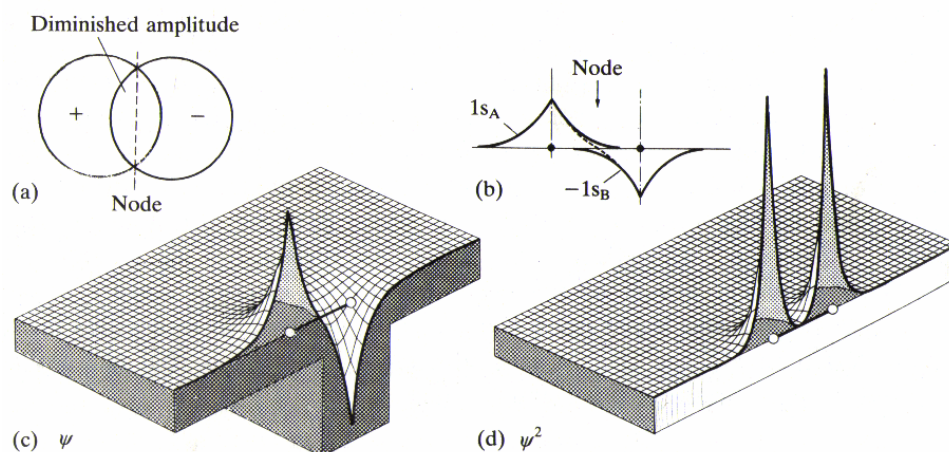
$$\Psi_u = c_{A(u)} (1s_A - 1s_B)$$

Η κυματοσυνάρτηση Ψ_g συμβολίζεται με σ , υποδηλώνει ένα *συμμετρικό* μοριακό τροχιακό λόγω της ίδιας συμμετρίας των ατομικών τροχιακών και ονομάζεται *δεσμικό μοριακό τροχιακό*.



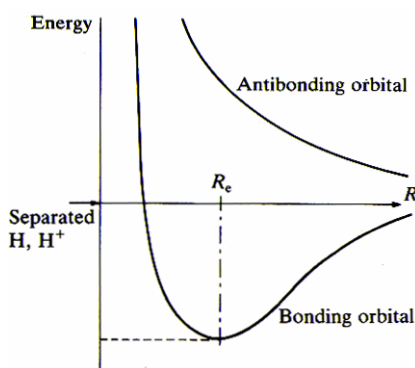
Σχήμα 13: Επικάλυψη τροχιακών ίδιας συμμετρίας

Αντίστοιχα, η κυματοσυνάρτηση Ψ_u συμβολίζεται με σ^* , υποδηλώνει ένα *αντισυμμετρικό* μοριακό τροχιακό λόγω της αντίθετης συμμετρίας των ατομικών τροχιακών και ονομάζεται *αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό*.



Σχήμα 14: Επικάλυψη τροχιακών αντίθετης συμμετρίας

Γενικά τα δεσμικά μοριακά τροχιακά είναι χαμηλότερης ενέργειας, λόγω ισχυρής αλληλεπικάλυψης (η οποία προκύπτει λόγω της ίδιας συμμετρίας), από τα αντιδεσμικά τροχιακά όπως φαίνεται και από την καμπύλη δυναμικής ενέργειας για το μόριο H_2^+



Σχήμα 15: Δεσμικό και αντιδεσμικό τροχιακό

Για αποστάσεις μικρότερες από την απόσταση ισορροπίας R_e κυριαρχεί η άπωση μεταξύ των πυρήνων, ενώ για μεγαλύτερες από αυτήν αποστάσεις, η αλληλεπικάλυψη των δεσμικών τροχιακών ολοένα και μειώνεται συνεχώς, μέχρι κάποια απόσταση, στην οποία γίνεται μηδενική και τελικά το μόριο διασπάται.

Η προσεγγιστική μέθοδος αυτή, η οποία εκφράζει τα τροχιακά ενός μορίου συναρτήσει των ατομικών τροχιακών των συνιστώντων ατόμων, ονομάζεται *προσέγγιση Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals)* ή *προσέγγιση LCAO*. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί στο σύνολο των μορίων χρησιμοποιώντας σαν ανάπτυγμα (βάση), τα ατομικά τροχιακά και η γενική μαθηματική διατύπωσή της εκφράζεται από την σχέση:

$$\Psi(x,y,z) = \sum_n c_n \phi_n(x,y,z)$$

όπου Ψ η μοριακή κυματοσυνάρτηση, c μια σταθερά, ϕ η ατομική κυματοσυνάρτηση και n ο αριθμός των ατόμων που συνιστούν το μόριο.

Για την απλή περίπτωση ενός διατομικού μορίου, όπου a και b τα άτομα και ϕ_a ϕ_b οι αντίστοιχες ατομικές συναρτήσεις, η μοριακή κυματοσυνάρτηση Ψ γράφεται ως βάση αυτών των ατομικών κυματοσυναρτήσεων:

$$\Psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$$

Επειδή το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης Ψ^2 εκφράζει πυκνότητα πιθανότητας, τότε το ολοκλήρωμά της, στο σύνολο του τρισδιάστατου χώρου, πρέπει να ισούται με μονάδα (συνθήκη κανονικοποίησης):

$$\int \Psi^2 d\nu = \int (c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b) d\nu = 1$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να αναπτυχθεί ως εξής :

$$\int (c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b) d\nu = c_a^2 \int \phi_a^2 d\nu + c_b^2 \int \phi_b^2 d\nu + 2c_a c_b \int \phi_a \phi_b d\nu = 1$$

Επειδή οι ατομικές κυματοσυναρτήσεις ϕ_a και ϕ_b είναι με τη σειρά τους κανονικοποιημένες, δηλαδή ισχύει ότι $\int \phi_a^2 d\nu = \int \phi_b^2 d\nu = 1$ και αν ο όρος αλληλεπικάλυψης των ατομικών τροχιακών $\int \phi_a \phi_b d\nu$ αντικατασταθεί με S_{ab} τότε:

$$\int \Psi^2 d\nu = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1$$

Στην ειδική περίπτωση όπου τα δυο συνιστώσα άτομα είναι ίδια, τότε $c_A^2 = c_B^2$ και οι δύο λύσεις είναι $c_A = c_B$ και $c_A = -c_B$. Αντικαθιστώντας αυτές στην παραπάνω σχέση $2c_a^2 \pm 2c_a^2 S_{ab} = c_a^2 (2 \pm 2S_{ab}) = 1$, από την οποία προκύπτουν οι λύσεις:

$$c_a = \pm (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}} \text{ και } c_a = \pm (2 - 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}$$

Επειδή το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης Ψ δεν έχει φυσική σημασία, λαμβάνονται αυθαίρετα οι θετικές τιμές των παραπάνω λύσεων δηλαδή:

$$c_{a(g)} = (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}} \text{ και } c_{a(u)} = (2 - 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}$$

Συνεπώς η κυματοσυνάρτηση έχει δυο λύσεις οι οποίες είναι

$$\Psi_{(g)} = (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}} (\phi_a + \phi_b) \text{ και } \Psi_{(u)} = (2 - 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}} (\phi_a - \phi_b)$$

Από την εξίσωση Schrödinger συνεπάγεται ότι για κανονικοποιημένες συναρτήσεις, η ενέργεια δίνεται από τη σχέση $E = \int \Psi \hat{H} \Psi d\nu$ και με βάση τα παραπάνω:

$$E_{(g,u)} = (2 \pm 2S_{ab})^{-1} \int (\phi_a \pm \phi_b) \hat{H} (\phi_a \pm \phi_b) d\nu$$

Το ολοκλήρωμα τη σχέσης αυτής μπορεί να αναπτυχθεί δίνοντας τα εξής τέσσερα Χαμιλτονιανά ολοκληρώματα:

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\nu, \quad H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\nu, \quad H_{bb} = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\nu \quad \text{και} \quad H_{ba} = \int \phi_b \hat{H} \phi_a d\nu$$

Αφού τα δύο άτομα είναι ίδια τότε $\phi_a = \phi_b$. Άρα ισχύει ότι $H_{aa} = H_{bb}$ και $H_{ab} = H_{ba}$. Έτσι η ενέργεια τελικά εκφράζεται από τη σχέση:

$$E_{(g,u)} = (1 \pm S_{ab})^{-1} (H_{aa} \pm H_{ab})$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος LCAO να μεν περιγράφει με αρκετή επιτυχία τα μοριακά τροχιακά, δεν παύει όμως να είναι προσέγγιση. Έτσι οι κυματοσυναρτήσεις οι οποίες προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία αποτελούν προσεγγιστικές και όχι ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger. Γενικά η μέση τιμή ενός μεγέθους στην Κβαντομηχανική εκφράζεται από τη σχέση:

$$\bar{A} = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\nu}{\int \Psi^* \Psi d\nu}$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να αποδοθεί και με τον συμβολισμό Dirac ως εξής:

$$\bar{E} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Όποτε αν οι συναρτήσεις είναι πραγματικές και κανονικοποιημένες, τότε η μέση τιμή της ενέργειας δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{E} = \int \Psi \hat{H} \Psi d\nu \quad \text{ή} \quad \bar{E} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Αν η μέση τιμή ενέργειας υπολογίζεται από προσεγγιστικές και όχι ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, τότε η ενέργεια αυτή είναι πάντα μεγαλύτερη από την ακριβή ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης, για μια ορισμένη Χαμιλτονιανή. Η διατύπωση αυτή αποτελεί το *θεώρημα των μεταβολών* (variation principle), το οποίο βρίσκει σημαντικές εφαρμογές στην Κβαντομηχανική και εκφράζεται μέσω της μαθηματικής σχέσης:

$$\bar{E} = \int \Psi \hat{H} \Psi d\nu > E_0 \quad \text{όπου } E_0 \text{ η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης}$$

Για δυο λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, ισχύει η σχέση:

$$\text{Συνθήκη ορθοκανονικότητας} \int \Psi_r \Psi_s^* dV = \delta \quad \text{όπου } \delta = \begin{cases} 1, & \text{για } r = s \\ 0, & \text{για } r \neq s \end{cases}$$

Η συνάρτηση δ , είναι η δέλτα συνάρτηση του Kronecker και οι Ψ_r και Ψ_s λέγονται *ορθοκανονικές*, καθώς όταν $r = s$ οι κυματοσυναρτήσεις είναι κανονικοποιημένες, ενώ όταν $r \neq s$, είναι ορθογώνιες μεταξύ τους και δεν έχουν καμία αλληλεπικάλυψη.

Για μια προσεγγιστική λύση της εξίσωσης Schrödinger Ψ , η οποία γράφεται σαν ανάπτυγμα ατομικών τροχιακών:

$$\Psi = N \sum_n c_n \varphi_n$$

υπάρχει μια μη τετριμμένη λύση η οποία περιγράφεται από μια *χαρακτηριστική ορίζουσα*:

$$|H_{mn} - \bar{E} S_{mn}| = 0$$

όπου H_{mn} τα Χαμιλτονιανά ολοκληρώματα και S_{mn} τα ολοκληρώματα αλληλεπικάλυψης.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση στην οποία η μοριακή κυματοσυνάρτηση γράφεται σαν βάση δυο ατομικών τροχιακών:

$$\Psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$$

τότε η χαρακτηριστική ορίζουσα είναι:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \bar{E} & H_{ab} - \bar{E} S_{ab} \\ H_{ab} - \bar{E} S_{ab} & H_{bb} - \bar{E} \end{vmatrix} = 0$$

Στην περίπτωση, όπου τα δύο ατομικά τροχιακά είναι ίδια (ομοπυρηνικό διατομικό μόριο), τότε:

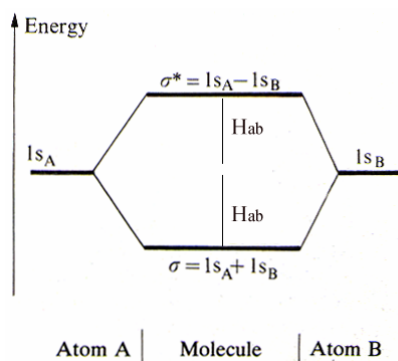
$$\bar{E} = H_{aa} \pm H_{ab}$$

Αφού η μέση ενέργεια είναι η παραπάνω, οι ενέργειες των δύο μοριακών τροχιακών που προκύπτουν (δεσμικό-αντιδεσμικό), θα δίνονται από τη σχέση:

$$E = H_{aa} + H_{ab} \quad \text{για το αντιδεσμικό}$$

$$E = H_{aa} - H_{ab} \quad \text{για το δεσμικό μοριακό τροχιακό}$$

Έτσι αποδεικνύεται ότι τα ενεργειακά επίπεδα των δύο μοριακών τροχιακών 'ισαπέχουν' (κατά H_{ab}) από το 'ενεργειακό κέντρο βάρους', φαινόμενο το οποίο παρατηρείται σε όλα τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως φαίνεται από το σχήμα:



Σχήμα 16: Το δεσμικό κι αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό

Για τα ετεροπυρηνικά μόρια δεν ισχύει κάτι τέτοιο, αφού τα δεσμικά τροχιακά τείνουν να ‘μοιάζουν’ πιο πολύ στα ατομικά τροχιακά του περισσότερο ηλεκτραρνητικού ατόμου και έτσι το ‘ενεργειακό κέντρο βάρους’ μετατοπίζεται προς το μέρος του πιο ηλεκτραρνητικού ατόμου. Το αντίθετο συμβαίνει με τα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, τα οποία έχουν ενέργεια παρεμφερή με εκείνη του λιγότερο ηλεκτραρνητικού ατόμου. Τα τροχιακά τέτοιων συστημάτων αντιμετωπίζονται με βάση την *ισοηλεκτρονική αρχή*, σύμφωνα με την οποία, τα μοριακά τροχιακά ενός ετεροπυρηνικού μορίου παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τα μοριακά τροχιακά του αντίστοιχου ομοπυρηνικού μορίου, στο οποίο αντιστοιχεί ίσος αριθμός ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα.

2.3 Μοριακοί Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί

Στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάστηκαν οι δυσκολίες ακριβούς επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger καθώς και μια σειρά προσεγγίσεων, σύμφωνα με τις οποίες προσδιορίζονται οι κυματοσυναρτήσεις τόσο των ατόμων όσο και των μορίων. Οι δυσκολίες αυτές αυξάνουν στα πολυηλεκτρονικά συστήματα, με αποτέλεσμα οι δυνατότητα πρόβλεψης βασικών και συνάμα ουσιαστικών ιδιοτήτων τέτοιων συστημάτων να είναι εκ των πραγμάτων περιορισμένη.

Η ευρεία τεχνολογική εξέλιξη και ειδικότερα η ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών στα μέσα του 20^{ου} αιώνα, συνεισέφεραν σε μεγάλο βαθμό στην εγκαθίδρυση θεωρητικών ‘μοντέλων’ πρόβλεψης και προσομοίωσης, τα οποία αποσκοπούν στην διεύρυνση της δυνατότητας υπολογισμού σημαντικών παραμέτρων των χημικών ενώσεων. Έτσι υπάρχει πλέον πλήθος υπολογιστικών προγραμμάτων και μοντέλων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς της Χημείας

(Φασματοσκοπία, Ατμοσφαιρική Χημεία, Χημεία Υλικών), μέσω των οποίων καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός κρίσιμων ποσοτήτων, όπως θερμοδυναμικών (π.χ. ενθαλπία αντίδρασης) και κινητικών (π.χ. συντελεστής ταχύτητας) παραμέτρων.

Ένας ιδιαίτερα σημαντικός τομέας ο οποίος παρουσιάζει ραγδαία εξέλιξη τις τελευταίες δεκαετίες, είναι εκείνος της Θεωρητικής Χημείας και Φυσικής. Στόχος του συγκεκριμένου κλάδου, είναι η πρόβλεψη τιμών μετρήσιμων ποσοτήτων, μέσω θεωρητικών υπολογισμών, προκειμένου να βρεθούν λεπτομερείς εξηγήσεις σε πειραματικά δεδομένα, να βρίσκονται λύσεις σε προβλήματα που παρουσιάζουν πειραματικές δυσχέρειες, καθώς και να συνεπικουρεί στην κατεύθυνση μελλοντικών πειραμάτων. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί, διεξάγονται με τη χρησιμοποίηση προγραμμάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών (Gaussian, Molpro, Molcas, Gamess, κ.λ.π.) και ονομάζονται *μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί* ή *υπολογισμοί ab initio*. Ο όρος *ab initio* στα Λατινικά σημαίνει ‘πρώτες αρχές’ και εν προκειμένω, οι υπολογισμοί *ab initio* υποδηλώνουν υπολογισμούς οι οποίοι διέπονται ‘από βασικές αρχές’ της Κβαντομηχανικής.

Αν και αρχικά οι *ab initio* υπολογισμοί, είχαν μάλλον επικουρικό χαρακτήρα στη διεξαγωγή πειραμάτων, η ιστορική εξέλιξή τους και η διαρκής αύξηση της αξιοπιστίας των δεδομένων που αναπαράγουν, τους καθιστά ολοένα και πιο έγκυρους. Η διεξαγωγή σύνθετων πειραμάτων για χημικά συστήματα γίνεται ολοένα και πιο δαπανηρή (αλλά και ανέφικτη σε κάποιες περιπτώσεις), με αποτέλεσμα όσο η αξιοπιστία των θεωρητικών υπολογισμών αυξάνει, να καθιερώνεται ολοένα και περισσότερο η θεωρητική μελέτη τέτοιων συστημάτων. Βέβαια, οι δυνατότητες των υπολογισμών είναι μάλλον οριοθετημένες. Ωστόσο λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών υπολογιστών αλλά και της συνεχούς βελτίωσης των μεθόδων, τα όρια αυτά γίνονται ολοένα και πιο ‘ελαστικά’. Είναι γεγονός πως τα θεωρητικά δεδομένα προσεγγίζουν τα πειραματικά με την πάροδο του χρόνου, αλλά σε καμία περίπτωση δεν μπορεί η συνεχής βελτίωση της ποιότητας των υπολογισμών να οδηγήσει σε κατάργηση ή αντικατάσταση του πειράματος.

Στους υπολογισμούς *ab initio*, την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger διαχειρίζονται διαφορετικές μέθοδοι (θεωρίες) ενώ για να περιγράψουν τα μοριακά τροχιακά, χρησιμοποιούνται διάφορες βάσεις (αναπτύγματα) ατομικών τροχιακών. Ο συνδυασμός της μεθόδου και της βάσης χαρακτηρίζεται ως *Επίπεδο Θεωρίας* (Level of Theory) και ο γενικός συμβολισμός του είναι: *Μέθοδος / Βάση*

Στις επόμενες ενότητες θα περιγραφούν ορισμένες μοριακές κβαντομηχανικές μέθοδοι υπολογισμών καθώς και ορισμένες βάσεις ανάπτυξης τροχιακών.

2.3.1 Μέθοδος Hartree-Fock

Η θεωρία Hartree-Fock βασίζεται στη μέθοδο αυτοσυνεπούς πεδίου SCF, η οποία περιγράφηκε στις προηγούμενες ενότητες και αποτελεί βελτίωση της θεωρίας Hartree. Η θεωρία Hartree προκειμένου να προσεγγίσει τις κυματοσυναρτήσεις, αντικαθιστά τον όρο του δυναμικού στην εξίσωση Schrödinger με ένα σφαιρικά συμμετρικό (ως προς το ηλεκτρόνιο) δυναμικό και ακολουθεί την διαδικασία SCF, ενώ αγνοεί τις διαπυρηνικές αλληλεπιδράσεις θεωρώντας το ηλεκτρόνιο ανεξάρτητο σωματίδιο (*μοντέλο ανεξάρτητου σωματιδίου*). Με βάση τη θεωρία αυτή, το δυναμικό που δρα στο ηλεκτρόνιο εξαιτίας των υπολοίπων, περιγράφεται από τα ολοκληρώματα Coulomb. Το μειονέκτημα της θεωρίας αυτής είναι ότι αγνοεί τις ηλεκτρονιακές συσχετίσεις και επιπρόσθετα δεν ικανοποιεί την απαγορευτική αρχή του Pauli ή *αρχή της αντισυμμετρίας*.

Αν θεωρηθεί το άτομο του ηλίου He το οποίο έχει δύο ηλεκτρόνια, αυτά κατανομούνται στο 1s τροχιακό με αντιπαράλληλο spin. Έστω ότι το ηλεκτρόνιο 1 έχει spin α και το ηλεκτρόνιο 2 έχει spin β . Η ολική κυματοσυνάρτηση (συμπεριλαμβανομένου και του spin) είναι της μορφής:

$$\Psi = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)$$

Η κυματοσυνάρτηση αυτή μειονεκτεί στο ότι υποθέτει μία σαφή διάκριση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Η κατάσταση στην οποία δυο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το 1s ατομικό τροχιακό και έχουν αντιπαράλληλα spin, μπορεί κάλλιστα να περιγραφεί από την κυματοσυνάρτηση:

$$\Psi' = 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές είναι ισοπίθανες, συνεπώς για να μην υπάρχει διάκριση των ηλεκτρονίων θα πρέπει να λαμβάνονται οι γραμμικοί συνδυασμοί των κυματοσυναρτήσεων αυτών:

$$1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \pm 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)$$

Οι δυο παραπάνω συνδυασμοί έχουν την ίδια πυκνότητα πιθανότητας $|\Psi|^2$, όσον αφορά την αμοιβαία μετάθεση των ηλεκτρονίων 1 και 2, άρα δεν επιτρέπουν την διάκριση του ενός από το άλλο. Ωστόσο, ο θετικός συνδυασμός είναι συμμετρικός,

ενώ ο αρνητικός είναι αντισυμμετρικός. Τα πειραματικά δεδομένα συγκλίνουν στο ότι μόνο ο αρνητικός συνδυασμός είναι επιτρεπτός και το γενικό συμπέρασμα είναι ότι όλες οι κυματοσυναρτήσεις πρέπει να είναι αντισυμμετρικές ως προς την αντιμετάθεση των ηλεκτρονίων. Η παραπάνω διατύπωση αποτελεί την *αρχή της αντισυμμετρίας* βάση της οποίας οι κυματοσυναρτήσεις αλλάζουν πρόσημο κατά την αμοιβαία μετάθεση ηλεκτρονίων. Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν ημιακέραια τιμή spin ονομάζονται *σωματίδια Fermi* ή *φερμιόνια*.

Η αντισυμμετρικότητα των κυματοσυναρτήσεων εξασφαλίζεται με την έκφρασή τους υπό τη μορφή *οριζουσών Slater*. Για το άτομο του He η ορίζουσα Slater (όπου ο συντελεστής κανονικοποίησης ισούται με $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $n = 2$) είναι της μορφής:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)a(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)a(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Οι κυματοσυναρτήσεις εκφράζονται σαν γινόμενο του χωρικού μέρους (π.χ 1s) και του spin (α ή β). Γενικά, για ένα σύστημα n ηλεκτρονίων με σύνολο σπιν-τροχιακών κυματοσυναρτήσεων η ορίζουσα Slater έχει τη μορφή:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Η θεωρία Hartree-Fock αποτελεί τη βάση για όλες τις μεθόδους *ab initio* και για να περιγράψει οποιοδήποτε ατομικό ή μοριακό σύστημα, αναπαριστά τις κυματοσυναρτήσεις με ορίζουσες Slater. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τη μέθοδο αυτοσυνεπούς πεδίου, ώστε να υπολογιστούν ενεργειακές τιμές, οι οποίες εμπίπτουν στο θεώρημα των μεταβολών:

$$\bar{E} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

Η Χαμιλτονιανή του συστήματος, λαμβάνοντας υπόψη την προσέγγιση Born-Oppenheimer, περιγράφεται από τη σχέση:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

Οι παραπάνω όροι αναλύονται ως εξής:

$$\hat{T}_e + \hat{V}_{en} = \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{R_a - r_i} = h_i \quad \text{και}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{|r_i - r_j|} = g_{ij}, \quad \text{για κάθε ηλεκτρόνιο } i \text{ το οποίο αλληλεπιδρά με ηλεκτρόνιο } j$$

Η ολική Χαμιλτονιανή για n ηλεκτρόνια, μπορεί να γραφεί με βάση τις παραπάνω σχέσεις ως εξής:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n g_{ij} + \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$

Το διπλό άθροισμα των g_{ij} , αντιπροσωπεύει το συνολικό δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ οποιωνδήποτε ηλεκτρονίων i και j , στο σύνολο n ηλεκτρονίων. Στη θεωρία Hartree-Fock, το δυναμικό αυτό περιγράφεται από τα ολοκληρώματα Coulomb J_{ij} και τα ολοκληρώματα ανταλλαγής K_{ij} (exchange integrals):

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n g_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij})$$

Για παράδειγμα, όταν $i = 1$ και $j = 2$, τα ολοκληρώματα J_{ij} και K_{ij} , δίνονται από τις σχέσεις:

$$J_{12} = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{12} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \quad \text{και} \quad K_{12} = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{12} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle$$

Με βάση αυτή τη θεωρία η ολική Χαμιλτονιανή ισούται με έναν τελεστή, τον τελεστή Hartree-Fock ο οποίος συμβολίζεται ως \hat{F} . Κατά συνέπεια ο τελεστής αυτός ισούται με:

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$

Η μέθοδος Hartree-Fock βασίζεται στην μέθοδο αυτοσυνεπούς πεδίου, χρησιμοποιώντας σαν βάση τα σπιν-τροχιακά. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση Schrödinger τον τελεστή Fock και ολοκληρώνοντας, προκύπτει μια εξίσωση ιδιοτιμών με άγνωστους τους συντελεστές και όχι τις κυματοσυναρτήσεις. Η εξίσωση αυτή ονομάζεται *εξίσωση Roothaan-Hall* και η μορφή της είναι:

$$FC = SCE$$

όπου F ο τελεστής Fock, C το άθροισμα των συντελεστών c_v , S τα ολοκληρώματα αλληλεπικάλυψης και E οι ιδιοτιμές ενέργειας

Όταν τα σπιν-τροχιακά έχουν τα ίδια χωρικά μέρη, τότε η κυματοσυνάρτηση αυτή ονομάζεται *περιορισμένη Hartree-Fock* (**R**estricted **H**artree **F**ock, RHF). Για κλειστά μοριακά συστήματα (πλήρως κατειλημμένα τροχιακά), χρησιμοποιούνται οι RHF κυματοσυναρτήσεις. Για μόρια τα οποία δεν είναι πλήρως συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια, χρησιμοποιούνται είτε ROHF (**R**estricted **O**pen **H**artree **F**ock) ή οι UHF (**U**nrestricted **H**artree **F**ock) κυματοσυναρτήσεις. Οι τελευταίες δεν περιορίζουν τα χωρικά μέρη των σπιν-τροχιακών α να είναι ίδια με εκείνα των σπιν-τροχιακών β , δίνοντας περισσότερη 'ελευθερία' στην ολική κυματοσυνάρτηση.

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου Hartree-Fock είναι ότι δεν χειρίζεται σωστά την *ηλεκτρονική συσχέτιση* (*electron correlation*), καθώς θεωρεί μόνο ένα μέσο όρο δυναμικού άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Έτσι αποτυγχάνει να συσχετίσει πλήρως στο χώρο τη θέση ενός ηλεκτρονίου σε σχέση με ένα δεύτερο, με αποτέλεσμα οι τιμές ενέργειας που προκύπτουν με τη μέθοδο αυτή να διαφέρουν αρκετά από τις πραγματικές τιμές. Η διαφορά ανάμεσα στην πραγματική ενέργεια και στην ενέργεια Hartree-Fock ονομάζεται *ενέργεια συσχέτισης* (*correlation energy*) και είναι συνήθως αρνητική ποσότητα, δηλαδή η μέθοδος Hartree-Fock υπερτιμά τις ηλεκτρονιακές απώσεις. Πληρέστερες *ab initio* μέθοδοι συμπεριλαμβάνουν την ηλεκτρονική συσχέτιση και για αυτό ονομάζονται μέθοδοι συσχέτισης (*correlation methods*). Αν και η μέθοδος Hartree-Fock πλέον χρησιμοποιείται σπάνια αυτούσια (μόνο σε περιπτώσεις όπου η εφαρμογή μεθόδων συσχέτισης είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και δαπανηρή), αποτελεί τη βάση ανάπτυξης (στις περισσότερες μεθόδους το πρώτο στάδιο, είναι το στάδιο υπολογισμού Hartree-Fock SCF) των μεθόδων συσχέτισης, κάποιες από τις οποίες περιγράφονται στις επόμενες ενότητες.

2.3.2 Θεωρία Διαταραχών Møller-Plesset (MPn)

Η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (Møller-Plesset Perturbation Theory), παρέχει μια προσέγγιση όσον αφορά στην συσχέτιση της κίνησης των ηλεκτρονίων αντίθετου spin, θεωρώντας τα μη ανεξάρτητα, σε αντίθεση με τη θεωρία Hartree-Fock, όπου για το ηλεκτρόνιο υϊοθετείται το μοντέλο του ανεξάρτητου σωματιδίου. Η

ενέργεια συσχέτισης (correlation energy) αποτελεί την διαφορά της πραγματικής ενέργειας και της ενέργειας Hartree-Fock:

$$E_{corr} = E_{exact}^{non-rel} - E^{RHF}$$

Η μέθοδος αυτή (MPn, n>1) διαχειρίζεται τα φαινόμενα ηλεκτρονικής συσχέτισης σαν μικρής εμβέλειας διαταραχές στην αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή. Η αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή αποτελεί το σύνολο των ιδιοτιμών του τελεστή Fock, δηλαδή ουσιαστικά της Χαμιλτονιανής που προβλέπεται από τη θεωρία Hartree-Fock. Σύμφωνα με τη θεωρία Møller-Plesset, η ολική Χαμιλτονιανή οποιουδήποτε συστήματος περιγράφεται σαν άθροισμα της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής (Hartree-Fock) \hat{H}_0 και της διαταραγμένης Χαμιλτονιανής \hat{H}' :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

όπου λ είναι ο συντελεστής διαταραχής

Με αυτό τον τρόπο η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset διαχειρίζεται τόσο τις κυματοσυναρτήσεις (ιδιοσυναρτήσεις), όσο και τις ενέργειες (ιδιοτιμές):

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots + \lambda^n \psi^{(n)}$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots + \lambda^n E^{(n)} \quad \text{όπου } n \text{ ο βαθμός διαταραχής}$$

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χειριστεί θεωρητικά n βαθμού διαταραχές στην αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή, ωστόσο πρακτικά, λόγω αυξημένου κόστους, χρησιμοποιείται μέχρι ο βαθμός με $n = 4$ (MP4). Στη συνέχεια αναλύεται η μορφή της εξίσωσης Schrödinger για μηδενική, πρώτης και δεύτερης τάξης διαταραχή. Η εξίσωση γράφεται:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση την σχέση για τον Χαμιλτονιανό τελεστή, την κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια η εξίσωση έχει ως εξής:

$$\lambda^0 (H_0 \Psi^{(0)} - E_0 \Psi^{(0)}) + \lambda (H_0 \Psi^{(1)} + H'^{(1)} \Psi^{(0)} - E_0 \Psi^{(1)} - E^{(1)} \Psi^{(0)}) +$$

$$\lambda^2 (H_0 \Psi^{(2)} + H'^{(1)} \Psi^{(1)} + H'^{(2)} \Psi^{(0)} - E_0 \Psi^{(2)} - E^{(1)} \Psi^{(1)} - E^{(2)} \Psi^{(0)}) = 0$$

Διαταραχή πρώτης τάξης:

$$E_0^{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad \text{Hartree-Fock}$$

Διαταραχή δεύτερης τάξης:

$$E_0^{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \quad \text{MP2}$$

Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος Møller-Plesset είναι η MP2, καθώς χειρίζεται ικανοποιητικά το πρόβλημα της ηλεκτρονιακής συσχέτισης, έχει ανεκτό υπολογιστικό κόστος και είναι *συνεπής ως προς το μέγεθος* (size-consistent), όπως όλες οι MP_n μέθοδοι. Αν για την περιγραφή των τροχιακών, απαιτείται N αριθμός συναρτήσεων, το υπολογιστικό κόστος της MP2 αυξάνεται σύμφωνα με την δύναμη N^5 . Η έννοια της συνέπειας ως προς το μέγεθος (size consistency), μπορεί να αποδοθεί με το ακόλουθο παράδειγμα: Έστω ένα διατομικό μόριο AB, για το οποίο υπολογίζεται η ενέργειά του όταν τα άτομα A και B βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση (θεωρητικά δεν υφίσταται δεσμός). Γίνεται ένας επιπλέον υπολογισμός της ενέργειας του ατόμου A και του ατόμου B ξεχωριστά. Αν το άθροισμα της ενέργειας των δυο ατόμων ξεχωριστά, ισούται με την ενέργεια που υπολογίστηκε για το AB, με τα άτομα σε μεγάλη απόσταση, τότε ο υπολογισμός και κατά συνέπεια η μέθοδος, είναι συνεπείς ως προς το μέγεθος. Ένα βασικό μειονέκτημα της MP2 είναι ότι δεν υπακούει στο θεώρημα των μεταβολών, καθώς ενδέχεται να προκύψουν τιμές ενέργειας μικρότερες από τις πραγματικές και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζεται ως *non-variational*, ενώ κάποιες φορές χαρακτηρίζεται και από αδυναμία ή βραδύτητα σύγκλισης.

2.3.3 Θεωρία G3

Η θεωρία Gaussian 3, ουσιαστικά ο διάδοχος της Gaussian 2, αποτελεί μια σύνθετη τεχνική στην οποία χρησιμοποιείται μια ακολουθία καλώς ορισμένων *ab initio* υπολογισμών προκειμένου να εξαχθεί η συνολική ενέργεια ενός μοριακού συστήματος. Τα επιμέρους στάδια που απαρτίζουν την τεχνική αυτή είναι τα εξής:

1. Γίνεται αρχική βελτιστοποίηση γεωμετρίας στο επίπεδο θεωρίας HF/6-31G(d).
2. Η δομή στην οποία καταλήγει ο προηγούμενος υπολογισμός χρησιμοποιείται ώστε να υπολογιστούν στο ίδιο επίπεδο οι αρμονικές συχνότητες οι οποίες είναι απαραίτητες για την εύρεση της ενέργειας μηδενικού σημείου (ZPE).
3. Γίνεται νέα βελτιστοποίηση γεωμετρίας, βασιζόμενη στην δομή η οποία προέκυψε κατά το στάδιο 1, στο επίπεδο MP2(full)/6-31G(d). Η τελική δομή χρησιμοποιείται σε όλους τους επερχόμενους υπολογισμούς απλού σημείου (single-point).

4. Ακολουθεί μια σειρά υπολογισμών ενέργειας απλού σημείου σε υψηλότερα επίπεδα θεωρίας. Ο πρώτος εξ αυτών είναι ο συνδυασμός της πλήρους θεωρίας διαταραχών τέταρτης τάξης με το σετ βάσης 6-31G(d), δηλαδή MP4/6-31G(d). Η ενέργεια που προκύπτει τροποποιείται μέσω ορισμένων διορθώσεων που εξάγονται από επιπρόσθετους υπολογισμούς. Ειδικότερα οι διορθώσεις αυτές είναι:

(α) Διόρθωση για διάχυτες συναρτήσεις, $\Delta E(+)$ η οποία εξάγεται ως εξής:

$$\Delta E(+) = E[\text{MP4/6-31+G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}].$$

Συνεπώς, απαιτείται υπολογισμός απλού σημείου στο επίπεδο MP4/6-31+G(d)

(β) Διόρθωση για συναρτήσεις υψηλής πόλωσης σε μη υδρογονικά άτομα και p-συναρτήσεις στα άτομα υδρογόνου, $\Delta E(2df,p)$ η οποία εξάγεται ως εξής:

$$\Delta E(2df,p) = E[\text{MP4/6-31G(2df,p)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}].$$

Άρα γίνεται επιπλέον υπολογισμός στο επίπεδο MP4/6-31G(2df,p)

(γ) Διόρθωση για φαινόμενα συσχέτισης πέραν της θεωρίας διαταραχών τέταρτης τάξης χρησιμοποιώντας την μέθοδο QCI, $\Delta E(\text{QCI})$ η οποία εξάγεται ως εξής:

$$\Delta E(\text{QCI}) = E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}].$$

Έτσι γίνεται επιπλέον υπολογισμός στο επίπεδο QCISD(T)/6-31G(d)

(δ) Διόρθωση για φαινόμενα μεγαλύτερων σετ βάσεων και για τη μη προσθετικότητα (nonadditivity) η οποία προκαλείται από την υπόθεση διαφορετικών επεκτάσεων σετ βάσης για τις διάχυτες συναρτήσεις και για συναρτήσεις υψηλής πόλωσης, $\Delta E(\text{G3Large})$, η οποία εξάγεται ως εξής:

$$\Delta E(\text{G3Large}) = E[\text{MP2(full)/G3Large}] + E[\text{MP2/6-31G(d)}] \\ - E[\text{MP2/6-31+G(d)}] - E[\text{MP2/6-31G(2df,p)}]$$

Άρα γίνεται επιπλέον υπολογισμός απλού σημείου στο επίπεδο MP2(full)/G3Large, ώστε να συμπεριληφθούν μερικώς φαινόμενα συσχέτισης εσωτερικής στοιβάδας (core-related contributions), ενώ οι αντίστοιχες τιμές MP2/6-31G(d), MP2/6-31+G(d), MP2/6-31G(2df,p) υπολογίζονται προηγουμένως στα ανάλογα επίπεδα MP4 με τις ανάλογες βάσεις.

5. Η ενέργεια MP4/6-31G(d) και οι τέσσερις διορθώσεις του τέταρτου βήματος συνδυάζονται κατά ένα προσθετικό τρόπο μαζί με τις διορθώσεις σπιν-τροχιάς (SO), $\Delta E(\text{SO})$, μόνο για άτομα. Η ενέργεια εξάγεται ως εξής:

$$\begin{aligned} E(\text{combined}) &= E[\text{MP4/6-31G(d)}] + \Delta E(+ \\ &+ \Delta E(2\text{df, p}) + \Delta E(\text{QCI}) \\ &+ \Delta E(\text{G3large}) + \Delta E(\text{SO}) \end{aligned}$$

Η διόρθωση σπιν-τροχιάς λαμβάνεται είτε από πειραματικά δεδομένα είτε από ακριβείς θεωρητικούς υπολογισμούς.

6. Μία υψηλότερου επιπέδου διόρθωση (HLC) προστίθεται ώστε να ληφθούν υπόψη γνωστές ιδιαιτερότητες στους υπολογισμούς ενέργειας :

$$E_e(\text{G3}) = E(\text{combined}) + E(\text{HLC})$$

Η διόρθωση (HLC) λαμβάνεται από την σχέση $-An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ για μόρια και $-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ για τα άτομα (συμπεριλαμβάνονται και τα ιονισμένα άτομα), όπου n_β και n_α ο αριθμός β και α ηλεκτρονίων εξωτερικής στοιβάδας αντίστοιχα ($n_\alpha \geq n_\beta$). Οι τιμές των παραμέτρων στις παραπάνω σχέσεις είναι :

$$A = 6.386 \text{ mhartrees}, B = 2.977 \text{ mhartrees}, C = 6.219 \text{ mhartrees}, D = 1.185 \text{ mhartrees}$$

7. Τέλος, η συνολική ενέργεια στους 0K προσδιορίζεται με την πρόσθεση της ενέργειας μηδενικού σημείου η οποία έχει προηγουμένως υπολογιστεί στο βήμα 2 :

$$E_0(\text{G3}) = E_e(\text{G3}) + E(\text{ZPE})$$

Συνοπτικά, η θεωρία G3 παρέχει μια αρκετά αξιόπιστη και σχετικά φθηνή, από άποψη υπολογιστικού κόστους, μέθοδο. Η σύγκριση με πειραματικά δεδομένα υποδεικνύει ότι είναι πιο ακριβής, σε σχέση με τη G2, όσον αφορά στον υπολογισμό θερμοχημικών παραμέτρων μοριακών συστημάτων όπως ενθαλπία σχηματισμού, ηλεκτρονική συγγένεια, δυναμικό ιονισμού καθώς υπάρχει μια ικανοποιητική μέση απόκλιση της τάξεως 1.02 kcal/mol (η αντίστοιχη της G2 είναι 1.48 kcal/mol). Επιπρόσθετα, πάντα σε σχέση με την G2, είναι αισθητά πιο γρήγορη, γεγονός που σε συνδυασμό με τα παραπάνω την καθιστά ένα πολύτιμο εργαλείο που αποδίδει υψηλής ποιότητας αποτελέσματα.

2.3.4 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας DFT

Η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρύτατα στο πεδίο των κβαντομηχανικών υπολογισμών, βρίσκοντας εφαρμογή σε πολυηλεκτρονικά συστήματα μεταξύ άλλων σε πρωτεΐνες και νανοσωλήνες άνθρακα. Η επιτυχία της καθώς και η ιδιαίτερα συχνή εφαρμογή της έγκειται τόσο στην απλότητα και τον σύντομο χρόνο στον οποίο αποδίδει αποτελέσματα, όσο και στην ποιότητα των αποτελεσμάτων που αναπαράγει.

Η διαφορά της συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους κβαντομηχανικών υπολογισμών είναι ότι διαχειρίζεται με διαφορετική προσέγγιση τα μοριακά συστήματα τα οποία μελετώνται. Ενώ οι υπόλοιπες θεωρίες πραγματεύονται πολυηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις οι οποίες αντιπροσωπεύουν το εκάστοτε μοριακό σύστημα, η θεωρία αυτή αντικαθιστά την ολική κυματοσυνάρτηση με τη συνολική ηλεκτρονική πυκνότητα. Συμπερασματικά, απλουστεύει την αναπαράσταση N ηλεκτρονίων που απαιτούν κατά συνέπεια $3N$ βαθμούς ελευθερίας, σε μόνο 3 χωρικές συντεταγμένες x,y,z αφού αυτές είναι επαρκείς ώστε να προσδιοριστεί η ηλεκτρονική πυκνότητα. Οι περισσότερες πειραματικές ποσότητες εξαρτώνται από την ηλεκτρονική πυκνότητα, συνεπώς το να υπολογιστεί η πολύπλοκη πολυηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση παρέχει πιο λεπτομερή πληροφορία από αυτήν που απαιτείται στην πραγματικότητα. Σε αυτή την κατεύθυνση συνεισέφεραν οι Kohn-Hohenberg με τη θεωρία¹³ τους, η οποία υπέδειξε πως η ηλεκτρονική πυκνότητα της βασικής κατάστασης αντιπροσωπεύει μοναδικά το εξωτερικό

¹³ P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.*, 1964, 136, 864-871

δυναμικό, συνεπώς είναι επαρκής προκειμένου να αναπαραστήσει τον Χαμιλτονιανό τελεστή στην εξίσωση Schrödinger. Με αυτόν τον τρόπο, επιλύοντας την εν λόγω εξίσωση είναι δυνατή η αποσαφήνιση οποιασδήποτε ιδιότητας στη βασική κατάσταση καθώς αυτή αποτελεί συνάρτηση της πυκνότητας. Μολονότι η θεωρία των Kohn-Hohenberg απλούστευσε σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα της πολυπλοκότητας των υπολογισμών και κατέστησε τον προσδιορισμό της ενέργειας όσο το δυνατόν πιο ακριβή, εντούτοις λόγω της έλλειψης επακριβών συναρτησιακών απαιτούνται ορισμένες προσεγγίσεις. Η πλέον κοινή εφαρμογή της θεωρίας DFT γίνεται μέσω της προσέγγισης Kohn-Sham, όπου το πρόβλημα των πολλών οντοτήτων (many body problem), συγκεκριμένα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων υπό ένα εξωτερικό δυναμικό, ανάγεται σε ένα πρόβλημα ηλεκτρονίων τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και τα οποία βρίσκονται υπό την επίδραση ενός αποτελεσματικού δυναμικού, το οποίο περιλαμβάνει τόσο το εξωτερικό δυναμικό όσο και τις αλληλεπιδράσεις Coulomb ανάμεσα στα ηλεκτρόνια (αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης). Η αναπαράσταση των δυο παραπάνω αλληλεπιδράσεων δεν είναι τετριμμένη υπόθεση και προϋποθέτει την εισαγωγή πληθώρας παραμέτρων, με την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation) να είναι η πλέον κοινή χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι και ιδιαίτερα ακριβής. Εξαιτίας αυτού, η θεωρία DFT έχει υποστεί ποικίλες βελτιώσεις, όσον αφορά στο τρόπο αναπαράστασης των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και συσχέτισης, με γνώμονα την βελτίωση της ποιότητας των αποτελεσμάτων που αποδίδει. Οι βελτιώσεις αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν επιτυχημένες, αφού αν και δεν αποτελεί *ab initio* μέθοδο, λογίζεται ως ένα πολύτιμο εργαλείο και χρησιμοποιείται πλέον σε πολλά επιστημονικά πεδία, εφόσον κατάφερε να συνδυάσει το χαμηλό υπολογιστικό κόστος με τα σχετικά ποιοτικά αποτελέσματα.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται το συναρτησιακό BHandHLYP¹⁴ (Becke Half and Half LYP functional από τους Lee, Yang και Parr) το οποίο φαίνεται ότι αποδίδει αρκετά ποιοτικά αποτελέσματα σε περιπτώσεις υπολογισμών μεταβατικών καταστάσεων. Πρόκειται για υβριδικό συναρτησιακό (μισό-μισό, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία), το οποίο αναμιγνύει τις συνεισφορές ανταλλαγής Hartree-Fock και DFT σε αναλογία ένα προς ένα, εμπεριέχοντας το συναρτησιακό

¹⁴ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1372

ανταλλαγής του Becke, αλλά και το συναρτησιακό συσχέτισης LYP. Πιο συγκεκριμένα η έκφραση του συγκεκριμένου συναρτησιακού έχει ως εξής:

$$0.5E_X^{\text{HF}} + 0.5E_X^{\text{LSDA}} + 0.5\Delta E_X^{\text{Becke88}} + E_C^{\text{LYP}}$$

2.4 Βάσεις Ανάπτυξης Τροχιακών

Στις προηγούμενες ενότητες περιγράφηκε η διαδικασία προσέγγισης των μοριακών τροχιακών ως γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών. Γίνεται αντιληπτό ότι η επιλογή των ατομικών τροχιακών που θα χρησιμοποιηθούν σαν βάση ανάπτυξης των μοριακών τροχιακών, οποιουδήποτε συστήματος, είναι κρίσιμης σημασίας καθώς από την επιλογή αυτή εξαρτάται κατά ένα μεγάλο ποσοστό η ποιότητα ενός θεωρητικού υπολογισμού. Όσο πιο πλήρης είναι η βάση ανάπτυξης των ατομικών τροχιακών, τόσο πιο ακριβής θα είναι η περιγραφή των μοριακών κυματοσυναρτήσεων και κατά συνέπεια οι ιδιότητες που υπολογίζονται θεωρητικά, αναμένονται να προσεγγίζουν περισσότερο τις πραγματικές τιμές. Ο άλλος παράγοντας που καθορίζει την ποιότητα των θεωρητικών υπολογισμών, είναι η επιλογή της μεθόδου (θεωρίας) επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger.

Με γνώμονα την προσέγγιση LCAO, τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν από το ανάπτυγμα των ατομικών τροχιακών:

$$\Psi(x,y,z) = \sum_n c_n \phi_n(x,y,z)$$

Τα ατομικά τροχιακά $\phi_n(x,y,z)$ αναπαριστώνται σαν ένα άθροισμα όρων, οι οποίοι μοιάζουν με τις λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου και έχουν αντίστοιχα τις μορφές των τροχιακών s, p, d, f, ..., ενώ οι επιμέρους συντελεστές και οι εκθέτες έχουν βελτιστοποιηθεί με κατάλληλους υπολογισμούς (συνήθως στα αντίστοιχα άτομα) σε επίπεδα θεωρίας είτε Hartree-Fock ή CI. Οι συναρτήσεις αυτές ονομάζονται συναρτήσεις βάσεως (basis functions), ή σύνολα βάσεων (basis sets). Αρχικά, ως συναρτήσεις βάσεως χρησιμοποιήθηκαν οι συναρτήσεις STO's (Slater Type Orbitals) εξαιτίας των ομοιοτήτων που παρουσιάζουν με τα ατομικά τροχιακά του υδρογόνου (η κυματοσυνάρτηση είναι ανάλογη του $e^{-\zeta r}$). Αυτά τα σύνολα βάσεως περιγράφονται από τη συνάρτηση των σφαιρικών συντεταγμένων:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Όπου N , η σταθερά κανονικοποίησης, r, θ, φ οι σφαιρικές συντεταγμένες n, l, m οι κβαντικοί αριθμοί και Y_{lm} το τμήμα που περιγράφει τη στροφορμή. Ωστόσο τέτοιου είδους συναρτήσεις δεν προσφέρονται για γρήγορους υπολογισμούς των απαραίτητων ολοκληρωμάτων αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Για το λόγο αυτό, αντί των συναρτήσεων STO, χρησιμοποιούνται οι συναρτήσεις GTO (Gaussian Type Orbitals). Οι συναρτήσεις αυτές εκφράζονται από τη γενική σχέση:

$$g(a, l, m, n, x, y, z) = Ne^{-ar^2} x^l y^m z^n$$

όπου N η σταθερά κανονικοποίησης, x, y, z οι καρτεσιανές συντεταγμένες ενώ τα l, m, n δεν αντιπροσωπεύουν τους κβαντικούς αριθμούς αλλά απλά εκθετικά τμήματα.

Η διαφορά μεταξύ μιας συνάρτησης Gaussian και μιας Slater έγκειται στην απλούστερη αναπαράσταση που παρέχει γενικά μια συνάρτηση Gaussian. Οι βασικές διαφορές μιας τέτοιας συνάρτησης είναι ότι ο προεκθετικός παράγοντας r^{n-1} απουσιάζει, ο εκθετικός παράγοντας r είναι υψωμένος στο τετράγωνο και το τμήμα της στροφορμής αποτελείται από μια απλουστευμένη συνάρτηση των καρτεσιανών συντεταγμένων.

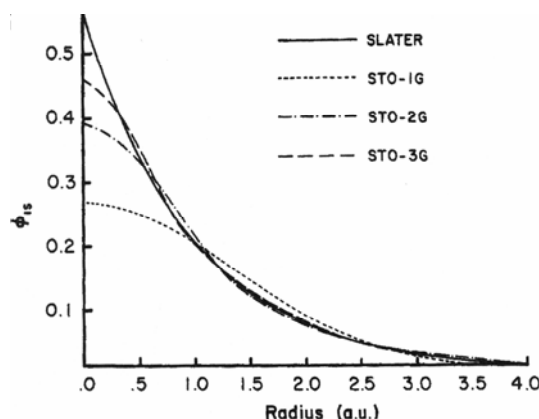
Στην πραγματικότητα, εξαιτίας της απλότητάς τους, οι συναρτήσεις GTO μοιάζουν λιγότερο με τροχιακά, και για αυτό είθισται να αποκαλούνται πρωταρχικές συναρτήσεις Gaussian (Gaussian primitives). Λόγω της απλότητας αυτής, η ακρίβεια που παρέχεται από τη χρησιμοποίηση συναρτήσεων Gaussian δεν είναι και η καλύτερη δυνατή. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να υπερκεραστεί με το συνδυασμό μεγαλύτερου πλήθους συναρτήσεων, οπότε και ο υπολογισμός καθίσταται σταδιακά περισσότερο ακριβής. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στις συναρτήσεις Gaussian χρησιμοποιείται ένας εκθετικός παράγοντας αναλογίας f (scale factor), οπότε η μορφή της συνάρτησης έχει ως εξής:

$$g(a, l, m, n, f, x, y, z) = Ne^{-af^2r^2} x^l y^m z^n$$

Το άθροισμα των εκθετών των καρτεσιανών συντεταγμένων, $L' = l+m+n$, αποτελεί μέγεθος ανάλογο με εκείνο του μαγνητικού κβαντικού αριθμού της στροφορμής, ο οποίος καθορίζει και το σχήμα των τροχιακών. Συνεπώς για $L' = 0$, λαμβάνονται συναρτήσεις (s-type) παρόμοιες με τα ατομικά τροχιακά s, για $L' = 1$ λαμβάνονται συναρτήσεις (p-type) παρόμοιες με τα ατομικά τροχιακά p, κ.ο.κ.

Από το άθροισμα ενός συνόλου συναρτήσεων GTO με διαφορετικά εκθετικά τμήματα, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το σχήμα μιας συνάρτησης STO. Αν για την αναπαράσταση μιας συνάρτησης STO, χρησιμοποιούνται N συναρτήσεις GTO, τότε

η βάση αυτή συμβολίζεται ως STO-NG. Τέτοιες βάσεις αναφέρονται ως ελάχιστα σύνολα βάσεων (minimal basis sets).



Σχήμα 17: Οι συναρτήσεις STO-NG και η συνάρτηση Slater

Από τον γραμμικό συνδυασμό ενός συνόλου πρωταρχικών συναρτήσεων Gaussian, μπορεί να υπολογιστεί μια νέα συνάρτηση Gaussian, η οποία ονομάζεται συνεσταλμένη (contracted) Gaussian (CGTO). Αυτό μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$\phi^{CGTO}(a, l, m, n, x, y, z) = N \sum_{i=1}^n c_i e^{-a r^2} x^l y^m z^n$$

Συνήθως, GTO συναρτήσεις συνδυάζονται, όπως έχει προαναφερθεί, προκειμένου να συγκροτηθεί η συνάρτηση βάσης (basis function). Ανάλογα με τον αριθμό CGTO's ο οποίος συνδυάζεται προκειμένου να αναπαρασταθούν τα ηλεκτρόνια σθένους (valence), τα σετ βάσεων διακρίνονται σε ομάδες πολλαπλής ακρίβειας. Πιο συγκεκριμένα, αν χρησιμοποιούνται δυο contracted Gaussians, τότε η βάση αναφέρεται ως διπλής ακρίβειας (double-zeta). Αντίστοιχα, αν χρησιμοποιούνται τρεις contracted Gaussians, τότε η βάση αναφέρεται ως τριπλής ακρίβειας (triple-zeta) κ.ο.κ. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται ενδεικτικά ορισμένες βάσεις διπλής και τριπλής ακρίβειας, οι οποίες είναι γνωστές και ως Pople Basis-Sets, διότι αναπτύχθηκαν από τον John Pople.

Βάση	Συναρτήσεις εσωτερικής στοιβάδας (core)	Ακρίβεια
Core -Valence 3-21G	3 GTO's συνιστούν μια CGTO	Διπλή
6-31G	6 GTO's συνιστούν μια CGTO	Διπλή
6-311G	6 GTO's συνιστούν μια CGTO	Τριπλή

Οι συναρτήσεις βάσεως μπορούν να τροποποιηθούν περαιτέρω. Στις ήδη υπάρχουσες βάσεις μπορούν να προστεθούν τόσο *συναρτήσεις πόλωσης* (polarization functions) όσο και *διάχυτες συναρτήσεις* (diffuse functions). Η επαύξηση της βάσης με τους δύο ανωτέρω τύπους συναρτήσεων οδηγεί σε μεγαλύτερη ευελιξία της κυματοσυνάρτησης και του ηλεκτρονιακού νέφους, καθώς και στην πληρέστερη περιγραφή της ηλεκτρονιακής κατάστασης του μοριακού συστήματος. Για παράδειγμα στην βάση 6-31G, μπορούν να προστεθούν επιπλέον συναρτήσεις d και έτσι η βάση πλέον μετατρέπεται στην 6-31G* [ή 6-31G(d)]. Επίσης, μπορούν να προστεθούν και επιπλέον συναρτήσεις πόλωσης στα s τροχιακά, μέσω p συναρτήσεων. Η βάση είναι πλέον επαυξημένη με d και p συναρτήσεις οπότε και συμβολίζεται ως 6-31G** [ή 6-31G(d,p)]. Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε μοριακά συστήματα, καθώς τα τροχιακά όλων των ατόμων τείνουν να παραμορφωθούν (σε σχέση με την αρχική τους μορφή), λόγω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης, και είναι αναγκαία η ύπαρξη συναρτήσεων υψηλότερης στροφορμής για να περιγραφεί ικανοποιητικά αυτή η παραμόρφωση.

Οι διάχυτες συναρτήσεις έχουν μικρούς εκθέτες ζ, που σημαίνει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φθίνει αργά σε σχέση με την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα. Ουσιαστικά οι συναρτήσεις αυτές προσδίδουν στο ηλεκτρόνιο την ευχέρεια να εντοπιστεί σε ευρύτερες περιοχές στο χώρο. Θεωρείται σκόπιμη η χρησιμοποίηση τέτοιων συναρτήσεων, εφόσον γίνονται υπολογισμοί σε ανιόντα, ισχυρά ηλεκτραρνητικά άτομα και γενικά σε περιπτώσεις ασθενώς συνδεδεμένων συστημάτων (σύμπλοκα Van der Waals). Έτσι, στην βάση 6-31G μπορούν να προστεθούν συναρτήσεις διάχυσης s και p, για μη υδρογονοειδή άτομα, μετατρέποντας το συμβολισμό της βάσης σε 6-31+G. Αν προστεθούν και συναρτήσεις διάχυσης για το υδρογόνο, η βάση πλέον συμβολίζεται ως 6-31++G.

2.4.1 Σύνολα βάσεων συνεπών με την Ηλεκτρονιακή Συσχέτιση (*Correlation consistent basis sets*)

Τα πιο σημαντικά κριτήρια στην επιλογή του συνόλου βάσης, προκειμένου να επιλυθεί η εξίσωση Schrödinger, είναι το μέγεθος που σχετίζεται με το υπολογιστικό κόστος και η απαιτούμενη ακρίβεια. Για τη μέθοδο Hartree-Fock το υπολογιστικό κόστος είναι ανάλογο του N^4 , όπου N το μέγεθος της βάσης (αριθμός συναρτήσεων), ενώ για την Θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης (MP2), είναι N^5 και για ακόμα πιο εξελιγμένες μεθόδους υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης η εξάρτηση αυξάνεται εκθετικά. Είναι λοιπόν ιδιαίτερα σημαντικό η συνάρτηση βάσης να είναι όσο το δυνατότερο 'συμπαγής', αλλά και να αποτελεί μέρος ενός συνόλου βάσεων, το οποίο συστηματικά προσεγγίζει το όριο πλήρους βάσης (complete basis set limit). Ως όριο άπειρης βάσης υπονοείται ένα σύνολο βάσης το οποίο περιγράφει με απόλυτη ακρίβεια οποιοδήποτε ηλεκτρονικό σύστημα.

Τα παραπάνω κριτήρια, πληρούνται από τις *βάσεις που είναι συνεπείς με την ηλεκτρονική συσχέτιση* (correlation consistent basis sets) και αναπτύχθηκαν από τον Thom Dunning Jr. Τέτοιες συναρτήσεις βάσεων είναι ειδικά σχεδιασμένες για υψηλής ποιότητας υπολογισμούς, με τη χρησιμοποίηση μεθόδων που λαμβάνουν υπ' όψη την ηλεκτρονική συσχέτιση (correlation methods). Οι *correlation consistent basis sets*, συμβολίζονται γενικά ως cc-pVnZ (correlation consistent polarized valence), όπου $n = D, T, Q, \dots$ και συμβολίζει την ακρίβεια της βάσης ($n = D$ διπλής ακρίβειας βάση, $n = T$ τριπλής ακρίβειας κ.ο.κ.). Το ουσιώδες χαρακτηριστικό των συνόλων αυτών, είναι ότι τείνουν ομαλά στο όριο της πλήρους βάσης, όσο η τιμή του n αυξάνει. Οι βάσεις αυτές είναι σχεδιασμένες σύμφωνα με τη συνάθροιση όλων των συναρτήσεων που μειώνουν την ατομική ηλεκτρονική συσχέτιση, στο ίδιο ποσοστό, και στη συνέχεια την σταδιακή προσθήκη των συναρτήσεων αυτών στα ατομικά τροχιακά Hartree-Fock. Έτσι τα σύνολα αυτά είναι όσο το δυνατόν πιο συμπαγή ενώ ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι εμπεριέχουν εξαρχής συναρτήσεις πόλωσης (polarized valence), οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με τα ηλεκτρόνια σθένους. Οι βάσεις αυτές έχουν τη δυνατότητα να επαυξηθούν με επιπρόσθετες διάχυτες συναρτήσεις, οπότε ο γενικός συμβολισμός τους είναι AUG-cc-pVnZ [augmented (by diffuse functions) correlation consistent polarized valence basis sets] Στον ακόλουθο πίνακα,

παρατίθενται οι τύποι των συναρτήσεων που απαρτίζουν ορισμένες correlation consistent basis sets, για κάποιες ομάδες ατόμων.

Άτομο	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z
H-He	<i>2s, 1p</i>	<i>3s, 2p, 1d</i>	<i>4s, 3p, 2d, 1f</i>	<i>5s, 4p, 3d, 2f, 1g</i>
B-Ne	<i>3s, 2p, 1d</i>	<i>4s, 3p, 2d, 1f</i>	<i>5s, 4p, 3d, 2f, 1g</i>	<i>6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h</i>
Al-Ar	<i>4s, 3p, 1d</i>	<i>5s, 4p, 1d, 1f</i>	<i>6s, 5p, 3d, 2f, 1g</i>	<i>7s, 6p, 4d, 3f, 2g, 1h</i>

Εξαιτίας του συστηματικού τρόπου με τον οποίο είναι σχεδιασμένες οι correlation consistent basis sets, η σύγκλισή τους προς το όριο πλήρους βάσης (όσο αυξάνει το μέγεθός τους, δηλαδή το n) είναι σαφώς πιο ομοιόμορφη, σε σχέση με τις υπόλοιπες συμβατικές βάσεις. Η συστηματική σύγκλιση μιας ακολουθίας βάσεων cc-pVnZ, προσφέρει τη δυνατότητα αλγεβρικής προσέγγισης του απείρου συνόλου βάσης (Infinite Basis Set Extrapolation), γεγονός το οποίο συντελεί στην εξαγωγή ακριβέστερων υπολογισμών και κατά συνέπεια περισσότερο αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Ωστόσο, πρόσφατα παρατηρήθηκαν ορισμένες περιπτώσεις όπου η σύγκλιση παρουσίαζε προβλήματα, ιδιαίτερα για υπολογισμούς σε άτομα της δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα (Al-Ar). Αυτές οι αδυναμίες σύγκλισης έχουν ελαχιστοποιηθεί με την προσθήκη επιπλέον συναρτήσεων d (extra tight d-functions), στις βάσεις cc-pVnZ. Σε αυτή την περίπτωση οι τροποποιημένες βάσεις συμβολίζονται ως cc-pV(n+d)Z.

Το όριο άπειρης βάσης μπορεί να προσεγγιστεί με διάφορες αλγεβρικές εκφράσεις, οι οποίες εκφράζουν τη ενέργεια στο όριο πλήρους βάσης (complete basis set), μέσω των υπολογισμών που προκύπτουν χρησιμοποιώντας βάσεις με διαφορετικούς δείκτες n . Για παράδειγμα, αν γίνουν υπολογισμοί της ενέργειας σε cc-pVDZ ($n=2$) και cc-pVTZ ($n=3$), μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια στο όριο άπειρης βάσης, μέσω της μαθηματικής σχέσης που συνδέει τις υπολογισμένες ενέργειες σε cc-pVDZ και cc-pVTZ, σε σχέση με το n . Γίνεται αντιληπτό ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των βάσεων cc-pVnZ που χρησιμοποιούνται στην αλγεβρική επεξεργασία, τόσο πιο αξιόπιστη είναι η μαθηματική έκφραση από την οποία εξάγεται η ενέργεια στο όριο άπειρης βάσης. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη και το υπολογιστικό κόστος το οποίο αυξάνει δραματικά, όσο μεγαλώνει το μέγεθος της βάσης. Όπως

φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, το σχετικό υπολογιστικό κόστος, για βάσεις υψηλής ακρίβειας, είναι μάλλον απαγορευτικό σε μερικά πρακτικά προβλήματα.

Συνάρτηση βάσης cc-pVnZ	Υπολογιστικό κόστος CCSD(T) (cpu time)
n = 2 (D)	4
n = 3 (T)	65
n = 4 (Q)	1039
n = 5 (5)	10310
Πλήρης Βάση (CBS)	12414

Συνεπώς, το όριο άπειρης βάσης μπορεί να υπολογιστεί με αρκετά υψηλή ακρίβεια χρησιμοποιώντας συνδυασμούς βάσεων μικρότερου μεγέθους, έτσι ώστε να μην είναι απαγορευτικό το υπολογιστικό κόστος. Είναι προφανές ότι όσο πιο ακριβείς ($n = 4, 5, 6$) είναι οι βάσεις που χρησιμοποιούνται, τόσο πιο υπολογιστικά ακριβής χαρακτηρίζεται η εκάστοτε μαθηματική προσέγγιση.

Μια ιδιαίτερα αξιόπιστη και συνάμα χαμηλού υπολογιστικού κόστους μέθοδος, βασίζεται στις βάσεις διπλής ($n = 2$, double- ζ) και τριπλής ακρίβειας ($n = 3$, triple- ζ) και αναπτύχθηκε από τον Donald Truhlar¹⁵ (**Infinite Basis Extrapolation Method, IBDT**). Όπως φαίνεται από αυτή την προσέγγιση, τα αποτελέσματα της ενέργειας στο όριο άπειρης βάσης, παρουσιάζουν μικρότερα σφάλματα από εξαιρετικά δαπανηρούς υπολογισμούς με βάσεις υψηλής ακρίβειας, όπως cc-pV5Z και cc-pV6Z. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται ενδεικτικά οι αποκλίσεις υπολογισμών ενέργειας (σε kcal/mol), σε διάφορα επίπεδα θεωρίας, από υπολογισμούς (με την ίδια μέθοδο) όπου το σετ βάσης είναι πλήρες.

Συνάρτηση βάσης cc-pVnZ	MP2	CCSD	CCSD(T)
n = 2 (D)	102.6	95.6	99.9
n = 3 (T)	37.5	32.4	33.8
n = 5 (5)	7.6	5.3	5.5
n = 6 (6)	4.4	3.0	3.1
<i>Extrapolation cc-pVDZ + cc-pVTZ</i>	1.3	1.9	2.4

Η μαθηματική διατύπωση της προσέγγισης αυτής, βασίζεται στην έκφραση της ενέργειας μέσω ενός νόμου ύψωσης σε δύναμη (power-law). Η πραγματική (συσχετισμένη, correlated) ενέργεια ενός συστήματος αποτελείται από ένα άθροισμα

¹⁵ D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 294, 45-48

της ενέργειας Hartree-Fock και της ενέργειας συσχέτισης. Αυτό εκφράζεται από τη σχέση:

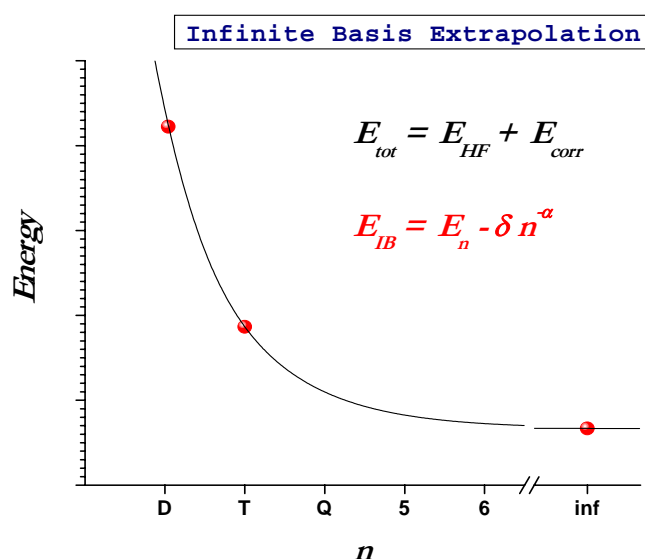
$$E(n) = E_{HF}(n) + E_{corr}(n)$$

Όπου n , ο δείκτης (μέγεθος) μιας correlation consistent βάσης ($n = 2$, double- ζ κ.ο.κ.) Οι σχέσεις που διέπουν τόσο την ενέργεια Hartree-Fock αλλά και την ενέργεια συσχέτισης, είναι οι εξής:

$$E_{HF}(n) = E_{HF}(\infty) + A_{HF} n^{-\alpha}$$

$$E_{corr}(n) = E_{corr}(\infty) + A_{corr} n^{-\beta}$$

Οι παράγοντες A_{HF} και A_{corr} εξαρτώνται καθαρά από το μοριακό σύστημα και η τιμή των εκθετών α και β έχει προσαρμοστεί για την ενέργεια HF και διάφορες μεθόδους υπολογισμού της ενέργειας συσχέτισης.



Γίνεται αντιληπτό ότι διεξάγοντας υπολογισμούς με τις βάσεις cc-pVDZ ($n = 2$) και cc-pVTZ ($n = 3$), προκύπτει ένα σύστημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους για κάθε συνιστώσα της συνολικής ενέργειας, $E_{HF}(\infty)$ και A_{HF} καθώς και $E_{corr}(\infty)$ και A_{corr} , αντίστοιχα. Κατά συνέπεια οι δυο άγνωστες παράμετροι, μπορούν να υπολογιστούν από την αλγεβρική επίλυση κάθε ενός από τα δύο συστήματα, και τελικά $E(\infty) = E_{HF}(\infty) + E_{corr}(\infty)$.

Μια ακόμα πιο αξιόπιστη μέθοδος προσέγγισης του πλήρους σετ βάσης, βασίζεται σε υπολογισμούς με τρία διαφορετικά σετ βάσεων (π.χ cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ) και ονομάζεται **Complete Basis Set Extrapolation (CBS)**. Η μαθηματική διατύπωση της προσέγγισης αυτής, βασίζεται στην έκφραση της ενέργειας μέσω ενός διαφορετικού νόμου (μικτή Gaussian-εκθετική έκφραση, mixed-Gaussian-

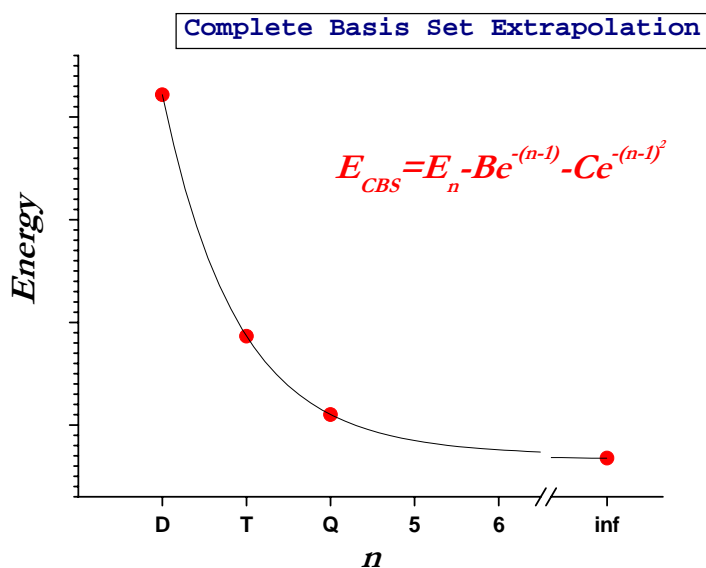
exponential¹⁶) από εκείνον που διέπει την Infinite Basis Extrapolation:

$$E(n) = E(\infty) + Be^{-(n-1)} + Ce^{-(n-1)^2}$$

Έτσι η ενέργεια στο πλήρες σετ βάσης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{(CBS)} = E(n) - Be^{-(n-1)} - Ce^{-(n-1)^2}$$

όπου n , ο δείκτης μιας correlation consistent βάσης ($n = 2$, double-ζ κ.ο.κ.). Συνεπώς, για να υπολογιστεί η ενέργεια $E(CBS)$, απαιτείται η επίλυση συστήματος τριών εξισώσεων (καθώς υπάρχουν τρεις άγνωστοι, E , B και C), άρα τρεις ανεξάρτητοι υπολογισμοί με βάσεις διαφορετικού n . Πρόκειται λοιπόν για μία προσέγγιση τριών σημείων (three-point extrapolation) σε αντίθεση με την μέθοδο IB, όπου απαιτούνται δυο σημεία (two-point extrapolation). Μολονότι, η μέθοδος CBS αποδίδει σαφώς πιο ποιοτικά αποτελέσματα από την IB, είναι προφανές ότι ο αναγκαίος υπολογισμός της ενέργειας για $n > 3$ (T), την καθιστά πολύ πιο δαπανηρή.

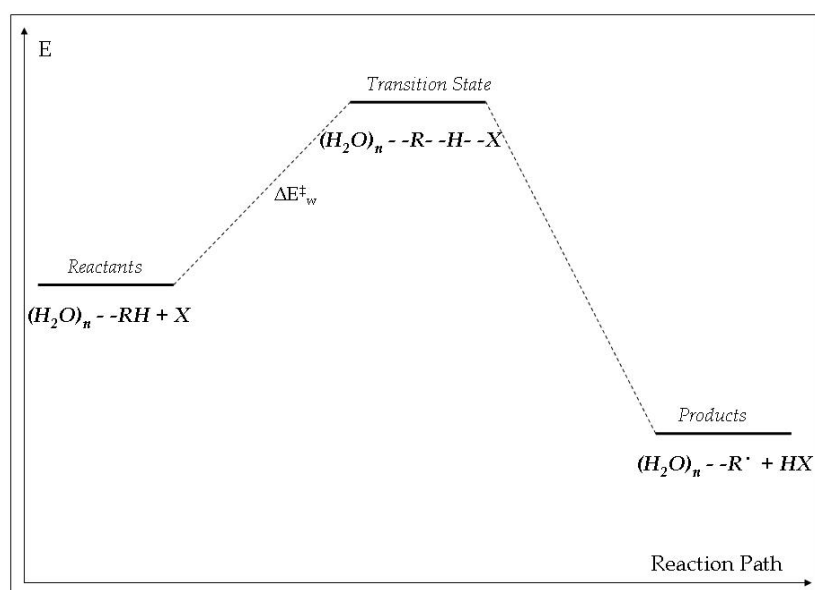
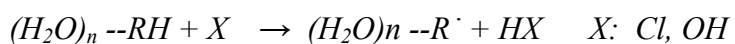


¹⁶ K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 7410-7415

3. Αποτελέσματα

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της παρουσίας συσσωματωμάτων νερού, στους συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων στοιχειωδών οργανικών πτητικών ενώσεων (CH_4 , CH_3OH , CH_3F , CH_2F_2 και CHF_3) με τις ρίζες OH και τα άτομα Cl , η παρούσα μελέτη εστιάστηκε κυρίως σε δύο τμήματα.

Το πρώτο αφορά στην διερεύνηση, κατά το δυνατόν περισσότερων διαμορφώσεων των ενυδατωμένων συμπλόκων και των συμπλόκων μεταβατικής κατάστασης στο χώρο. Στα συγκεκριμένα πλαίσια υπολογίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν μερικώς οι γεωμετρικές παράμετροι, χρησιμοποιώντας δύο μεθόδους: α) τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) και β) τη θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης (Möller Plesset, MP2), καθώς τα επίπεδα θεωρίας στα οποία έγινε η βελτιστοποίηση γεωμετρίας είναι τα $\text{BH\&HLYP/cc-pV(D+d)Z}$ και MP2/cc-pV(D+d)Z . Αρχικά, συμπεριλήφθησαν οι περισσότερες δυνατές σχετικές διευθετήσεις των συνιστώντων οντοτήτων και στη συνέχεια βελτιστοποιήθηκε η γεωμετρία (geometry optimization) των διαφόρων δομών των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, ώστε να εξεταστεί η οποιαδήποτε πιθανή επίδραση της δομής στους αντίστοιχους συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων:



Σχήμα 18: Σχηματική δυναμική ενεργειακή επιφάνεια για την αντίδραση $(\text{H}_2\text{O})_n \text{--RH} + \text{X}$

Οι παραπάνω αντιδράσεις προϋποτίθεται ότι συμβαίνουν μέσω σχηματισμού της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης $(H_2O)_n--R-H--OH$ και $(H_2O)_n--R-H--Cl$ αντίστοιχα. Για να αναλογεί μια προκύπτουσα διευθέτηση σε ενδιάμεσο και όχι σε μεταβατική κατάσταση, πρέπει να μην εμφανίζει φανταστικές δονητικές συχνότητες (τρόπος διάσπασης). Αντίστοιχα για να αναλογεί μια προκύπτουσα διαμόρφωση σε μεταβατική κατάσταση πρέπει να εμφανίζει μια φανταστική δονητική συχνότητα η οποία να αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης του δεσμού C-H που πρόκειται να διασπαστεί. Για να διασφαλιστούν τα παραπάνω, εκτός από βελτιστοποίηση γεωμετρίας, συμπεριλήφθησαν και υπολογισμοί δονητικών συχνοτήτων.

Το δεύτερο τμήμα αφορά στο ενεργειακό περιεχόμενο των ενυδατωμένων ενδιάμεσων προϊόντων και των μεταβατικών καταστάσεων. Προκειμένου να ληφθούν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα, από τις δομές που προέκυψαν για τα δυο επίπεδα θεωρίας στο στάδιο της βελτιστοποίησης γεωμετρίας, έγιναν επιπλέον υπολογισμοί απλού (μοναδικού) σημείου με τη μέθοδο G3. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέχθηκε κατόπιν δοκιμασίας επιδόσεων των τιμών συντελεστών ταχύτητας που αναπαράγει, σε αντιπαραβολή με τη μέθοδο CCSD(T)/IBDT, που επίσης χρησιμοποιήθηκε, προκειμένου να υπάρχει μέτρο σύγκρισης. Τα δεδομένα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για όλες τις αντιδράσεις των μορίων που μελετώνται, στην αέρια φάση (απουσία συσσωματωμάτων νερού):



Η μέθοδος G3 αποδείχτηκε ότι εμφανίζει συστηματικά τη μικρότερη απόκλιση από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για την αέρια φάση, σε σχέση με τη μέθοδο CCSD(T)/IBDT, γεγονός που οδήγησε στην επιλογή της για τη διεξαγωγή του συνόλου των υπολογισμών απλού σημείου και για τα ενυδατωμένα συστήματα.

Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς έπειτα από τη βελτιστοποίηση γεωμετρίας τον υπολογισμό δονητικών συχνοτήτων και τους υπολογισμούς απλού σημείου για καθένα από τα μελετώμενα μόρια, πρώτα για την αντίδραση με ατομικό χλώριο και έπειτα για την αντίδραση με τη ρίζα υδροξυλίου, κατά αύξουσα σειρά όσον αφορά το βαθμό ενυδάτωσης. Σε κάθε περίπτωση, αρχικά παρουσιάζονται οι θεωρητικοί

συντελεστές ταχύτητας στην αέρια φάση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε αντιδιαστολή με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, με τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Στη συνέχεια παρουσιάζονται σχηματικά οι δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων μαζί με τις αντίστοιχες δομές των μεταβατικών καταστάσεων ενώ αποδίδεται ταυτόχρονα τόσο η ενεργειακή τους διαφοροποίηση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες δομές απουσία συσσωματώματος νερού, όσο και η μικρότερη αλλά και η μέση απόσταση των συνιστώντων οντοτήτων. Πρέπει να σημειωθεί πως η ονομασία τόσο των ενυδατωμένων συμπλόκων όσο και των ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, έχει χαρακτήρα συμβολισμού (δεν ενέχει χημική σημειολογία) και χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να διευκολύνει στη διάκριση των ισομερών δομών. Επιπρόσθετα, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί πως εντοπίστηκαν επιπλέον δομές ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, οι οποίες ωστόσο δεν παρουσιάζονται καθώς δεν αντιστοιχούν (γεωμετρικά) στις υπάρχουσες δομές ενυδατωμένων συμπλόκων. Κατόπιν της σχηματικής παράθεσης των δομών, έπεται η αριθμητική σύνοψη των δεδομένων που υπολογίστηκαν για κάθε ζεύγος συμπλόκου-μεταβατικής κατάστασης με τη μορφή πινάκων. Η πρώτη γραμμή σε κάθε πίνακα αναφέρεται πάντοτε στην αντίδραση απουσία νερού, δηλαδή για την αντίστοιχη διεργασία στην αέρια φάση. Τα δεδομένα στους πίνακες περιλαμβάνουν το λόγο των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat} στους 298 K), την ενεργειακή διάκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) καθώς και τους συντελεστές ταχύτητας σε τρεις ενδεικτικές θερμοκρασίες (200, 250 και 298 K). Ο συντελεστής ταχύτητας k για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας υπολογίζεται από την έκφραση:

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} \frac{Q_{\text{ts}}^\ddagger}{Q_{\text{react}}} e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}}$$

Όπου κ ο συντελεστής διαβίβασης, k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία, h η σταθερά Planck, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $\frac{Q_{\text{ts}}^\ddagger}{Q_{\text{react}}}$ ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού Q_{rat} και ΔE^\ddagger η ενεργειακή διάκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων.

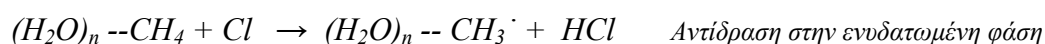
Τέλος, παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius, οι συντελεστές ταχύτητας που προέκυψαν για όλες τις περιπτώσεις ζευγών ενυδατωμένου συμπλόκου-μεταβατικής κατάστασης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του

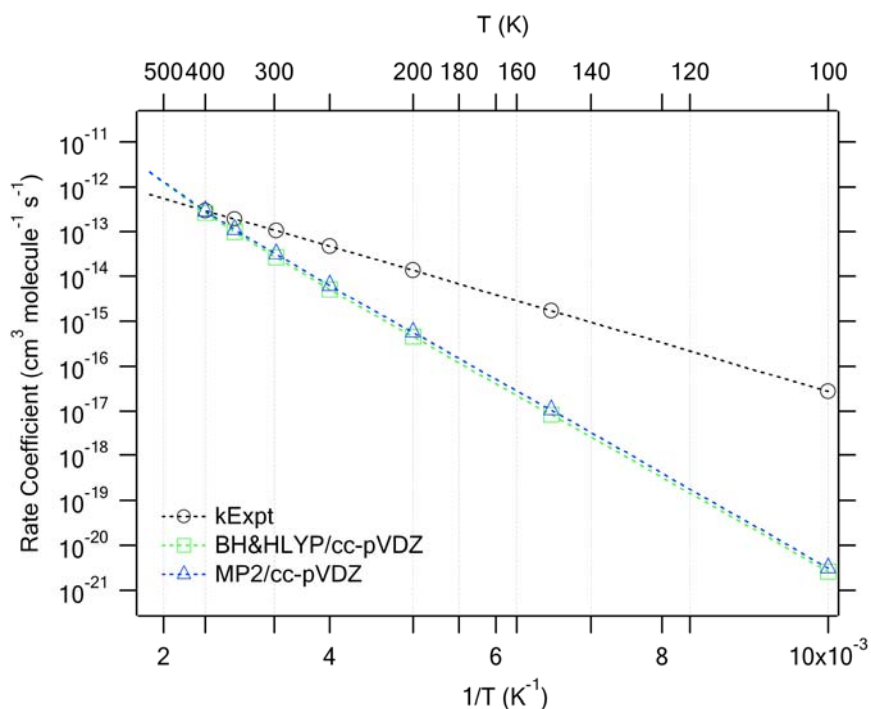
βαθμού ενυδάτωσης για τα δυο επίπεδα θεωρίας, σε σύγκριση πάντοτε με το θεωρητικό συντελεστή ταχύτητας στην αέρια φάση.

A. Αντιδράσεις ατόμων χλωρίου

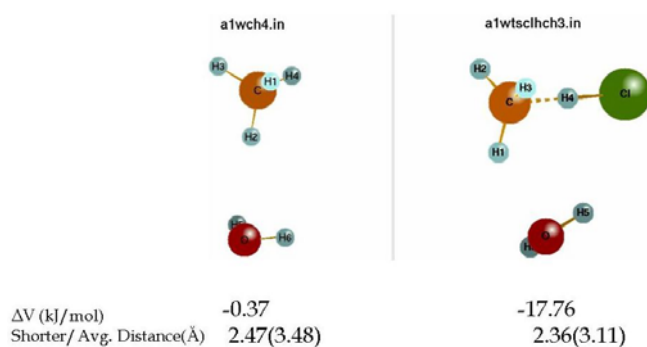
3.1.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH₄

Αρχικά παρατίθενται στο Διάγραμμα 1.A. οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί), για τα δύο επίπεδα θεωρίας, και εν συνεχεία συγκρίνονται με τους θεωρητικά προσδιοριζόμενους συντελεστές ταχύτητας στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H₂O_n (n=1,2,3) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.





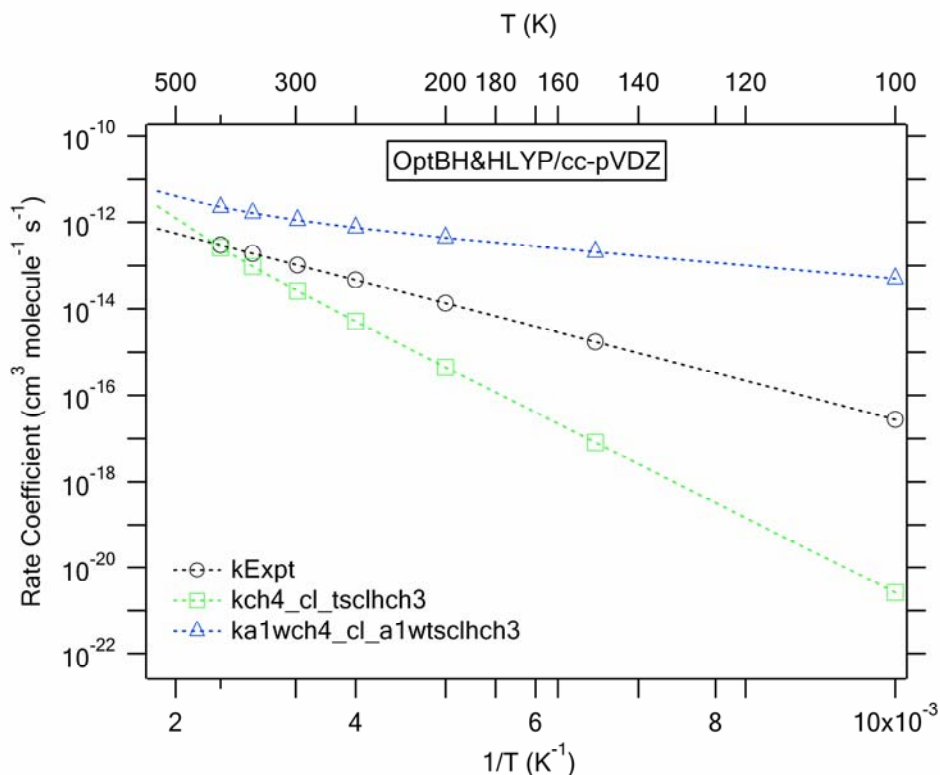
Διάγραμμα 1.A Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια φάση.



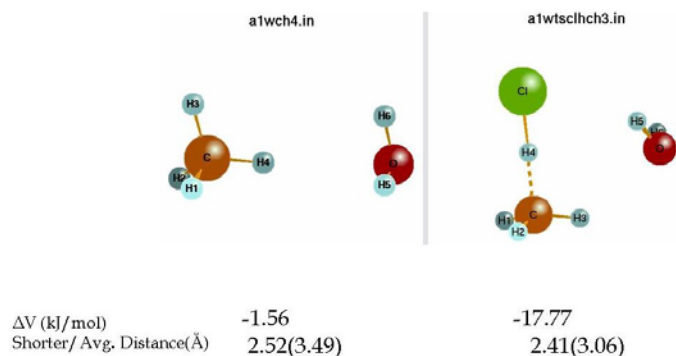
Σχήμα 1.A.1.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch3	4.22×10^{-04}	22.08	4.47×10^{-16}	5.13×10^{-15}	2.61×10^{-14}
a1	1.84×10^{-05}	4.53	4.41×10^{-13}	7.44×10^{-13}	1.11×10^{-12}

Πίνακας 1.A.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο, στην αέρια και την 'ενυδατωμένη' φάση αντίστοιχα.



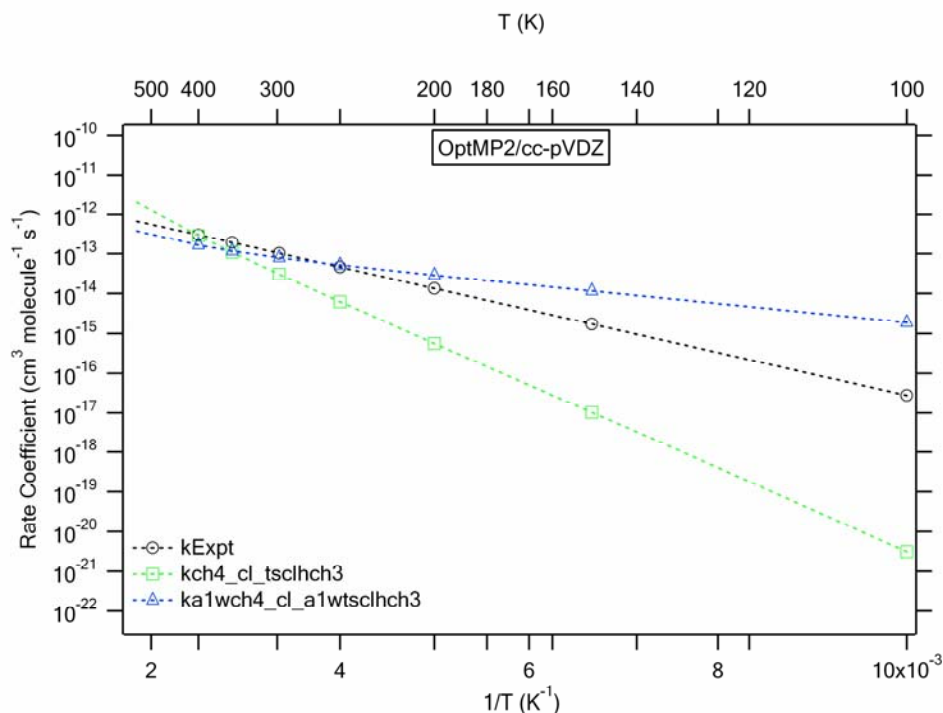
Διάγραμμα 1.A.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση του ενυδατωμένου συστήματος με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 1.A.2.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tschlch3	4.05×10^{-04}	22.34	5.57×10^{-16}	6.22×10^{-15}	3.07×10^{-14}
a1	2.85×10^{-06}	6.52	2.89×10^{-14}	5.20×10^{-14}	8.03×10^{-14}

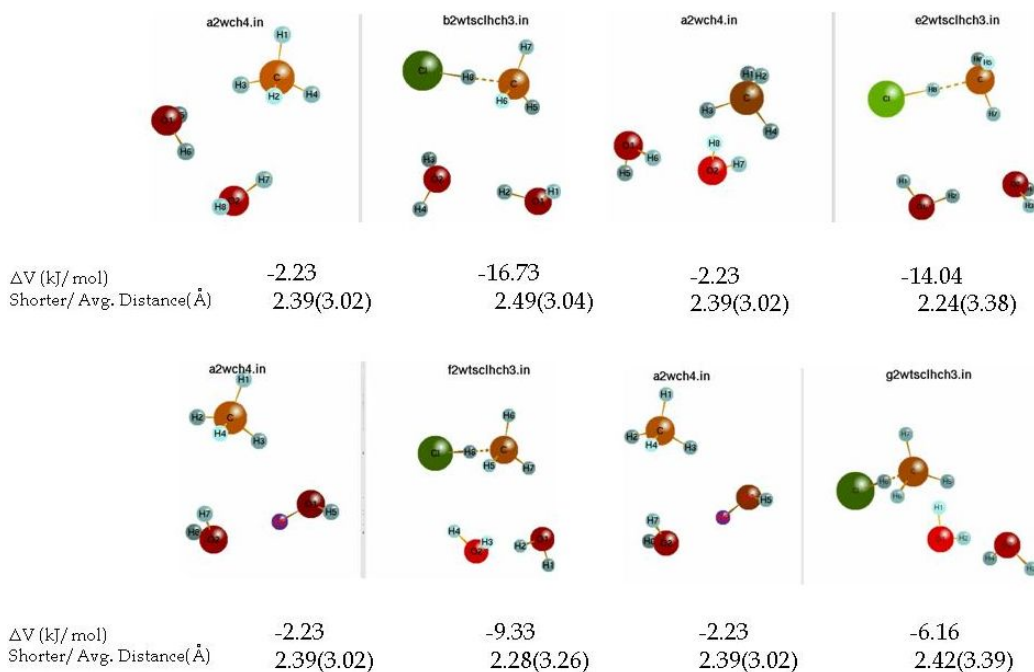
Πίνακας 1.A.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.A.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση του ενυδατωμένου συστήματος με 1 μόριο νερού.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα και στα δύο επίπεδα θεωρίας για την αντίδραση παρουσία ενός μορίου νερού, φαίνεται πως τα δεδομένα συγκλίνουν στο ότι η αντίδραση επιταχύνεται ανεξαρτήτως επιπέδου θεωρίας. Πρέπει να σημειωθεί δε, πως οι δυο δομές ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων είναι όμοιες μεταξύ τους. Η διαφοροποίηση έγκειται στο μέγεθος της επιτάχυνσης, καθώς στο μεν επίπεδο BH&HLYP παρατηρείται ιδιαίτερα σημαντική επιτάχυνση μέχρι και τριών τάξεων μεγέθους στους 200K, ενώ στο MP2 αισθητά μικρότερη (~10 φορές), όπως φαίνεται στους Πίνακες 1.A.1.1 και 1.A.2.1, αντίστοιχα.. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μεγαλύτερη ταπείνωση της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (υπαισέρχεται εκθετικά στον υπολογισμό του συντελεστή ταχύτητας), η οποία παρατηρείται στο επίπεδο BH&HLYP από ότι στο MP2 σε σύγκριση με την αντίδραση στην αέρια φάση, αλλά και δευτερευόντως στην μικρότερη αντίστοιχη μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Όπως φαίνεται στους πίνακες, η ενεργειακή διαφοροποίηση μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων ΔE^\ddagger (4.53 και 6.52 kJ/mol αντίστοιχα) μειώνεται αισθητά, σε σχέση με την αέρια φάση (22.08 και 22.34 kJ/mol αντίστοιχα) και αποκαλύπτει την αποκλειστική αιτία επιτάχυνσης της αντίδρασης, καθώς αποτελεί τον κύριο

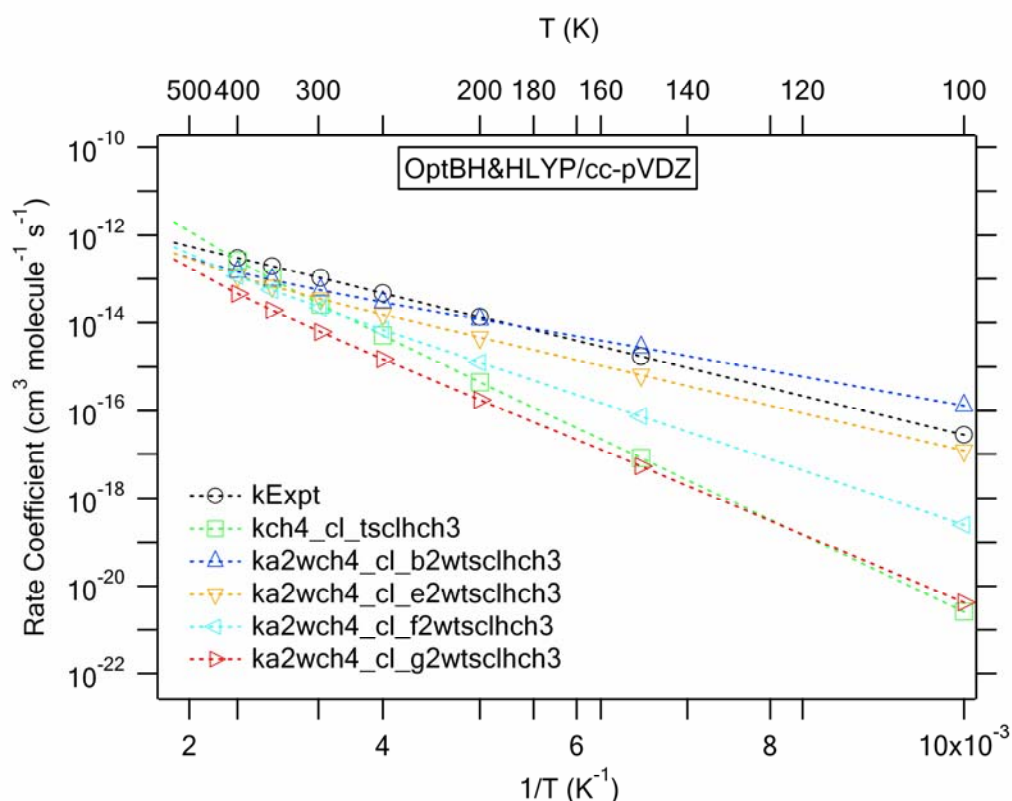
παράγοντα που επηρεάζει το συντελεστή ταχύτητας, υπεισερχόμενη εκθετικά τελικά ως E_a στην έκφραση Arrhenius, εφόσον ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει το συντελεστή ταχύτητας, ο προεκθετικός παράγοντας A , ο οποίος σχετίζεται με τη μεταβολή στην εντροπία και αντικατοπτρίζεται στους πίνακες από το λόγο των συναρτήσεων επιμερισμού, εν τέλει μειώνεται. Η επιτάχυνση είναι ιδιαίτερα αισθητή και μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ισχύ του υδρογονικού δεσμού στην μεταβατική κατάσταση λόγω χαμηλής θερμοκρασίας. Επιπρόσθετα, φαίνεται πως η παρουσία του νερού σταθεροποιεί επιπλέον τη μεταβατική κατάσταση, μέσω του δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο άτομο του χλωρίου και το εκάστοτε μόριο νερού H_2O , γεγονός που φέρεται να ικανοποιεί τις ηλεκτρονικές απαιτήσεις του ατόμου χλωρίου, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη ηλεκτρονική συγγένεια.



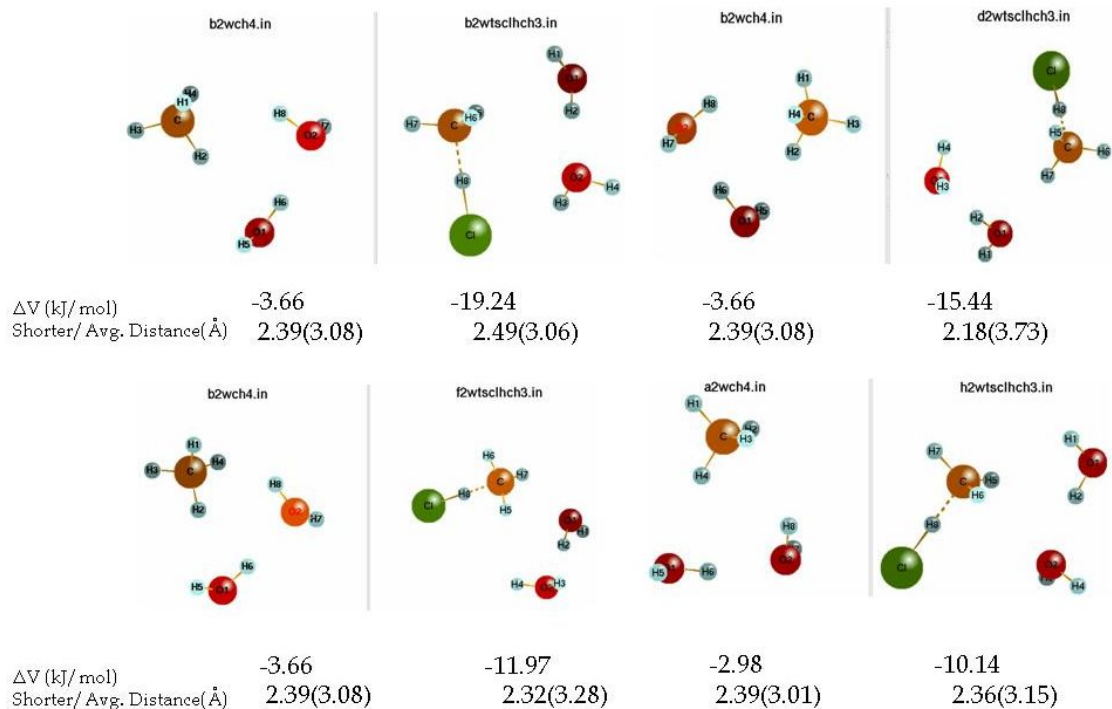
Σχήμα 1.A.1.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας $BH\&HLYP/cc-pVDZ$.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch3	4.22×10^{-04}	22.08	4.47×10^{-16}	5.13×10^{-15}	2.61×10^{-14}
b2	5.10×10^{-06}	8.90	1.18×10^{-14}	2.93×10^{-14}	5.48×10^{-14}
e2	8.44×10^{-06}	11.38	4.62×10^{-15}	1.53×10^{-14}	3.45×10^{-14}
f2	2.60×10^{-05}	15.35	1.25×10^{-15}	6.93×10^{-15}	2.19×10^{-14}
g2	3.14×10^{-05}	19.06	1.77×10^{-16}	1.49×10^{-15}	6.14×10^{-15}

Πίνακας 1.A.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



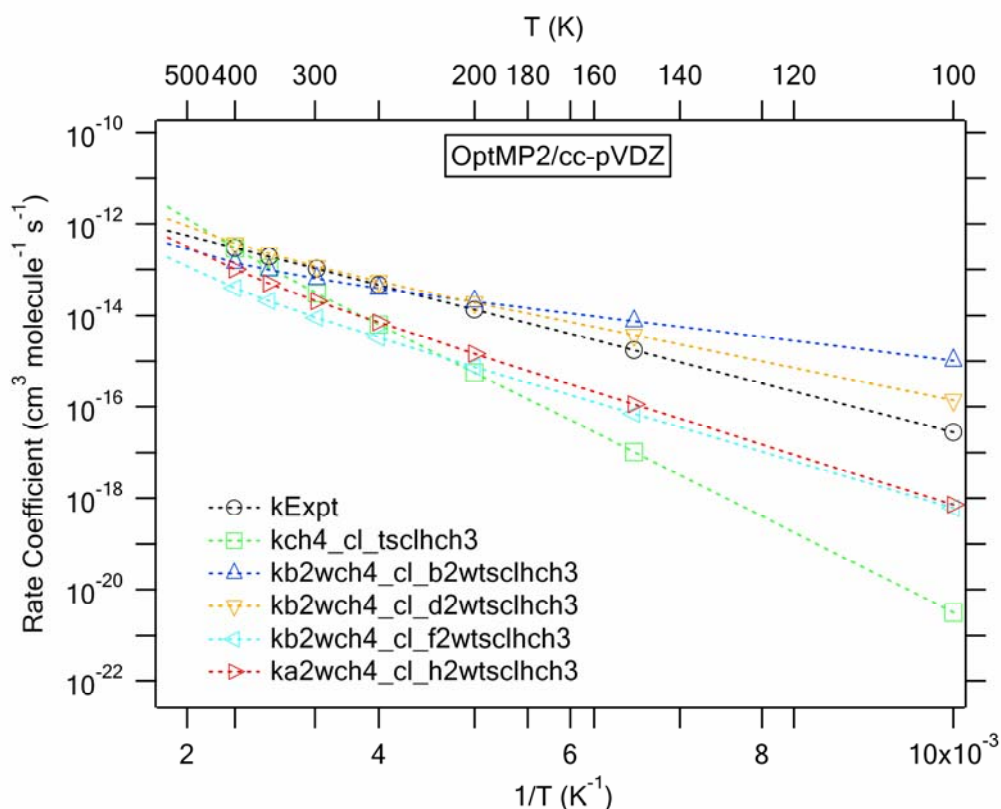
Διάγραμμα 1.A.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 1.A.2.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tscclhch3	4.05×10^{-04}	22.34	5.57×10^{-16}	6.22×10^{-15}	3.07×10^{-14}
b2	2.20×10^{-06}	6.52	2.02×10^{-14}	3.91×10^{-14}	6.36×10^{-14}
d2	1.26×10^{-05}	9.42	1.93×10^{-14}	5.56×10^{-14}	1.17×10^{-13}
f2	4.70×10^{-06}	13.44	7.48×10^{-16}	3.27×10^{-15}	8.96×10^{-15}
h2	1.25×10^{-05}	13.90	1.44×10^{-15}	7.01×10^{-15}	2.06×10^{-14}

Πίνακας 1.A.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.

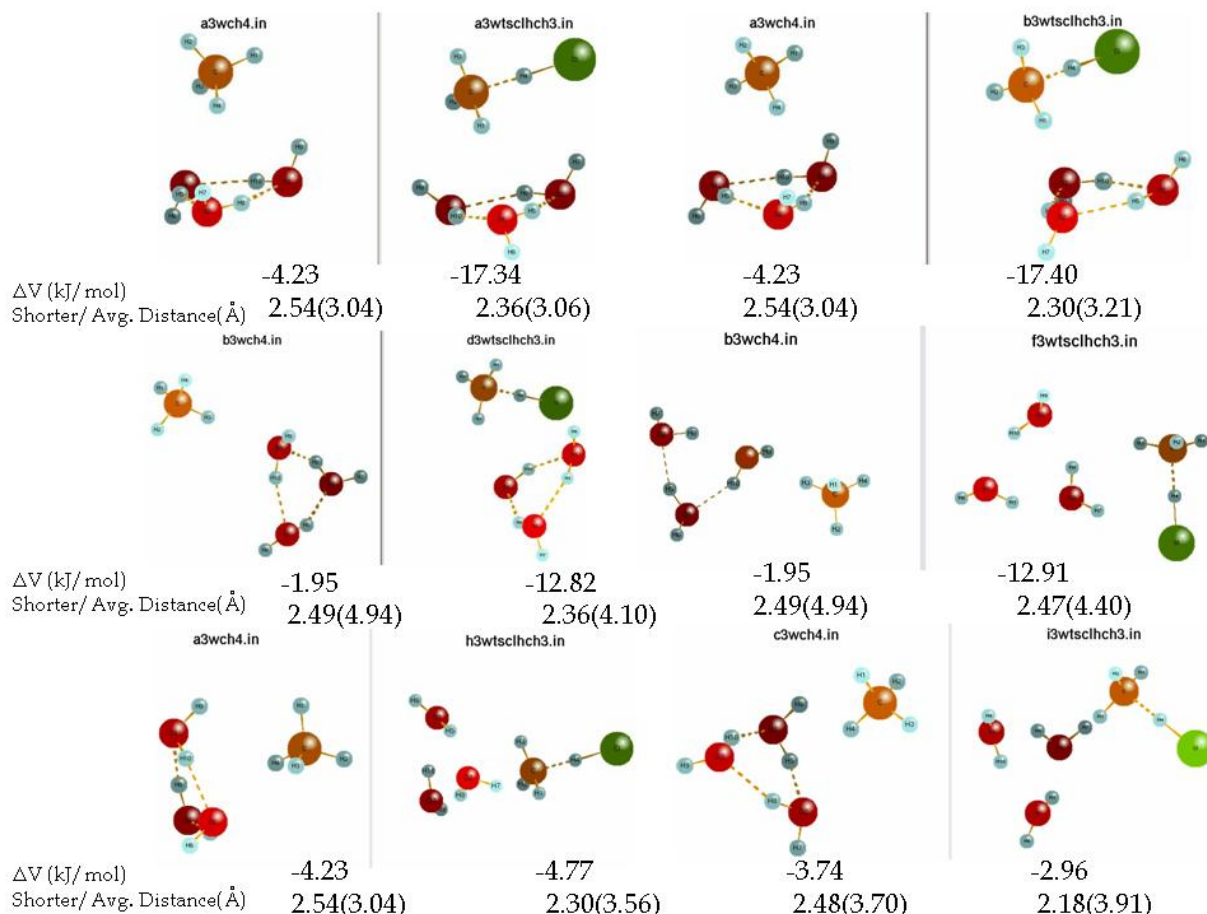


Διάγραμμα 1.A.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

Ανακεφαλαιώνοντας τα αποτελέσματα και στα δύο επίπεδα θεωρίας για την αντίδραση παρουσία του συσσωματώματος δυο μορίων νερού, τα δεδομένα δείχνουν ότι γενικά η αντίδραση σχεδόν αποκλειστικά επιταχύνεται και μάλιστα σημαντικά. Το μέγεθος της επιτάχυνσης, φαίνεται συγκρίσιμο καθώς παρατηρείται επιτάχυνση μέχρι και σχεδόν δυο τάξεων μεγέθους στους 200K στις ταχύτερες περιπτώσεις, όπως φαίνεται στους Πίνακες 1.A.1.2 και 1.A.2.2, αντίστοιχα. Οι μεγαλύτεροι συντελεστές ταχύτητας, όπως υπολογίζονται στα δύο επίπεδα, προκύπτουν για παρόμοιες δομές μεταβατικών / συμπλόκων, οι οποίες αποτυπώνουν σαφή αλληλεπίδραση μεταξύ του ατομικού χλωρίου και του συσσωματώματος νερού, διαμέσου σχηματισμού δεσμού υδρογόνου.

Η επιτάχυνση είναι ιδιαίτερα αισθητή και οφείλεται στην αυξημένη επίδραση του υδρογονικού αυτού δεσμού στην μεταβατική κατάσταση. Όπως φαίνεται στους προαναφερθέντες πίνακες η ενεργειακή διαφοροποίηση μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων ΔE^\ddagger (8.90 και 6.52 kJ/mol αντίστοιχα) μειώνεται αισθητά σε σχέση με την αέρια φάση (22.08 και 22.34 kJ/mol αντίστοιχα) γεγονός που οδηγεί στην

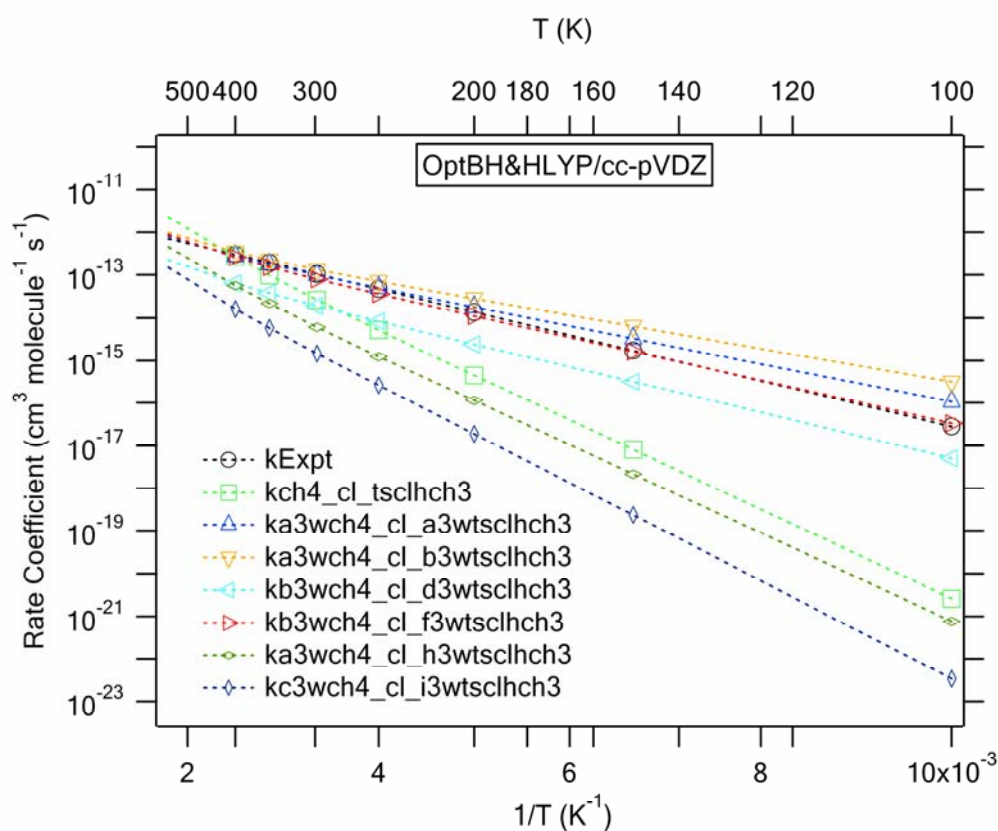
επιτάχυνση της αντίδρασης, εφόσον το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερκεραστεί είναι σαφώς μικρότερο. Όπως και στην περίπτωση του ενός νερού, φαίνεται, πως η επιπλέον ηλεκτρονική πυκνότητα που ‘κερδίζει’ το άτομο του χλωρίου μέσω του δεσμού υδρογόνου που σχηματίζει με το συσσωμάτωμα (H₂O)₂ οδηγεί σε επιπλέον σταθεροποίηση του συστήματος και τελικά σε ουσιαστική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης, όπως φαίνεται από τα κινητικά δεδομένα των πινάκων για όλες τις ενυδατωμένες δομές που προέκυψαν.



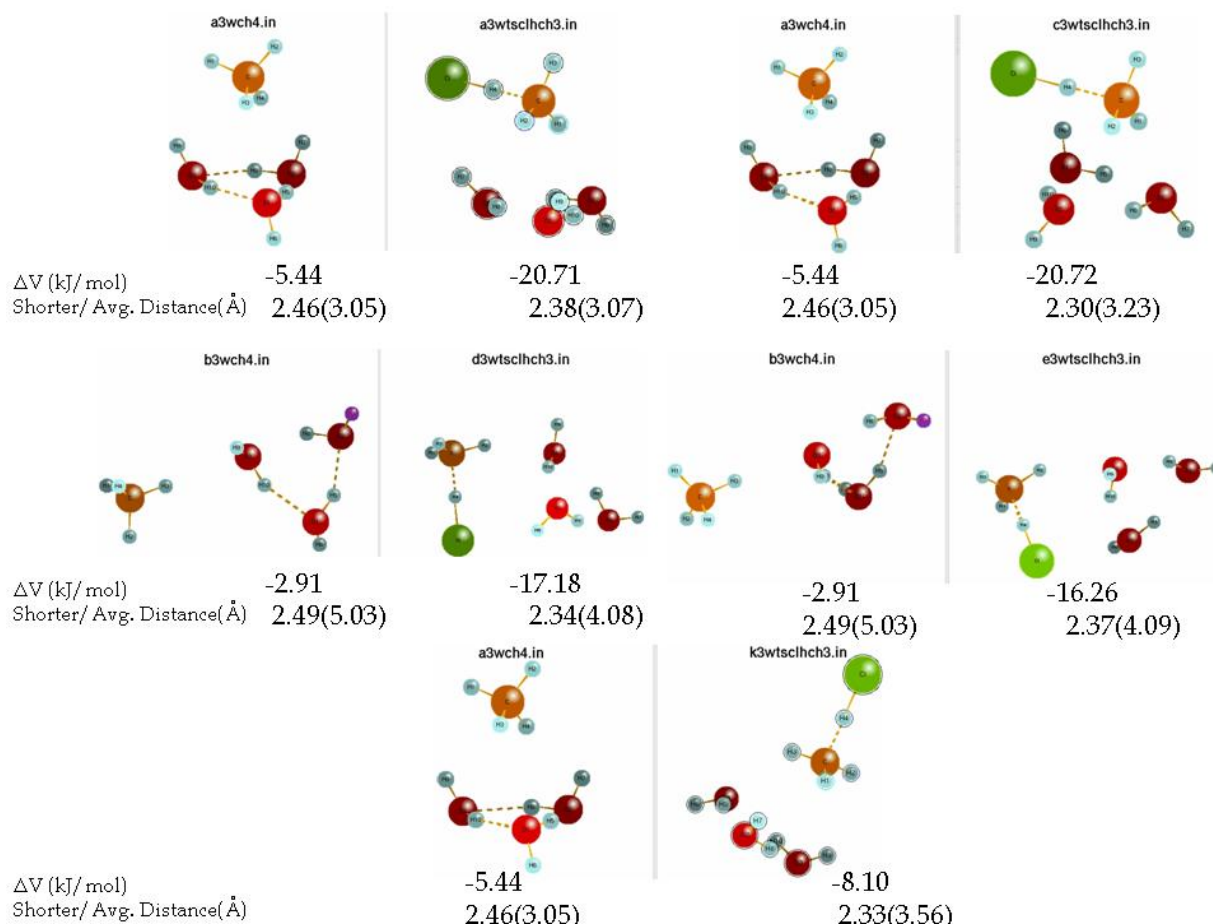
Σχήμα 1.A.1.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch3	4.22×10^{-04}	22.08	4.47×10^{-16}	5.13×10^{-15}	2.61×10^{-14}
a3	1.08×10^{-05}	9.42	1.77×10^{-14}	4.92×10^{-14}	9.82×10^{-14}
b3	9.29×10^{-06}	8.32	2.78×10^{-14}	6.98×10^{-14}	1.31×10^{-13}
d3	4.33×10^{-06}	11.35	2.39×10^{-15}	8.18×10^{-15}	1.88×10^{-14}
f3	1.21×10^{-05}	10.37	1.10×10^{-14}	3.56×10^{-14}	7.91×10^{-14}
h3	4.90×10^{-05}	20.33	1.14×10^{-16}	1.25×10^{-15}	6.08×10^{-15}
i3	3.38×10^{-05}	23.08	1.88×10^{-17}	2.60×10^{-16}	1.45×10^{-15}

Πίνακας 1.A.1.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



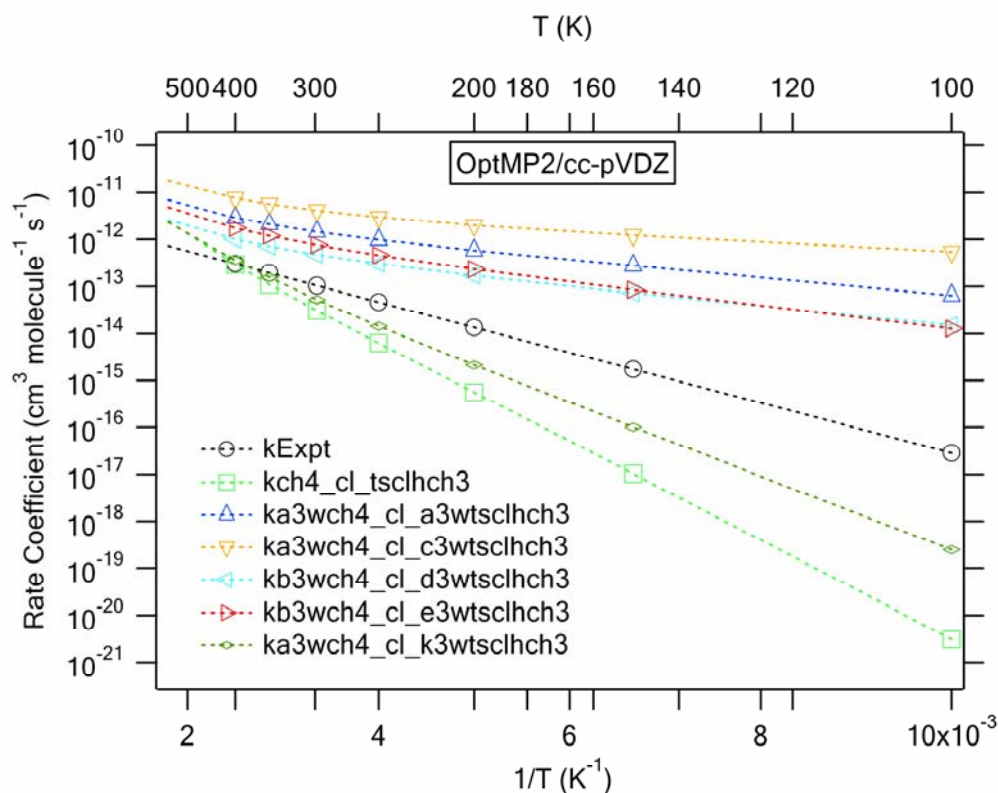
Διάγραμμα 1.A.1.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.



Σχήμα 1.A.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch3	4.05×10^{-04}	22.34	5.57×10^{-16}	6.22×10^{-15}	3.07×10^{-14}
a3	2.18×10^{-05}	4.58	5.80×10^{-13}	9.72×10^{-13}	1.45×10^{-12}
c3	2.68×10^{-05}	2.50	1.99×10^{-12}	2.95×10^{-12}	4.11×10^{-12}
d3	8.01×10^{-06}	4.97	1.68×10^{-13}	2.99×10^{-13}	4.67×10^{-13}
e3	1.76×10^{-05}	5.75	2.32×10^{-13}	4.55×10^{-13}	7.54×10^{-13}
k3	6.30×10^{-05}	15.71	2.14×10^{-15}	1.44×10^{-14}	5.29×10^{-14}

Πίνακας 1.A.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.A.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση μεθάνιο και χλώριο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

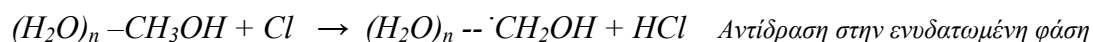
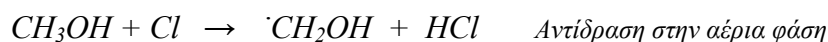
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και στα δύο επίπεδα θεωρίας για την αντίδραση παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι η αντίδραση σχεδόν αποκλειστικά επιταχύνεται. Αναφορικά με το μέγεθος της επιτάχυνσης στο μεν επίπεδο BH&HLYP παρατηρείται επιτάχυνση μέχρι και δυο τάξεων μεγέθους στους 200K στην ταχύτερη περίπτωση, ενώ στο MP2 σημαντικά μεγαλύτερη, μέχρι και σχεδόν τεσσάρων τάξεων μεγέθους, όπως φαίνεται στους Πίνακες 1.A.1.3 και 1.A.2.3 αντίστοιχα. Οι ταχύτερες περιπτώσεις και για τα δύο επίπεδα προκύπτουν για παρεμφερείς διαμορφώσεις οι οποίες αποκαλύπτουν απευθείας αλληλεπίδραση μεταξύ του ατομικού χλωρίου και του συσσωματώματος νερού, μέσω της δημιουργίας δεσμού υδρογόνου. Η διαφορά η οποία παρατηρείται στο μέγεθος της επιτάχυνσης, έγκειται αφενός στη σαφέστερα μεγαλύτερη μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ αντιδρώντων-μεταβατικής κατάστασης, σε σχέση με την αέρια φάση (22.08 και 22.34 kJ/mol αντίστοιχα), καθώς στο μεν BH&HLYP η αντίστοιχη τιμή ισούται με 8.32 ενώ στο MP2 2.50 kJ/mol, αφετέρου στη μικρότερη

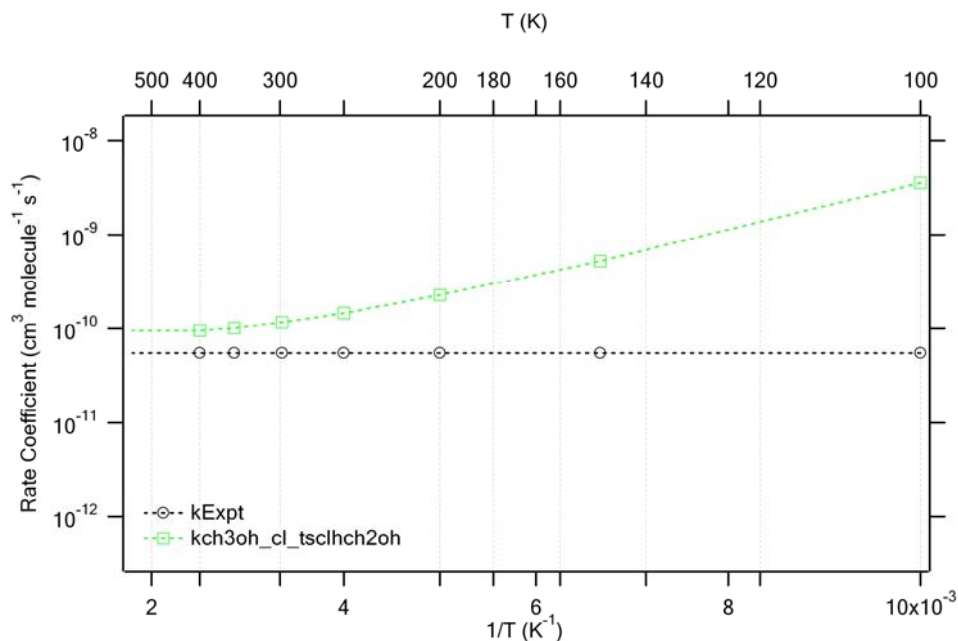
μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, η οποία λαμβάνει τιμές 9.29×10^{-06} και 2.68×10^{-05} αντίστοιχα.

Η επιτάχυνση είναι ιδιαίτερα αισθητή και οφείλεται στην αυξημένη επίδραση του δεσμού υδρογόνου, η οποία αποτυπώνεται τελικά στην ενυδατωμένη μεταβατική κατάσταση. Όπως φαίνεται στους αντίστοιχους πίνακες η ενεργειακή διαφορά μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων ΔE^\ddagger μειώνεται αξιοσημείωτα σε σχέση με την αέρια φάση γεγονός που συντελεί στη σαφή επιτάχυνση της αντίδρασης. Όπως και στην περίπτωση των συσσωματωμάτων H_2O αλλά και $(H_2O)_2$, η ηλεκτρονική πυκνότητα που 'κερδίζει' το άτομο του χλωρίου μέσα από την αλληλεπίδραση με άτομα υδρογόνου του συσσωματώματος $(H_2O)_3$, οδηγεί σε σταθεροποίηση του συστήματος και τελικά σε δραματική μείωση του ενεργειακού φράγματος γεγονός που αποτυπώνεται από την σχεδόν καθολική επιτάχυνση της αντίδρασης.

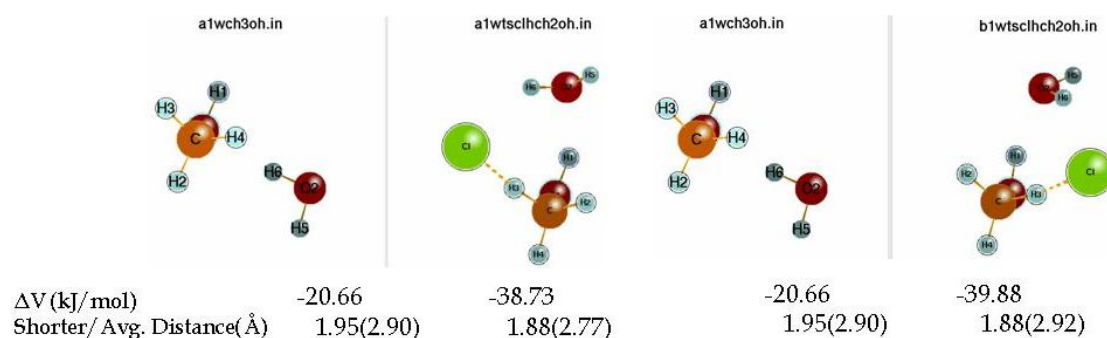
3.2.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH_3OH

Αρχικά παρατίθενται στο Διάγραμμα 2.A οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και εν συνεχεία συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H_2O_n ($n=1,2,3$) για το ένα επίπεδο θεωρίας στα οποίο πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση γεωμετρίας. Ο λόγος που δεν υπάρχουν αποτελέσματα στο επίπεδο BH&HLYP/cc-pV(D+d)Z είναι ότι δεν κατέστη δυνατός ο εντοπισμός της μεταβατικής κατάστασης στην αέρια φάση παρ' όλες τις επανειλημμένες προσπάθειες και συνακόλουθα των ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.





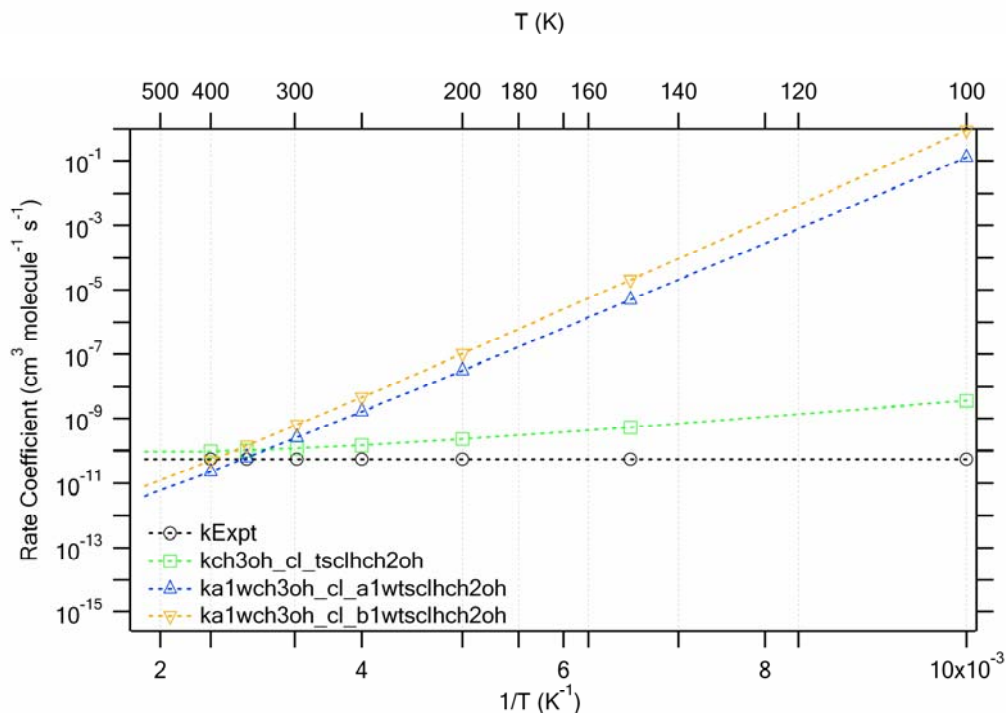
Διάγραμμα 2.A Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια φάση.



Σχήμα 2.A.2.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	$Q_{rat}(298)$	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	$k(200)$	$k(250)$	$k(298)$
tschlch2oh	6.06×10^{-05}	-4.88	2.27×10^{-10}	1.47×10^{-10}	1.17×10^{-10}
a1	5.06×10^{-08}	-24.28	3.22×10^{-08}	1.66×10^{-09}	2.54×10^{-10}
b1	7.14×10^{-08}	-25.70	1.04×10^{-07}	4.59×10^{-09}	6.36×10^{-10}

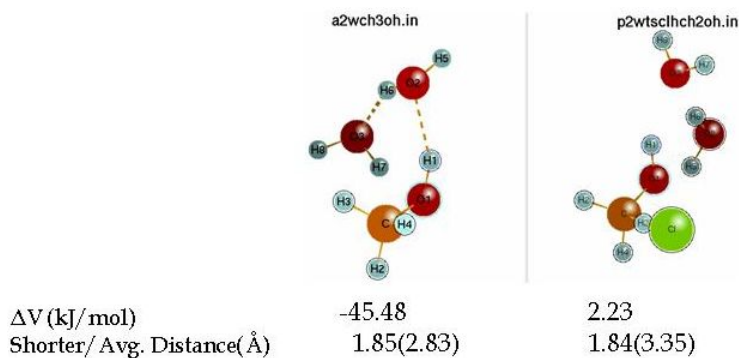
Πίνακας 2.A.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.A.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

Καταρχάς πρέπει να σημειωθεί πως στην αέρια φάση οι πειραματικές τιμές υποδεικνύουν πρακτικά μηδενική εξάρτηση ενώ οι αντίστοιχες θεωρητικές ελαφρά αρνητική εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Στην περίπτωση της ιδιάζουσας αντίδρασης αυτής, στο συγκεκριμένο επίπεδο θεωρίας, διαγράφονται σαφώς οι τάσεις που αφορούν στην εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Ειδικότερα, παρουσία ενός μορίου νερού όπου υπάρχουν δυο δομές ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης, είναι αναμφίβολο ότι η αντίδραση συμβαίνει ταχύτερα στις περισσότερες τιμές θερμοκρασίας και ο συντελεστής αυτής μειώνεται απότομα καθώς μεγαλώνει η θερμοκρασία δηλαδή υφίσταται ισχυρή αρνητική εξάρτηση. Η συμπεριφορά του πειραματικού συντελεστή ταχύτητας έχει καταστήσει αδιαμφισβήτητη την ανυπαρξία ενεργειακού φράγματος. Η έντονα αρνητική εξάρτηση του θεωρητικού συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία η οποία προκύπτει από τα θεωρητικά δεδομένα, παρουσία ενός μορίου νερού, υποδηλώνει πως στις δυο αυτές περιπτώσεις η παρουσία νερού οδηγεί σε ιδιαίτερα ισχυρά συνδεδεμένα ενυδατωμένα ενδιάμεσα τα οποία επηρεάζουν άμεσα και δραστικά την κινητική της αντίδρασης αυτής. Αυτό συμβαίνει λόγω των έντονων αλληλεπιδράσεων

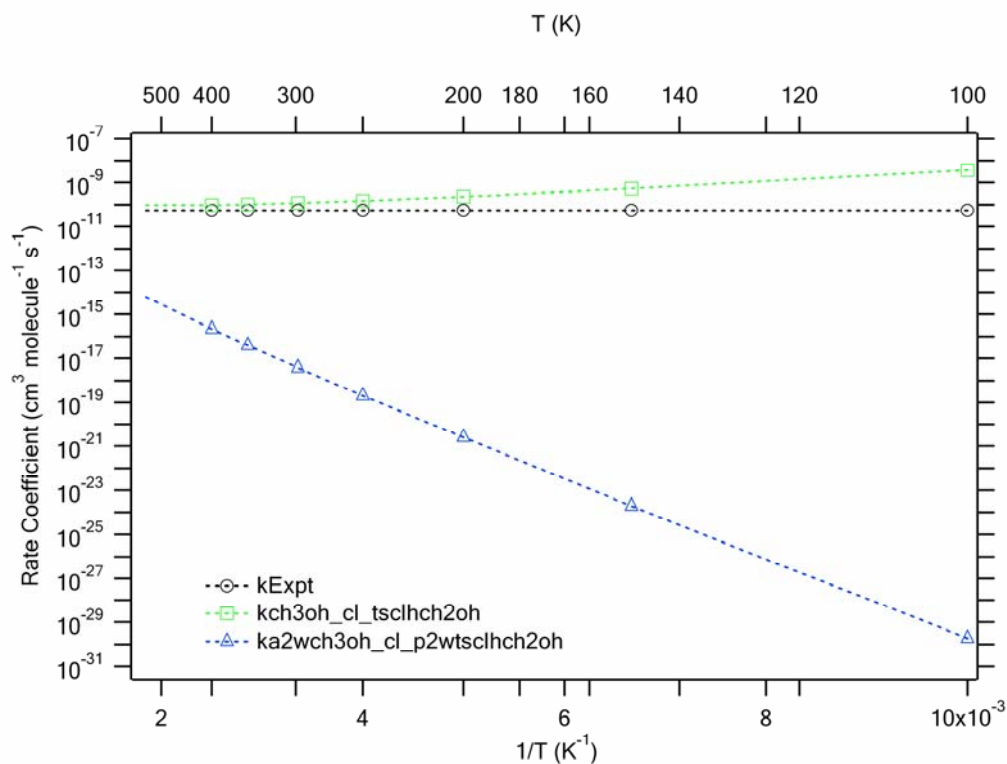
που διαπιστώνονται μεταξύ του ατομικού χλωρίου και του μορίου νερού, αλλά και του υδροξυλίου της μεθανόλης επίσης με το μόριο του νερού. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές φαίνεται πως μετουσιώνονται σε δυο ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι σταθεροποιούν συνολικά ενεργειακά την ενυδατωμένη μεταβατική κατάσταση όπως φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα 2.A.2.1.



Σχήμα 2.A.2.2 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

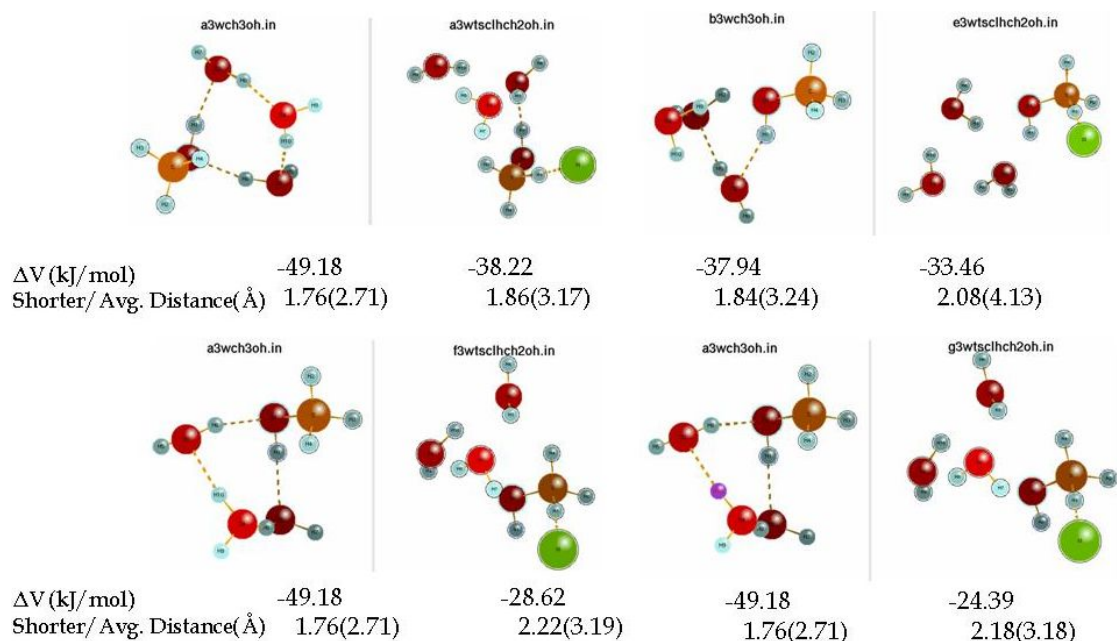
Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tschlch2oh	6.06×10^{-05}	-4.88	2.27×10^{-10}	1.47×10^{-10}	1.17×10^{-10}
p2	1.48×10^{-05}	34.44	2.48×10^{-21}	2.05×10^{-19}	3.83×10^{-18}

Πίνακας 2.A.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.A.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

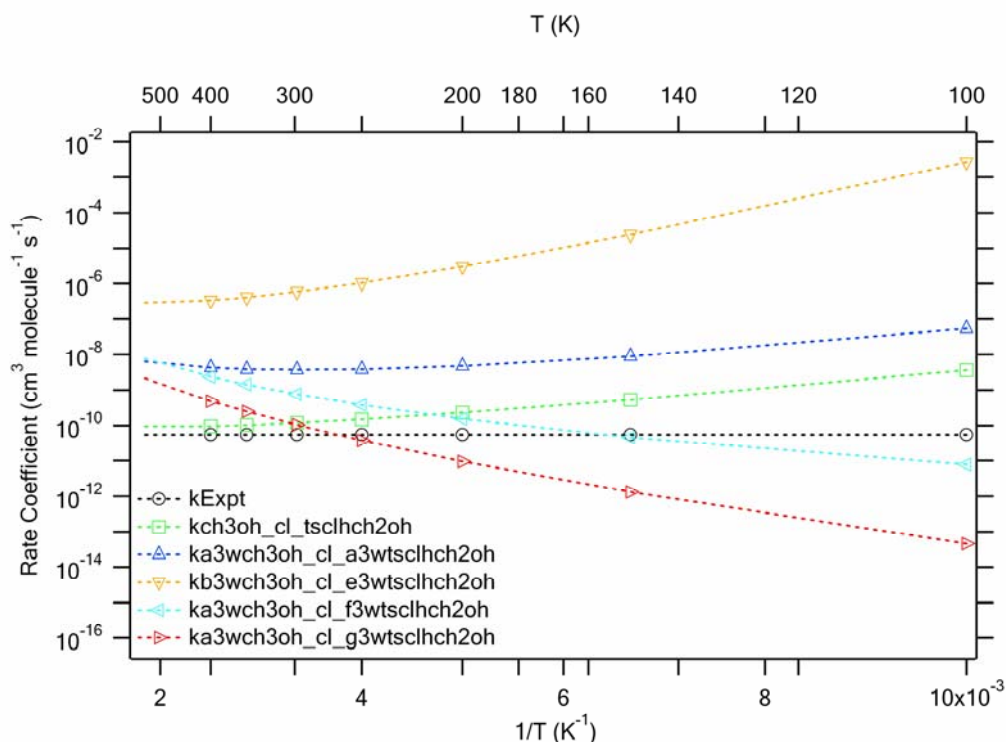
Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, καταδεικνύεται ότι τα δεδομένα αναστρέφονται όσον αφορά στην εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Για τη μοναδική περίπτωση όπου επιτυγχάνεται σχετική γεωμετρική αντιστοιχία μεταξύ ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης, διαφαίνεται πως η αντίδραση είναι σαφέστατα πιο αργή σε σύγκριση με την αέρια φάση, ενώ διαπιστώνεται θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Η μοναδικότητα σε συνδυασμό με τη μη ικανοποιητική γεωμετρική αντιστοιχία, η οποία επηρεάζει και τα κινητικά δεδομένα της συγκεκριμένης περίπτωσης, καταδεικνύουν πως η παρούσα περίπτωση οφείλει να αντιμετωπιστεί με σχετική επιφυλακτικότητα.



Σχήμα 2.A.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch2oh	6.06×10^{-05}	-4.88	2.27×10^{-10}	1.47×10^{-10}	1.17×10^{-10}
a3	1.46×10^{-03}	-5.42	4.71×10^{-09}	3.78×10^{-09}	3.64×10^{-09}
e3	9.05×10^{-03}	-13.49	3.03×10^{-06}	1.05×10^{-06}	5.92×10^{-07}
f3	7.92×10^{-03}	2.61	1.53×10^{-10}	3.78×10^{-10}	7.57×10^{-10}
g3	5.46×10^{-03}	6.62	9.59×10^{-12}	3.80×10^{-11}	1.03×10^{-10}

Πίνακας 2.A.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.

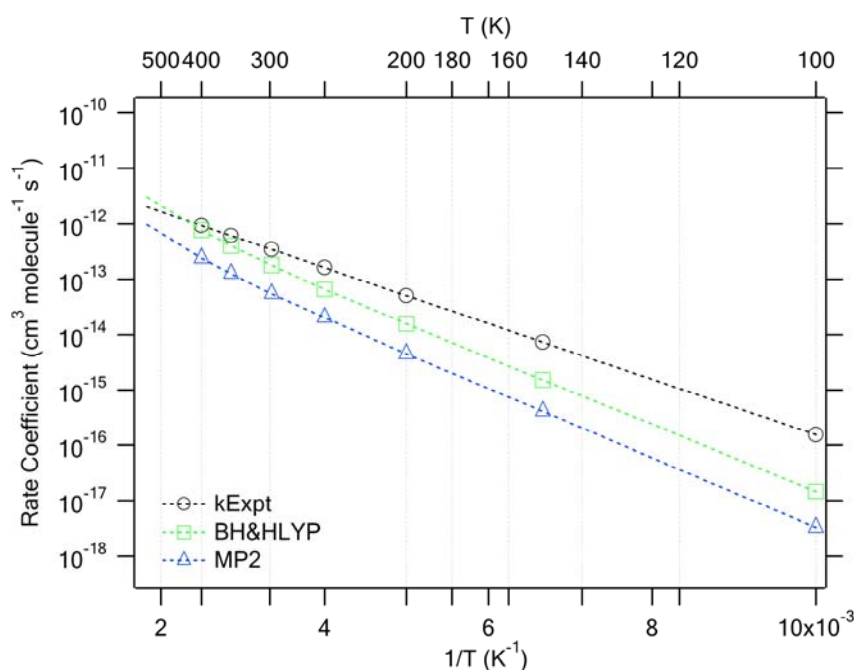
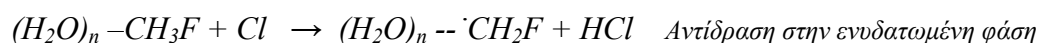


Διάγραμμα 2.A.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

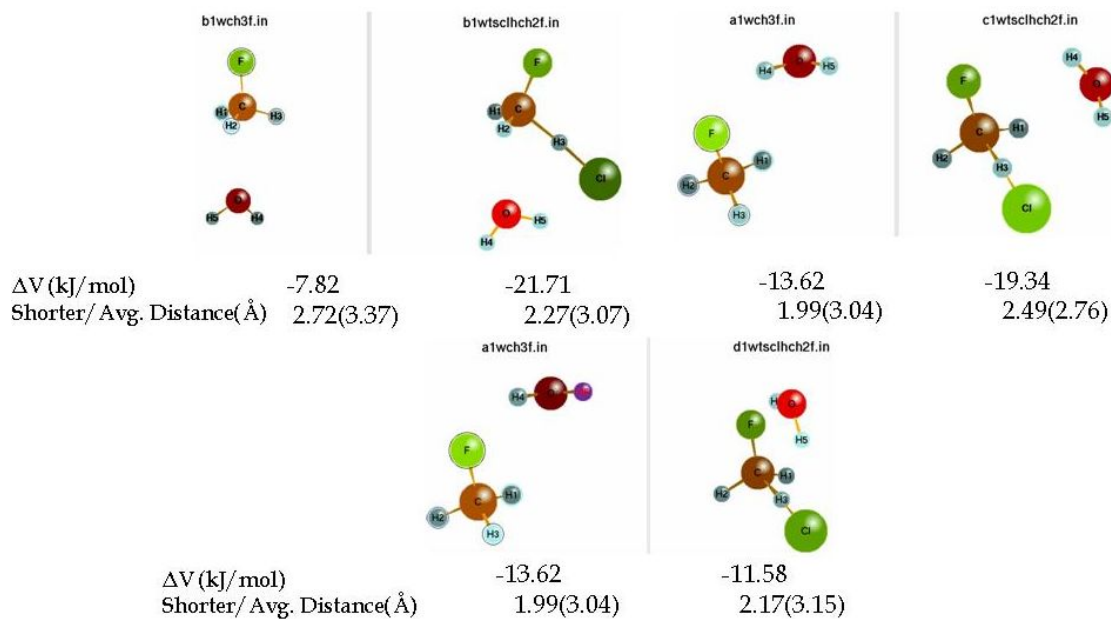
Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, καταδεικνύεται ότι η κατάσταση είναι πιο σαφής, σε σύγκριση με την προηγούμενη περίπτωση επίδρασης του συσσωματώματος δυο μορίων νερού. Έτσι, για δυο περιπτώσεις, η αντίδραση είναι πιο γρήγορη σε σύγκριση με την αέρια φάση και μάλιστα διαφαίνεται αρνητική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, ενώ στις άλλες δυο περιπτώσεις φαίνεται το ακριβώς αντίθετο. Στην περίπτωση μέγιστης επιτάχυνσης υφίστανται δυο δεσμοί υδρογόνου, ένας μεταξύ του ατομικού χλωρίου και του υδρογόνου του ενός εκ των τριών μορίων νερού που συγκροτούν το $(\text{H}_2\text{O})_3$ και άλλη μια μεταξύ του υδροξυλίου της μεθανόλης με το άτομο οξυγόνου του ίδιου μορίου νερού του συσσωματώματος. Η επιρροή της αλληλεπίδρασης αυτής συνίσταται στην σταθεροποίηση του ενυδατωμένου συστήματος, κάτι που αποδεικνύεται από περαιτέρω ταπείνωση της ενέργειας ενεργοποίησης όπως αυτή φαίνεται στον πίνακα 2.A.2.3 και εν τέλει στη ραγδαία επιτάχυνση της αντίδρασης, ενώ το αντιδιαμετρικά αντίθετο συμβαίνει στις περιπτώσεις επιβράδυνσης αφού η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται, λαμβάνοντας μάλιστα θετικές τιμές.

3.3.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH₃F

Σε πρώτη φάση παρατίθενται στο Διάγραμμα 3.A οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και ακολούθως συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H₂O_n (n=1,2,3) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.



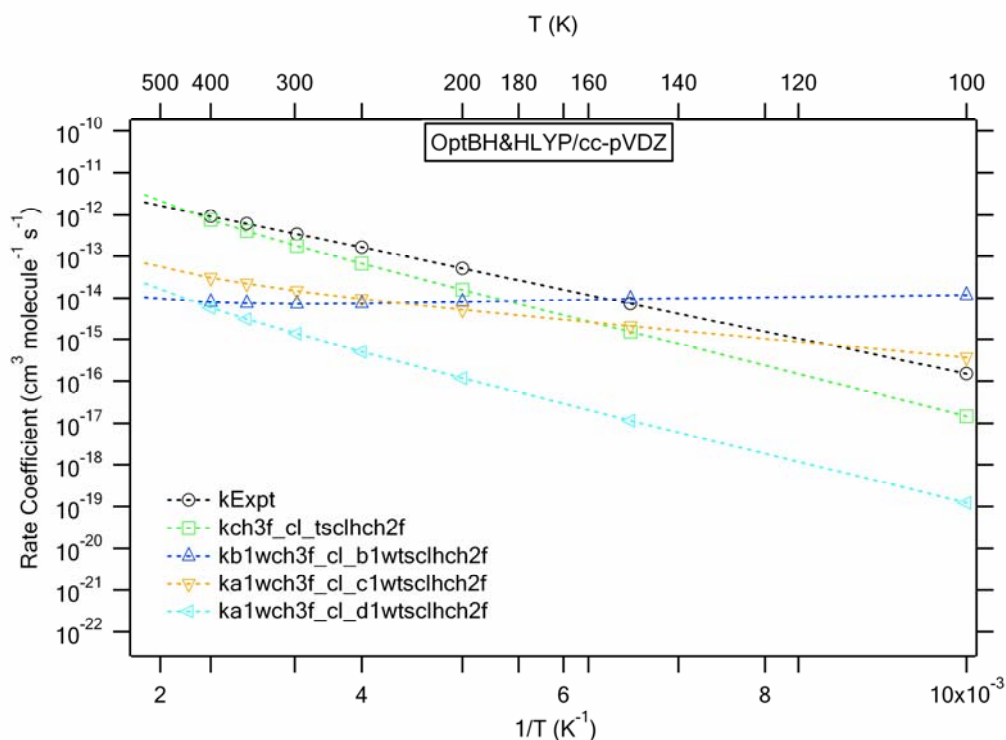
Διάγραμμα 3.A Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση.



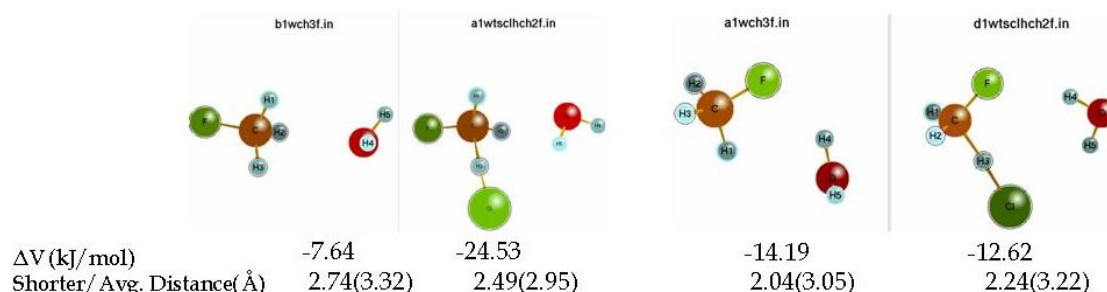
Σχήμα 3.A.1.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch2f	6.90×10^{-05}	13.28	1.56×10^{-14}	6.64×10^{-14}	1.78×10^{-13}
b1	3.78×10^{-08}	1.90	8.08×10^{-15}	7.44×10^{-15}	7.31×10^{-15}
c1	3.15×10^{-07}	5.62	5.21×10^{-15}	9.53×10^{-15}	1.48×10^{-14}
d1	3.80×10^{-07}	12.47	1.18×10^{-16}	5.06×10^{-16}	1.37×10^{-15}

Πίνακας 3.A.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



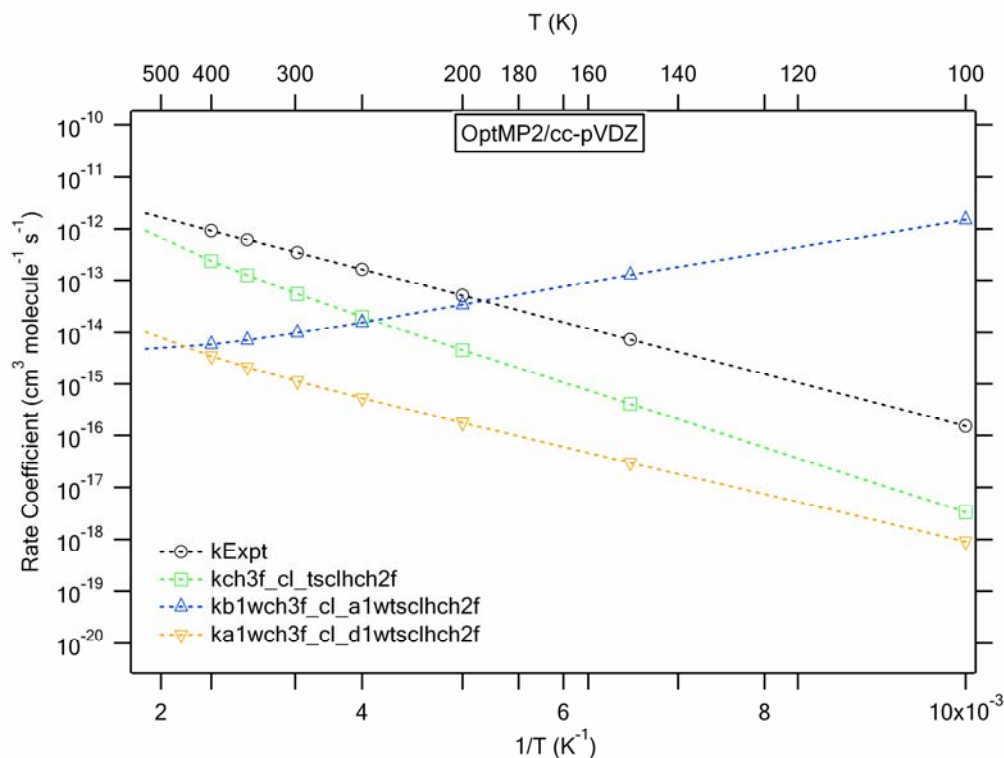
Διάγραμμα 3.A.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 3.A.2.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tschlch2f	2.30×10^{-05}	13.74	4.55×10^{-15}	2.01×10^{-14}	5.50×10^{-14}
a1	7.07×10^{-09}	-3.02	3.43×10^{-14}	1.57×10^{-14}	9.85×10^{-15}
d1	1.32×10^{-07}	10.44	1.74×10^{-16}	5.24×10^{-16}	1.12×10^{-15}

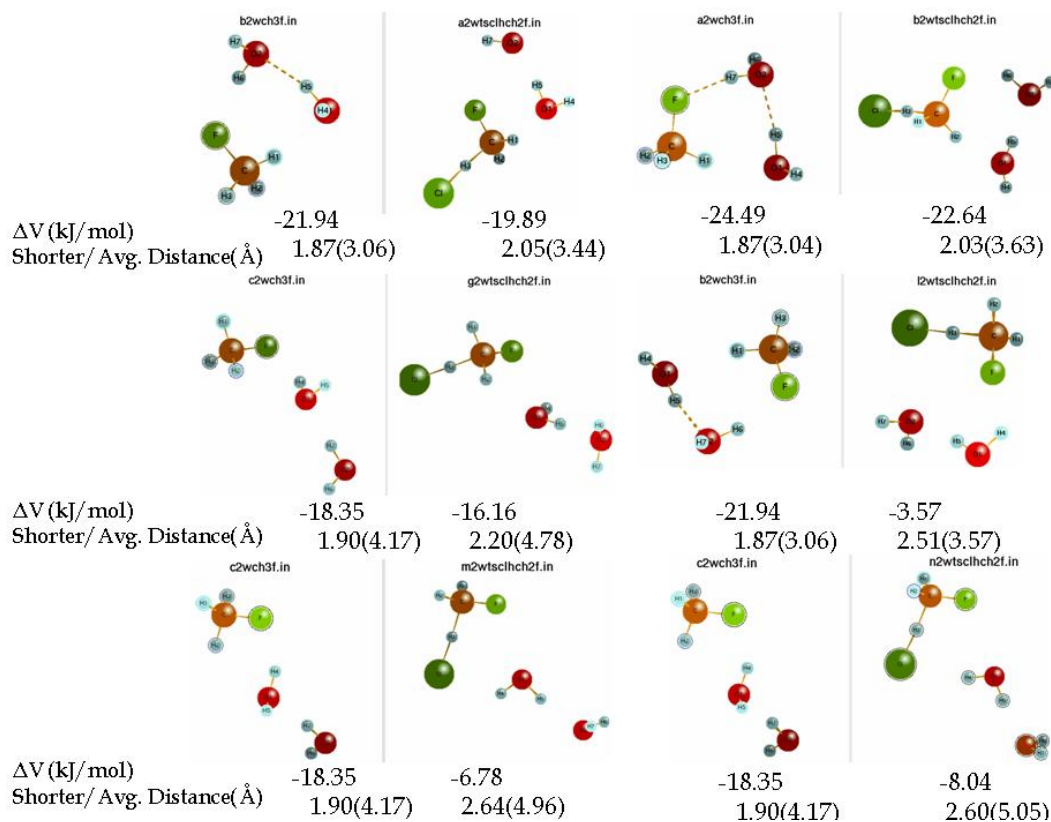
Πίνακας 3.A.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.A.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

Στην περίπτωση της αντίδρασης αυτής, φαίνεται ξεκάθαρα ότι παρουσία ενός μορίου νερού, η αντίδραση συμβαίνει βραδύτερα στις περισσότερες θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, η απόκλιση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων παρουσία νερού μεγαλώνει όσο και περισσότερο σε σχέση με την αέρια φάση, όσο αυξάνει η θερμοκρασία. Παρόλο που οι συντελεστές αυτών αυξάνονται καθώς μεγαλώνει η θερμοκρασία (θετική εξάρτηση), δηλαδή όπως και στην αέρια φάση (πειραματικά και θεωρητικά), εξακολουθεί να υφίσταται ορισμένο ενεργειακό φράγμα στην αντίδραση, διαπιστώνεται δηλαδή πως η παρουσία νερού μεν συντελεί στην ταπείνωση αυτού του φράγματος αλλά τελικά αυτό δεν αρκεί για την επιτάχυνση της αντίδρασης. Φαίνεται μάλιστα πως όταν το συσσωμάτωμα νερού αλληλεπιδρά τόσο με το ατομικό χλώριο αλλά και με το φθόριο του φθορομεθανίου (δομή d1 στο σχήμα 3.A.1.1 και 3.A.2.1.) η αντίδραση επιβραδύνεται στο μέγιστο βαθμό. Κοινό παράγοντα αποτελεί η ιδιαίτερα σημαντική ελάττωση (έως και τέσσερις τάξεις μεγέθους) του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που καταδεικνύει πως η

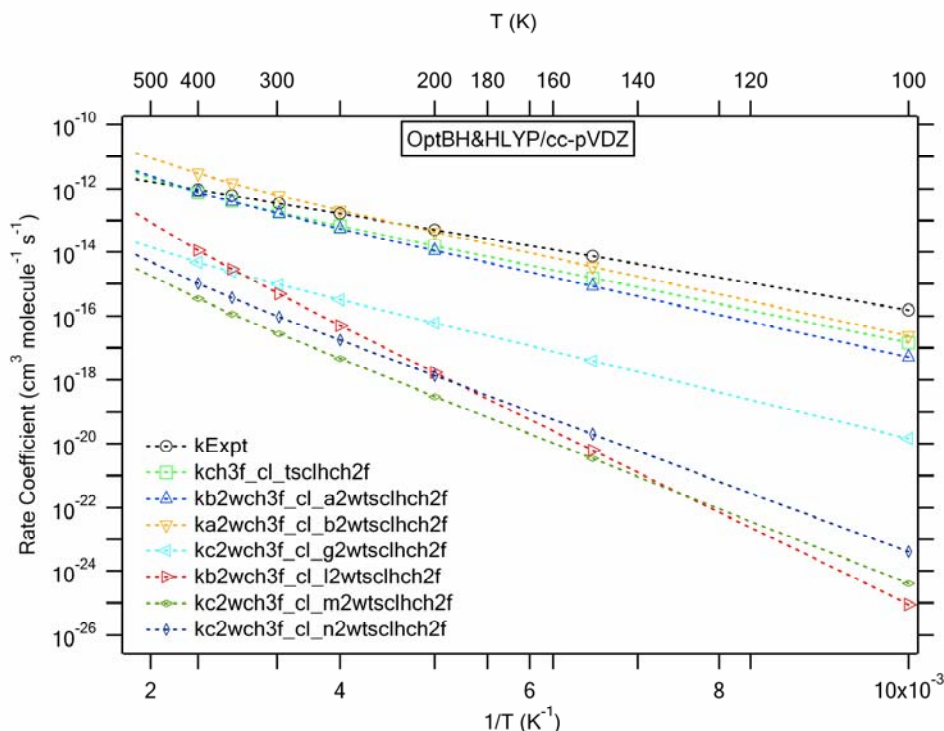
εν λόγω αντίδραση δεν ευνοείται εντροπικά, συντελώντας τελικά στην γενικότερη εικόνα που φανερώνει επιβράδυνση της αντίδρασης



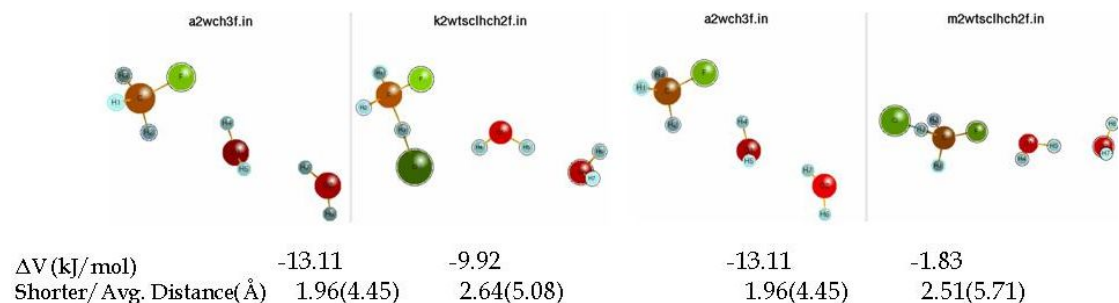
Σχήμα 3.A.1.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsc1ch2f	6.90×10^{-05}	13.28	1.56×10^{-14}	6.64×10^{-14}	1.78×10^{-13}
a2	6.86×10^{-05}	13.30	1.10×10^{-14}	5.47×10^{-14}	1.62×10^{-13}
b2	2.31×10^{-04}	12.72	4.27×10^{-14}	2.06×10^{-13}	6.03×10^{-13}
g2	1.29×10^{-06}	16.07	6.04×10^{-17}	3.17×10^{-16}	9.62×10^{-16}
l2	7.59×10^{-05}	28.18	1.65×10^{-18}	5.04×10^{-17}	4.83×10^{-16}
m2	1.20×10^{-06}	24.58	3.04×10^{-19}	4.61×10^{-18}	2.78×10^{-17}
n2	2.14×10^{-06}	22.98	1.34×10^{-18}	1.74×10^{-17}	9.46×10^{-17}

Πίνακας 3.A.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο, στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



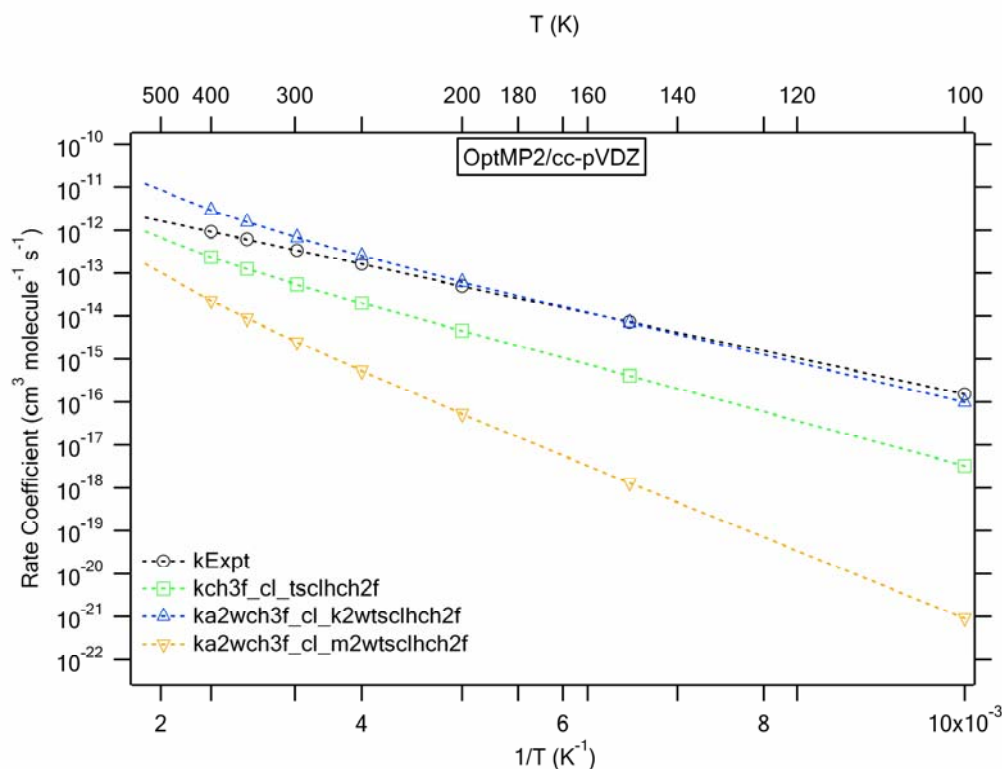
Διάγραμμα 3.A.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 3.A.2.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE [‡] (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tschlch2f	2.30×10 ⁻⁰⁵	13.74	4.55×10 ⁻¹⁵	2.01×10 ⁻¹⁴	5.50×10 ⁻¹⁴
k2	1.48×10 ⁻⁰⁴	11.51	6.29×10 ⁻¹⁴	2.57×10 ⁻¹³	6.82×10 ⁻¹³
m2	9.78×10 ⁻⁰⁶	19.19	5.30×10 ⁻¹⁷	5.30×10 ⁻¹⁶	2.49×10 ⁻¹⁵

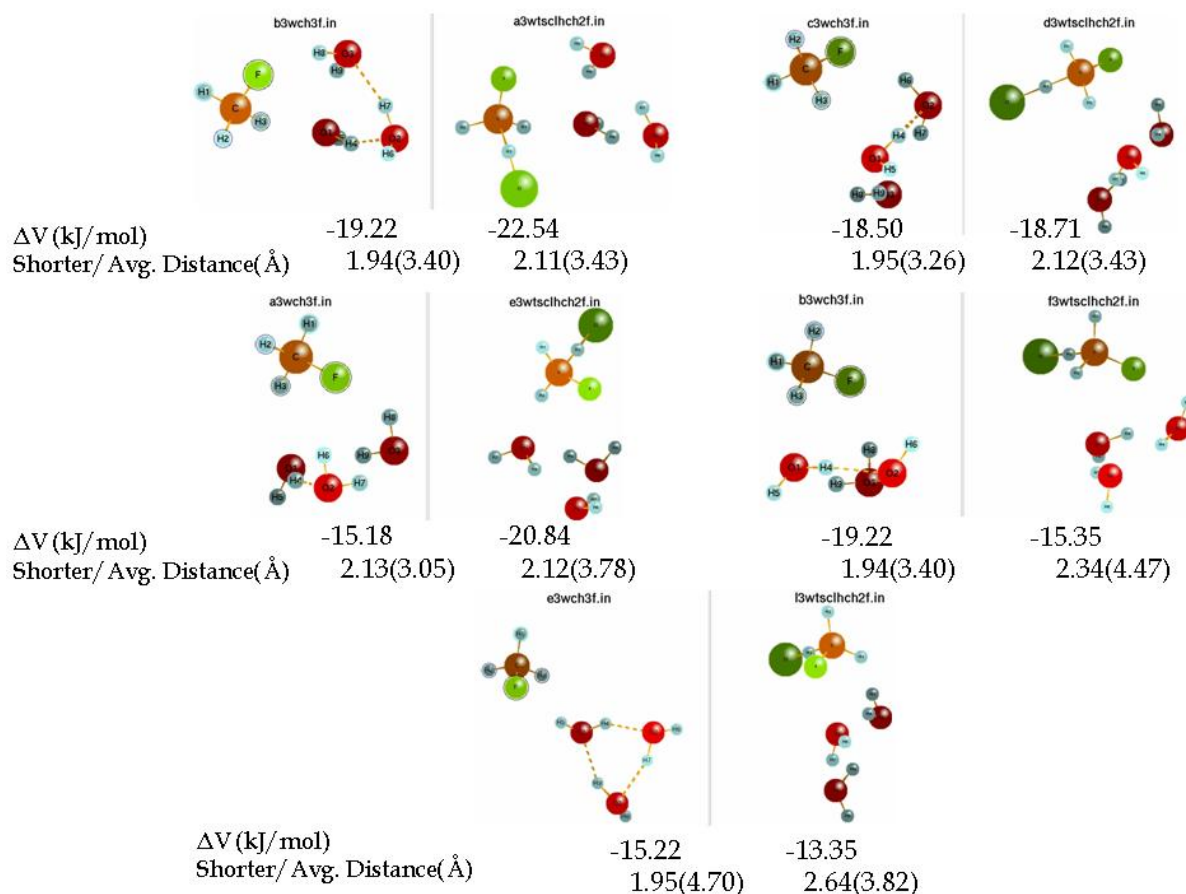
Πίνακας 3.A.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE[‡]) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.A.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, καταδεικνύεται πως η αντίδραση σχεδόν αποκλειστικά επιβραδύνεται, πλην μιας περίπτωσης (δομή b2 & k2 στα σχήματα 3.A.1.2 και 3.A.2.2 αντίστοιχα) και για τα δυο επίπεδα θεωρίας, η οποία επιταχύνεται ελαφρώς σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, για την πλειονότητα τιμών θερμοκρασιών. Έτσι οι περισσότερες περιπτώσεις φαίνεται πως καθίστανται πιο αργές σε σχέση με εκείνη στην αέρια φάση και μάλιστα για όλα τα ενδεχόμενα δομών, παρουσιάζεται θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Συνεπώς, η αντίδραση εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα μέσω ορισμένου ενεργειακού φράγματος, το οποίο εν προκειμένω φαίνεται να είναι επαυξημένο σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, όπως ομοίως παρατηρείται μείωση και για το λόγο των συναρτήσεων επιμερισμού. Ο συνδυασμός αυτός συνεπάγεται την εικόνα που φανερώνει επιβράδυνση της αντίδρασης. Αντίθετα, στη μια περίπτωση όπου ο συντελεστής ταχύτητας είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με την αέρια φάση μέχρι τους 400K, παρουσιάζεται ισχυρή επίδραση του συστήματος (H₂O)₂ στη μεταβατική κατάσταση, γεγονός που προφανώς

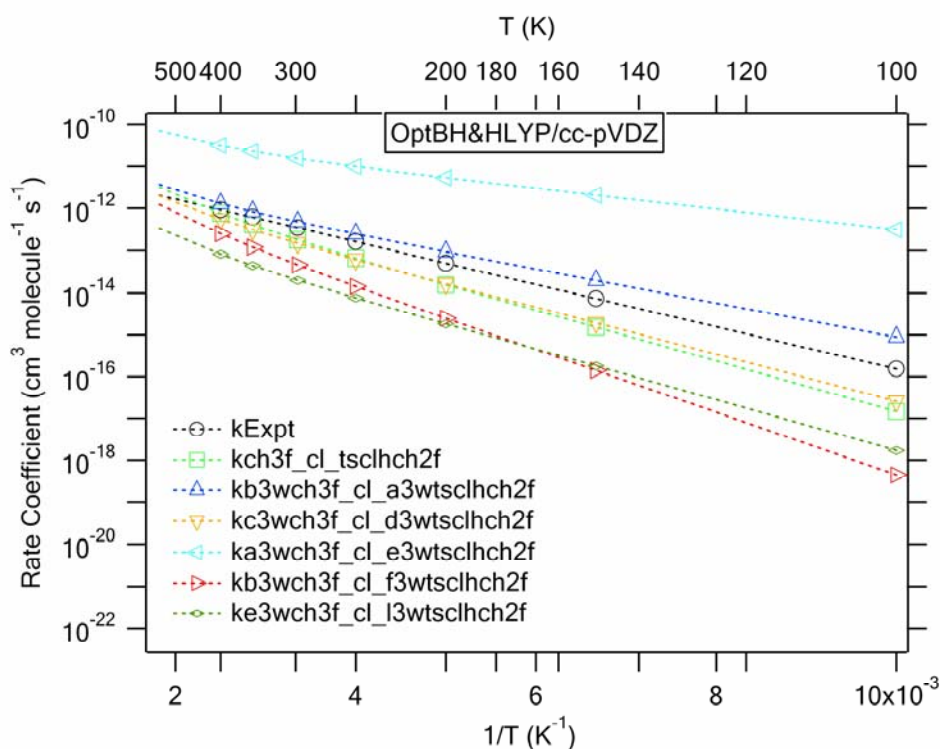
επηρεάζει σε μικρό βαθμό το ενεργειακό φράγμα της, καθώς η μείωση της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων είναι σχεδόν ανεπαίσθητη 12.72 kJ/mol και 11.51 kJ/mol σε σχέση με το φράγμα των 13.28 kJ/mol και 13.74 kJ/mol για την αντίδραση στην αέρια φάση αντίστοιχα. Επιπρόσθετα και οι δυο αυτές περιπτώσεις είναι οι μοναδικές οι οποίες διέπονται από διακριτή αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, συντελώντας κυρίως εντροπικά τελικά στην επιτάχυνση της περίπτωσης αυτής αντίδρασης.



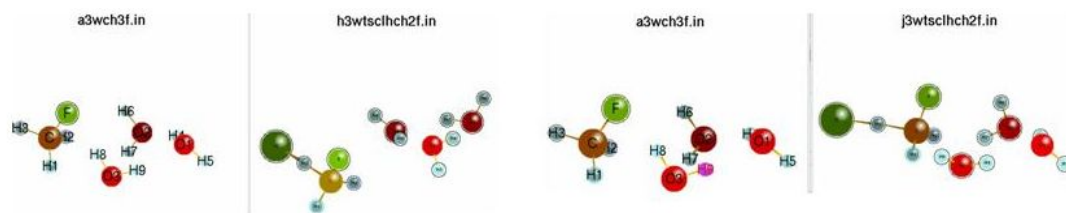
Σχήμα 3.A.1.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhch2f	6.90×10^{-05}	13.28	1.56×10^{-14}	6.64×10^{-14}	1.78×10^{-13}
a3	2.90×10^{-05}	8.44	9.43×10^{-14}	2.47×10^{-13}	4.79×10^{-13}
d3	2.91×10^{-05}	11.48	1.65×10^{-14}	6.16×10^{-14}	1.49×10^{-13}
e3	2.34×10^{-04}	4.81	5.38×10^{-12}	1.00×10^{-11}	1.56×10^{-11}
f3	3.83×10^{-05}	14.92	2.47×10^{-15}	1.44×10^{-14}	4.66×10^{-14}
l3	5.92×10^{-06}	12.55	1.83×10^{-15}	7.65×10^{-15}	2.01×10^{-14}

Πίνακας 3.A.1.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.A.1.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

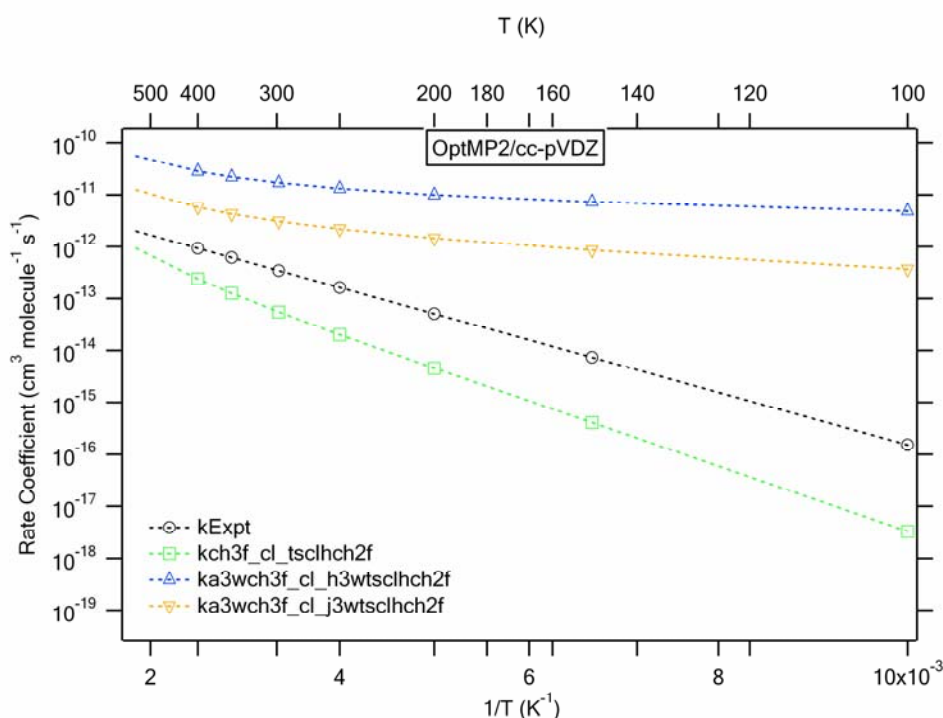


ΔV (kJ/mol)	-12.62	-17.29	-12.62	-15.86
Shorter/ Avg. Distance (Å)	2.25(3.65)	2.44(4.41)	2.25(3.65)	2.44(4.36)

Σχήμα 3.A.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsc1hch2f	2.30×10^{-05}	13.74	4.55×10^{-15}	2.01×10^{-14}	5.50×10^{-14}
h3	6.00×10^{-05}	1.56	9.90×10^{-12}	1.31×10^{-11}	1.69×10^{-11}
j3	1.61×10^{-05}	2.78	1.45×10^{-12}	2.18×10^{-12}	3.05×10^{-12}

Πίνακας 3.A.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.A.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

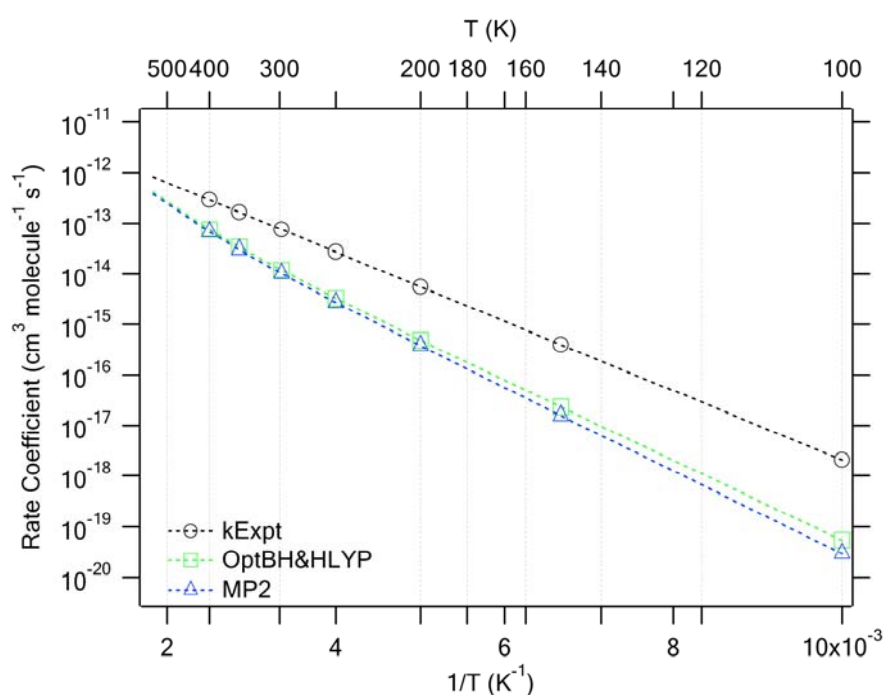
Τέλος, στις αντιδράσεις που συμβαίνουν παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, για όλες τις ισομερείς δομές ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που βρέθηκαν, καθίσταται ξεκάθαρο πως η αντίδραση επιταχύνεται σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, όταν επικρατεί ένα συγκεκριμένο μοτίβο αλληλεπίδρασης, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Φαίνεται μάλιστα πως το κύριο μοτίβο αλληλεπίδρασης που οδηγεί σε τέτοια φαινόμενα διέπεται από τη σχεδόν αποκλειστική αλληλεπίδραση του συσσωματώματος $(\text{H}_2\text{O})_3$ με ένα άτομο υδρογόνου και το άτομο φθορίου του μορίου CH_3F , ενώ ταυτόχρονα το άτομο χλωρίου απάγει το άτομο υδρογόνου το οποίο δε βρίσκεται στην περιοχή όπου υφίσταται η παραπάνω αλληλεπίδραση, δομή e3 και h3 για τα δυο επίπεδα θεωρίας αντίστοιχα, στα σχήματα 3.A.1.3 και 3.A.2.3, γεγονός το οποίο προφανώς σταθεροποιεί ιδιαίτερα την ενυδατωμένη μεταβατική κατάσταση. Η επιτάχυνση η οποία παρατηρείται σε αυτή την περίπτωση προέρχεται τόσο από την ισχυρή ταπείνωση του ενεργειακού φράγματος όσο και από την αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, συνδυασμός που ευνοεί κινητικά και εντροπικά την ιδιαίτερη αύξηση (δυο τάξεις μεγέθους) του συντελεστή ταχύτητας αυτής της περίπτωσης αντίδρασης.

Επιπρόσθετα, στην ολότητα των περιπτώσεων παρουσιάζεται θετική εξάρτηση συντελεστή ταχύτητας-θερμοκρασίας, συνεπώς οι αντιδράσεις εξακολουθούν να διέρχονται από κάποιο ενεργειακό φράγμα. Είναι προφανές πως στις περιπτώσεις όπου οι συντελεστές ταχύτητας είναι μεγαλύτεροι, η επιτάχυνση προέρχεται κινητικά, καθώς το ενεργειακό φράγμα έχει ελαττωθεί αισθητά σε σχέση με την αέρια φάση (για αυτό και η κλίση (E_a/R) στα διαγράμματα είναι μικρότερη), ενώ αντίθετα ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού γενικότερα φαίνεται πως μειώνεται.

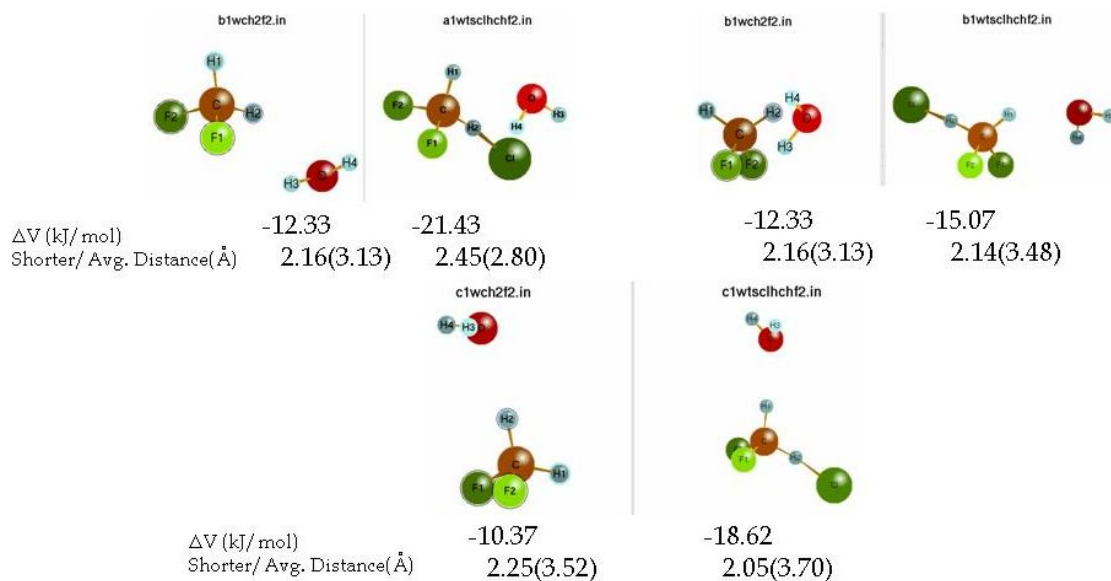
3.4.A Αντίδραση ατόμων Cl με CH_2F_2

Αρχικά παραβάλλονται στο διάγραμμα 4.A οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και ακολούθως συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H_2O_n ($n=1,2,3$) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων

ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.



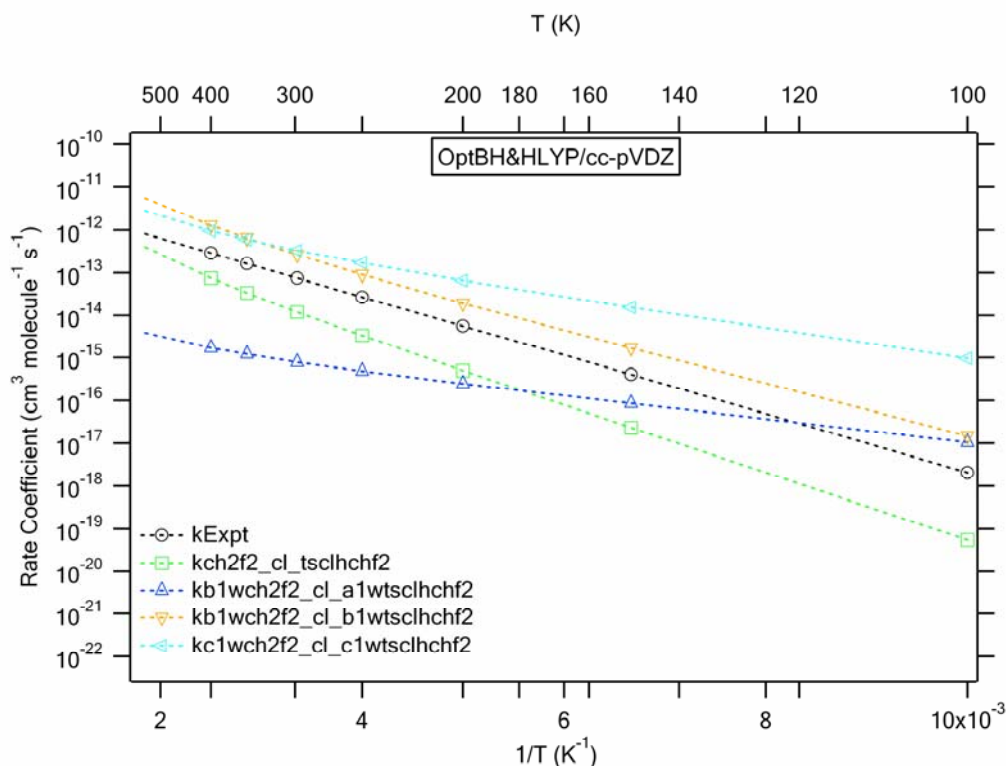
Διάγραμμα 4.Α Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση.



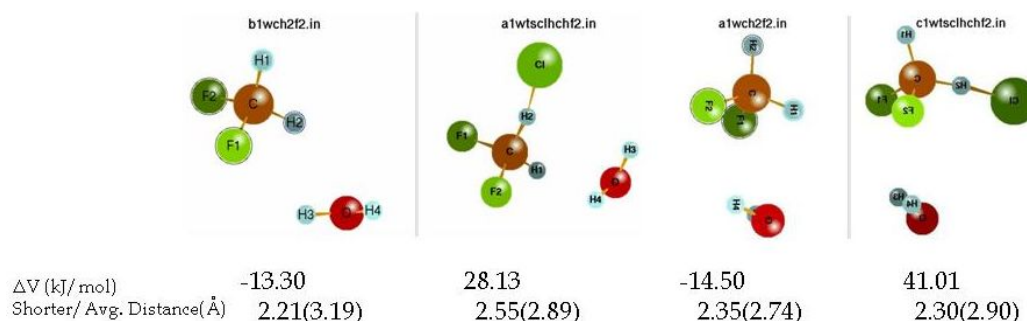
Σχήμα 4.A.1.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhchf2	1.62×10^{-05}	16.43	4.89×10^{-16}	3.27×10^{-15}	1.18×10^{-14}
a1	2.95×10^{-08}	7.15	2.44×10^{-16}	4.81×10^{-16}	7.82×10^{-16}
b1	7.36×10^{-05}	12.20	1.93×10^{-14}	9.11×10^{-14}	2.65×10^{-13}
c1	1.75×10^{-05}	7.94	6.60×10^{-14}	1.70×10^{-13}	3.33×10^{-13}

Πίνακας 4.A.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



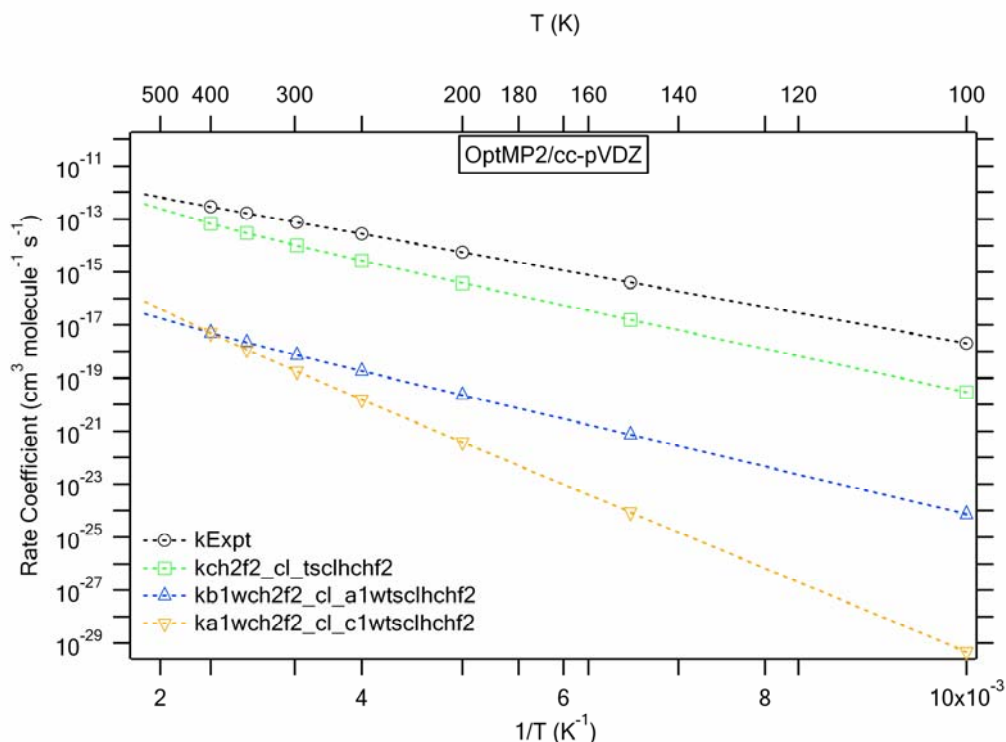
Διάγραμμα 4.A.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 4.A.2.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tschlchf2	1.65×10^{-05}	17.02	3.78×10^{-16}	2.69×10^{-15}	1.01×10^{-14}
a1	6.11×10^{-09}	19.62	2.25×10^{-20}	1.82×10^{-19}	7.25×10^{-19}
c1	1.72×10^{-07}	31.50	3.76×10^{-22}	1.53×10^{-20}	1.75×10^{-19}

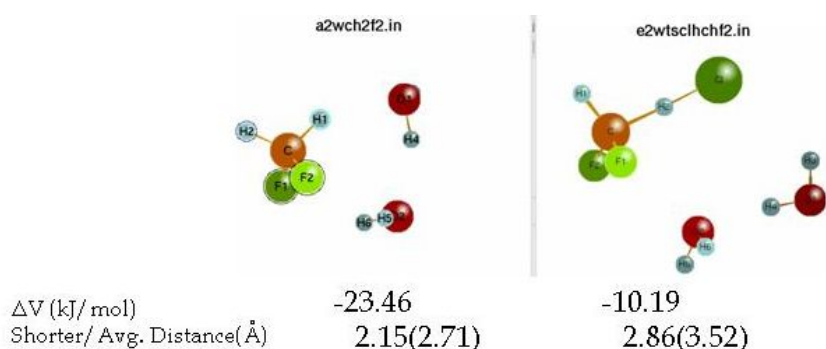
Πίνακας 4.A.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.A.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

Στην περίπτωση των αντιδράσεων παρουσία του ενός μορίου νερού διαφαίνεται ότι παρουσία ενός μορίου νερού, η αντίδραση επιταχύνεται με βάση τα δεδομένα στο επίπεδο BH&HLYP σε αντίθεση με το MP2, όπου επιβραδύνεται εξαιρετικά σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Στα δεδομένα του πρώτου επιπέδου, για όλες τις ισομερείς δομές ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που εντοπίστηκαν, παρατηρείται μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων ενώ σε δυο από τις τρεις περιπτώσεις ζευγών (δομές b1 και c1 στο σχήμα 4.A.1.1) παρατηρείται ταυτόχρονα και αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, συνδυασμός που ευνοεί τόσο κινητικά όσο και εντροπικά την επιτάχυνση της αντίδρασης. Μέσα από αυτόν τον συνδυασμό, διαφαίνεται πάλι το μοτίβο αλληλεπίδρασης που παρατηρήθηκε και στις αντιδράσεις φθορομεθανίου, μοτίβο στο οποίο το μόριο νερού αλληλεπιδρά με το μόριο στην περιοχή η οποία περιλαμβάνει τα δυο άτομα φθορίου και το ένα άτομο υδρογόνου, ενώ το ατομικό χλώριο απάγει το άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται εκτός της περιοχής αυτής.

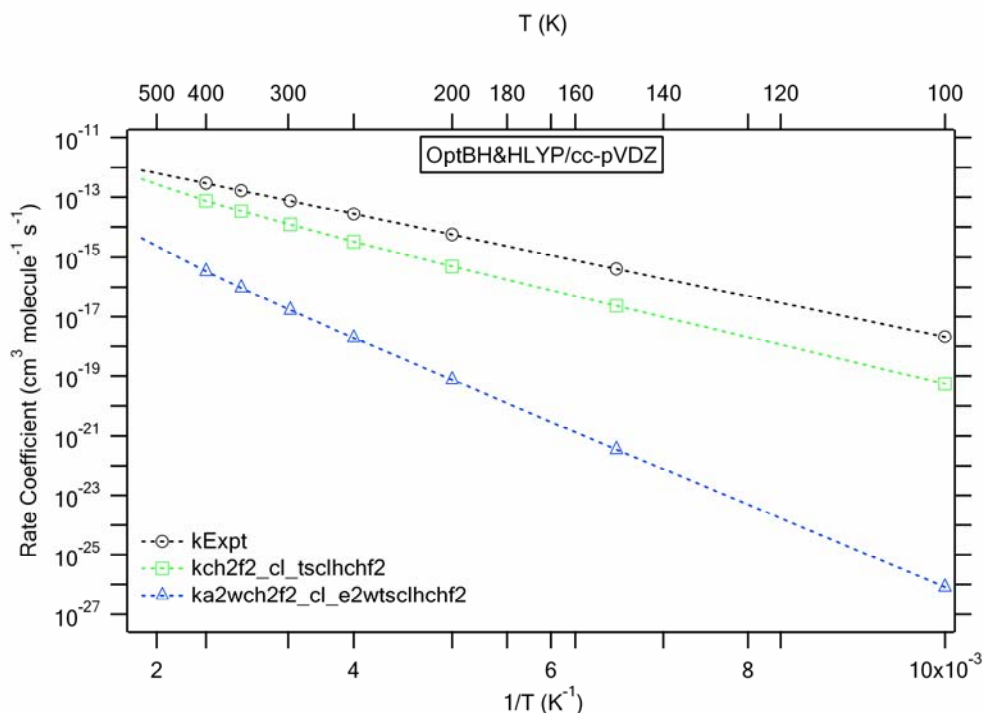
Αντίθετα, τα δεδομένα στο επίπεδο MP2 τα δεδομένα υποδεικνύουν πως υπάρχει ισχυρότατη θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία γεγονός που επιβεβαιώνει την ραγδαία επιβράδυνση της αντίδρασης παρουσίας νερού αφού έχει επαυξηθεί σημαντικά το ενεργειακό φράγμα σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.A.2.1. Συν τοις άλλοις παρατηρείται μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, γεγονός που συντελεί και αυτό στην εικόνα που φανερώνει επιβράδυνση της αντίδρασης. Εξάλλου, θεωρείται αξιόλογο να σημειωθεί πως το αντίστοιχο μοτίβο αλληλεπίδρασης σε αυτό το επίπεδο θεωρίας δεν εμφανίζεται.



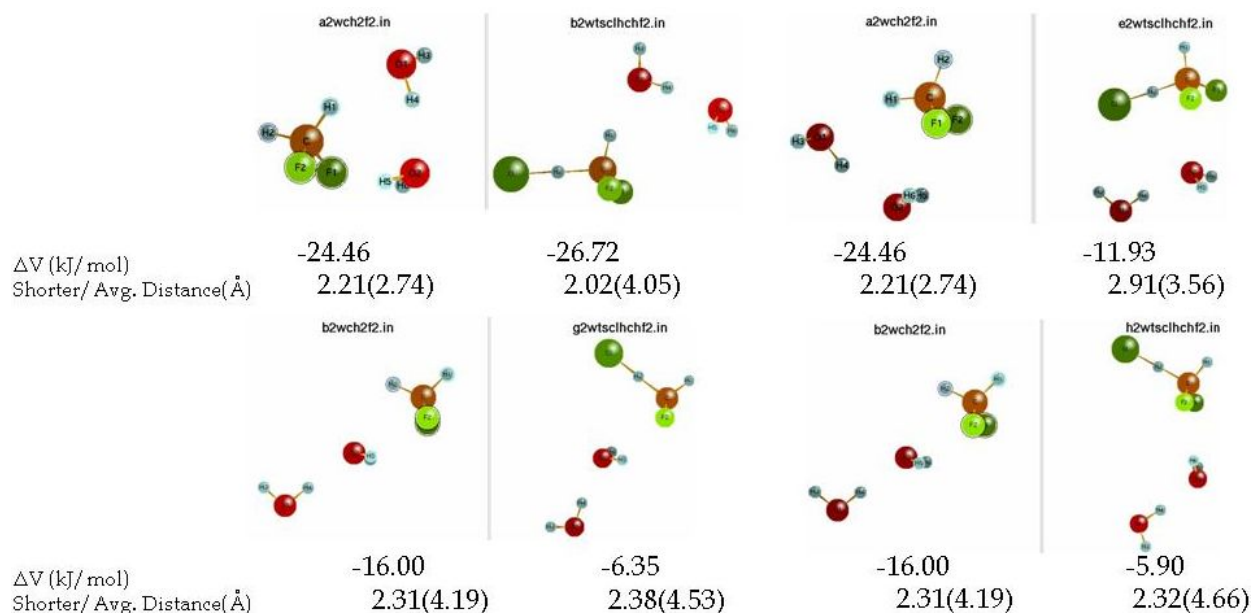
Σχήμα 4.A.1.2 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
t Schlchf2	1.62×10^{-05}	16.43	4.89×10^{-16}	3.27×10^{-15}	1.18×10^{-14}
e2	2.38×10^{-06}	27.89	7.39×10^{-20}	1.93×10^{-18}	1.66×10^{-17}

Πίνακας 4.A.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



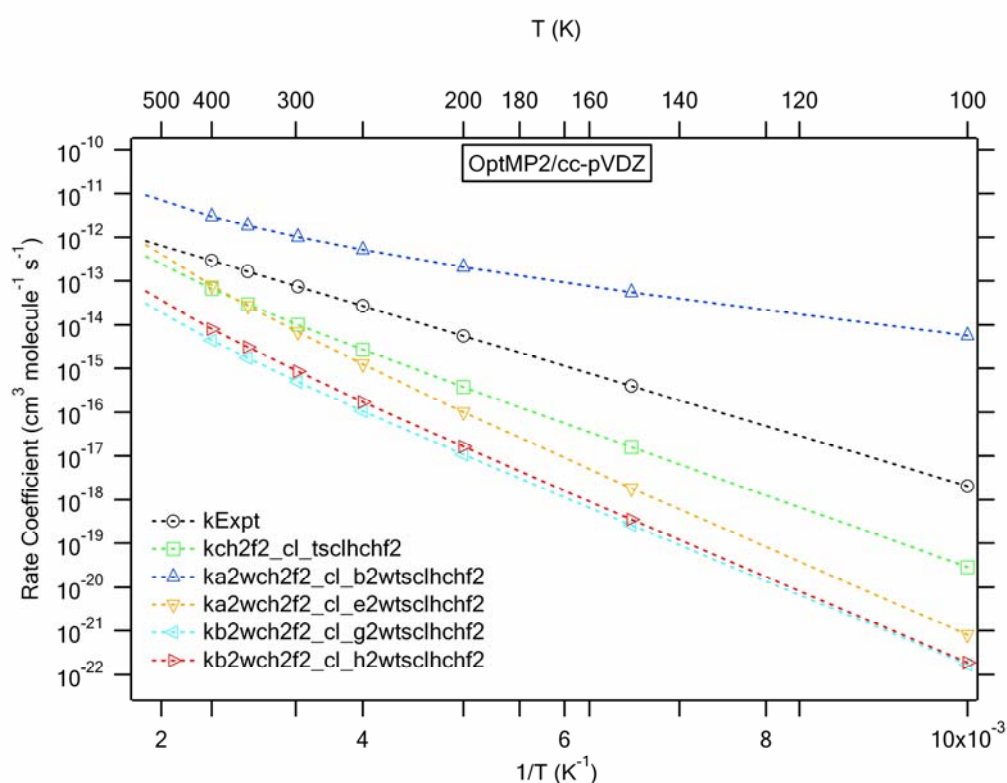
Διάγραμμα 4.A.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 4.A.2.2 Δομή των ενδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsc1hchf2	1.65×10^{-05}	17.02	3.78×10^{-16}	2.69×10^{-15}	1.01×10^{-14}
b2	2.49×10^{-05}	5.59	2.06×10^{-13}	5.15×10^{-13}	1.01×10^{-12}
e2	3.30×10^{-05}	19.26	1.01×10^{-16}	1.24×10^{-15}	6.82×10^{-15}
g2	1.89×10^{-06}	19.24	1.07×10^{-17}	1.06×10^{-16}	4.95×10^{-16}
h2	3.78×10^{-06}	19.65	1.62×10^{-17}	1.74×10^{-16}	8.48×10^{-16}

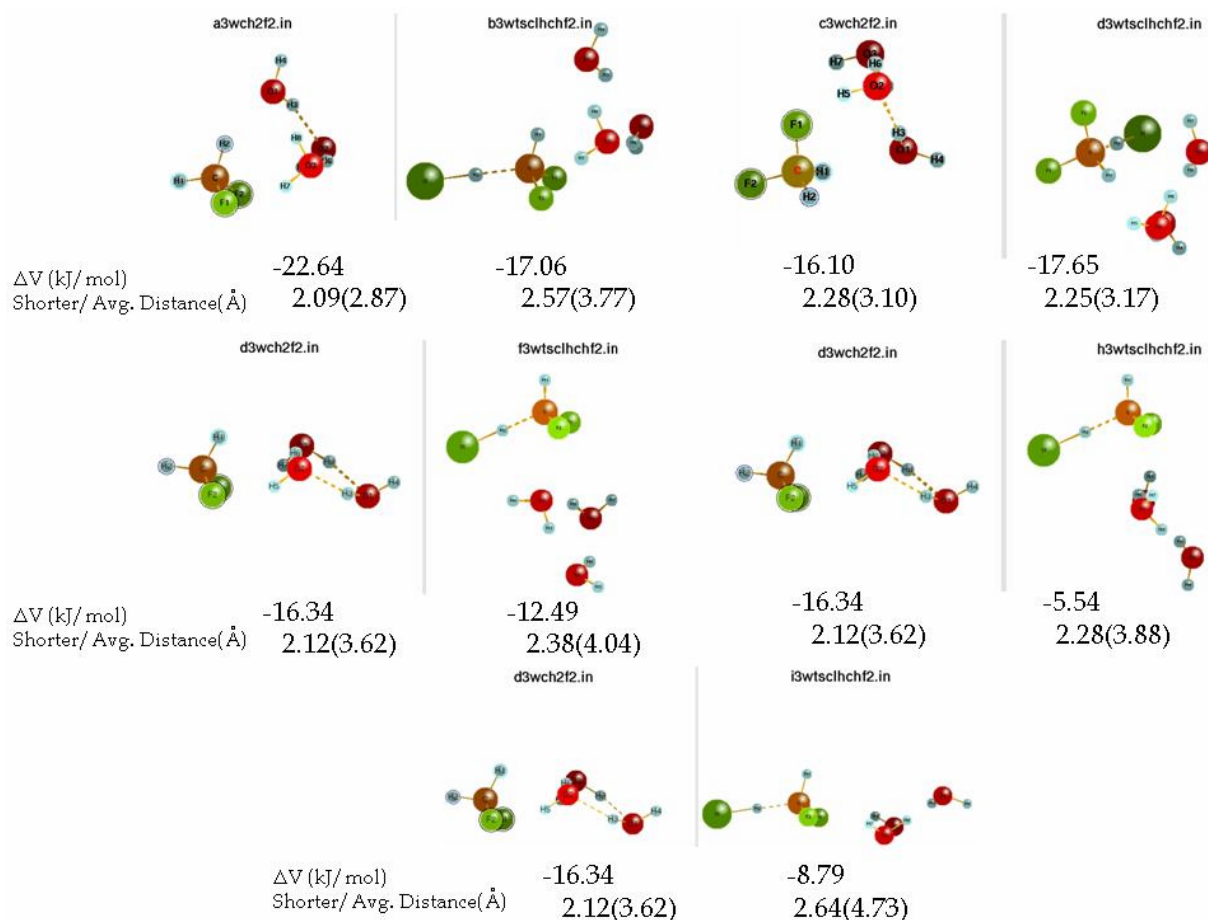
Πίνακας 4.A.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.A.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, καταδεικνύεται πως για την πλειονότητα των ζευγών ισομερών δομών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων / συμπλόκων που βρέθηκαν, η αντίδραση επιβραδύνεται σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, για την πλειονότητα των τιμών θερμοκρασιών. Όλες οι αντιδράσεις ανεξαρτήτως επιτάχυνσης ή επιβράδυνσης

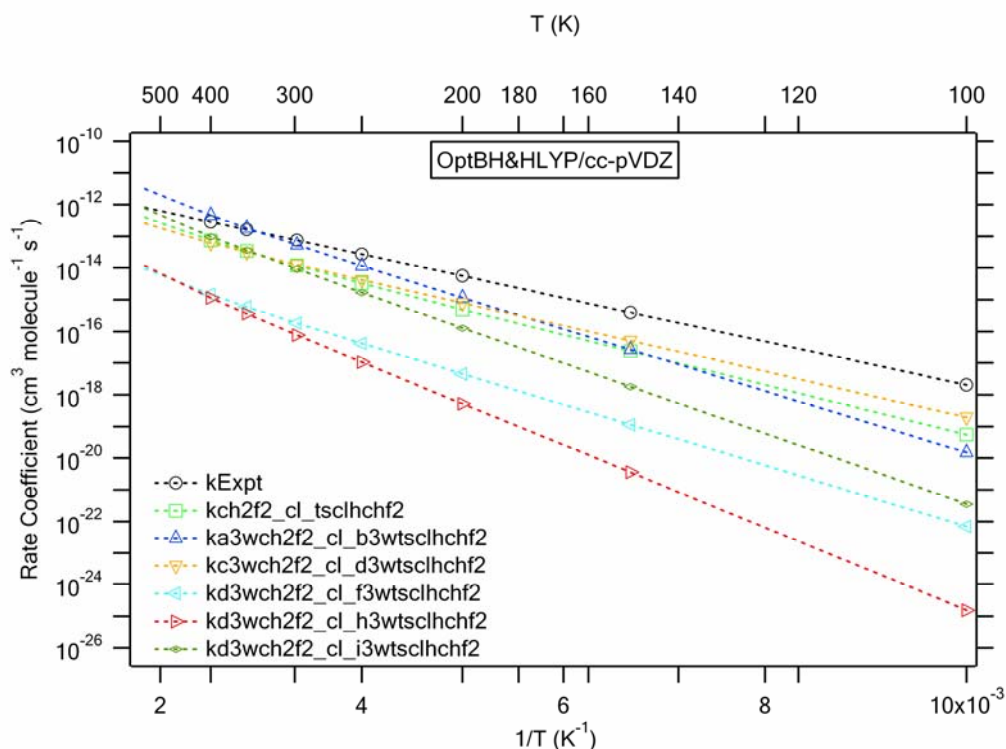
παρουσιάζουν θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Συνεπώς, εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα μέσω κάποιου ενεργειακού φράγματος, το οποίο για την μοναδική περίπτωση ταχύτερης αντίδρασης (δομή b2 στο σχήμα 4.A.2.2 για το επίπεδο MP2), εν προκειμένω αποδεικνύεται να μειώνεται σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, αντίθετα με τις βραδύτερες, στις οποίες παρατηρείται αύξηση του εν λόγω φράγματος αλλά και γενικότερη μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Σε αυτή την αποκλειστική περίπτωση αλληλεπίδρασης η οποία υποδεικνύει επιτάχυνση, παρατηρείται παράλληλα και ταυτόχρονη αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, συνδυασμός ο οποίος υφίσταται μόνο σε αυτό το ενδεχόμενο, δικαιολογώντας εύλογα το φαινόμενο της αύξησης του συντελεστή ταχύτητας σε σχέση με την αέρια φάση. Επιβεβαιώνεται για ακόμη μια φορά το μοτίβο αλληλεπίδρασης που παρατηρήθηκε και προηγουμένως, στο οποίο το μόριο νερού αλληλεπιδρά με το μόριο στην περιοχή η οποία περιλαμβάνει τα δυο άτομα φθορίου και το ένα άτομο υδρογόνου, ενώ το ατομικό χλώριο απάγει το άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται εκτός της περιοχής αυτής. Χρήσιμη παρατήρηση αποτελεί πως το μοτίβο αλληλεπίδρασης αυτής, φαίνεται να ευνοείται τόσο κινητικά, δηλαδή από τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, όσο και εντροπικά δηλαδή από την αύξηση του προεκθετικού παράγοντα. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση παρουσίας του ενός μορίου νερού, έτσι και στην περίπτωση του συσσωματώματος (H₂O)₂ η κύρια επίπτωση αυτού στο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης είναι κυρίως η επιβράδυνση. Οι περισσότερες περιπτώσεις αλληλεπιδράσεων φαίνεται πως δεν ευνοούν την σταθεροποίηση του συστήματος της ενυδατωμένης κατάστασης για αυτό και το κύριο φαινόμενο που παρατηρείται είναι η επιβράδυνση.



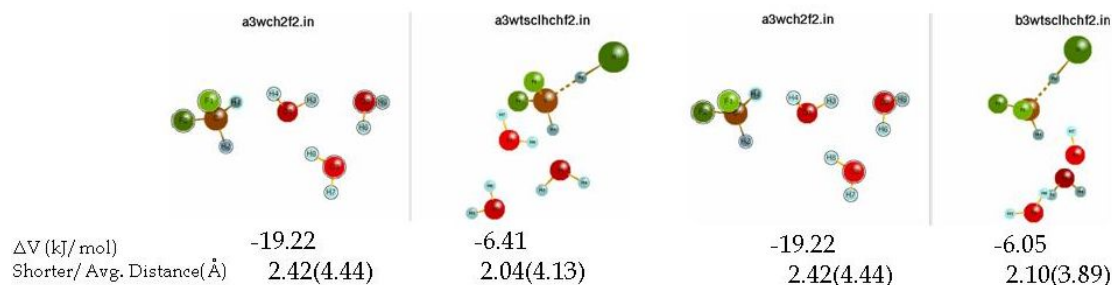
Σχήμα 4.A.1.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tscclhchf2	1.62×10^{-05}	16.43	4.89×10^{-16}	3.27×10^{-15}	1.18×10^{-14}
b3	1.81×10^{-04}	18.74	1.15×10^{-15}	1.15×10^{-14}	5.34×10^{-14}
d3	1.04×10^{-05}	15.05	7.91×10^{-16}	4.18×10^{-15}	1.27×10^{-14}
f3	1.27×10^{-06}	20.00	4.48×10^{-18}	4.18×10^{-17}	1.84×10^{-16}
h3	5.09×10^{-06}	26.40	5.22×10^{-19}	1.06×10^{-17}	7.62×10^{-17}
i3	1.01×10^{-04}	21.76	1.28×10^{-16}	1.68×10^{-15}	9.23×10^{-15}

Πίνακας 4.A.1.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



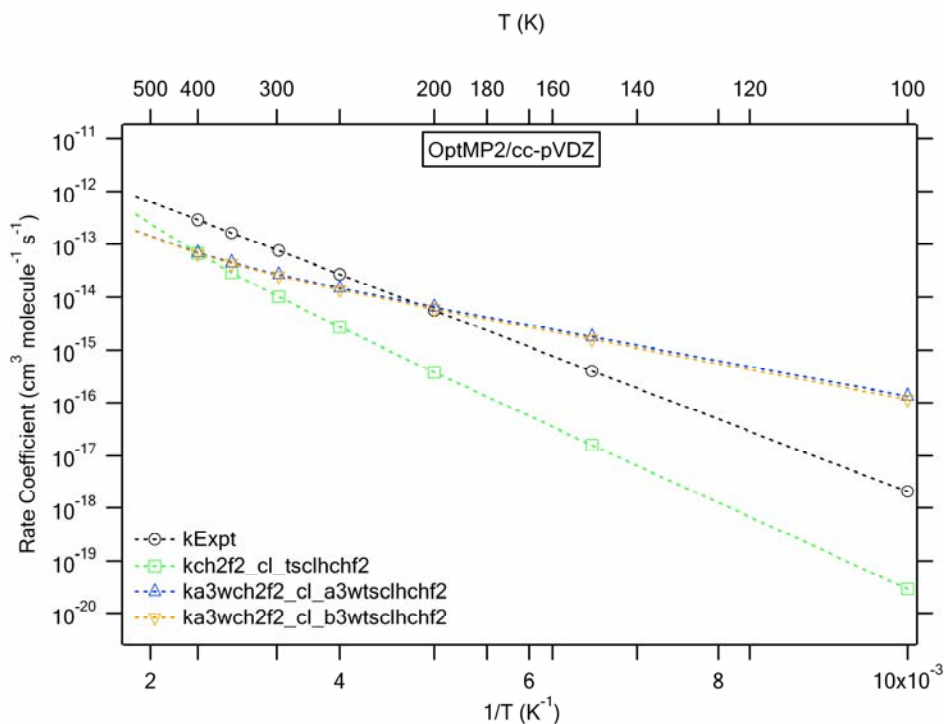
Διάγραμμα 4.A.1.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.



Σχήμα 4.A.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	$Q_{rat}(298)$	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	$k(200)$	$k(250)$	$k(298)$
tsc1hchf2	1.65×10^{-05}	17.02	3.78×10^{-16}	2.69×10^{-15}	1.01×10^{-14}
a3	1.21×10^{-06}	8.04	6.42×10^{-15}	1.48×10^{-14}	2.67×10^{-14}
b3	1.20×10^{-06}	8.14	5.91×10^{-15}	1.38×10^{-14}	2.53×10^{-14}

Πίνακας 4.A.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



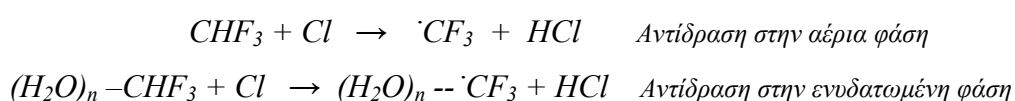
Διάγραμμα 4.A.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

Τέλος στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, εξακριβώνεται πως στο επίπεδο BH&HLYP για τις περισσότερες ισομερείς δομές ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που βρέθηκαν, η αντίδραση επιβραδύνεται, γεγονός που απορρέει από την ταυτόχρονη αύξηση του ενεργειακού φράγματος αλλά και από τη μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Οι κλίσεις στο διάγραμμα 4.A.1.3 των ‘ενυδατωμένων’ αντιδράσεων είναι αισθητά μεγαλύτερες από της αέριας φάσης, γεγονός που αποτυπώνεται και στις τιμές ενεργειών ενεργοποίησης, όπως αυτές παραθέτονται στον Πίνακα 4.A.1.3. Μπορεί να ειπωθεί τελικά πως η παρουσία συσσωματωμάτων νερού όχι απλά δεν ευνοεί τη σταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης, αλλά τελικά οδηγεί στην αποσταθεροποίηση της και συνάμα στη δραματική επιβράδυνση της. Αντίθετα δυο περιπτώσεις παρουσιάζουν επιτάχυνση, b3 και d3 στο σχήμα 4.A.1.3, φαινόμενο που προκύπτει για διαφορετικούς λόγους στην κάθε περίπτωση. Στη μεν δομή b3 παρατηρείται και πάλι το μοτίβο αλληλεπίδρασης στο οποίο το συσσωμάτωμα νερού αλληλεπιδρά με τα δυο άτομα φθορίου και το ένα άτομο υδρογόνου του CH₂F₂ ενώ το ατομικό χλώριο απάγει το εναπομείναν άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται εκτός

της περιοχής αυτής, αλληλεπίδραση η οποία ευνοείται εντροπικά αφού συνοδεύεται από αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, αλλά όχι ενεργειακά καθώς η ενεργειακή διάκριση μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων αυξάνεται σε σύγκριση με την αέρια φάση. Στον αντίποδα, η δομή d3 φαίνεται πως δεν ευνοείται εντροπικά, αλλά ενεργειακά αφού είναι η μοναδική περίπτωση στην οποία παρατηρείται μείωση του ενεργειακού φράγματος. Η δομή αυτή ομοιάζει και με τις δομές a3 και b3 (οι οποίες είναι πρακτικά ίδιες), στο σχήμα 4.A.2.3 για το επίπεδο MP2, οι οποίες επίσης δεν ευνοούνται από εντροπική άποψη, αλλά από τη μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, συντελώντας τελικά στην επιτάχυνση της περίπτωσης αντίδρασης.

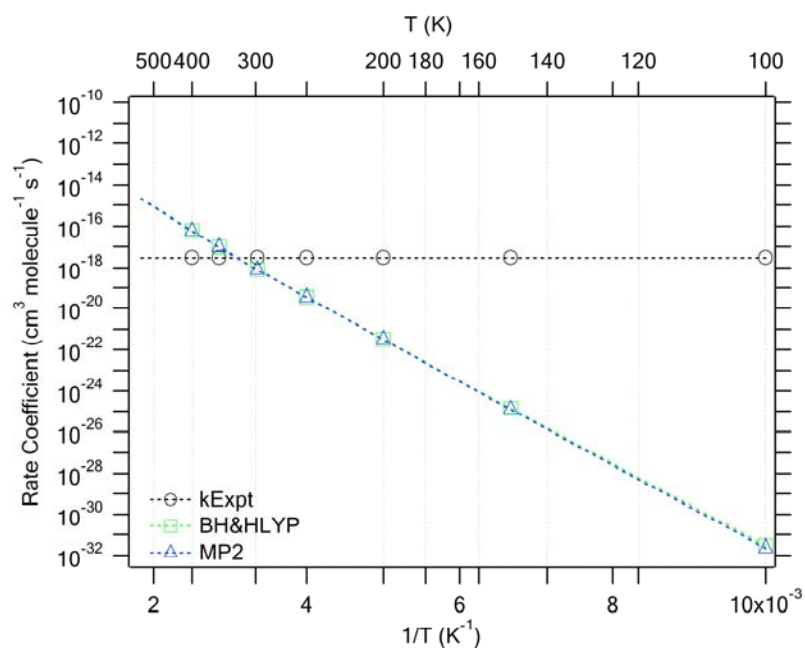
3.5.A Αντίδραση ατόμων Cl με CHF₃

Εν αρχή παρατίθενται στο διάγραμμα 5.A οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και ακολούθως συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού (H₂O)_n (n=1,2) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.

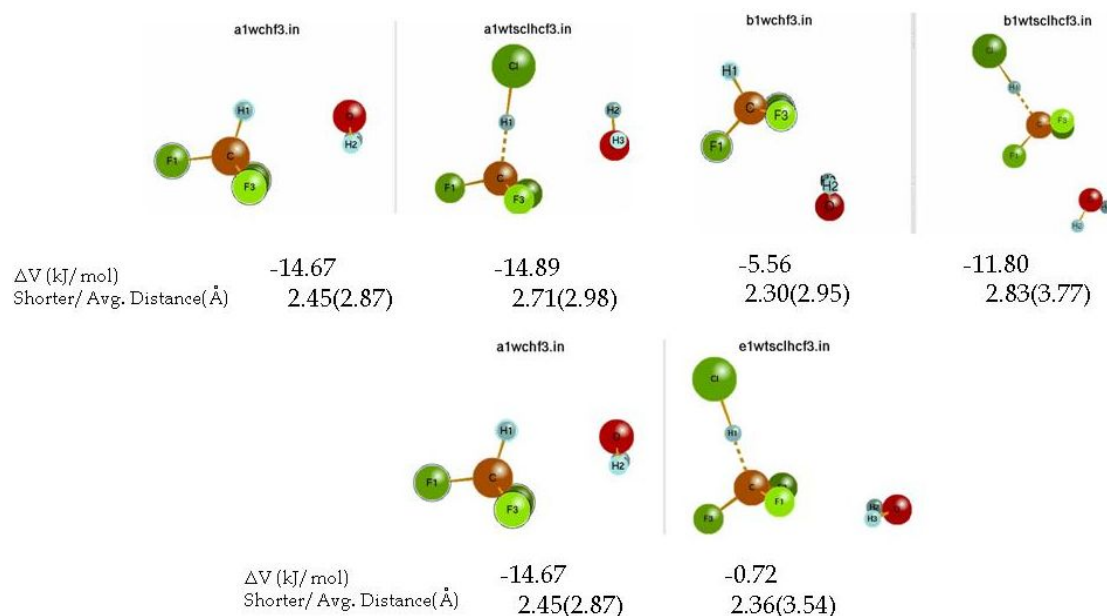


Στην περίπτωση του τριφθορομεθανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα μόνο στη θερμοκρασία T=298K τα οποία φαίνονται με μαύρη κουκίδα στο παρακάτω

γράφημα, ενώ πρέπει να σημειωθεί πως δεν κατέστη δυνατή, παρόλη την εκτενή προσπάθεια, η ολοκλήρωση των υπολογισμών για $n=3$, λόγω της ύπαρξης 3 ατόμων F στο μόριο του CHF_3 σε συνδυασμό με το συσσωμάτωμα νερού (H_2O)₃.



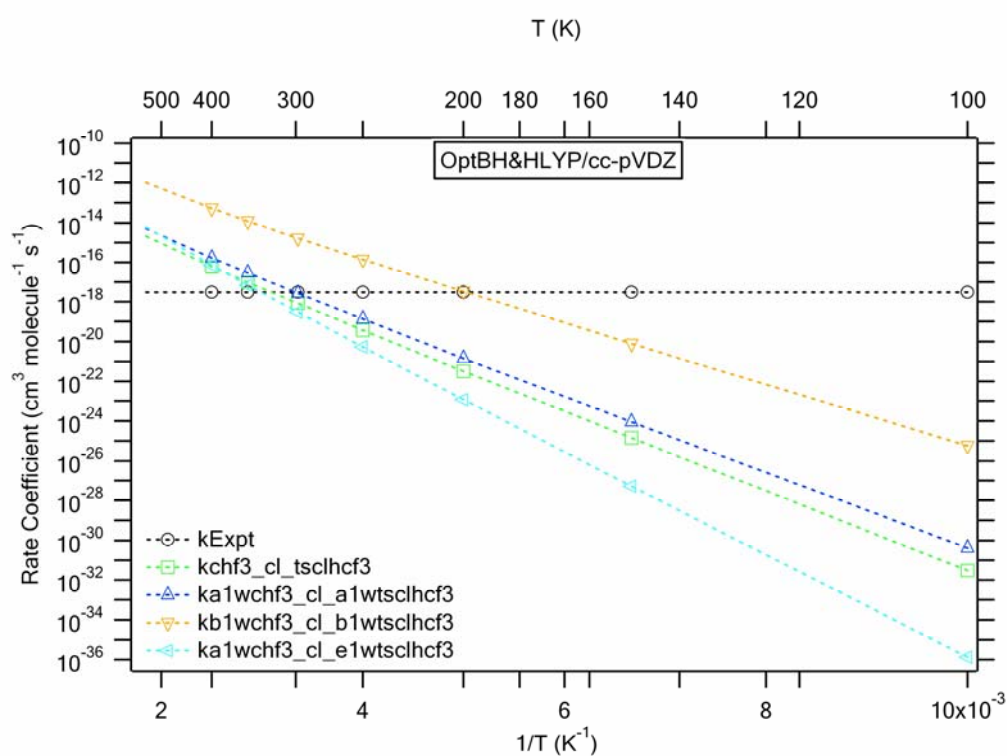
Διάγραμμα 5.A Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση.



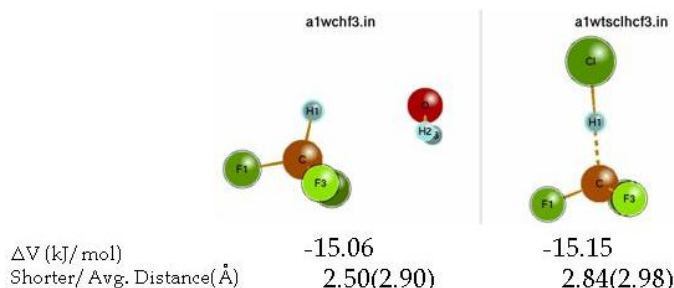
Σχήμα 5.A.1.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	$Q_{rat}(298)$	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	$k(200)$	$k(250)$	$k(298)$
tsclhcf3	1.26×10^{-05}	39.33	3.25×10^{-22}	3.65×10^{-20}	8.21×10^{-19}
a1	1.68×10^{-05}	36.76	1.43×10^{-21}	1.33×10^{-19}	2.65×10^{-18}
b1	4.46×10^{-04}	29.05	3.30×10^{-18}	1.38×10^{-16}	1.66×10^{-15}
e1	2.02×10^{-04}	49.03	1.17×10^{-23}	5.26×10^{-21}	2.90×10^{-19}

Πίνακας 5.A.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



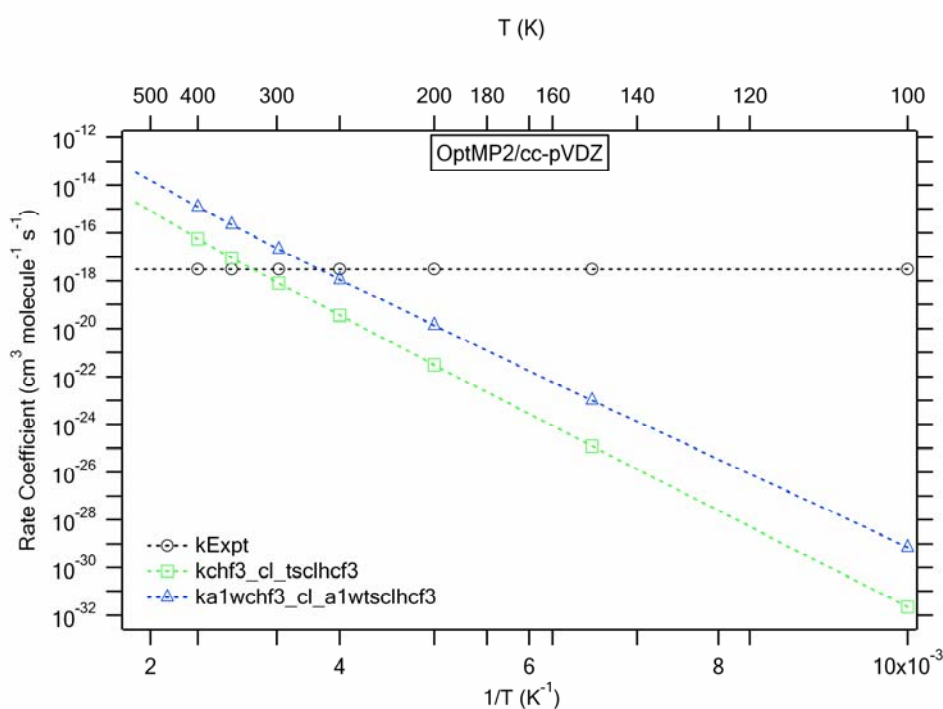
Διάγραμμα 5.A.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 5.A.2.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

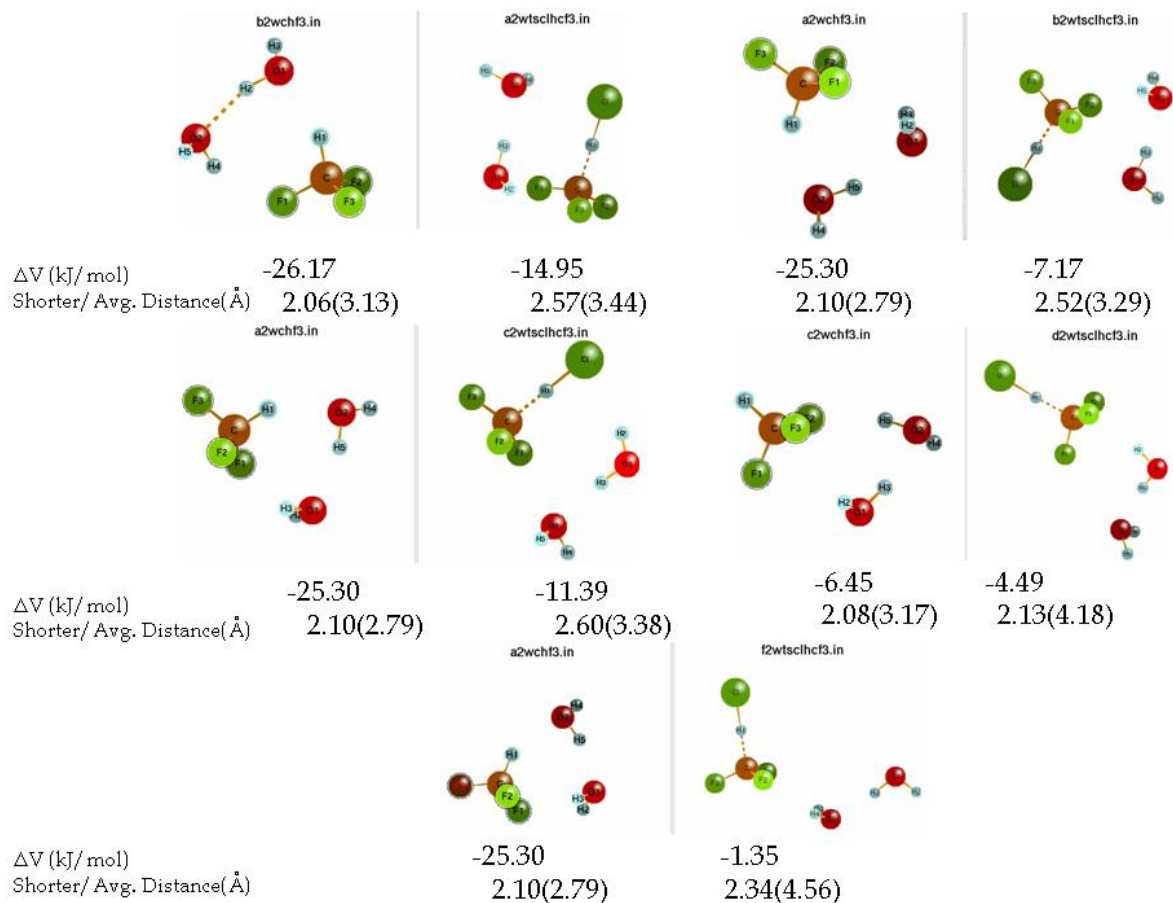
Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhcf3	1.14×10^{-05}	39.90	3.03×10^{-22}	3.48×10^{-20}	7.83×10^{-19}
a1	8.55×10^{-05}	35.06	1.34×10^{-20}	1.13×10^{-18}	2.11×10^{-17}

Πίνακας 5.A.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.A.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

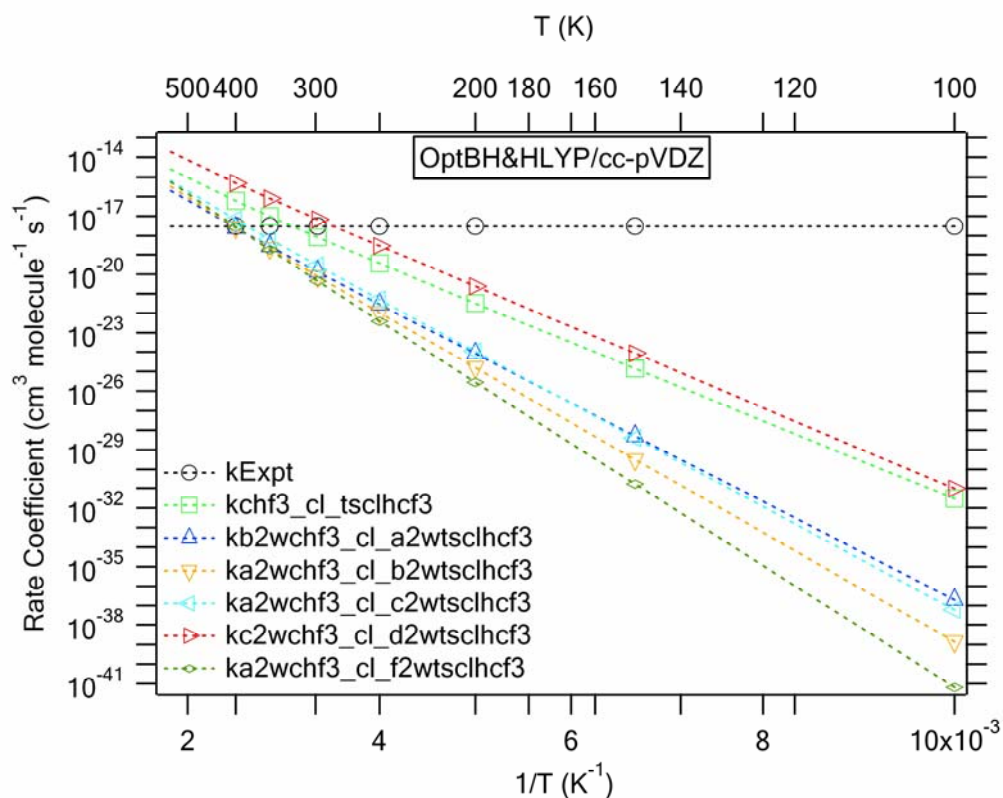
Στην περίπτωση αντίδρασης του τριφθορομεθανίου με τα άτομα Cl, παρουσία ενός μορίου νερού διαφαίνεται από τα δεδομένα και για τα δυο επίπεδα θεωρίας πως κυρίως το ενδεχόμενο της επιτάχυνσης αλλά και της επιβράδυνσης είναι υπαρκτά. Οι περιπτώσεις ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων οι οποίες οδηγούν σε ταχύτερες αντιδράσεις συνοδεύονται από σαφή ελάττωση της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταξύ αυτών και των αντιδρώντων ενώ το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει μόνο για τη δομή e1 στο επίπεδο BH&HLYP, σχήμα 5.A.1.1 η οποία οδηγεί σε βραδύτερη αντίδραση. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα στους Πίνακες 5.A.1.1 και 5.A.2.1 αντίστοιχα, όλες οι περιπτώσεις μεταβατικής κατάστασης συνοδεύονται από αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, ανεξαρτήτως επιτάχυνσης ή επιβράδυνσης γεγονός που αποτυπώνει την γενικότερη εντροπική εύνοια της αλληλεπίδρασης με ένα μόριο νερού. Μέγιστη επιτάχυνση φαίνεται πως επιτυγχάνεται από το κατά τα φαινόμενα εξακολουθητικό μοτίβο αλληλεπίδρασης στο οποίο το μόριο νερού αλληλεπιδρά με το μόριο στην περιοχή των τριών ατόμων φθορίου ενώ το ατομικό χλώριο απάγει το υδρογόνο το οποίο βρίσκεται εκτός της περιοχής αυτής, όπως διαπιστώνεται ξεκάθαρα στη δομή b1 στο σχήμα 5.A.1.1, για το επίπεδο BH&HLYP. Το μοτίβο αυτό συνοδεύεται από ταυτόχρονη σημαντική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης αλλά και από αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, όπως έχει παρατηρηθεί γενικότερα στις μέχρι τώρα περιπτώσεις αντιδράσεις φθοριωμένων υδρογονανθράκων με χλώριο, παρουσία νερού.



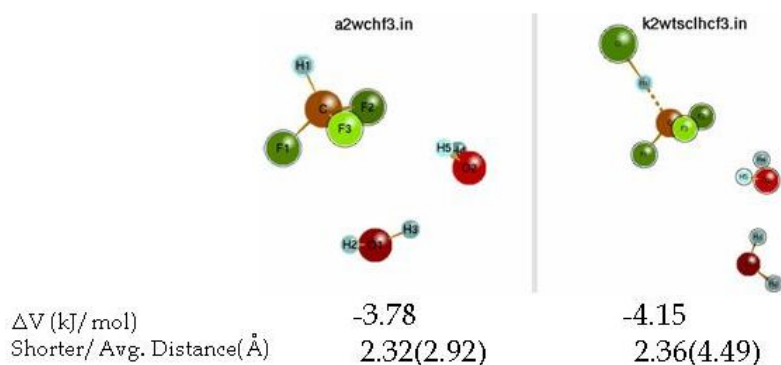
Σχήμα 5.A.1.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhcf3	1.26×10^{-05}	39.33	3.25×10^{-22}	3.65×10^{-20}	8.21×10^{-19}
a2	1.28×10^{-05}	49.10	8.12×10^{-25}	2.87×10^{-22}	1.33×10^{-20}
b2	4.78×10^{-05}	54.41	1.57×10^{-25}	1.08×10^{-22}	7.72×10^{-21}
c2	5.79×10^{-05}	51.25	1.06×10^{-24}	5.01×10^{-22}	2.79×10^{-20}
d2	1.50×10^{-04}	40.33	2.40×10^{-21}	2.93×10^{-19}	6.77×10^{-18}
f2	2.69×10^{-04}	60.13	2.82×10^{-26}	3.98×10^{-23}	4.49×10^{-21}

Πίνακας 5.A.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



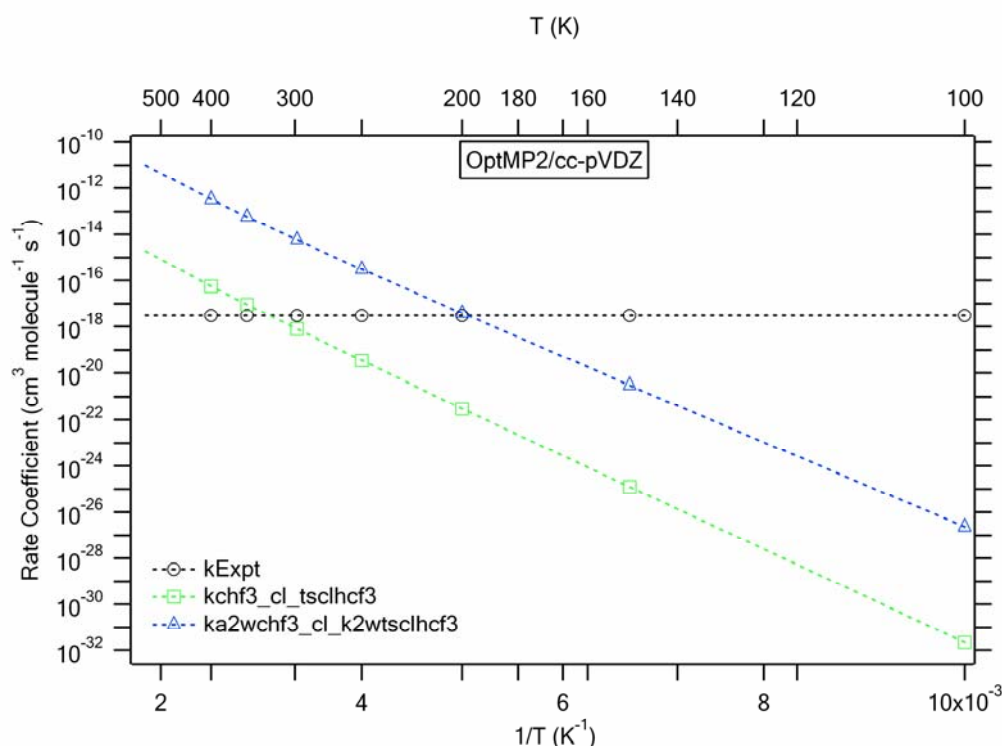
Διάγραμμα 5.A.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 5.A.2.2 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tsclhcf3	1.14×10^{-05}	39.90	3.03×10^{-22}	3.48×10^{-20}	7.83×10^{-19}
k2	1.51×10^{-02}	34.86	3.81×10^{-18}	3.09×10^{-16}	5.70×10^{-15}

Πίνακας 5.A.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.A.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

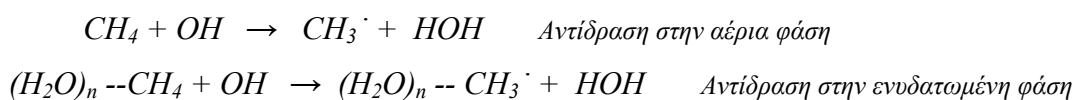
Στο ενδεχόμενο αντίδρασης του τριφθορομεθανίου με τα άτομα χλώριο, παρουσία του συσσωματώματος δυο μορίων νερού, για το μεν επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pV(D+d)Z διακρίνεται κυρίως (πλην μιας περίπτωσης) το φαινόμενο της επιβράδυνσης, για το δε MP2/cc-pV(D+d)Z παρατηρείται επιτάχυνση της αντίδρασης. Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα θεωρείται η περίπτωση d2 στο σχήμα 5.A.1.2 για το επίπεδο BH&HLYP/cc-pV(D+d)Z εξακολουθεί το μοτίβο που παρατηρήθηκε και συζητήθηκε και προηγουμένως, όπου η τάση του συσσωματώματος νερού να αλληλεπιδράσει με το μόριο CHF₃ από τη μεριά των τριών ατόμων φθορίου, ενώ το

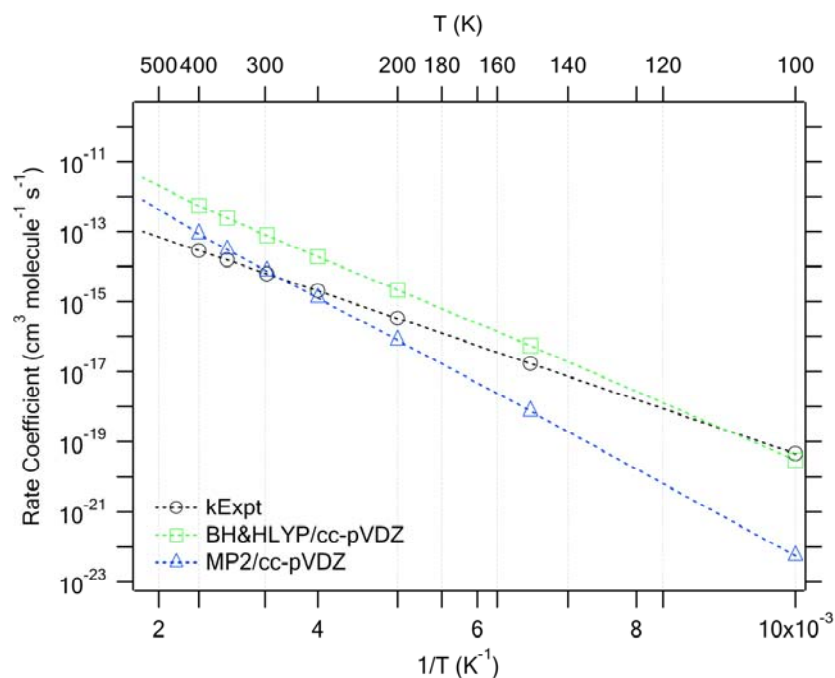
ατομικό γλώριο απάγει το άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται αντιδιαμετρικά εκτός της περιοχής αυτής, οδηγεί σε επιτάχυνση, ενώ το αντίθετο συμβαίνει κατά τις υπόλοιπες περιπτώσεις δομών όπου σημειώνεται σημαντική αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, όπως υποδεικνύουν τα δεδομένα στον πίνακα 5.A.1.2, και τελικά η αντίδραση επιβραδύνεται. Το μοτίβο αυτό συνοδεύεται μεν από ανεπαίσθητη αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης αλλά και από σημαντική αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, εξηγώντας έτσι την επιτάχυνση για τη συγκεκριμένη περίπτωση. Στον αντίποδα, στη μοναδική περίπτωση, δομή k2 στο σχήμα 5.A.2.2, για το επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pV(D+d)Z η αντίδραση τελικά επιταχύνεται, αποκαλύπτοντας το ίδιο μοτίβο αλληλεπίδρασης το οποίο εν προκειμένω ευνοείται τόσο ενεργειακά όσο και εντροπικά.

B. Αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου

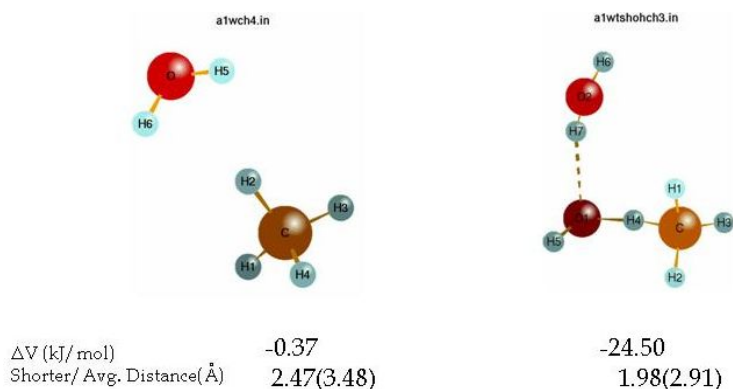
3.1.B Αντίδραση ριζών OH με CH₄

Σε πλήρη αντιστοιχία με τις αντιδράσεις ατόμων Cl, παρατίθενται στο Διάγραμμα 1.B οι συντελεστές ταχύτητας για τις αντιδράσεις ριζών OH στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και εν συνεχεία συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού (H₂O)_n (n=1,2,3) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.





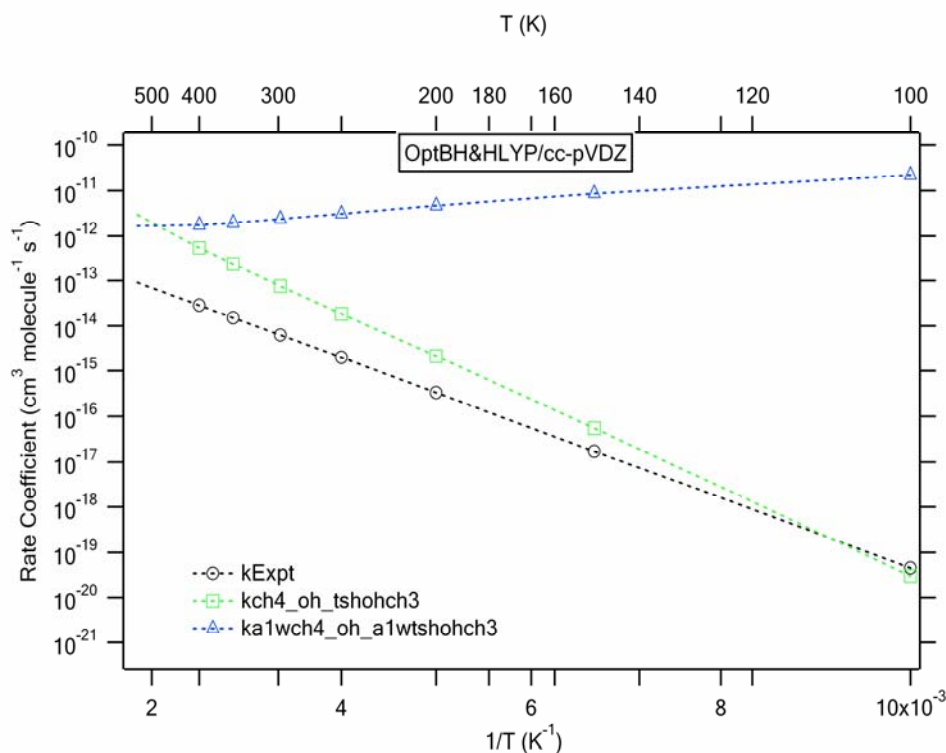
Διάγραμμα 1.B Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση.



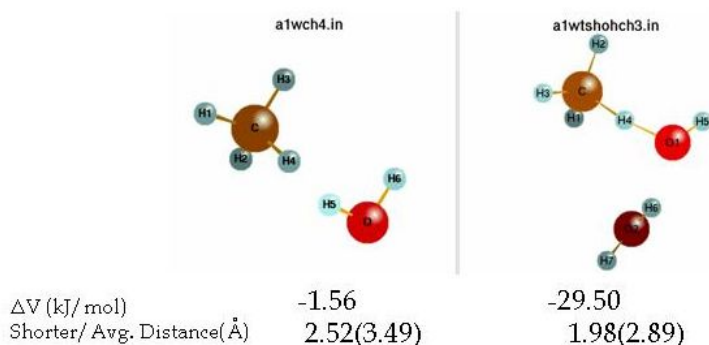
Σχήμα 1.B.1.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch3	3.32×10^{-04}	21.13	2.12×10^{-15}	1.86×10^{-14}	7.62×10^{-14}
a1	2.26×10^{-06}	0.17	4.66×10^{-12}	3.08×10^{-12}	2.35×10^{-12}

Πίνακας 1.B.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



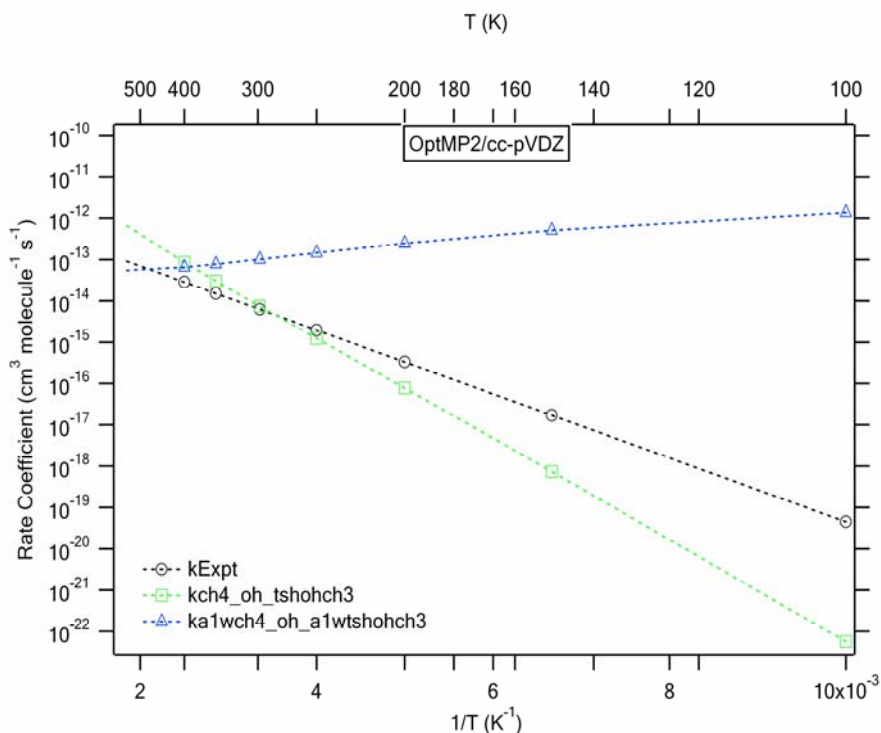
Διάγραμμα 1.B.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 1.B.2.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch3	2.38×10^{-04}	26.14	7.78×10^{-17}	1.24×10^{-15}	7.41×10^{-15}
a1	1.47×10^{-07}	1.40	2.48×10^{-13}	1.46×10^{-13}	1.02×10^{-13}

Πίνακας 1.B.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.

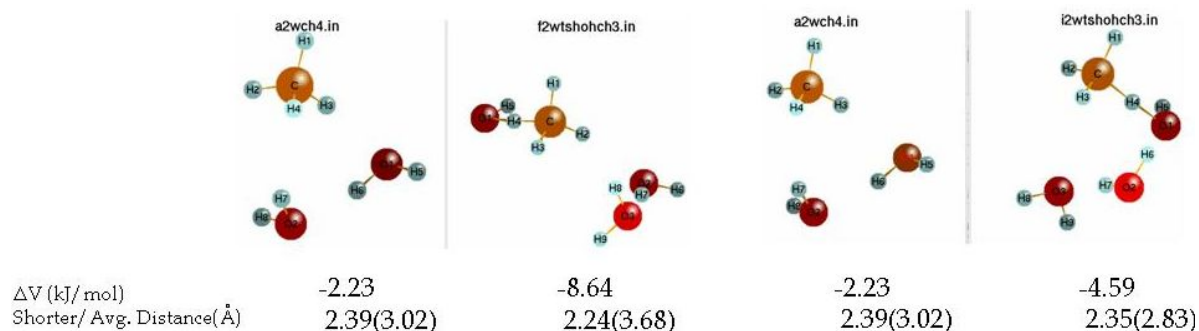


Διάγραμμα 1.B.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

Με βάση τα αποτελέσματα και στα δύο επίπεδα θεωρίας για την αντίδραση παρουσία νερού, τα δεδομένα δείχνουν σαφώς ότι η αντίδραση επιταχύνεται και μάλιστα σε μεγάλο βαθμό. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και στα δύο επίπεδα θεωρίας, καθώς παρατηρείται επιτάχυνση μέχρι και περίπου τριών τάξεων μεγέθους στους 200K στις ταχύτερες περιπτώσεις, όπως φαίνεται στους Πίνακες 1.B.1.1 και 1.B.2.1 αντίστοιχα. Η μέγιστη επιτάχυνση και στις δυο περιπτώσεις προκύπτει για όμοιες δομές ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, οι οποίες αποκαλύπτουν απευθείας αλληλεπίδραση μεταξύ του οξυγόνου της ρίζας υδροξυλίου και ενός ατόμου υδρογόνου του νερού, μέσω ενός δεσμού υδρογόνου.

Η επιτάχυνση είναι εξαιρετικά αισθητή και οφείλεται αποκλειστικά στην αυξημένη επίδραση του δεσμού υδρογόνου, η οποία αποτυπώνεται ξεκάθαρα στην ενυδατωμένη μεταβατική κατάσταση ενώ ταυτόχρονα ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού μειώνεται αισθητά. Όπως φαίνεται στους συγκεκριμένους πίνακες η ενεργειακή διαφορά μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων ΔE^\ddagger (0.17 και 1.40 kJ/mol αντίστοιχα) σχεδόν εξαλείφεται σε σχέση με την αέρια φάση (21.13 και 26.14

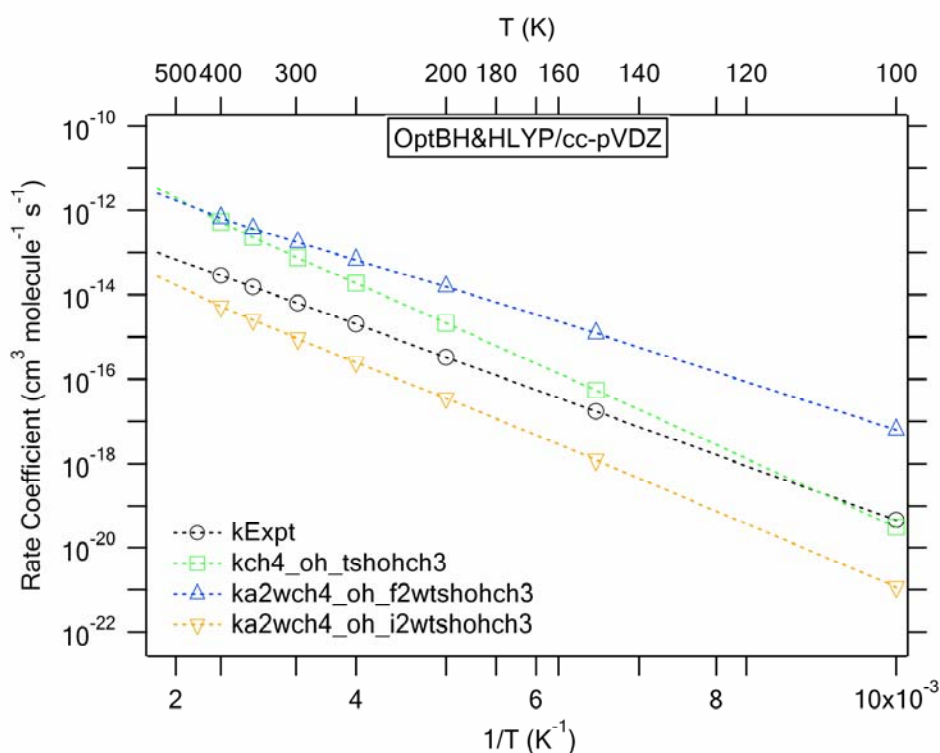
kJ/mol αντίστοιχα) γεγονός που συντελεί στη δραματική επιτάχυνση της αντίδρασης, παρόλο που ιδιαίτερα σημαντική αποδεικνύεται και η μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Η επιτάχυνση ωστόσο καθίσταται εύλογη αν αναλογιστεί κανείς πως η ενέργεια ενεργοποίησης υπεισέρχεται εκθετικά στην έκφραση Arrhenius, σε αντίθεση με τον προεκθετικό παράγοντα ο οποίος σχετίζεται αναλογικά με τον συντελεστή ταχύτητας. Η επιπλέον ηλεκτρονική πυκνότητα που 'αισθάνεται' το υδροξύλιο μέσα από τη δημιουργία του δεσμού υδρογόνου που σχηματίζει με το νερό, οδηγεί συνολικά σε σταθεροποίηση του συστήματος και τελικά σε σημαντική μείωση του ενεργειακού φράγματος. Πρέπει να σημειωθεί δε, η σχετική διαφορά με την αέρια φάση αλλά και την αντίστοιχη περίπτωση αντίδρασης μεθανίου με χλώριο στην ενυδατωμένη φάση, καθώς πλέον η κλίση των διαγραμμάτων Arrhenius φαίνεται να τείνει να γίνει είναι αρνητική, σε αντίθεση με την αέρια φάση, αλλά και τις αντιδράσεις χλωρίου, όπου η θετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία εξακολουθούσε να υφίσταται. Το γεγονός αυτό πιθανότατα αποδίδεται στην επαυξημένη ισχύ του παρόντος δεσμού υδρογόνου, αφού η αλληλεπίδραση του νερού με το οξυγόνο του υδροξυλίου είναι ισχυρότερη από την αντίστοιχη με το ατομικό χλώριο.



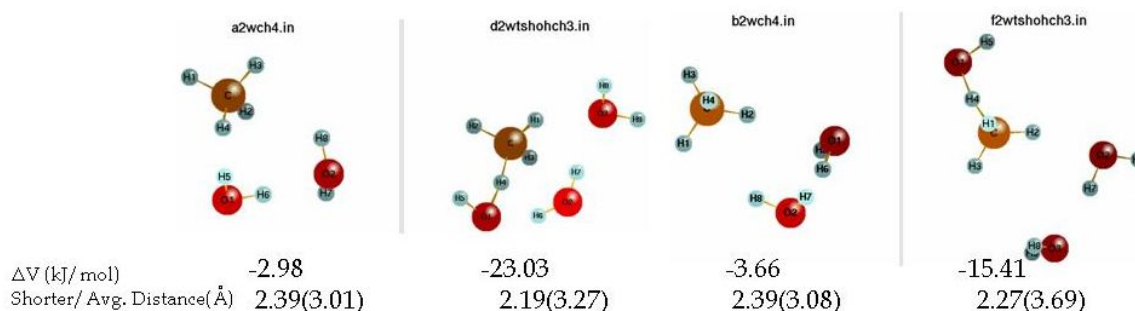
Σχήμα 1.B.1.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch3	3.32×10^{-04}	21.13	2.12×10^{-15}	1.86×10^{-14}	7.62×10^{-14}
f2	5.90×10^{-05}	14.78	1.54×10^{-14}	6.75×10^{-14}	1.76×10^{-13}
i2	2.07×10^{-06}	19.53	3.50×10^{-17}	2.53×10^{-16}	9.08×10^{-16}

Πίνακας 1.B.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



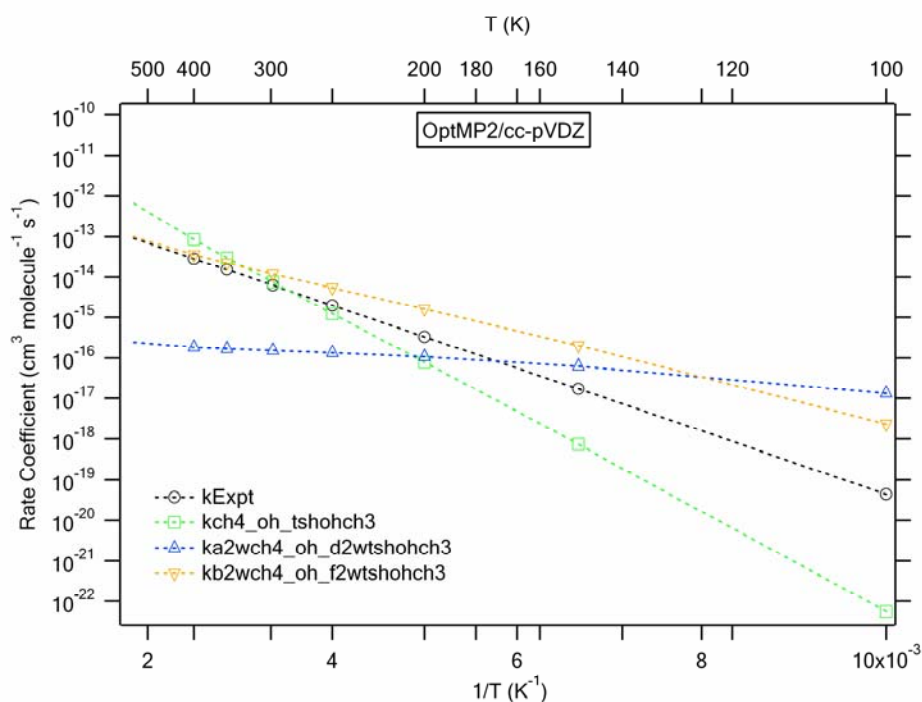
Διάγραμμα 1.B.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 1.B.2.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch3	2.38×10^{-04}	26.14	7.78×10^{-17}	1.24×10^{-15}	7.41×10^{-15}
d2	2.55×10^{-09}	7.69	1.06×10^{-16}	1.34×10^{-16}	1.52×10^{-16}
f2	2.04×10^{-06}	13.83	1.62×10^{-15}	5.45×10^{-15}	1.19×10^{-14}

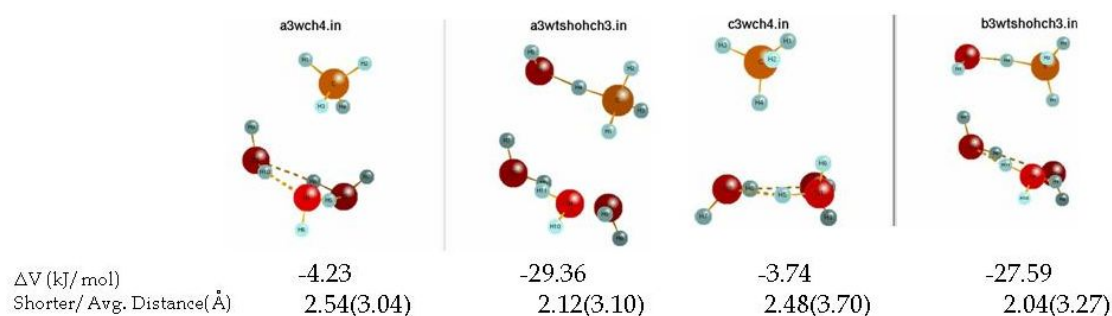
Πίνακας 1.B.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.B.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα στα διαφορετικά επίπεδα θεωρίας για την αντίδραση παρουσία συσσωματώματος δυο μορίων νερού, τα δεδομένα δείχνουν σημαντική συμφωνία αναφορικά με το είδος της αλληλεπίδρασης και της επίρειας που έχει αυτή στην κινητική της αντίδρασης. Εμφανίζονται δυο διαφορετικά είδη αλληλεπίδρασης, δομές i2 στο σχήμα 1.B.1.2 για το επίπεδο BH&HLYP/cc-pVDZ και d2 στο σχήμα 1.B.2.2 για το επίπεδο MP2/cc-pVDZ, σε αντιδιαστολή με τις δομές f2 στο σχήμα 1.B.1.2 και f2 στο σχήμα 1.B.2.2. Οι δυο πρώτες παρόμοιες δομές (i2 και d2) αν και παρουσιάζουν μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, οδηγούν σε επιβράδυνση της αντίδρασης

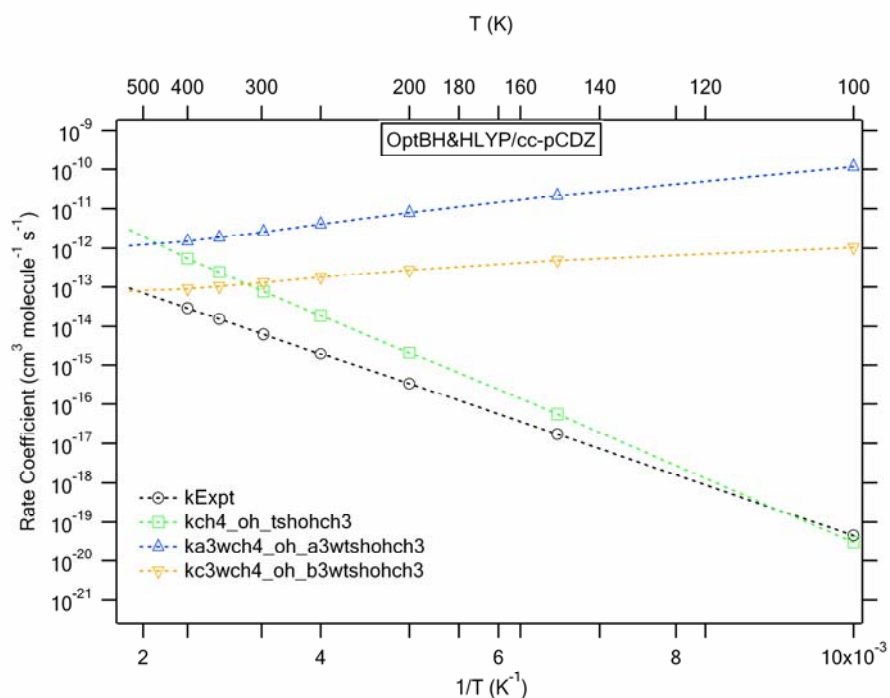
καθώς συνοδεύονται από σημαντική μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, σε αντίθεση με τις άλλες οι οποίες εμφανίζουν και εκείνες μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων αλλά τελικά οδηγούν σε επιτάχυνση, γεγονός που εξηγείται από τη μικρότερη μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, όπως αποτυπώνεται στους πίνακες 1.B.1.2 και 1.B.2.2 αντίστοιχα.



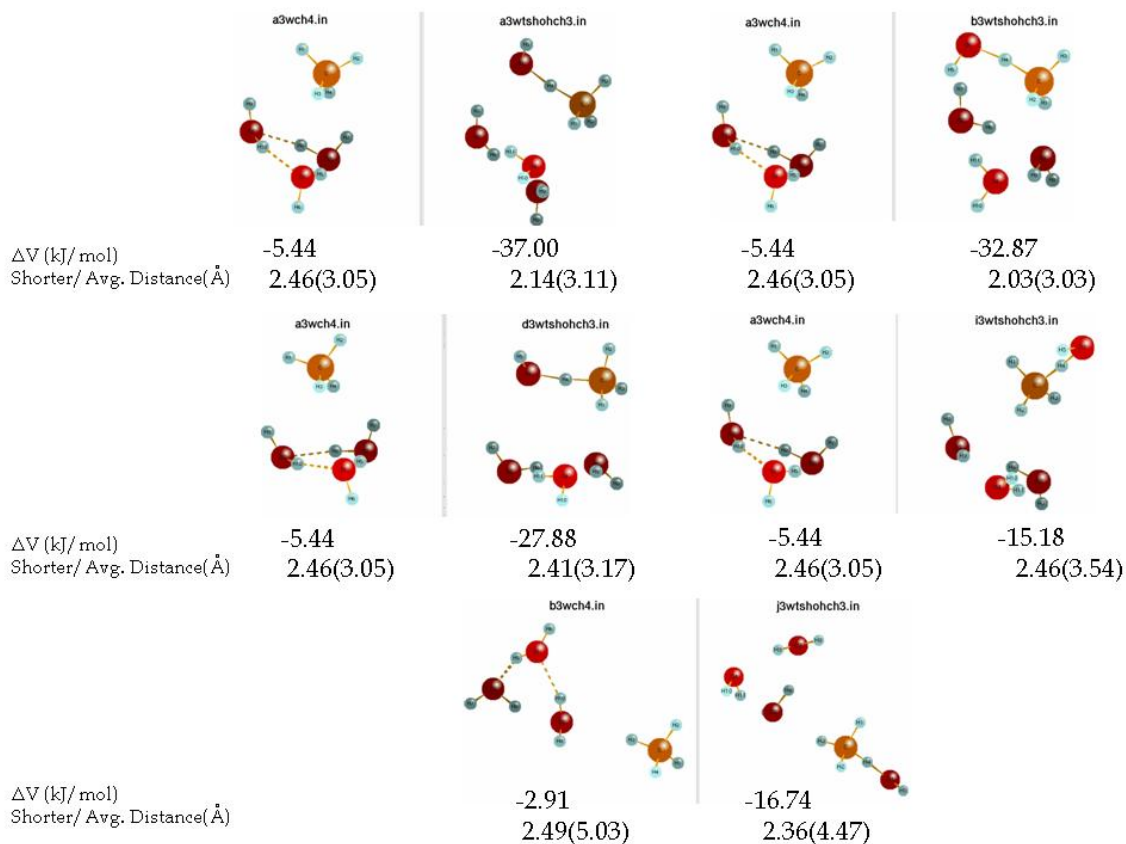
Σχήμα 1.B.1.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch3	3.32×10^{-04}	21.13	2.12×10^{-15}	1.86×10^{-14}	7.62×10^{-14}
a3	1.07×10^{-06}	-1.99	7.95×10^{-12}	4.08×10^{-12}	2.62×10^{-12}
b3	1.68×10^{-07}	0.91	2.67×10^{-13}	1.74×10^{-13}	1.29×10^{-13}

Πίνακας 1.B.1.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



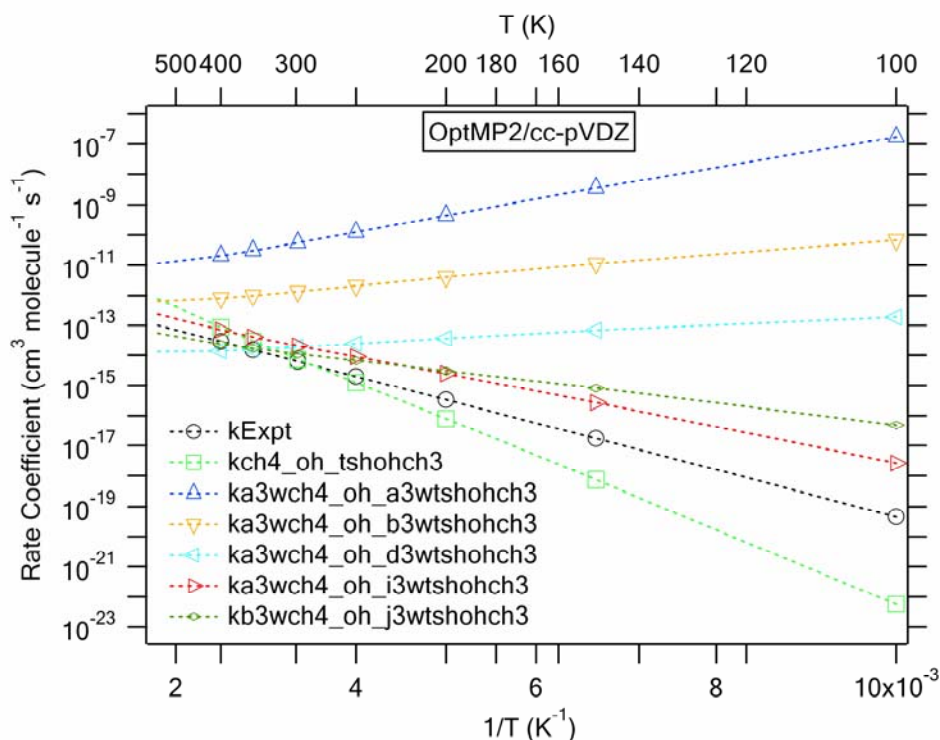
Διάγραμμα 1.B.1.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.



Σχήμα 1.B.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch3	2.38×10^{-04}	26.14	7.78×10^{-17}	1.24×10^{-15}	7.41×10^{-15}
a3	2.43×10^{-06}	-7.36	4.43×10^{-10}	1.25×10^{-10}	5.60×10^{-11}
b3	5.25×10^{-07}	-1.78	3.99×10^{-12}	2.04×10^{-12}	1.33×10^{-12}
d3	1.55×10^{-08}	0.19	3.68×10^{-14}	2.44×10^{-14}	1.88×10^{-14}
i3	3.68×10^{-06}	13.81	2.43×10^{-15}	8.92×10^{-15}	2.08×10^{-14}
j3	3.71×10^{-07}	9.70	3.04×10^{-15}	6.61×10^{-15}	1.10×10^{-14}

Πίνακας 1.B.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.B.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα στα διαφορετικά επίπεδα θεωρίας για την αντίδραση παρουσία συσσωματώματος τριών μορίων νερού, διαπιστώνεται διακριτή και αποκλειστική επιτάχυνση, συγκριτικά με την αντίδραση στην αέρια φάση. Η μέγιστη επιτάχυνση προκύπτει για παρόμοιες δομές ενυδατωμένων μεταβατικών

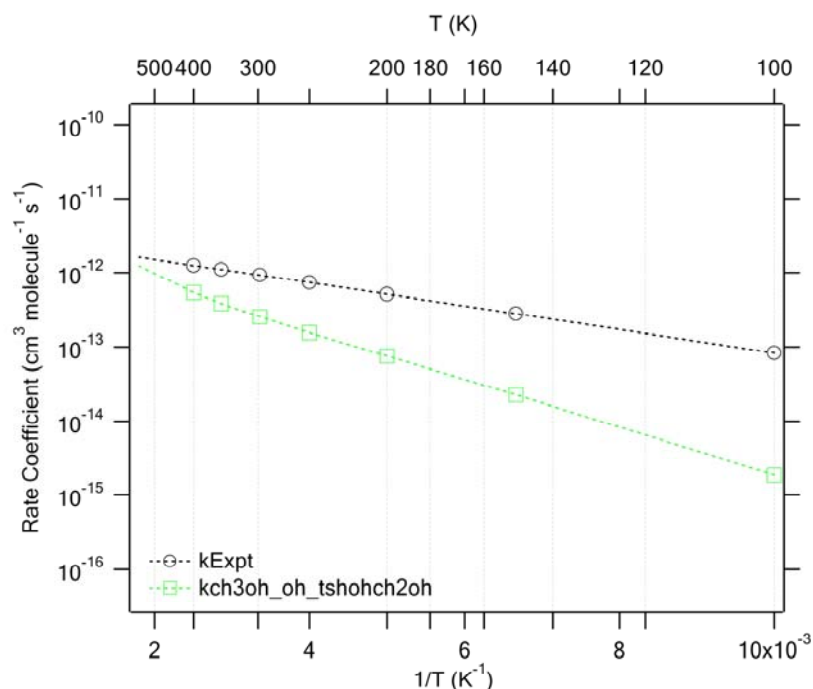
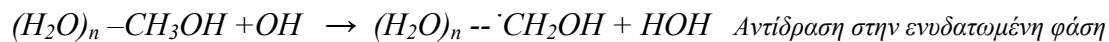
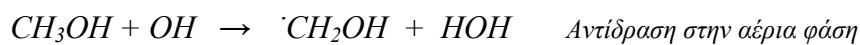
καταστάσεων, a3 και b3 στο σχήμα 1.B.1.3 για το επίπεδο BH&HLYP/cc-pVDZ a3, b3 και d3 στο σχήμα 1.B.2.3 για το επίπεδο MP2/cc-pVDZ, οι οποίες υποδεικνύουν δεσμό υδρογόνου μεταξύ της ρίζας υδροξυλίου και ενός εκ των τριών μορίων νερού του συσσωματώματος (H₂O)₃.

Η επιτάχυνση είναι εξαιρετικά αισθητή και οφείλεται ακριβώς στην αυξημένη επίδραση του δεσμού αυτού η οποία συνεπάγεται τελικά τη σημαντική διαφοροποίηση της ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης. Όπως διακρίνεται στους πίνακες 1.B.1.3 και 1.B.2.3, η ενεργειακή διαφορά μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων ΔE^\ddagger όχι μόνο εξαλείφεται σε σχέση με την αέρια φάση (21.13 και 26.14 kJ/mol αντίστοιχα) αλλά πλέον οι ταχύτερες αντιδράσεις διέπονται ξεκάθαρα από αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης, γεγονός που αποτυπώνεται από το ότι η κλίση των διαγραμμάτων Arrhenius είναι αρνητική, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ισχύ του εμφανιζόμενου δεσμού υδρογόνου, η οποία μεταβάλλει δραματικά το ενεργειακό περιεχόμενο της ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης, αφού η αλληλεπίδραση του συσσωματώματος νερού με το οξυγόνο της ρίζας υδροξυλίου σταθεροποιεί το συγκεκριμένο σύστημα. Η σημαντική μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων είναι ο κοινός παρονομαστής σε όλες τις περιπτώσεις παρόλο που αντίστοιχα μειώνεται και ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού.

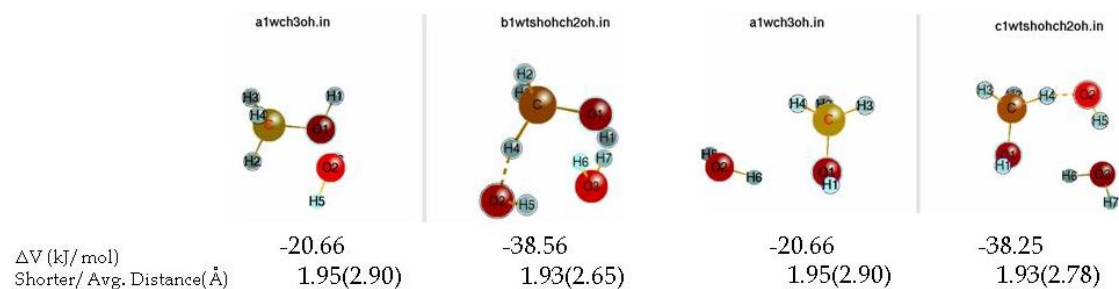
3.2.B Αντίδραση ριζών OH με CH₃OH

Όπως και προηγουμένως παρατίθενται στο Διάγραμμα 2.B, οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και εν συνεχεία συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H₂O_n (n=1,2,3) για το επίπεδο θεωρίας στο οποίο πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη

θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.



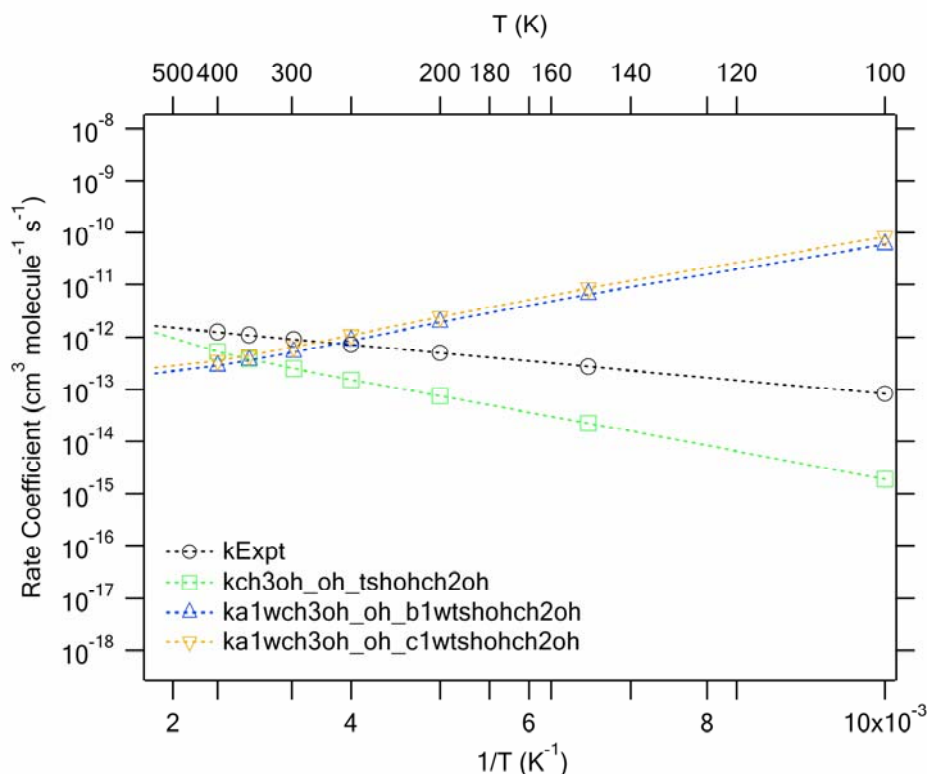
Διάγραμμα 2.B Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών, για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια φάση.



Σχήμα 2.B.2.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2oh	8.85×10^{-06}	8.30	7.49×10^{-14}	1.55×10^{-13}	2.53×10^{-13}
b1	1.80×10^{-07}	-2.19	1.89×10^{-12}	8.65×10^{-13}	5.24×10^{-13}
c1	2.03×10^{-07}	-2.42	2.40×10^{-12}	1.09×10^{-12}	6.58×10^{-13}

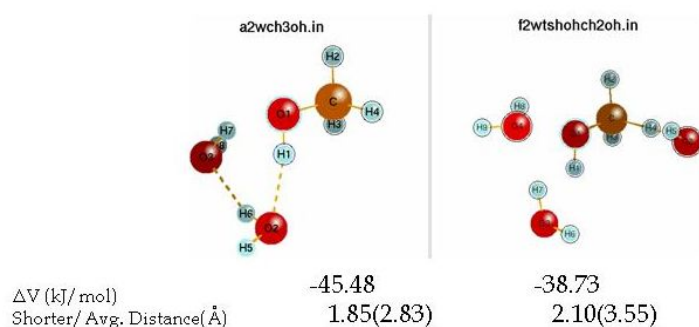
Πίνακας 2.B.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.B.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

Στην περίπτωση της αντίδρασης αυτής στο συγκεκριμένο επίπεδο θεωρίας φαίνεται ξεκάθαρα ότι παρουσία ενός μορίου νερού, όπου υπάρχουν δυο δομές ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης, η αντίδραση συμβαίνει ταχύτερα στις περισσότερες θερμοκρασίες και ο συντελεστής αυτής μειώνεται καθώς μεγαλώνει η θερμοκρασία, πρόκειται δηλαδή για περιστάσεις αρνητικής εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία. Αυτό υποδηλώνει πως σε αντίθεση με τα δεδομένα στην αέρια φάση (πειραματικά και θεωρητικά) δεν υφίσταται πλέον ενεργειακό φράγμα (8.30 kJ/mol) στην αντίδραση. Κατά συνέπεια, η παρουσία νερού συντελεί στην παντελή κατάργηση του ενεργειακού φράγματος αυτού και συνάμα

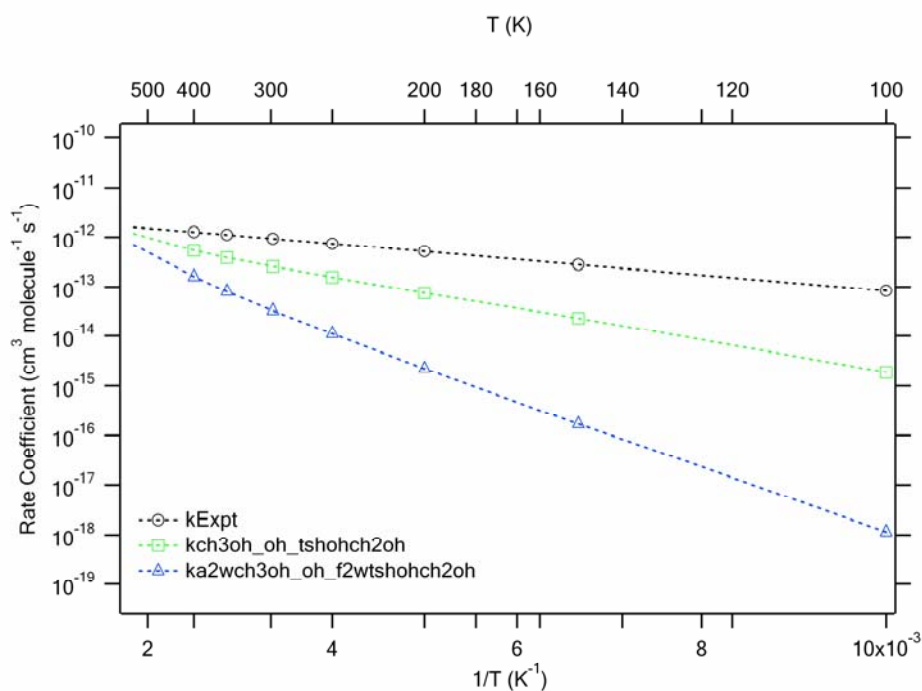
στην δραματική επιτάχυνση της αντίδρασης, πάντα σε σύγκριση με την αέρια φάση, μέχρι της θερμοκρασίας των 300K. Η αρνητική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία υποδηλώνει πως στις δυο περιπτώσεις η παρουσία νερού οδηγεί σε ισχυρά ενυδατωμένα ενδιάμεσα τα οποία επενεργούν καθοριστικά στην κινητική της αντίδρασης. Η πλέον έντονη περίπτωση επιτάχυνσης δείχνει ξεκάθαρα την ύπαρξη δυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ του νερού αφενός με το υδροξύλιο της μεθανόλης, αφετέρου με το υδρογόνο της ρίζας υδροξυλίου όπως αυτό διαφαίνεται στο Σχήμα 2.B.2.1



Σχήμα 2.B.2.2 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

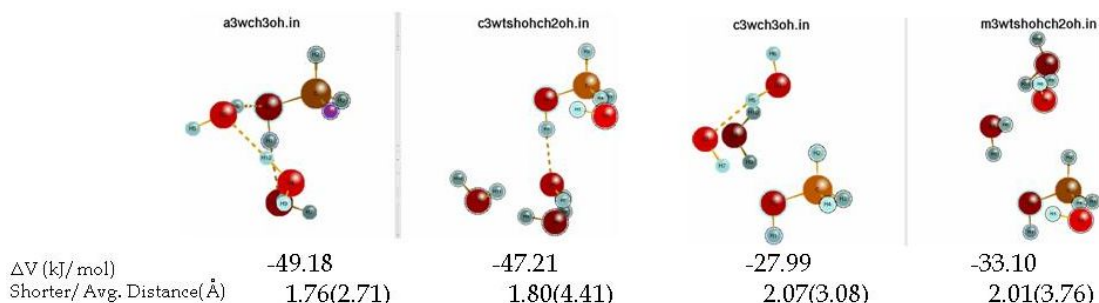
Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2oh	8.85×10^{-06}	8.30	7.49×10^{-14}	1.55×10^{-13}	2.53×10^{-13}
f2	6.03×10^{-06}	13.88	2.19×10^{-15}	1.09×10^{-14}	3.25×10^{-14}

Πίνακας 2.B.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.B.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

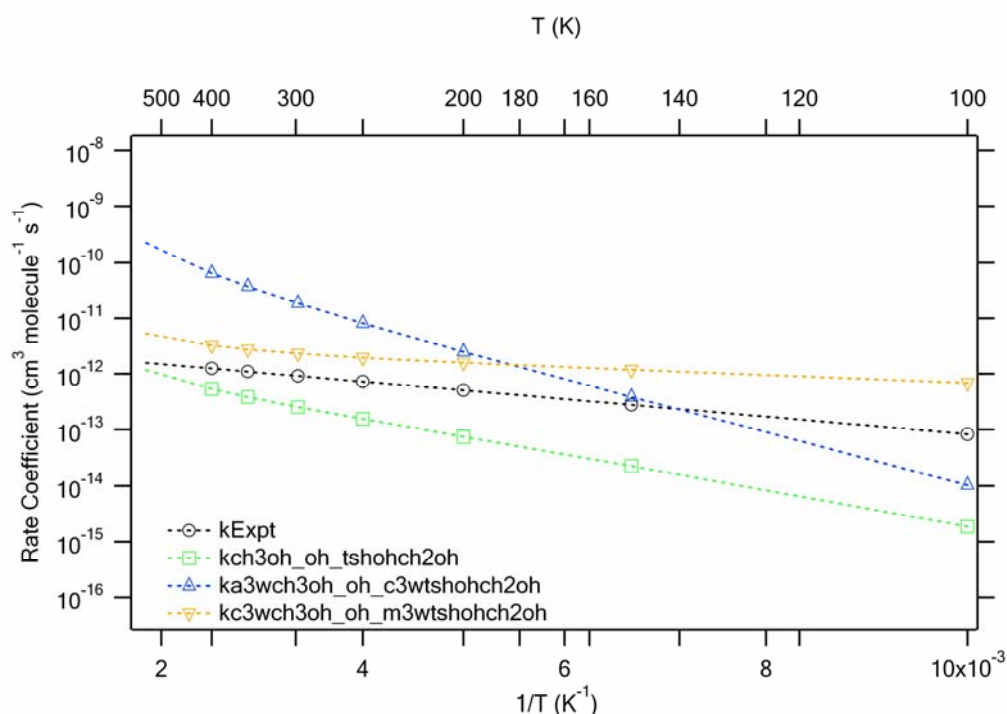
Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, καταδεικνύεται πως η αντίδραση επιβραδύνεται, σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση για όλες τις τιμές θερμοκρασιών. Επιπλέον εξακολουθεί να παρουσιάζεται θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, άρα η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω ορισμένου ενεργειακού φράγματος το οποίο εν προκειμένω είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την αέρια φάση, όπως φαίνεται από τα δεδομένα του πίνακα 2.B.2.2.



Σχήμα 2.B.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ.

Μεταβατική κατάσταση	Q _{rat} (298)	ΔE [‡] (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2oh	8.85×10 ⁻⁰⁶	8.30	7.49×10 ⁻¹⁴	1.55×10 ⁻¹³	2.53×10 ⁻¹³
c3	7.19×10 ⁻⁰⁴	10.12	2.48×10 ⁻¹²	8.13×10 ⁻¹²	1.86×10 ⁻¹¹
m3	5.08×10 ⁻⁰⁶	2.81	1.58×10 ⁻¹²	1.95×10 ⁻¹²	2.32×10 ⁻¹²

Πίνακας 2.B.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE[‡]) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



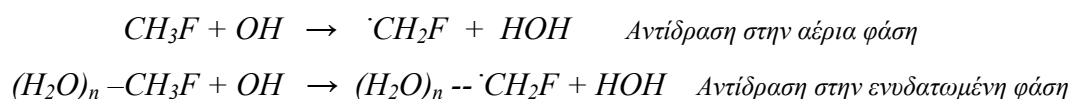
Διάγραμμα 2.B.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

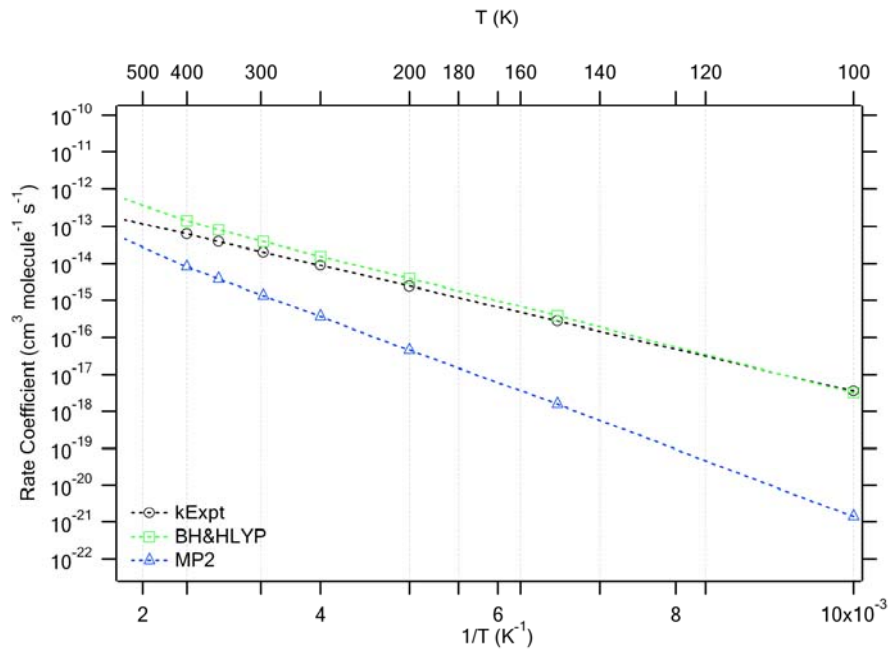
Τέλος, στις αντιδράσεις που συμβαίνουν παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, φαίνεται πως υπάρχει μόνο το ενδεχόμενο της επιτάχυνσης. Για την ταχύτερη περίπτωση αντίδρασης, η ενυδατωμένη κατάσταση, δομή c3 στο σχήμα 2.B.2.3 καταδεικνύει πως η επιτάχυνση προέρχεται αποκλειστικά εντροπικά, δηλαδή από την αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, αφού η ενεργειακή διάκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων είναι λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην αέρια φάση όπως φαίνεται στον πίνακα 2.B.2.3. Αντίθετα, η αμέσως επόμενη δομή, m3 στον ίδιο πίνακα, οδηγεί και αυτή σε επιτάχυνση η οποία

όμως προέρχεται ενεργειακά, από τη μείωση δηλαδή της ενεργειακής διάκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, εφόσον αντίθετα υφίσταται μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού.

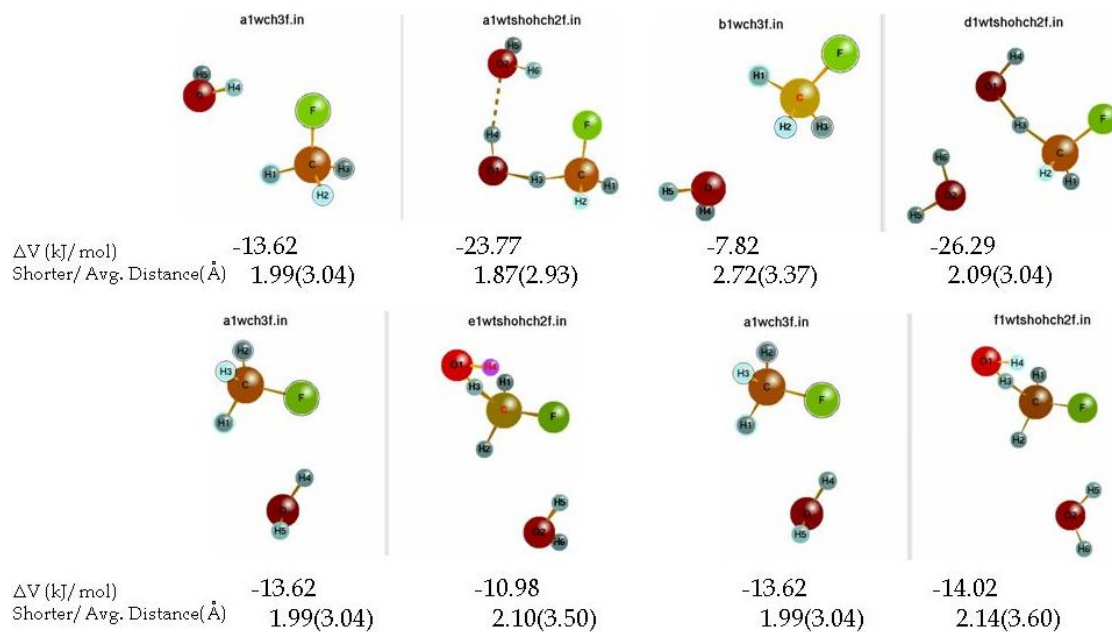
3.3.B Αντίδραση ριζών OH με CH₃F

Αρχικά παρατίθενται στο Διάγραμμα 3.B, οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και ακολούθως συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H₂O_n (n=1,2,3) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.





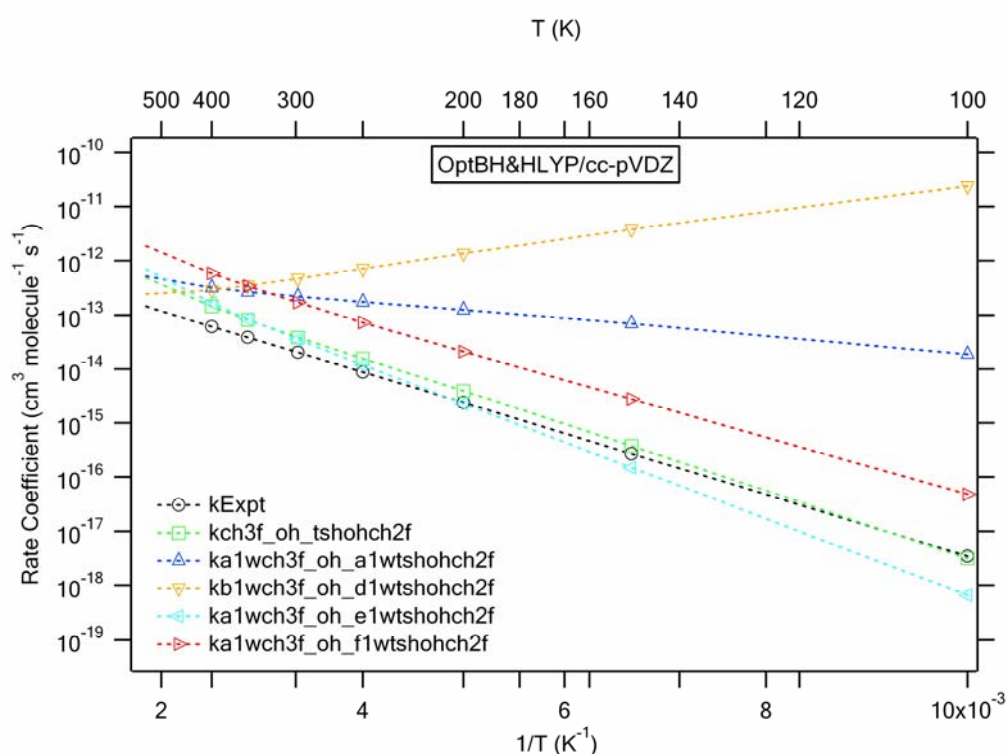
Διάγραμμα 3.B Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση.



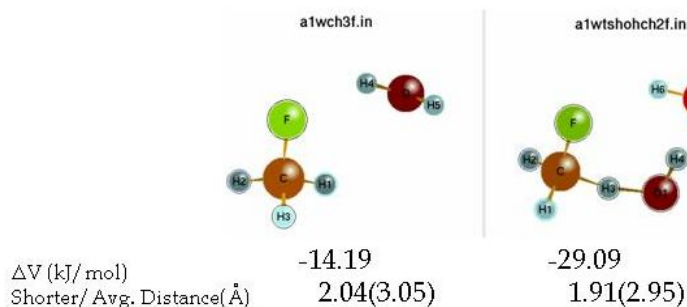
Σχήμα 3.B.1.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2f	1.19×10^{-05}	14.46	3.84×10^{-15}	1.55×10^{-14}	3.88×10^{-14}
a1	1.77×10^{-06}	5.43	1.24×10^{-13}	1.74×10^{-13}	2.18×10^{-13}
d1	2.66×10^{-07}	-1.15	1.36×10^{-12}	7.07×10^{-13}	4.66×10^{-13}
e1	1.29×10^{-05}	14.91	2.24×10^{-15}	1.17×10^{-14}	3.50×10^{-14}
f1	1.52×10^{-05}	11.39	2.08×10^{-14}	7.29×10^{-14}	1.70×10^{-13}

Πίνακας 3.B.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



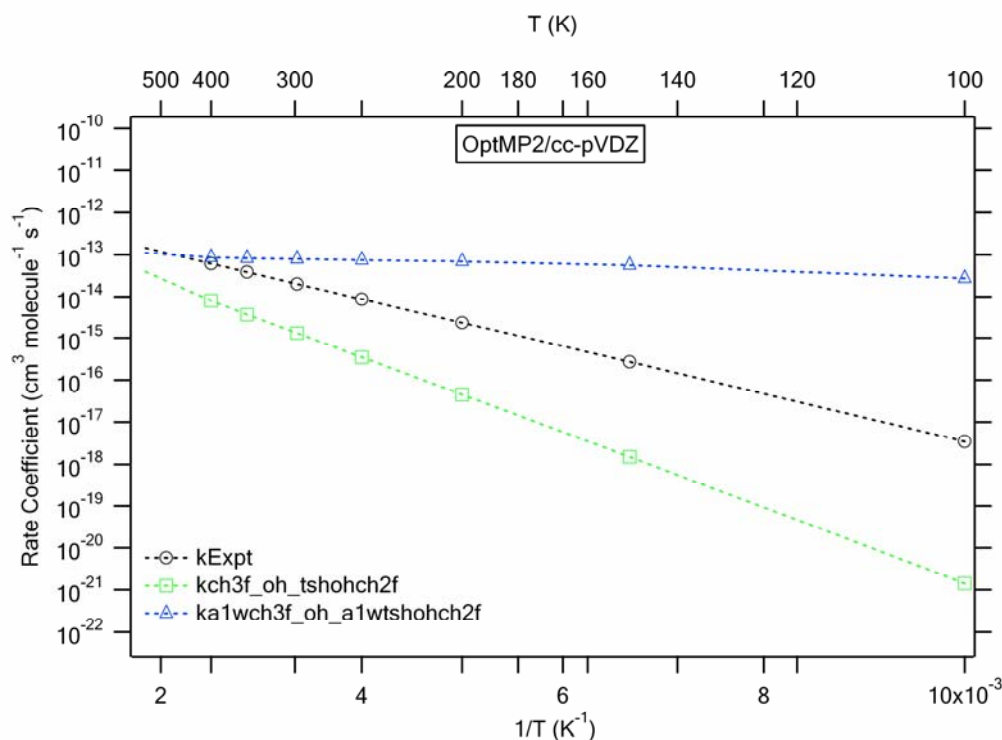
Διάγραμμα 3.B.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 3.B.2.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2f	3.30×10^{-06}	20.00	4.55×10^{-17}	3.48×10^{-16}	1.31×10^{-15}
a1	3.11×10^{-07}	4.93	6.90×10^{-14}	7.49×10^{-14}	7.85×10^{-14}

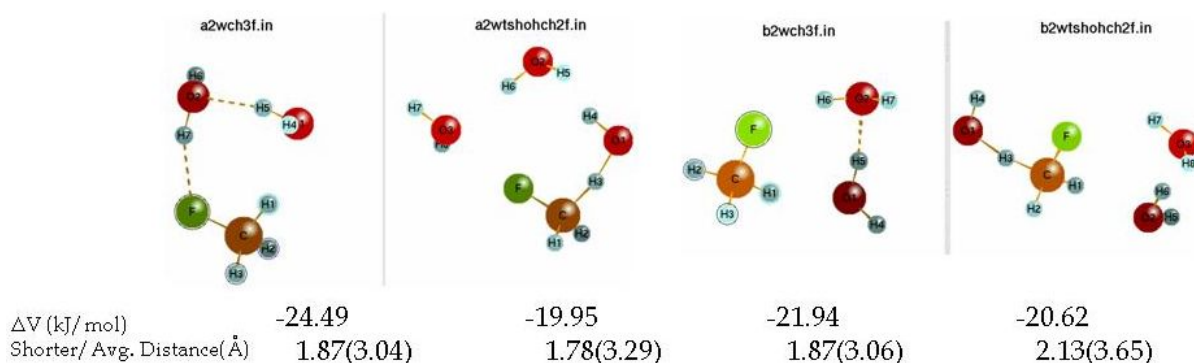
Πίνακας 3.B.2. Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



1

Διάγραμμα 3.B.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

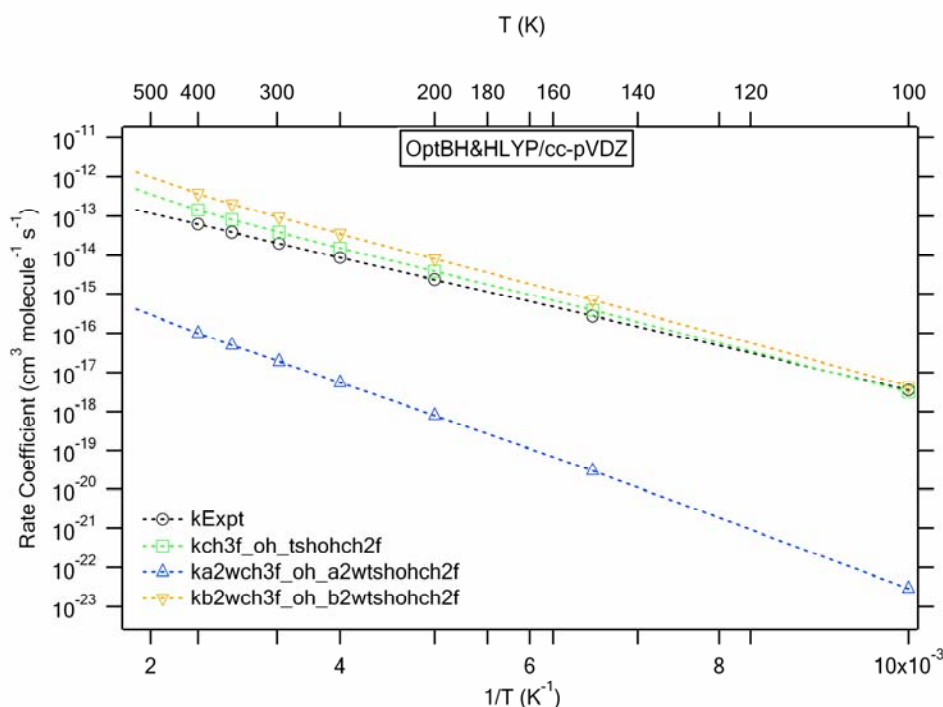
Στην περίπτωση της αντίδρασης αυτής φαίνεται ξεκάθαρα ότι παρουσία ενός μορίου νερού, υπάρχουν διάφορες διακυμάνσεις στους συντελεστές ταχύτητας, αν και ως επί το πλείστον οι αντιδράσεις καθίστανται ταχύτερες και στα δυο επίπεδα θεωρίας επιδεικνύοντας διαφορετικές τάσεις όσον αφορά την κλίση του διαγράμματος, δηλαδή την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Έτσι λοιπόν, στις πλέον αργές αντιδράσεις εμφανίζεται θετική εξάρτηση του συντελεστή από τη θερμοκρασία ενώ όσο αυτός αυξάνει προοδευτικά, για διαφορετικές περιπτώσεις ισομερών, η κλίση μεταβάλλεται σταδιακά από θετική σε αρνητική τελικά για την ταχύτερη περίπτωση d1 όπως φαίνεται στο σχήμα 3.B.1.1 για το επίπεδο BH&HLYP/cc-pV(D+d)Z, γεγονός που σημαίνει πως το ενεργειακό φράγμα (ενέργεια ενεργοποίησης) ελαττώνεται βαθμιαία και τελικά γίνεται αρνητικό (-1.15 kJ/mol στον Πίνακα 3.B.1.1). Σε αυτή την περίπτωση, η συνεισφορά του νερού στη συνολική σταθεροποίηση της ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης είναι μέγιστη. Επιπρόσθετα φαίνεται πως η αλληλεπίδραση του νερού με τη ρίζα υδροξυλίου πρωτίστως και με το άτομο φθορίου του μορίου CH₃F δευτερευόντως, όπως αυτή διαφαίνεται στην κοινή δομή a1 στα σχήματα 3.B.1.1 και 3.B.1.2, οδηγεί στην πλέον ταχεία αντίδραση και στα δυο επίπεδα θεωρίας.



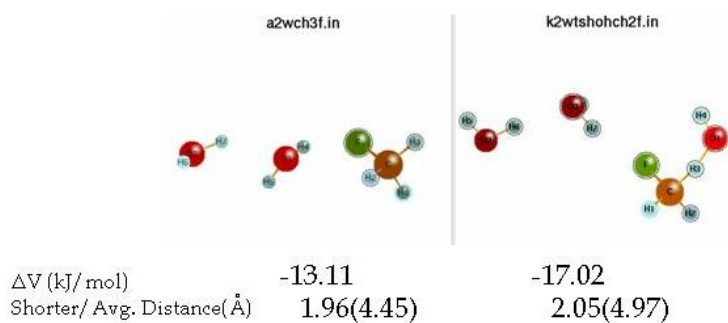
Σχήμα 3.B.1.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2f	1.19×10^{-05}	14.46	3.84×10^{-15}	1.55×10^{-14}	3.88×10^{-14}
a2	4.46×10^{-08}	19.57	7.95×10^{-19}	5.47×10^{-18}	1.87×10^{-17}
b2	2.37×10^{-05}	13.95	8.08×10^{-15}	3.54×10^{-14}	9.37×10^{-14}

Πίνακας 3.B.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



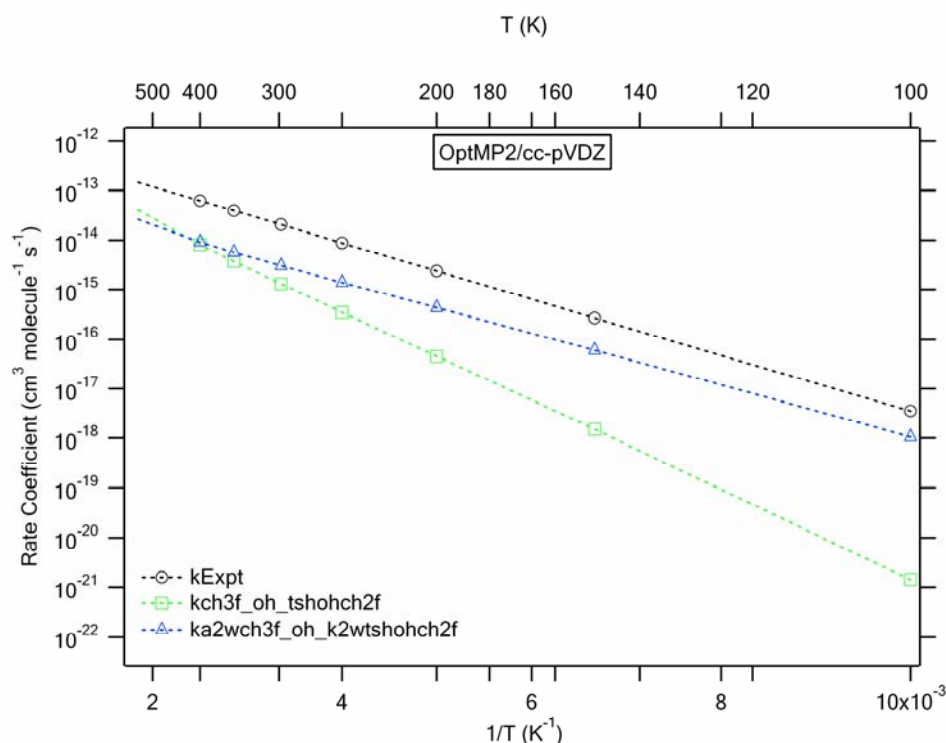
Διάγραμμα 3.B.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 3.B.2.2 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2f	3.30×10^{-06}	20.00	4.55×10^{-17}	3.48×10^{-16}	1.31×10^{-15}
k2	2.81×10^{-07}	12.75	4.30×10^{-16}	1.39×10^{-15}	3.03×10^{-15}

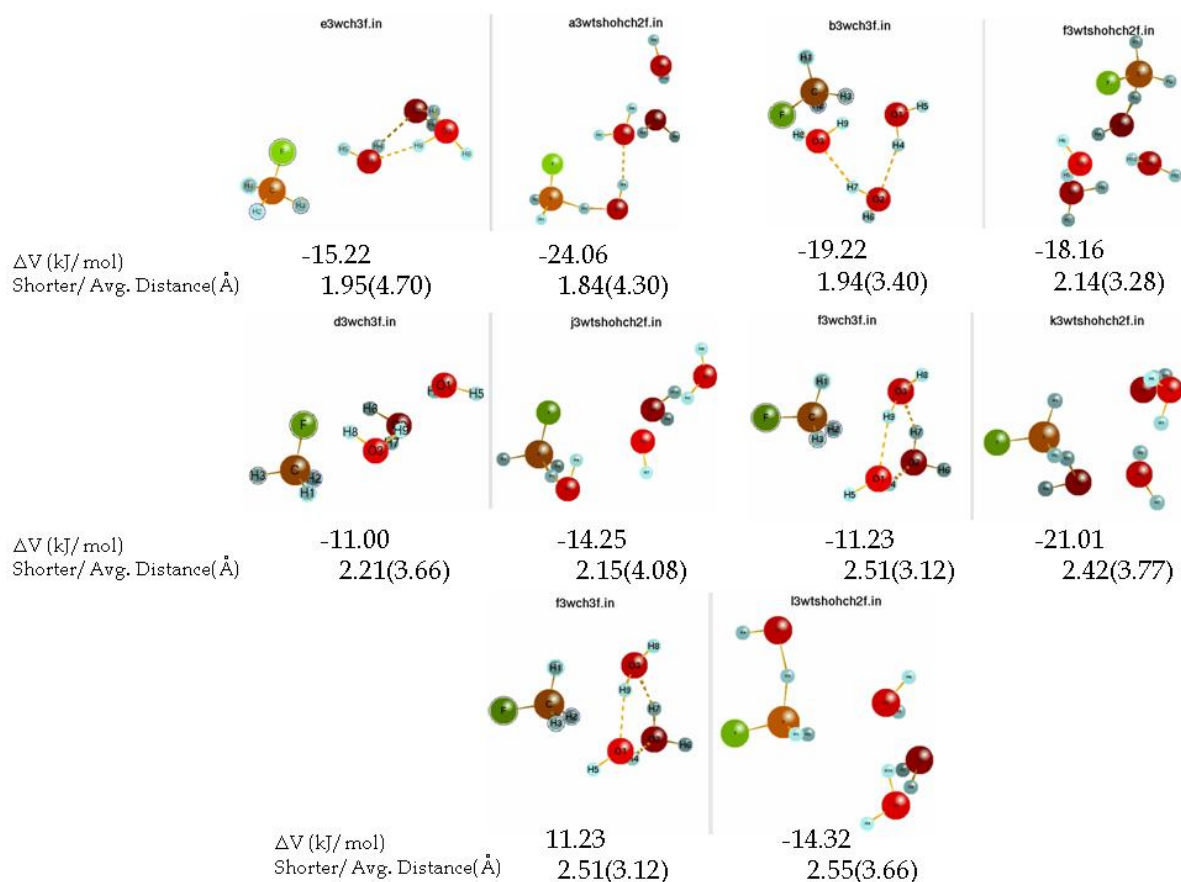
Πίνακας 3.B.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.B.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, δυο από τις τρεις περιπτώσεις, δομές b2 στο σχήμα 3.B.1.2 και k2 στο σχήμα 3.B.2.2, οδηγούν σε επιτάχυνση και η άλλη, δομή a2 στο σχήμα 3.B.1.2, σε επιβράδυνση, σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, για την σύνολο των τιμών θερμοκρασιών. Τα δεδομένα στους πίνακες 3.B.1.2 και 3.B.2.2 καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα αποκαλύπτουν γενικότερη θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Επομένως, όλες οι περιπτώσεις εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα μέσω ορισμένου ενεργειακού φράγματος, το οποίο για τις δυο ταχύτερες περιπτώσεις

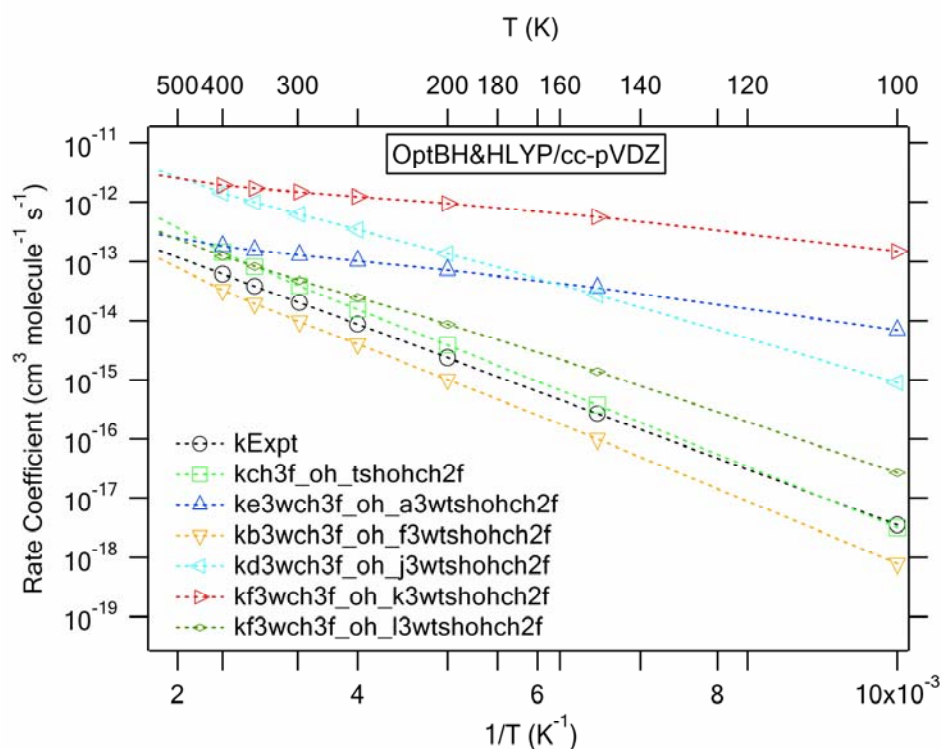
εν προκειμένω, φαίνεται να είναι μειωμένο σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση. Ειδικότερα, η μεν δομή b2 παρουσιάζει μικρή ελάττωση 13.95 σε σχέση με τα 14.46 kJ/mol στην αέρια φάση, ωστόσο συνοδεύεται από αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού 2.37×10^{-05} σε αντιδιαστολή με την τιμή 1.19×10^{-05} , γεγονός που εξηγεί την επιτάχυνση, η δε δομή k2 στο επίπεδο MP2/cc-pVDZ συνοδεύεται από σημαντική μείωση του ενεργειακού φράγματος 12.75 σε σχέση με τα 20.00 kJ/mol στην αέρια φάση, ωστόσο επέρχεται μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού 2.81×10^{-07} σε σχέση με την τιμή 3.30×10^{-06} δεδομένο που επίσης που εξηγεί την επιτάχυνση. Αντίθετα, στη μια περίπτωση, δομή a2, όπου ο συντελεστής ταχύτητας είναι μικρότερος συγκριτικά με την αέρια φάση, η ενεργειακή διάκριση μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων έχει αυξηθεί 19.57 σε σχέση με τα 14.46 kJ/mol στην αέρια φάση, όπως σημαντικά έχει μειωθεί και ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού 4.46×10^{-08} σε σχέση με την τιμή 1.19×10^{-05} , φαινόμενο που εξηγεί τη σημαντική επιβράδυνση.



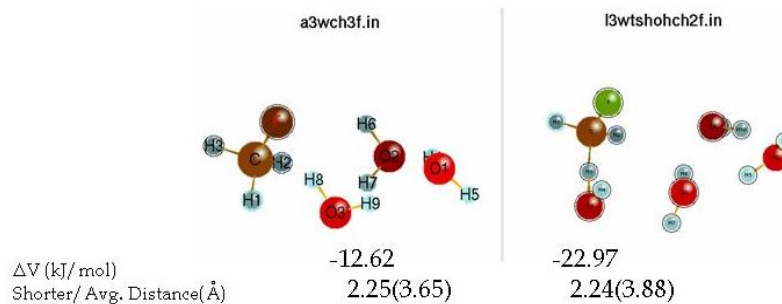
Σχήμα 3.B.1.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohch2f	1.19×10^{-05}	14.46	3.84×10^{-15}	1.55×10^{-14}	3.88×10^{-14}
a3	1.53×10^{-06}	6.43	7.14×10^{-14}	1.02×10^{-13}	1.28×10^{-13}
f3	2.36×10^{-06}	13.97	1.02×10^{-15}	4.00×10^{-15}	9.67×10^{-15}
j3	3.01×10^{-05}	9.94	1.36×10^{-13}	3.42×10^{-13}	6.16×10^{-13}
k3	1.03×10^{-05}	5.06	9.48×10^{-13}	1.24×10^{-12}	1.47×10^{-12}
l3	4.86×10^{-06}	11.72	8.77×10^{-15}	2.50×10^{-14}	4.87×10^{-14}

Πίνακας 3.B.1.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



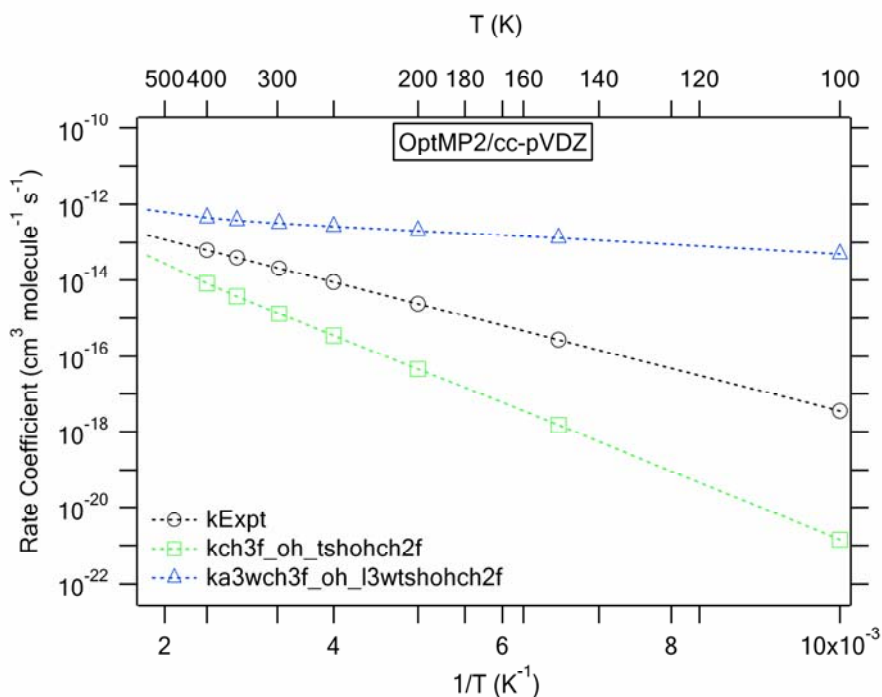
Διάγραμμα 3.B.1.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.



Σχήμα 3.B.2.3 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
Tshohch2f	3.30×10^{-06}	20.00	4.55×10^{-17}	3.48×10^{-16}	1.31×10^{-15}
l3	1.16×10^{-06}	4.66	2.02×10^{-13}	2.63×10^{-13}	3.17×10^{-13}

Πίνακας 3.B.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



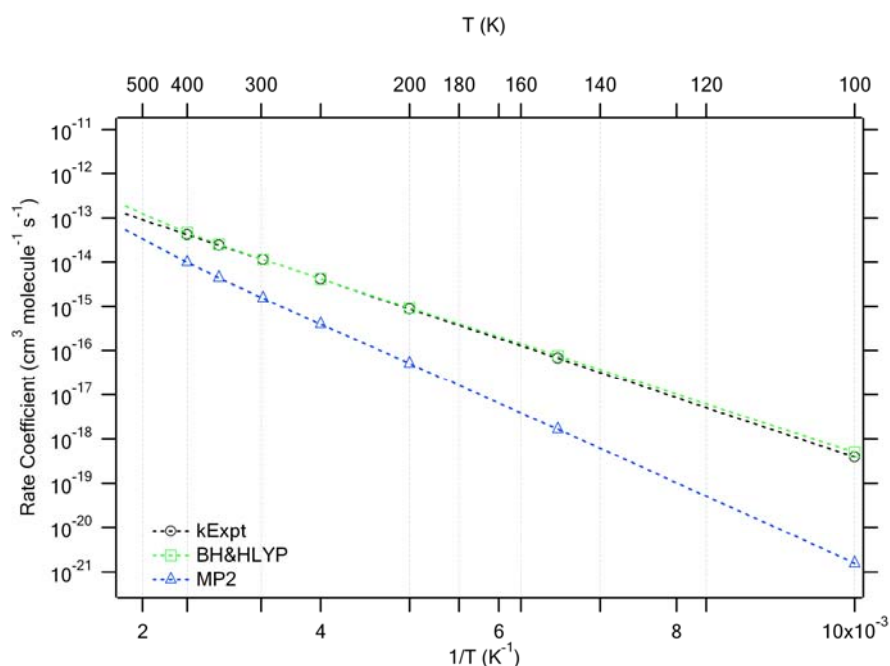
Διάγραμμα 3.B.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

Τελικά, στις αντιδράσεις που συμβαίνουν παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, για την σχεδόν αποκλειστική πλειονότητα των ισομερών δομών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που βρέθηκαν, είναι σαφές πως η αντίδραση επιταχύνεται σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας και για τα δυο επίπεδα θεωρίας. Μολονότι τα δεδομένα συγκλίνουν στο ότι η αντίδραση επιταχύνεται παρουσία του συστήματος $(\text{H}_2\text{O})_3$ η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία ποικίλλει, αποκαλύπτοντας εντούτοις θετική εξάρτηση για όλες τις περιπτώσεις. Συνεπώς εύλογα, οι αντιδράσεις εξακολουθούν να διέρχονται από κάποιο ενεργειακό φράγμα, το οποίο όπως αποδεικνύεται από τα δεδομένα των πινάκων 3.B.1.3 και 3.B.2.3 αντίστοιχα, μειώνεται ευδιάκριτα σε σχέση με την αέρια φάση, σε αντίθεση με το λόγο των συναρτήσεων επιμερισμού, ο οποίος εμφανίζει γενικά τάση μείωσης. Συμπερασματικά, κοινό αίτιο της επιτάχυνσης αποτελεί η ταπείνωση του ενεργειακού φράγματος. Πρέπει επίσης να σημειωθεί πως οι δομές που φαίνεται να προκαλούν σημαντική επιτάχυνση j3 και l3 στα σχήματα 3.B.1.3 και 3.B.2.3 αντίστοιχα, ομοιάζουν αρκετά, γεγονός ενθαρρυντικό για τη γενικότερη συμφωνία μεταξύ των δυο επιπέδων θεωρίας. Τέλος, η μοναδική περίπτωση μικρής επιβράδυνσης η οποία παρατηρείται στο επίπεδο BH&HLYP/cc-pVDZ για τη δομή f3 στο σχήμα 3.B.1.3, εξηγείται από την εξαιρετικά ανεπαίσθητη μείωση του ενεργειακού φράγματος 13.97 σε σύγκριση με τα 14.46 kJ/mol της αέριας φάσης, σε συνδυασμό με τη μεγάλη μείωση που παρουσιάζει ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού, 2.36×10^{-06} σε σχέση με την τιμή 1.19×10^{-05} .

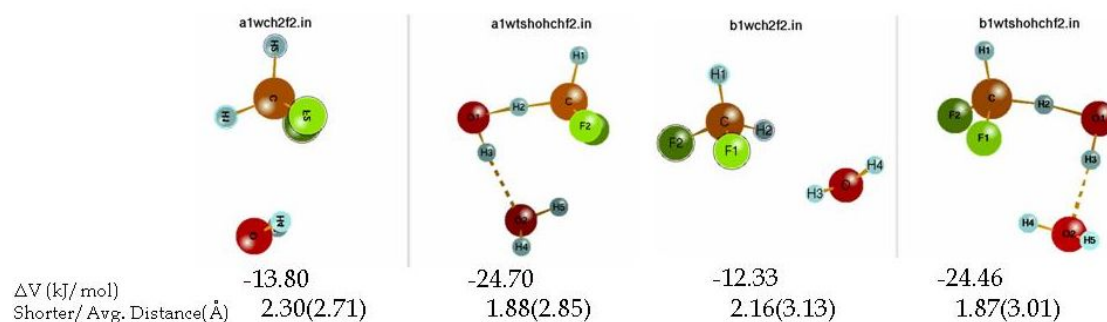
3.4.B Αντίδραση ριζών OH με CH_2F_2

Εν αρχή παραβάλλονται στο Διάγραμμα 4.B, οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και ακολούθως συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1,2,3$) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων

ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.



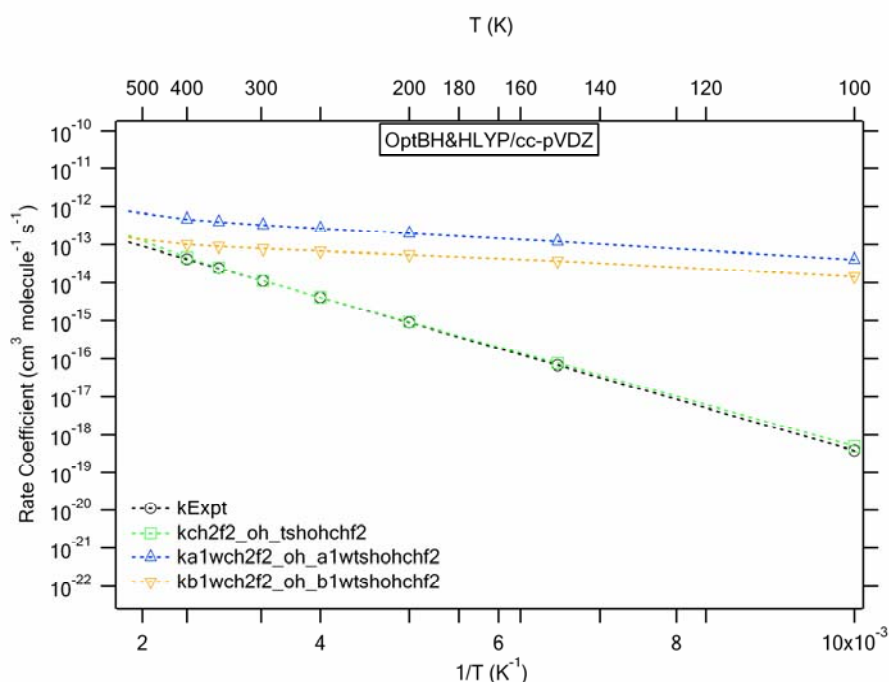
Διάγραμμα 4.B Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση.



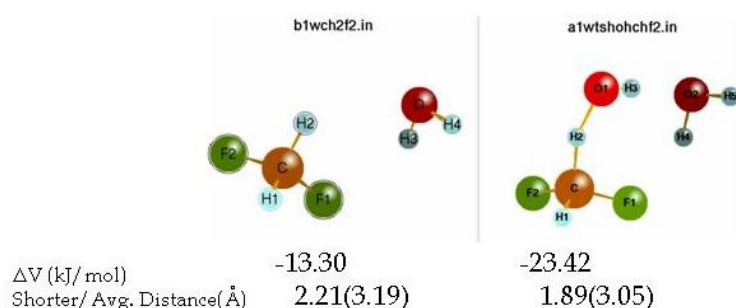
Σχήμα 4.B.1.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohchf2	3.65×10^{-06}	14.65	9.18×10^{-16}	4.13×10^{-15}	1.12×10^{-14}
a1	1.97×10^{-06}	4.73	1.99×10^{-13}	2.67×10^{-13}	3.28×10^{-13}
b1	5.24×10^{-07}	4.97	5.54×10^{-14}	6.83×10^{-14}	7.89×10^{-14}

Πίνακας 4.B.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Q_{rat}), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



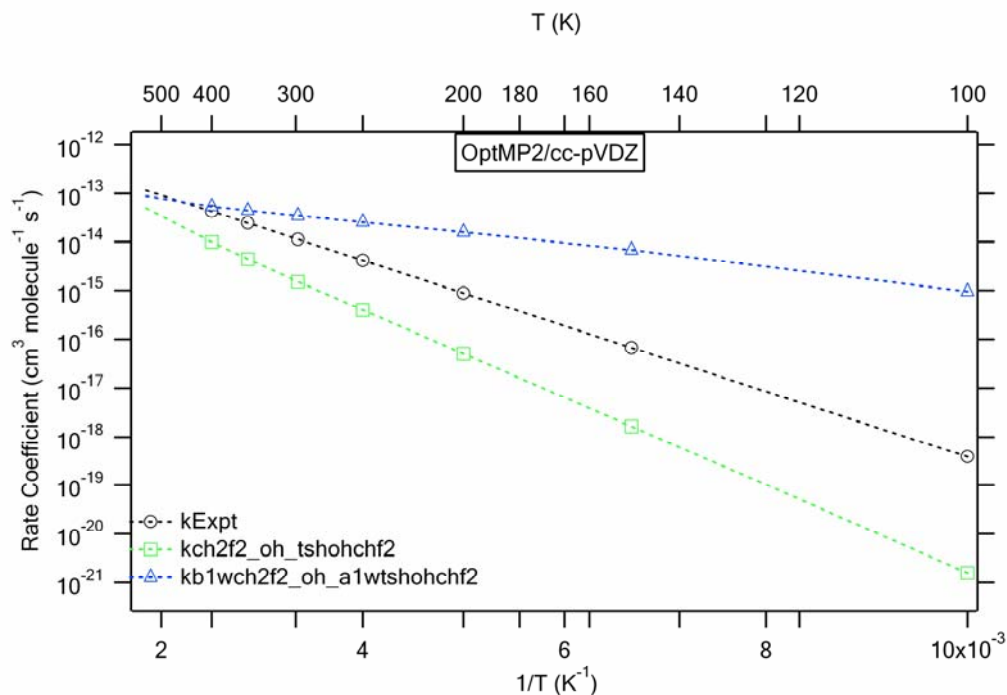
Διάγραμμα 4.B.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 4.B.2.1 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohchf2	2.92×10^{-06}	19.53	5.06×10^{-17}	3.96×10^{-16}	1.52×10^{-15}
a1	5.11×10^{-07}	7.53	1.57×10^{-14}	2.53×10^{-14}	3.42×10^{-14}

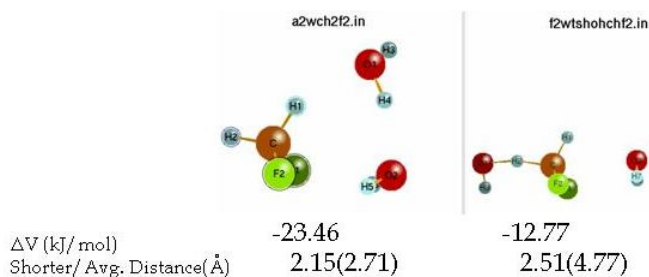
Πίνακας 4.B.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.B.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

Στην περίπτωση της αντίδρασης αυτής, διακρίνεται ότι παρουσία ενός μορίου νερού, το αποτέλεσμα της επίδρασης αυτού στο συντελεστή ταχύτητας είναι η επιτάχυνση. Επιπρόσθετα και για τις δυο περιπτώσεις εξακολουθεί να υφίσταται θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, φαινόμενο εύλογο καθότι η μείωση της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης είναι σημαντική σε σχέση με την αέρια φάση, ωστόσο συνεχίζει να υφίσταται ορισμένο ενεργειακό φράγμα. Ειδικότερα, η επιτάχυνση φαίνεται να προέρχεται αποκλειστικά από την ελάττωση του ενεργειακού φράγματος, όπως υποδεικνύεται από τους πίνακες 4.B.1.1 και 4.B.2.1 αντίστοιχα, αφού όλες οι περιπτώσεις διέπονται από σαφώς μικρότερες τιμές ΔE^\ddagger σε σχέση με την αέρια φάση,

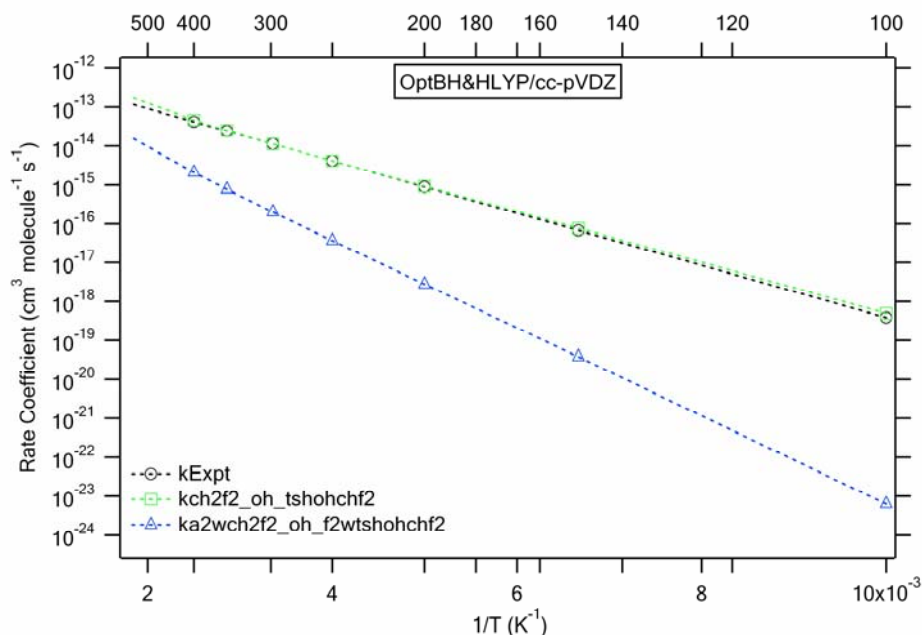
σε αντίθεση με το λόγο επιμερισμού ο οποίος μειώνεται σε μικρό βαθμό για όλες τις περιπτώσεις.



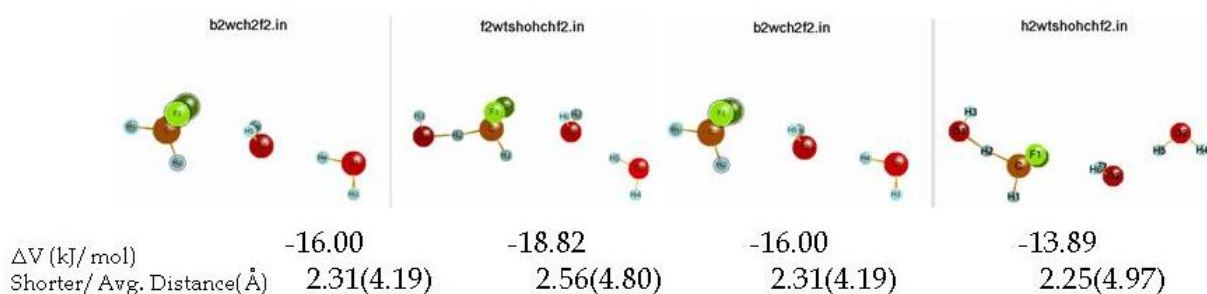
Σχήμα 4.B.1.2 Δομή του ενυδατωμένου συμπλόκου και της αντίστοιχης ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohchf2	3.65×10^{-06}	14.65	9.18×10^{-16}	4.13×10^{-15}	1.12×10^{-14}
f2	2.39×10^{-06}	23.53	2.79×10^{-18}	3.70×10^{-17}	2.01×10^{-16}

Πίνακας 4.B.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



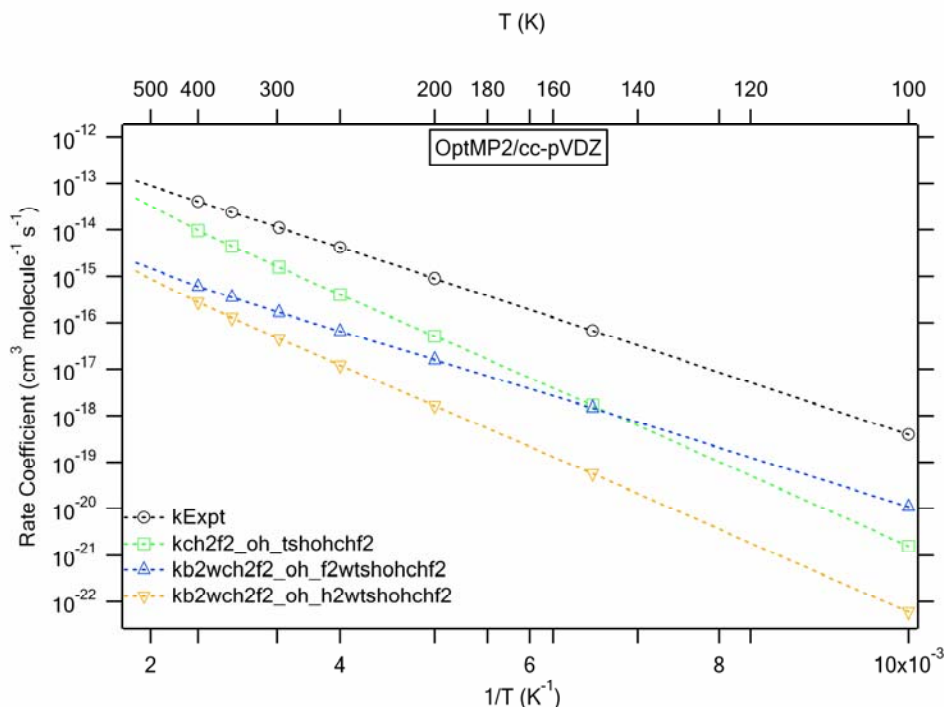
Διάγραμμα 4.B.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.



Σχήμα 4.B.2.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

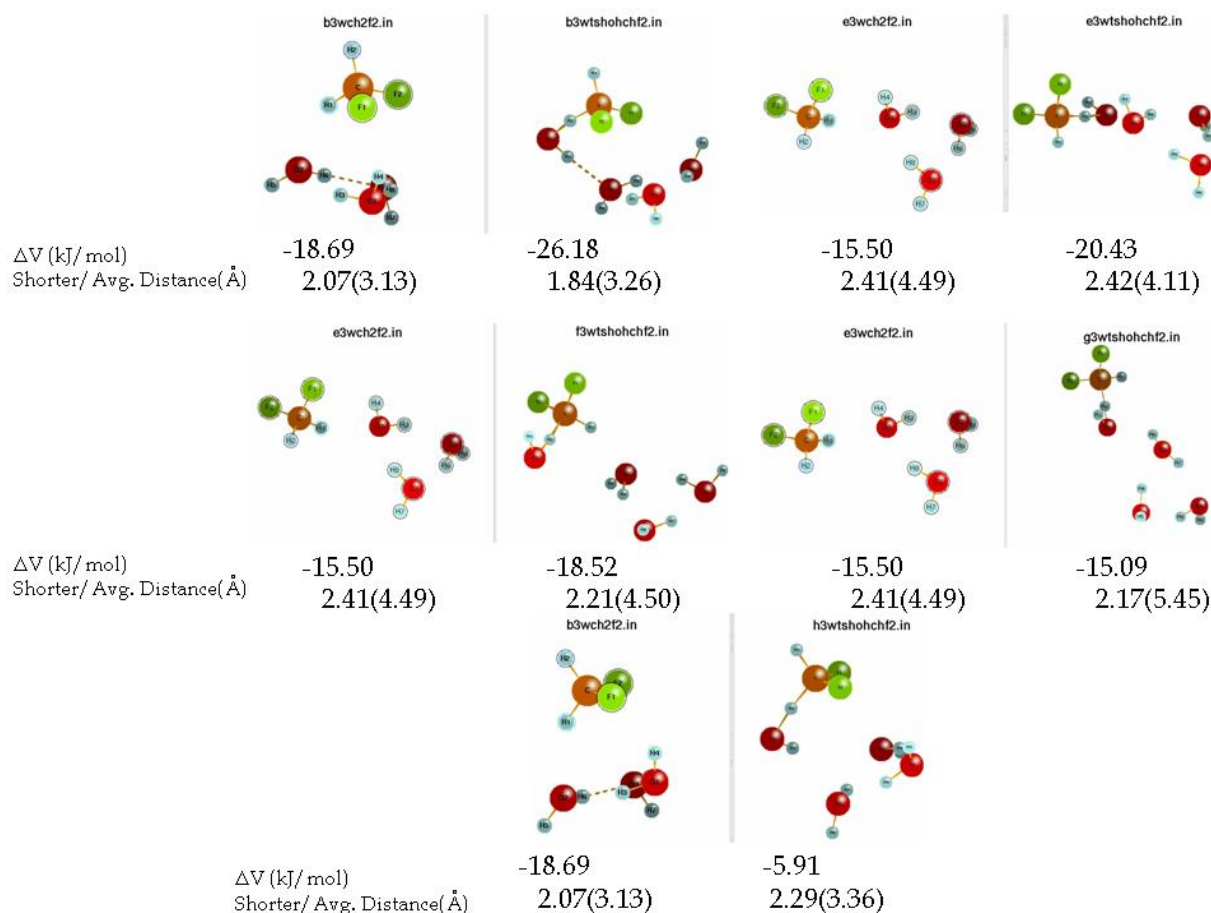
Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohchf2	2.92×10^{-06}	19.53	5.06×10^{-17}	3.96×10^{-16}	1.52×10^{-15}
f2	3.53×10^{-08}	15.02	1.57×10^{-17}	6.49×10^{-17}	1.64×10^{-16}
h2	6.23×10^{-08}	19.73	1.63×10^{-18}	1.21×10^{-17}	4.48×10^{-17}

Πίνακας 4.B.2.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.B.2.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

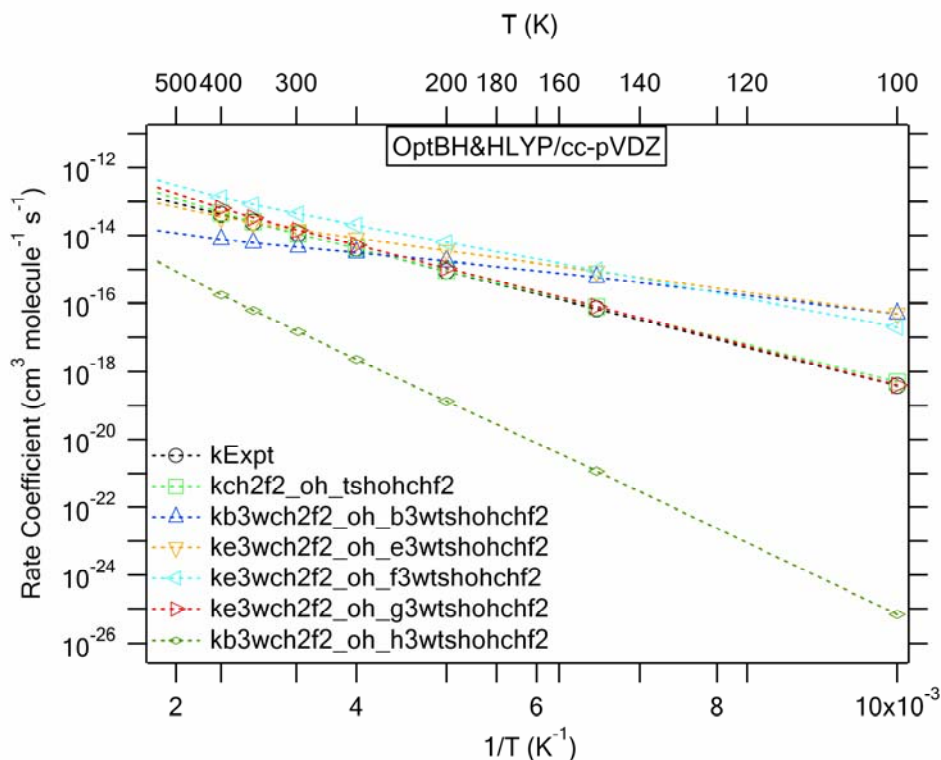
Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, διαφαίνεται ότι για το σύνολο των ισομερών δομών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που εντοπίστηκαν, παρατηρείται επιβράδυνση του συστήματος ενώ σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται να εξακολουθεί η υφιστάμενη θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία. Κατά συνέπεια, αυτές εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα μέσω κάποιου ενεργειακού φράγματος, το οποίο εν γένει διαπιστώνεται να είναι επαυξημένο (23.53 και 19.73 kJ/mol για τα δυο επίπεδα), σε σύγκριση με την αντίδραση στην αέρια φάση (14.65 και 19.53 kJ/mol αντίστοιχα), πλην της περίπτωσης f2 στο σχήμα 4.B.2.2 για το επίπεδο MP2/cc-pVDZ, η οποία μεν συνοδεύεται από μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (15.02 σε σύγκριση με τα 19.53 kJ/mol στην αέρια φάση), ωστόσο υφίσταται σημαντικότερη, σχεδόν δυο τάξεων μεγέθους, μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, η οποία εν τέλει επισκιάζει τη μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, επιφέροντας τελικά και πάλι επιβράδυνση στο σύστημα. Κατά συνέπεια, η επιβράδυνση που παρατηρείται εξηγείται τόσο από την αύξηση της ενεργειακής διάκρισης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων αλλά και από τη γενικότερη ταυτόχρονη μείωση που εμφανίζει ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού.



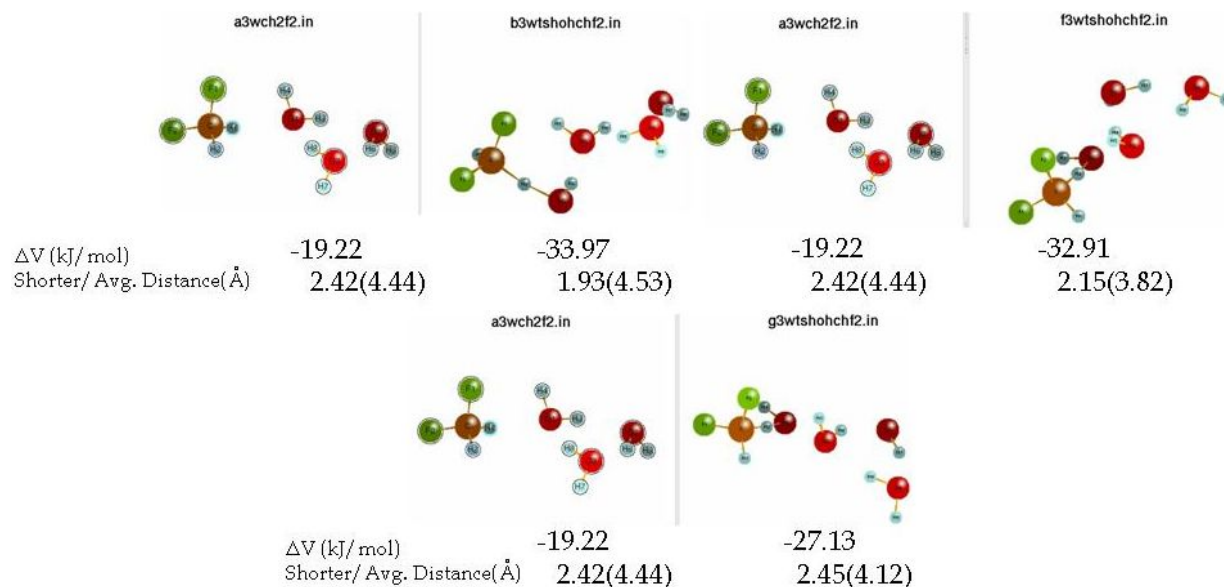
Σχήμα 4.B.1.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohchf2	3.65×10^{-06}	14.65	9.18×10^{-16}	4.13×10^{-15}	1.12×10^{-14}
b3	1.53×10^{-07}	9.08	1.73×10^{-15}	3.11×10^{-15}	4.50×10^{-15}
e3	5.61×10^{-07}	9.35	3.55×10^{-15}	8.32×10^{-15}	1.48×10^{-14}
f3	4.06×10^{-06}	11.51	6.31×10^{-15}	2.01×10^{-14}	4.35×10^{-14}
g3	6.21×10^{-06}	15.30	1.09×10^{-15}	5.21×10^{-15}	1.46×10^{-14}
h3	5.99×10^{-07}	26.67	1.37×10^{-19}	2.34×10^{-18}	1.46×10^{-17}

Πίνακας 4.B.1.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



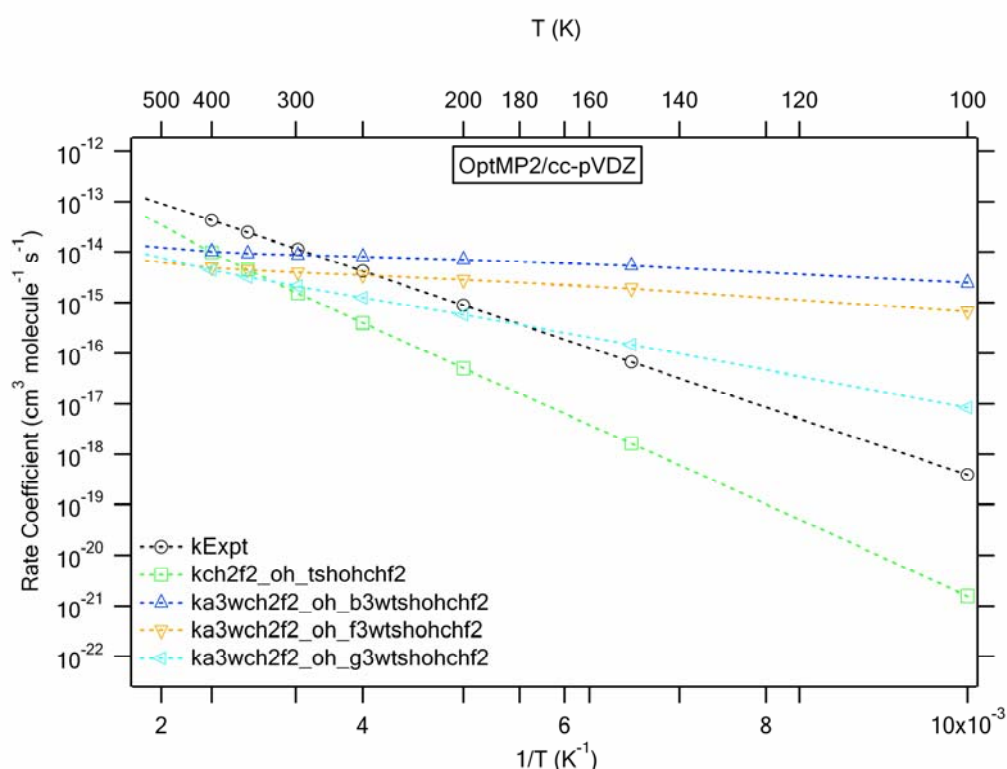
Διάγραμμα 4.B.1.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.



Σχήμα 4.B.2.3 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο με 3 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohchf2	2.92×10^{-06}	19.53	5.06×10^{-17}	3.96×10^{-16}	1.52×10^{-15}
b3	3.60×10^{-08}	5.30	7.02×10^{-15}	7.98×10^{-15}	8.67×10^{-15}
f3	2.23×10^{-08}	5.96	2.81×10^{-15}	3.44×10^{-15}	3.92×10^{-15}
g3	6.05×10^{-08}	10.09	5.72×10^{-16}	1.26×10^{-15}	2.10×10^{-15}

Πίνακας 4.B.2.3 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.B.2.3 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 3 μόρια νερού.

Τέλος, στο ενδεχόμενο όπου είναι παρόν το συσσωμάτωμα τριών μορίων νερού, φαίνεται ότι στην πλειονότητα του συνόλου των ισομερών δομών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που βρέθηκαν, η αντίδραση επιταχύνεται σε σύγκριση με την αέρια φάση. Πρέπει να σημειωθεί πως παρατηρείται και επιβράδυνση ωστόσο εμφανίζεται ένα και μοναδικό μειωθητικό ενδεχόμενο. Η κλίση των γραφικών παραστάσεων των ‘ενυδατωμένων’ αντιδράσεων είναι θετική, γεγονός

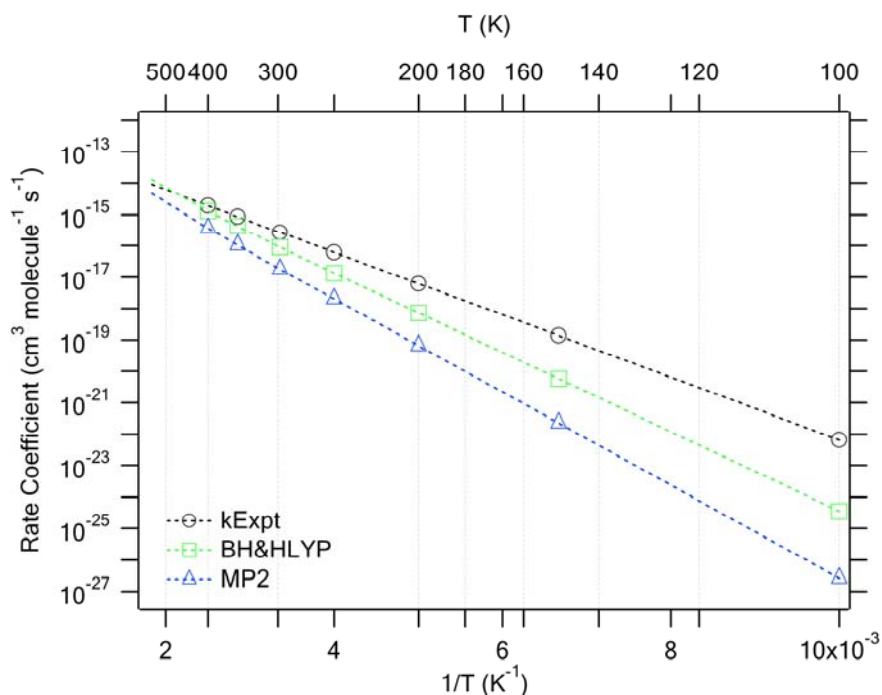
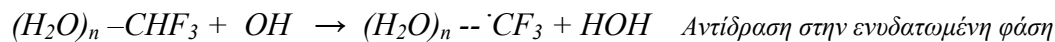
που υποδεικνύει την εξακολούθηση ύπαρξης ενεργειακού φράγματος. Επιπλέον, παρατηρείται πως κατά τη μετάβαση σε όλο και ταχύτερες αντιδράσεις, η κλίση μειώνεται, γεγονός το οποίο πιστοποιείται από δεδομένα στους πίνακες 4.B.1.3 και 4.B.2.3, όπου το ενεργειακό φράγμα ελαττώνεται προοδευτικά. Η επιτάχυνση που παρατηρείται, οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων και στα δυο επίπεδα θεωρίας, αφού ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού τείνει γενικά να μειώνεται. Μόνο δυο ταχύτερες περιπτώσεις, στο επίπεδο BH&HLYP/cc-pVDZ, συνοδεύονται από μικρή αύξηση του συγκεκριμένου λόγου, δομές f3 και g3 στο σχήμα 4.B.1.3, με την πρώτη να αποτελεί και την ταχύτερη περίπτωση, αφού όπως υποδεικνύουν τα δεδομένα του πίνακα 4.B.1.3, ευνοείται τόσο ενεργειακά όσο και εντροπικά, αντίθετα με τη g3 η οποία ευνοείται μόνο εντροπικά, εφόσον η ενεργειακή διάκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων έστω και λίγο παρουσιάζεται επαυξημένη.

Αντίθετα το μοναδικό ενδεχόμενο επιβράδυνσης που παρατηρείται για τη δομή f3 στο σχήμα 4.B.1.3, συνοδεύεται τόσο από αύξηση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, όσο και από μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, εξηγώντας έτσι την ελάττωση του συντελεστή ταχύτητας.

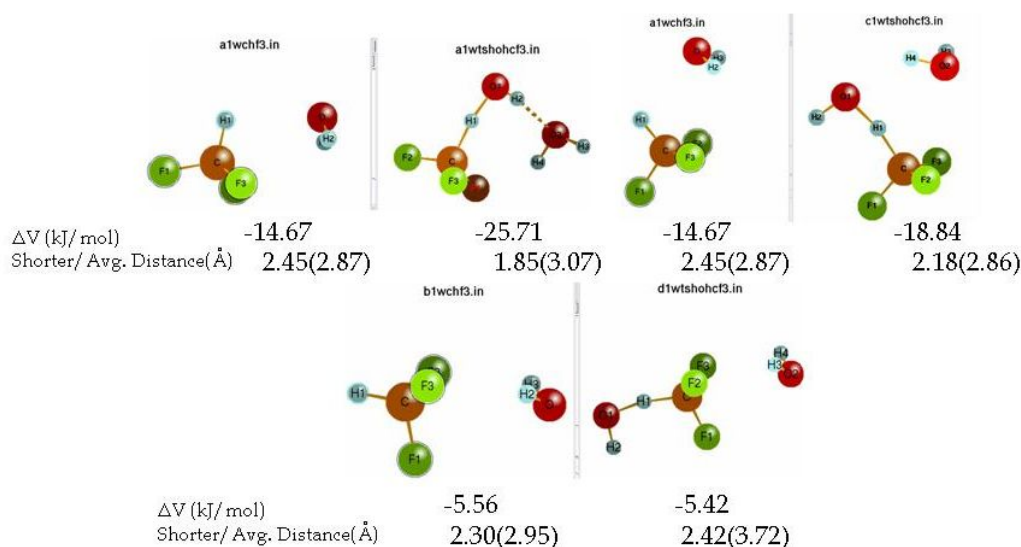
3.5.B Αντίδραση ριζών OH με CHF₃

Για τη συγκεκριμένη αντίδραση, παραβάλλονται στο Διάγραμμα 5.B, οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης στην αέρια φάση (πειραματικοί και θεωρητικοί) και ακολούθως συγκρίνονται με τους θεωρητικούς συντελεστές στην ενυδατωμένη φάση, παρουσία δηλαδή συσσωματωμάτων νερού H₂O_n (n=1,2) για τα δυο επίπεδα θεωρίας στα οποία πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας. Από τους υπολογισμούς που διεξήχθησαν προκύπτουν τα αποτελέσματα που συνοψίζονται α) στα σχήματα τα οποία παρουσιάζουν τις δομές των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, β) τους πίνακες στους οποίους αναφέρονται αριθμητικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες μεταβατικές καταστάσεις, σε σύγκριση με την αέρια φάση και γ) στα διαγράμματα Arrhenius, τα οποία αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από

τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται και σχολιάζονται συνδυαστικά ακολούθως, με αύξουσα σειρά όσον αφορά στο βαθμό ενυδάτωσης n.



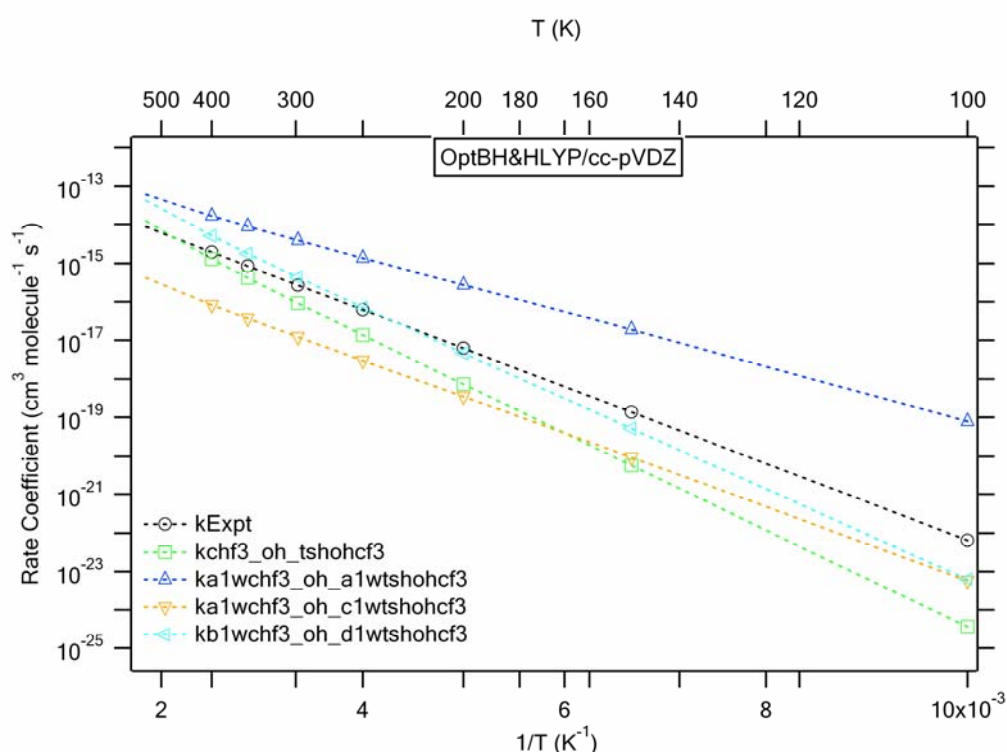
Διάγραμμα 5.B Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στα δυο επίπεδα θεωρίας, για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση.



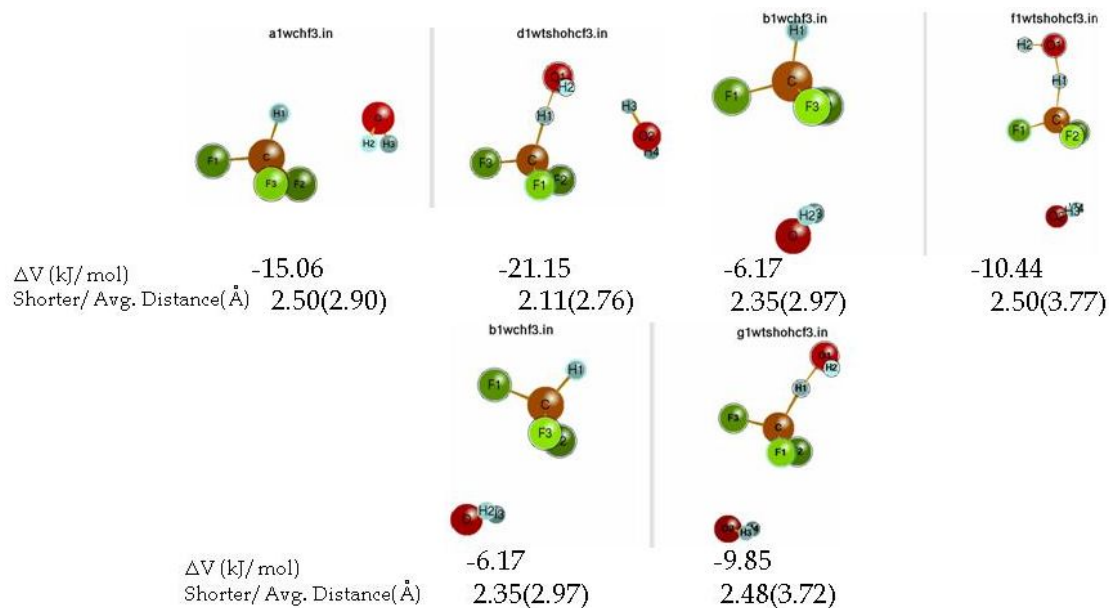
Σχήμα 5.B.1.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohcf3	2.58×10^{-06}	26.10	7.23×10^{-19}	1.35×10^{-17}	9.16×10^{-17}
a1	1.64×10^{-06}	15.69	2.75×10^{-16}	1.36×10^{-15}	3.88×10^{-15}
c1	3.84×10^{-08}	20.65	3.46×10^{-19}	3.01×10^{-18}	1.22×10^{-17}
d1	4.99×10^{-06}	23.90	4.66×10^{-18}	7.17×10^{-17}	4.32×10^{-16}

Πίνακας 5.B.1.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



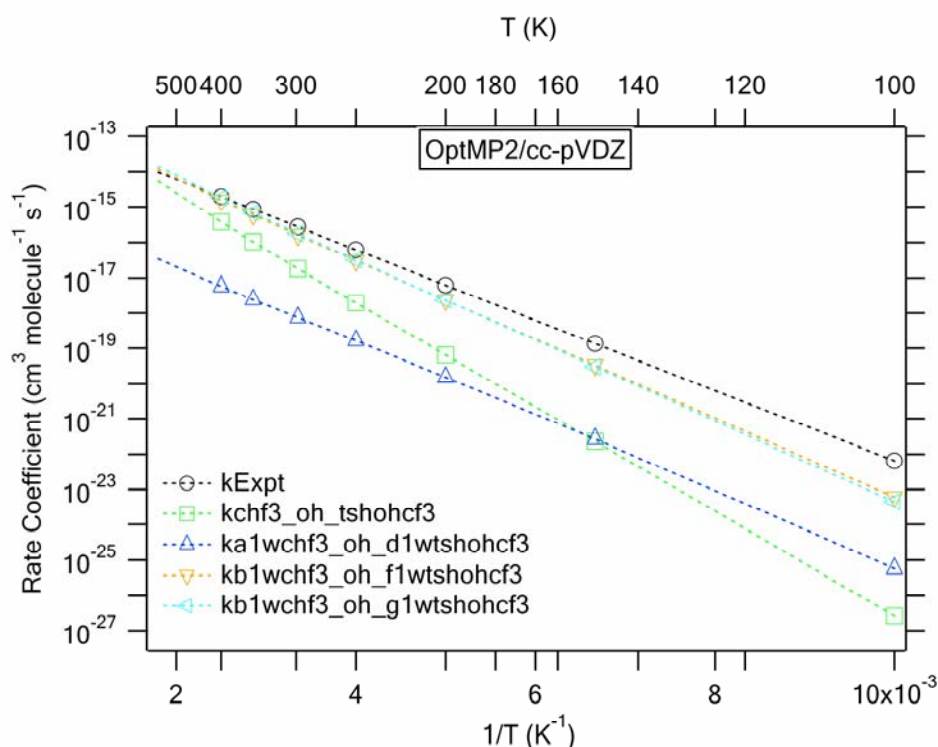
Διάγραμμα 5.B.1.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.



Σχήμα 5.B.2.1 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο με 1 μόριο νερού, στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ

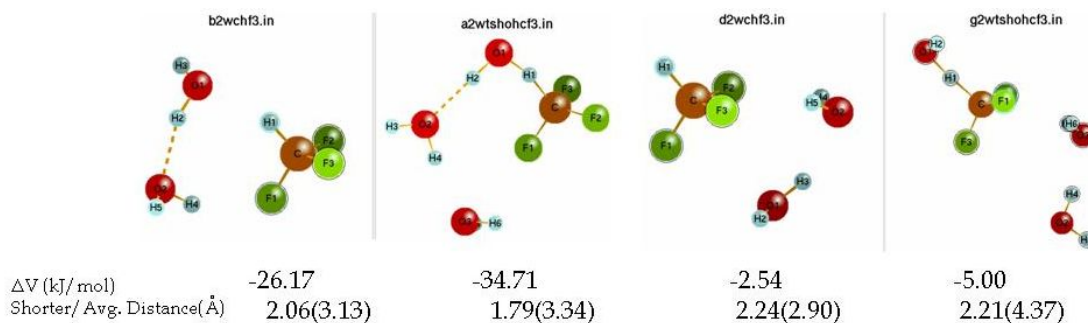
Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohcf3	2.19×10^{-06}	30.39	6.55×10^{-20}	1.97×10^{-18}	1.81×10^{-17}
d1	6.85×10^{-09}	24.30	1.53×10^{-20}	1.65×10^{-19}	7.53×10^{-19}
f1	1.10×10^{-06}	23.81	2.36×10^{-18}	3.04×10^{-17}	1.60×10^{-16}
g1	1.44×10^{-06}	24.23	2.37×10^{-18}	3.23×10^{-17}	1.77×10^{-16}

Πίνακας 5.B.2.1 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.B.2.1 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας MP2/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 1 μόριο νερού.

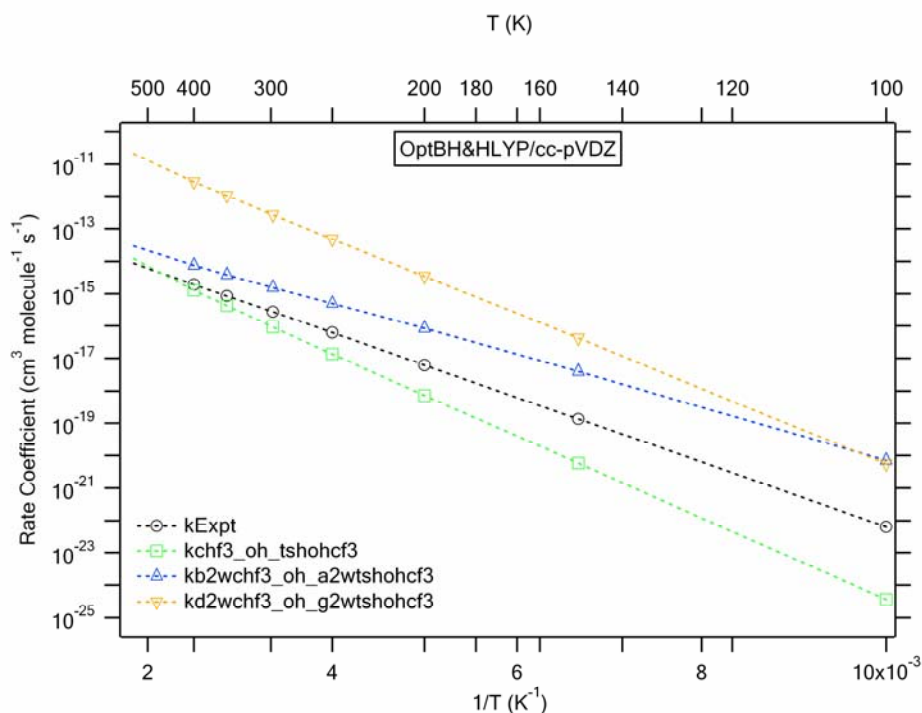
Στην περίπτωση αντίδρασης του τριφθορομεθανίου με το υδροξύλιο, παρουσία ενός μορίου νερού, η γενικότερη επισήμανση είναι πως και για τα δυο επίπεδα θεωρίας η αντίδραση κατά κύριο λόγο επιταχύνεται. Παρατηρείται ότι η ενεργειακή διαφοροποίηση μεταξύ της εκάστοτε ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης και των αντιδρώντων ελαττώνεται. Η μείωση αυτή αποτελεί και την σχεδόν μοναδική αιτία επιτάχυνσης, αφού ως επί το πλείστον ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού παρουσιάζει τάσεις μείωσης, πλην της περίπτωσης d1 στο σχήμα 5.B.2.1 για το επίπεδο BH&HLYP/cc-pVDZ, η οποία συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων και συνάμα αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Ειδικότερα, οι περιπτώσεις δομών (δομή a1 και g1 στα σχήματα 5.B.1.1 και 5.B.2.1 αντίστοιχα) για τις οποίες διακρίνεται μέγιστη ελάττωση της ενεργειακής διαφοροποίησης (15.69 και 24.23 kJ/mol αντίστοιχα για τα δυο επίπεδα) οδηγούν την αντίδραση στη μέγιστη επιτάχυνση. Μάλιστα, η ελάττωση αυτή είναι αξιοσημείωτη σε σχέση με την αέρια φάση (26.10 και 30.39 kJ/mol αντίστοιχα), οδηγώντας εύλογα στη μέγιστη επιτάχυνση των αντιδράσεων.



Σχήμα 5.B.1.2 Δομή των ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο με 2 μόρια νερού, στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ

Μεταβατική κατάσταση	Qrat(298)	ΔE^\ddagger (kJ/mol)	k(200)	k(250)	k(298)
tshohcf3	2.58×10^{-06}	26.10	7.23×10^{-19}	1.35×10^{-17}	9.16×10^{-17}
a2	1.79×10^{-06}	18.14	8.35×10^{-17}	4.96×10^{-16}	1.56×10^{-15}
g2	2.72×10^{-03}	23.61	3.44×10^{-15}	4.77×10^{-14}	2.65×10^{-13}

Πίνακας 5.B.1.2 Πίνακας παράθεσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού (Qrat), της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων (ΔE^\ddagger) και του συντελεστή ταχύτητας (k), σε θερμοκρασίες 200, 250 και 298 K, που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια και την ενυδατωμένη φάση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.B.1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, των πειραματικών τιμών και των αντίστοιχων υπολογισμών στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στην αέρια φάση καθώς και για την περίπτωση των ενυδατωμένων συστημάτων με 2 μόρια νερού.

Στο ενδεχόμενο αντίδρασης του τριφθορομεθανίου με τη ρίζα υδροξυλίου, παρουσία δυο μορίων νερού, η γενικότερη παρατήρηση είναι πως και στα δυο επίπεδα θεωρίας η αντίδραση επιταχύνεται. Επιπρόσθετα, όλες οι περιπτώσεις συνοδεύονται από μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων, γεγονός που εξηγεί εν μέρει την επιτάχυνση που παρατηρείται στο ενδεχόμενο αυτό. Ωστόσο για τα δυο επίπεδα θεωρίας, φαίνεται ότι η μέγιστη επιτάχυνση επιτυγχάνεται όταν το συσσωμάτωμα $(\text{H}_2\text{O})_2$ αλληλεπιδρά με τα άτομα φθορίου του μορίου CHF_3 στην περιοχή της ομπρέλας των φθορίων, ενώ η ρίζα υδροξυλίου επιχειρεί να απάγει το μοναδικό άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται αντιδιαμετρικά της περιοχής αυτής, στις δομές g2 και e2 αντίστοιχα, όπως αυτές φαίνονται στα σχήματα 5.B.1.2 και 5.B.2.2. Η αλληλεπίδραση αυτή ευνοείται μεν ενεργειακά, ωστόσο κύρια υπαιτιότητα της επιτάχυνσης είναι η σημαντική αύξηση που παρουσιάζει ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού όπως αποκαλύπτεται από τα δεδομένα στους πίνακες 5.B.1.2 και 5.B.2.2. Το είδος της αλληλεπίδρασης αυτής αποκαλύπτει ξανά το μοτίβο αλληλεπίδρασης που παρατηρήθηκε στις αντιδράσεις χλωρίου, το οποίο επίσης οδηγούσε σε μέγιστη επιτάχυνση, προερχόμενη από την αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού υποδεικνύοντας την εντροπική εύνοια της αντίδρασης.

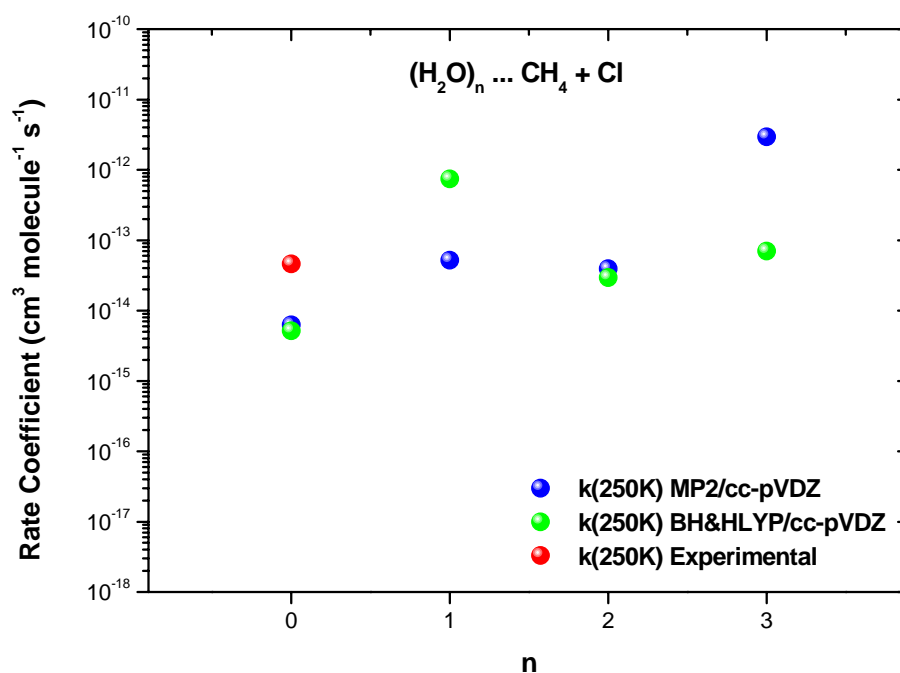
4. Σύνοψη αποτελεσμάτων

4.1.A Αντιδράσεις ατόμων Cl

Συνοψίζοντας τα κινητικά δεδομένα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, διαφαίνονται ορισμένες τάσεις που προκύπτουν για την επίδραση που έχει η συμμετοχή συσσωματωμάτων νερού στις αντιδράσεις με άτομα Cl και ειδικότερα στην κινητική τους.

Όσον αφορά το μόριο του μεθανίου, παρατηρείται πως παρουσία συσσωματώματος νερού ανεξαρτήτως του βαθμού ενυδάτωσης, η αντίδραση με άτομα Cl ως επί το πλείστον τείνει να γίνει πιο γρήγορη. Αυτό υποδεικνύεται από τη συντριπτική πλειονότητα ζευγών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων-ενυδατωμένων συμπλόκων οι οποίες προέκυψαν και για τα δυο επίπεδα θεωρίας και καταδεικνύουν επιτάχυνση της αντίδρασης. Η αποκλειστική αιτία της επιτάχυνσης αποκαλύπτεται από τις σαφέστατα ελαττωμένες τιμές που παρουσιάζει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων στις περιπτώσεις επιτάχυνσης. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται πως η αντίδραση παρουσία νερού, ευνοείται πλέον περισσότερο ενεργειακά, σε σύγκριση με την αέρια φάση. Συνεπώς, εύλογα παρατηρείται επιτάχυνση αφού είναι τεκμηριωμένο πως η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ο κύριος, αν και όχι ο μόνος παράγοντας, που επηρεάζει την κινητική οποιασδήποτε αντίδρασης, εφόσον υπεισέρχεται εκθετικά στην έκφραση Arrhenius, η οποία καθορίζει τη συμπεριφορά του συντελεστή ταχύτητας. Μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων σημαίνει πρακτικά και μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης η οποία επάγει άμεσα την αύξηση του συντελεστή ταχύτητας. Ο άλλος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει το συντελεστή ταχύτητας, είναι ο προεκθετικός παράγοντας, ο οποίος σχετίζεται με την εντροπία και αντικατοπτρίζεται στα δεδομένα, από το λόγο των συναρτήσεων επιμερισμού. Αντίθετα με την ενέργεια ενεργοποίησης, αύξησή του επιφέρει και αύξηση στο συντελεστή ταχύτητας. Στην περίπτωση των αντιδράσεων του μεθανίου, διαφαίνεται ξεκάθαρη τάση μείωσης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, υποδεικνύοντας αντίστοιχα τάση μείωσης του προεκθετικού παράγοντα. Συμπερασματικά, η επιτάχυνση η οποία παρατηρείται για το μόριο του μεθανίου, προκύπτει μόνο ενεργειακά, δηλαδή από τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Ακολουθεί

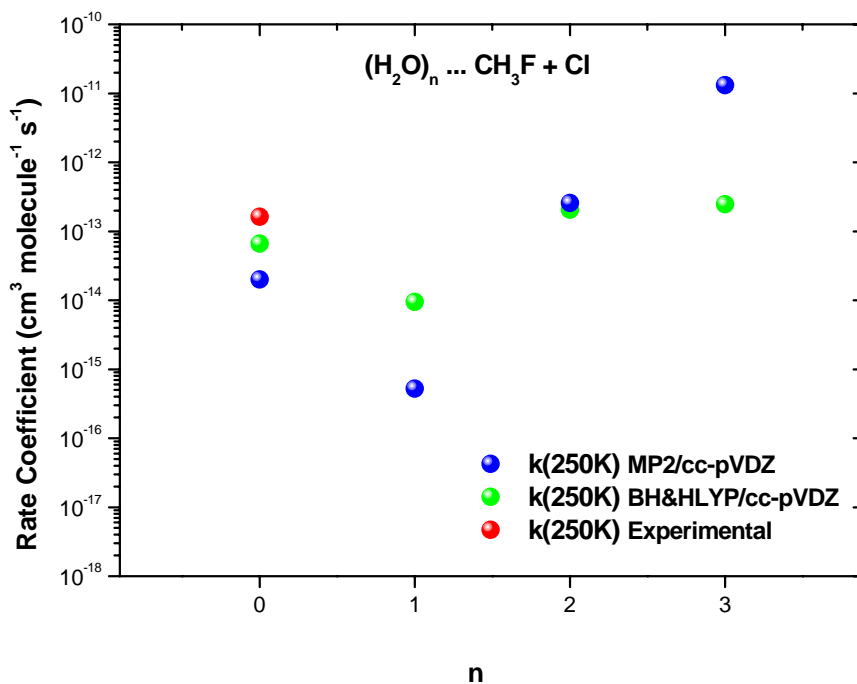
συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με το μεθάνιο στους 250K και στα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου $n=0$.



Διάγραμμα 1.A Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το μεθάνιο στους 250K για τα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

Στην περίπτωση του φθορομεθανίου, τα δεδομένα όπως και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτά είναι αρκετά διαφορετικά. Μέχρι το συσσωμάτωμα τριών μορίων νερού η αντίδραση φαίνεται κατά κύριο λόγο να επιβραδύνεται. Η γενικότερη επιβράδυνση αυτή προέρχεται τόσο από την αύξηση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων όσο και από τη μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Ακόμη και σε περιπτώσεις όπου η ενεργειακή διάκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων μειώνεται, διαπιστώνεται πως η αντίδραση εξακολουθεί να επιβραδύνεται καθότι η ελάττωση του λόγου των

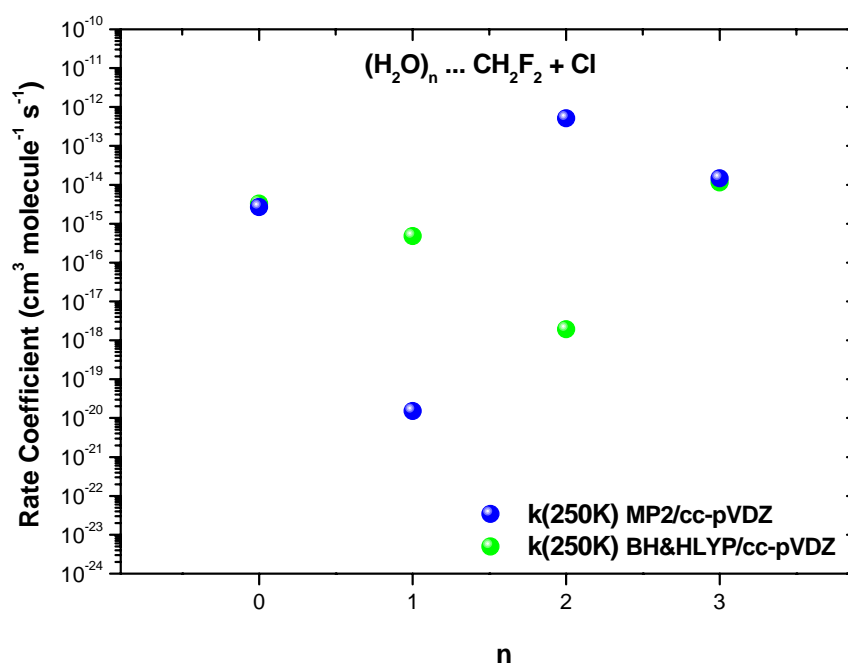
συναρτήσεων επιμερισμού αποδεικνύεται πως είναι συγκριτικά μεγαλύτερης τάξης μεγέθους, οδηγώντας έτσι τελικά τις περιπτώσεις αντίδρασης σε μικρότερο συντελεστή ταχύτητας, συγκριτικά με την αέρια φάση. Αντίθετα, υφίσταται μοναδική περίπτωση επιτάχυνσης στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δυο μορίων νερού και για τα δυο επίπεδα θεωρίας, όταν ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού αυξάνεται, συνοδευόμενος από ταυτόχρονη ανεπαίσθητη μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων. Στον αντίποδα, βαίνοντας στην αντίδραση φθορομεθανίου με τα άτομα Cl, παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, τα δεδομένα όπως και τα συμπεράσματα φαίνονται να αντιστρέφονται. Και αυτό κυρίως διότι οι υπολογισμοί υποδεικνύουν πλέον σαφή ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων. Αξιοσημείωτο είναι συνάμα το γεγονός, πως η μέγιστη επιτάχυνση επιτυγχάνεται με παράλληλη αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, αποκαλύπτοντας ένα ενδιαφέρον μοτίβο αλληλεπίδρασης το οποίο προκύπτει και για τους υπόλοιπους φθοριωμένους υδρογονάνθρακες που μελετήθηκαν και θα αναλυθεί περαιτέρω στη συνέχεια. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στους 250K και στα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου $n=0$.



Διάγραμμα 2.A Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το φθορομεθάνιο στους 250K για τα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

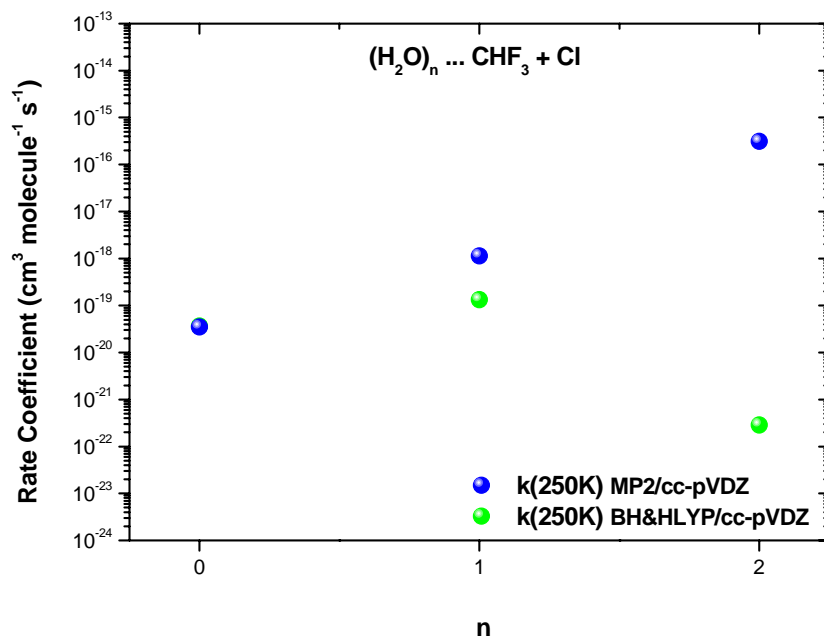
Στο ενδεχόμενο αντίδρασης του διφθορομεθανίου με τα άτομα Cl, διαπιστώνεται πως το κύριο ενδεχόμενο επίδρασης του συσσωματώματος νερού, ανεξαρτήτως του βαθμού ενυδάτωσης, στην κινητική της αντίδρασης είναι η επιβράδυνση. Το αποτέλεσμα αυτό απορρέει από την αύξηση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων ταυτόχρονα με τη μείωση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Πρέπει να σημειωθεί πως το ενδεχόμενο επιτάχυνσης της αντίδρασης εξακολουθεί να υφίσταται, όντας ωστόσο μειωνηφικό, όπως δηλαδή και στην περίπτωση του φθορομεθανίου. Όσες περιπτώσεις παρουσιάζουν μεγαλύτερο συντελεστή ταχύτητας σε σχέση με την αέρια φάση, συνοδεύονται είτε από ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων είτε από αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού, είτε από τον συνδυασμό και των δυο. Ειδικότερα, παρατηρείται πως ο ταυτόχρονος συνδυασμός αυτός, οδηγεί στα ταχύτερα περιστατικά αντίδρασης, φανερόντας εξάλλου το μοτίβο αλληλεπίδρασης το οποίο παρατηρήθηκε πρωτίστως στο μόριο του φθορομεθανίου. Η αλληλεπίδραση αυτή λαμβάνει χώρα

όταν το συσσωμάτωμα νερού και το ατομικό χλώριο βρίσκονται αντιδιαμετρικά, δηλαδή δε δείχνουν να αλληλεπιδρούν καθόλου, καθώς το ατομικό χλώριο φαίνεται να προτιμά την απαγωγή υδρογόνου το οποίο βρίσκεται μακριά από την περιοχή στην οποία δεσμεύεται το συσσωμάτωμα νερού με το υπόλοιπο μόριο μέσω δεσμού ή δεσμών υδρογόνου. Αξίζει επίσης να ειπωθεί πως αυτού του είδους η αλληλεπίδραση ευνοείται προπαντός εντροπικά, φαινόμενο το οποίο δεν παρατηρείται συχνά, ακόμη και σε περιπτώσεις επιτάχυνσης, η οποία συνήθως προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από τη μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στους 250K και στα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου n=0.



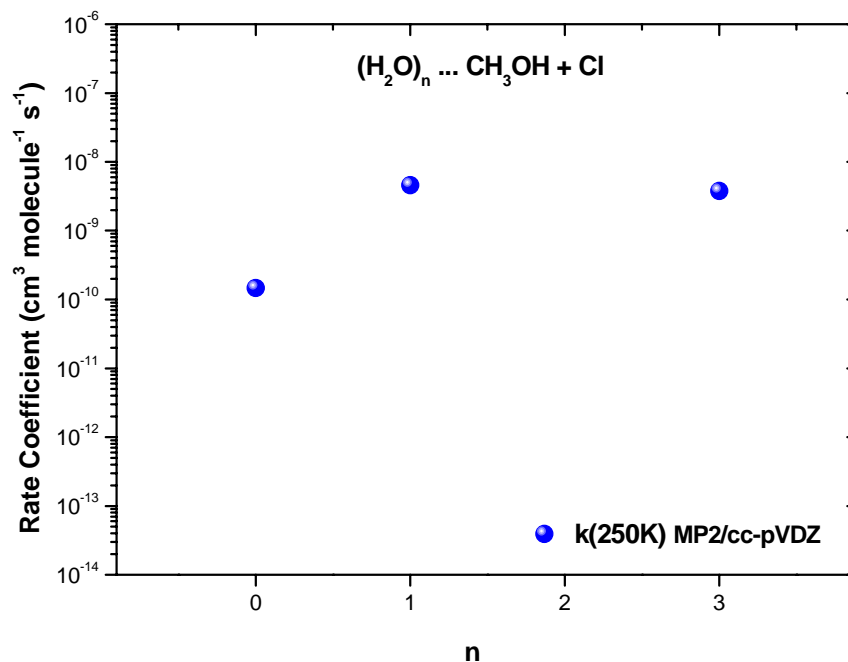
Διάγραμμα 3.A Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το διφθορομεθάνιο στους 250K για τα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

Στην περίπτωση όπου το τριφθορομεθάνιο αντιδρά με άτομα Cl παρατηρείται τόσο το ενδεχόμενο της επιτάχυνσης όσο και της επιβράδυνσης. Οι περιπτώσεις επιβράδυνσης συνοδεύονται από σημαντική αύξηση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, σε σχέση πάντα με την αέρια φάση, παρόλο που γενικότερα διαπιστώνεται μια τάση αύξησης του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Αντίθετα οι ταχύτερες περιπτώσεις συνοδεύονται από μείωση της ενεργειακής αυτής διαφοράς αλλά και ταυτόχρονη αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει πλέον το γεγονός ότι το μοτίβο αλληλεπίδρασης που διαπιστώθηκε τόσο στο φθορομεθάνιο όσο και στο διφθορομεθάνιο και οδηγούσε κατά τα φαινόμενα στη μέγιστη επιτάχυνση, υφίσταται και στην περίπτωση του τριφθορομεθανίου οδηγώντας πάλι την αντίδραση να εμφανίζει το μέγιστο δυνατό συντελεστή ταχύτητας. Στην αλληλεπίδραση αυτή, το συσσωμάτωμα νερού αλληλεπιδρά μεμονωμένα με τα τρία άτομα φθορίου, εκ διαμέτρου αντίθετα δηλαδή από την περιοχή όπου βρίσκεται το μοναδικό άτομο υδρογόνου του τριφθορομεθανίου, το οποίο επιχειρεί να απάγει το ατομικό χλώριο, αλληλεπίδραση η οποία μάλλον εξακολουθητικά φαίνεται να ευνοείται τόσο ενεργειακά όσο και εντροπικά. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με το τριφθορομεθάνιο στους 250K και στα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων. σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου $n=0$.



Διάγραμμα 4.A Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με τριφθορομεθάνιο στους 250K για τα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

Τέλος, στην περίπτωση αντίδρασης της μεθανόλης με άτομα Cl, τα δεδομένα που προέκυψαν ενδεχομένως να μην αποτελούν και τα πλέον αντιπροσωπευτικά, καθώς δε φαίνεται να υπάρχει αξιοσημείωτη αντιστοιχία μεταξύ της συντριπτικής πλειονότητας των ζευγών δομών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων-συμπλόκων που εντοπίστηκαν. Η μη ικανοποιητική γεωμετρική αντιστοιχία πιθανότατα επηρεάζει και τα κινητικά δεδομένα τα οποία προέκυψαν από αυτά τα ζεύγη, συνεπώς τα εν λόγω δεδομένα οφείλουν να αντιμετωπιστούν με σχετική επιφυλακτικότητα. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με τη μεθανόλη στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου n=0.



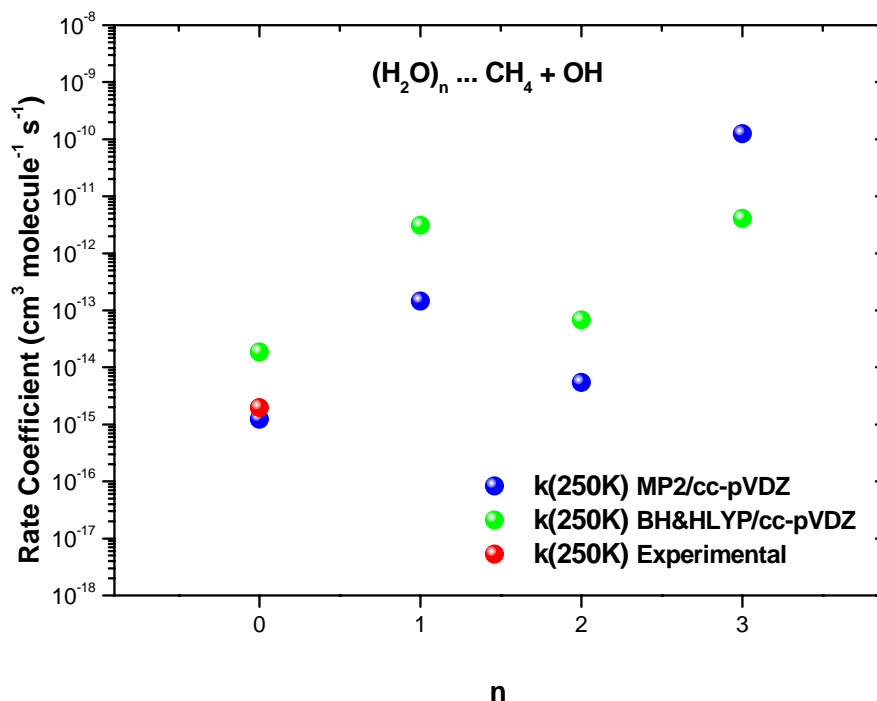
Διάγραμμα 5.A Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με μεθανόλη στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

4.1.B Αντιδράσεις ριζών OH

Ανακεφαλαιώνοντας τα κινητικά δεδομένα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, διαγράφονται ορισμένες τάσεις που προκύπτουν σχετικά με την επίδραση που έχει η συμμετοχή συσσωματωμάτων νερού στις αντιδράσεις με τις ρίζες υδροξυλίου και ειδικότερα στην κινητική τους.

Ξεκινώντας από το μόριο του μεθανίου, διαπιστώνεται πως παρουσία συσσωματώματος νερού ανεξαρτήτως του βαθμού ενυδάτωσης, η αντίδραση ως επί το πλείστον τείνει να γίνει πιο γρήγορη. Αυτό υποδεικνύεται από τη συντριπτική πλειονότητα αντίστοιχων ζευγών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων-ενυδατωμένων συμπλόκων, οι οποίες προέκυψαν και για τα δυο επίπεδα θεωρίας, καταδεικνύοντας ξεκάθαρη επιτάχυνση της αντίδρασης. Η μοναδική αιτία της επιτάχυνσης αποκαλύπτεται από τις ευδιάκριτα μειωμένες τιμές που εμφανίζει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, αφού ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού τείνει να μειώνεται εξακολουθητικά.

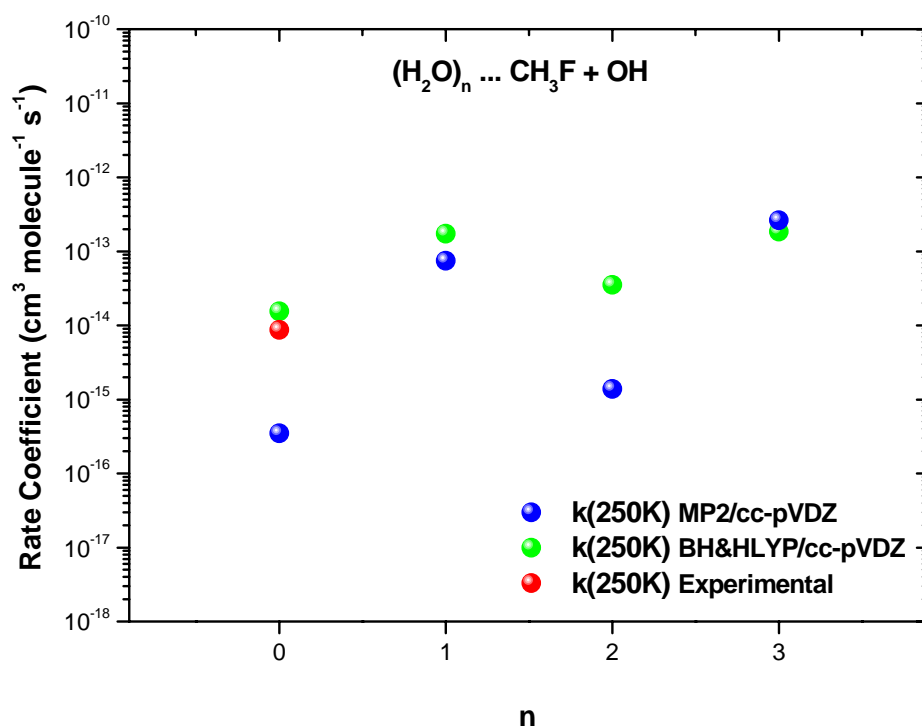
Συμπερασματικά, η αντίδραση παρουσία συσσωματώματος νερού, ευνοείται περισσότερο ενεργειακά, σε σύγκριση με την αέρια φάση. Κατά συνέπεια, εύλογα παρατηρείται επιτάχυνση εφόσον η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ο κύριος παράγοντας, που επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης, αφού υπεισέρχεται εκθετικά στην έκφραση Arrhenius, η οποία προσδιορίζει τη συμπεριφορά του συντελεστή ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Υπενθυμίζεται πως ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων σημαίνει πρακτικά και ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία επιφέρει άμεσα την αύξηση του συντελεστή ταχύτητας. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση πως παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, οι ταχύτερες περιπτώσεις αντίδρασης διέπονται ξεκάθαρα από αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης, γεγονός που αποτυπώνεται στην κλίση των διαγραμμάτων Arrhenius η οποία είναι αρνητική, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ισχύ του εμφανιζόμενου δεσμού υδρογόνου, μεταβάλλοντας δραστικά το ενεργειακό περιεχόμενο της ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ριζών OH με το μεθάνιο στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου $n=0$.



Διάγραμμα 1.B Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με το μεθάνιο στους 250K για τα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

Στην περίπτωση αντίδρασης του φθορομεθανίου με τις ρίζες υδροξυλίου, παρουσία συσσωματώματος νερού, διαπιστώνεται παραπλήσια επίδραση με εκείνη που παρατηρήθηκε στο μεθάνιο, όσον αφορά τη μεταβολή στην κινητική της, αφού ο συντελεστής ταχύτητας αυξάνεται συνολικά. Η γενικότερη επιτάχυνση που παρατηρείται επέρχεται σχεδόν μεμονωμένα εξαιτίας της μείωσης της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, ανεξάρτητα από το βαθμό ενυδάτωσης, όπως διαφάνηκε από τα αντίστοιχα δεδομένα των θεωρητικών υπολογισμών. Επιπρόσθετα, η αντίδραση φαίνεται πως εξακολουθεί να διέπεται από ορισμένο μεν πλην μειωμένο ενεργειακό φράγμα, εκτός μιας μεμονωμένης περίπτωσης στο επίπεδο θεωρίας BH&HLYP/cc-pVDZ, παρουσία ενός μορίου νερού, όπου παρατηρείται αρνητική τιμή στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ριζών OH με το φθορομεθάνιο στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη

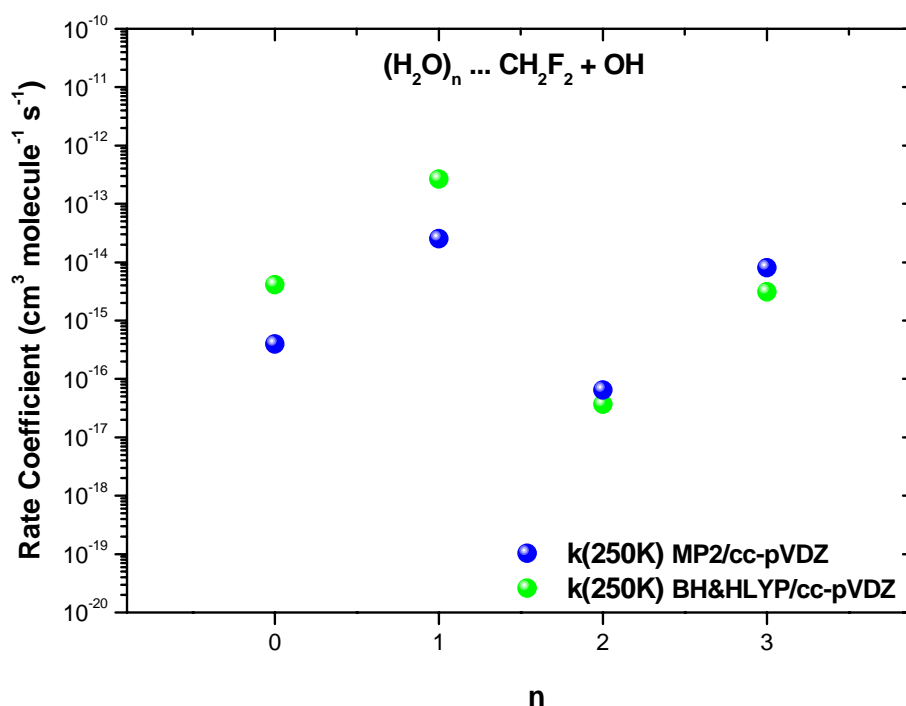
ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαράβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου $n=0$.



Διάγραμμα 2.B Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με το φθορομεθάνιο στους 250K για τα δύο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

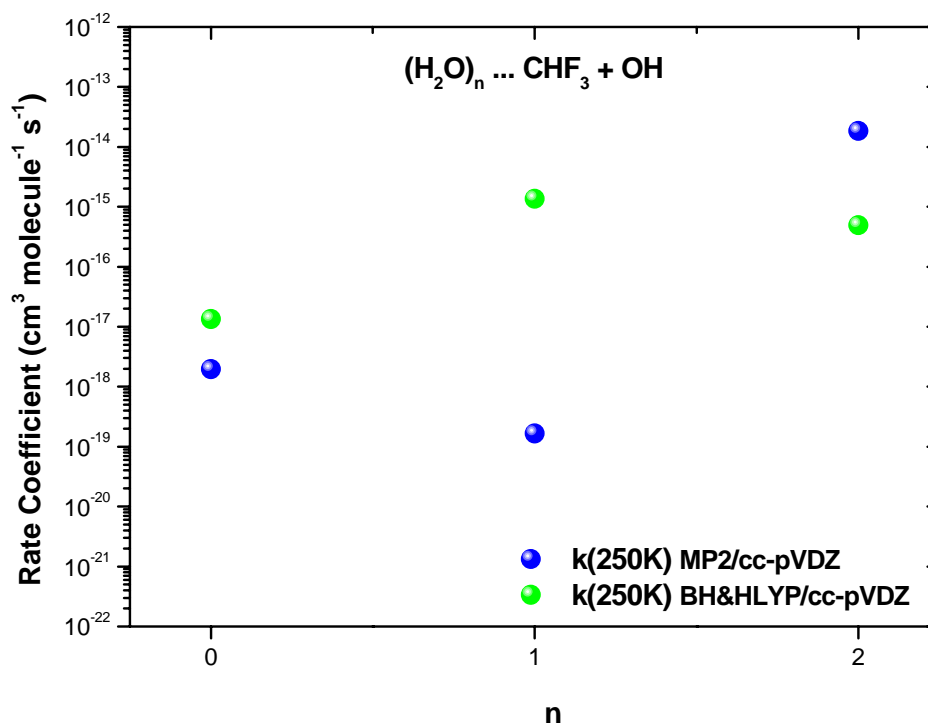
Στην περίπτωση αντίδρασης του διφθορομεθανίου με τις ρίζες OH διακρίνεται ότι παρουσία ενός μορίου νερού, το αποτέλεσμα της επίδρασης στην κινητική της αντίδρασης είναι η επιτάχυνση. Επιπλέον, αν και εξακολουθεί να υφίσταται θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία, ωστόσο η μείωση της ενεργειακής διαφοροποίησης μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης είναι σημαντική σε σχέση με την αέρια φάση, αποτελώντας και το μοναδικό αίτιο της επιτάχυνσης. Στο ενδεχόμενο παρουσίας στην αντίδραση του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, διαφαίνεται ότι για το σύνολο των ισομερών δομών ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων που εντοπίστηκαν, παρατηρείται επιβράδυνση του συστήματος, η οποία προέρχεται από την ταυτόχρονη αύξηση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων μαζί με τη μείωση του

λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί πως οι δομές οι οποίες εντοπίστηκαν στην ουσία αντικατοπτρίζουν ένα μόνο είδος αλληλεπίδρασης και ενδεχομένως να μην είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικές. Τέλος, στο ενδεχόμενο όπου είναι παρόν το συσσωμάτωμα τριών μορίων νερού, φαίνεται ότι η αντίδραση επιταχύνεται σε σύγκριση με την αέρια φάση. Η επιτάχυνση η οποία παρατηρείται, οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μείωση της ενεργειακής διάκρισης μεταξύ μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, αφού ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού γενικότερα παρουσιάζει τάσεις μείωσης. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου n=0.



Διάγραμμα 3.B Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με το διφθορομεθάνιο στους 250K για τα δυο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

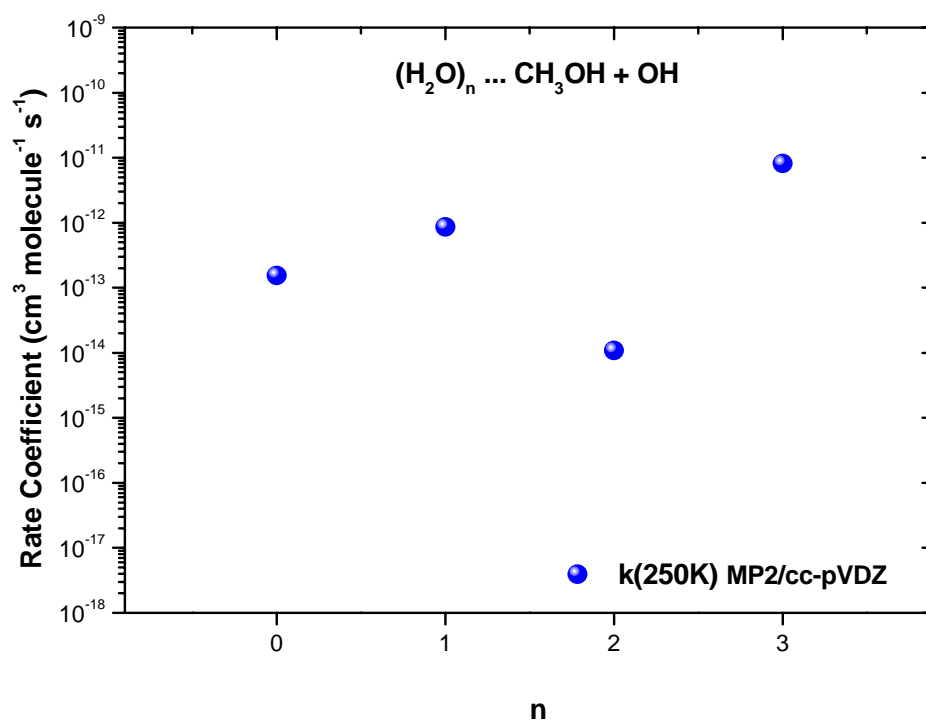
Στην περίπτωση αντίδρασης του τριφθορομεθανίου με τις ρίζες OH, παρουσία ενός μορίου νερού, η γενικότερη επισήμανση είναι πως η αντίδραση κατά κύριο λόγο επιταχύνεται. Παρατηρείται ότι η ενεργειακή διαφοροποίηση μεταξύ της εκάστοτε ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης και των αντιδρώντων ελαττώνεται. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση όπου το συσσωμάτωμα δυο μορίων νερού είναι παρόν, ωστόσο φαίνεται ότι η μέγιστη επιτάχυνση επιτυγχάνεται όταν το συσσωμάτωμα (H₂O)₂ αλληλεπιδρά με τα άτομα φθορίου του μορίου CHF₃ στην περιοχή της ομπρέλας των φθορίων, ενώ η ρίζα υδροξυλίου επιχειρεί να απάγει το μοναδικό άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται αντιδιαμετρικά της περιοχής αυτής. Η αλληλεπίδραση αυτή ενοείται ενεργειακά, ωστόσο κύρια αιτία της επιτάχυνσης είναι η σημαντική αύξηση που παρουσιάζει ο λόγος των συναρτήσεων επιμερισμού, αποκαλύπτοντας πάλι το είδος αλληλεπίδρασης που παρατηρήθηκε στις αντιδράσεις χλωρίου, το οποίο επίσης οδηγούσε σε μέγιστη επιτάχυνση, προερχόμενη από την αύξηση του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού υποδεικνύοντας την εντροπική εύνοια της αντίδρασης. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαραβολή με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου n=0.



Διάγραμμα 4.B Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με το τριφθορομεθάνιο στους 250K για τα δύο επίπεδα θεωρίας, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

Τέλος, στην περίπτωση αντίδρασης της μεθανόλης με τις ρίζες υδροξυλίου, διαπιστώνεται πως παρουσία ενός μορίου νερού, η αντίδραση επιταχύνεται και μάλιστα υφίσταται αρνητική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, υποδηλώνοντας πως δεν υφίσταται πλέον ενεργειακό φράγμα στην αντίδραση. Στην περίπτωση παρουσίας του συσσωματώματος δύο μορίων νερού, καταδεικνύεται πως η αντίδραση επιβραδύνεται, σε σχέση με την αντίδραση στην αέρια φάση για όλες τις τιμές θερμοκρασιών, ωστόσο εντοπίστηκε μόνο μια περίπτωση ζεύγους μεταβατικής κατάστασης-αντιδρώντων, συνεπώς ενδεχομένως η περίπτωση αυτή να μην είναι απόλυτα αντιπροσωπευτική. Αντιθέτως, όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού, φαίνεται πως υπάρχει αποκλειστικά το συχνότερο ενδεχόμενο της επιτάχυνσης. Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση ριζών OH με τη μεθανόλη στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n, για τα ενεργειακά σταθερότερα (σε σχέση με τη μη ενυδατωμένη

μορφή) ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, σε αντιπαράβολη με την τιμή του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης στην αέρια φάση, δηλαδή απουσία ενυδάτωσης όπου $n=0$.



Διάγραμμα 5.B Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με τη μεθανόλη στους 250K, ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , για τα σταθερότερα ζεύγη ενυδατωμένων συμπλόκων και των αντίστοιχων ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων.

Συζήτηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Οι αντιδράσεις ατόμων Cl διέπονται από σαφή και σχεδόν καθολική επιτάχυνση παρουσία συσσωματωμάτων νερού μόνο στην περίπτωση του μεθανίου. Σε ότι αφορά τους φθοριωμένους υδρογονάνθρακες, παρατηρείται γενικά μία αύξηση των συντελεστών ταχύτητας. Αυτό διαφάνηκε κατά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων αλλά και από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης ως συνάρτηση του βαθμού ενυδάτωσης n , των ενεργειακά σταθερότερων περιπτώσεων, που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Επιπρόσθετα, διαπιστώνεται πως δεν υφίσταται σαφής συσχέτιση μεταξύ του βαθμού ενυδάτωσης n και της επίδρασης που έχει (επιτάχυνση ή επιβράδυνση) στην κινητική

της εκάστοτε αντίδρασης. Εκείνο που μπορεί να ειπωθεί με σχετική βεβαιότητα είναι πως η παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού (H₂O)₃ φαίνεται πως συντελεί γενικότερα στην επιτάχυνση των αντιδράσεων του ατομικού χλωρίου.

Η ασάφεια της συσχέτισης μεταξύ του βαθμού ενυδάτωσης και των υπολογισμένων συντελεστών ταχύτητας μπορεί να δικαιολογηθεί από την ποιοτική και ποσοτική διαφοροποίηση του αριθμού, της φύσεως και της ισχύος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του συσσωματώματος του νερού με το μητρικό μόριο συγκριτικά με την μεταβατική κατάσταση. Αυτή η διαφοροποίηση οδηγεί αφ' ενός σε μία εγγενή δυσκολία ταυτοποίησης των σχετικότερων ζευγών ενυδατωμένων μορίων και μεταβατικών καταστάσεων ανάμεσα σε ένα πλήθος τοποϊσομερών ενυδάτωσης και αφ' ετέρου, σε μία απώλεια της συστηματικότητας εξάρτησης των κινητικών παραμέτρων από τον βαθμό ενυδάτωσης n.

Οι αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου διέπονται από σαφέστερη και ξεκάθαρη τάση, όσον αφορά την επίδραση της παρουσίας συσσωματωμάτων νερού στους συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης. Το κύριο αποτέλεσμα της επίδρασης αυτής είναι η επιτάχυνση, η οποία οφείλεται πρωτίστως στην ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ μεταβατικής κατάστασης - αντιδρώντων. Η συσχέτιση μεταξύ του βαθμού ενυδάτωσης n και των κινητικών παραμέτρων για τις αντιδράσεις της ρίζας υδροξυλίου είναι επίσης ασαφής και αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί σύμφωνα με τα επιχειρήματα της προηγούμενης παραγράφου. Εντούτοις, όπως και στις αντιδράσεις του ατομικού χλωρίου, η παρουσία του συσσωματώματος τριών μορίων νερού (H₂O)₃ φαίνεται πως συμβάλλει γενικότερα στην επιτάχυνση των αντιδράσεων με τη ρίζα υδροξυλίου.

Οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μητρικών μορίων και του συσσωματώματος του νερού είναι κυρίως διπόλου-διπόλου και δεσμών υδρογόνου, εκτός από την περίπτωση του μεθανίου στην οποία επικρατούν μόνο οι χαλαρότερες διπόλου-επαγόμενου διπόλου. Αντίθετα, η ισχύς των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συσσωματωμάτων νερού και των μεταβατικών καταστάσεων εξαρτώνται και από το είδος του σωματιδίου (άτομο χλωρίου ή ρίζα υδροξυλίου) που έρχεται να προσβάλλει το μητρικό μόριο.

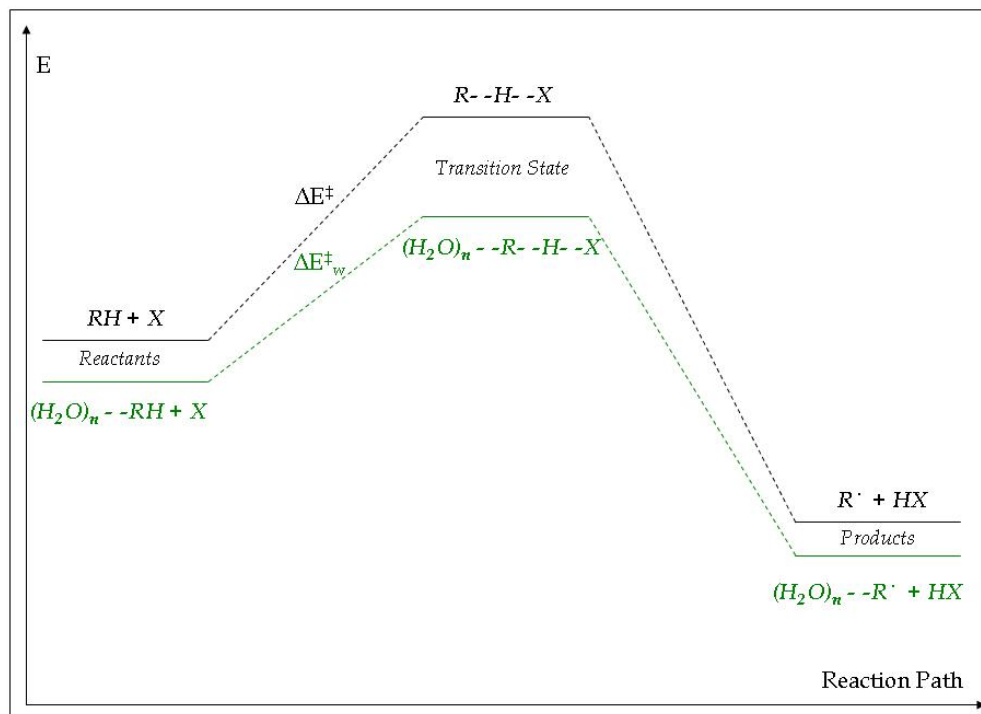
Συνοπτικά, στην περίπτωση των μεταβατικών καταστάσεων των αντιδράσεων ατομικού χλωρίου, η πλειονότητα των ελκτικών αλληλεπιδράσεων δείχνει εξασθένηση σε σχέση με τις αντίστοιχες του συσσωματώματος νερού με το μητρικό μόριο, για όλα τα μόρια εκτός του μεθανίου. Οι περιπτώσεις εξασθένησης αφορούν

ενυδατωμένα συστήματα στα οποία το άτομο υδρογόνου προς απαγωγή βρίσκεται κοντά στην περιοχή της αλληλεπίδρασης, η οποία εξασθενεί μετά την προσέγγιση του ατόμου χλωρίου. Αυτή η προσέγγιση είναι δυνατή μόνο μετά από χωρική επαναδιευθέτηση του συσσωματώματος του νερού, αυξάνοντας την απόσταση ανάμεσα στα άτομα τα οποία αλληλεπιδρούσαν ελκτικά, μειώνοντας τελικά την ενέργεια ενυδάτωσης της μεταβατικής κατάστασης συγκρινόμενη με την ενέργεια ενυδάτωσης του μητρικού μορίου. Στις περιπτώσεις όπου το άτομο υδρογόνου προς απαγωγή βρίσκεται εκτός της περιοχής αλληλεπίδρασης, τέτοια σημαντική επαναδιευθέτηση του συσσωματώματος νερού δεν απαιτείται, οδηγώντας σε μικρή διαφοροποίηση της ενέργειας ενυδάτωσης της μεταβατικής κατάστασης σχετικά με του μητρικού μορίου. Στις αντιδράσεις του μεθανίου με άτομα χλωρίου, οι μεταβατικές καταστάσεις $\text{CH}_3\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})_n$ εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις της μορφής $\text{C}\cdots\text{H}^{(\delta+)}\cdots\text{Cl}^{(\delta-)}\cdots\text{H}^{(\delta+)}\text{O}^{(\delta-)}\text{H}$ (διπόλου-διπόλου), οι οποίες είναι ισχυρότερες από τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου $(\text{CH}_4)\cdots(\text{H}_2\text{O})_n$, οδηγώντας σε ισχυρότερες ελκτικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο συσσωμάτωμα του νερού και την μεταβατική κατάσταση σε σύγκριση με το μεθάνιο.

Στην αέρια φάση, οι αντιδράσεις των ριζών OH βαίνουν μέσω μεταβατικών καταστάσεων στις οποίες το άτομο υδρογόνου του υδροξυλίου είναι ελεύθερο να προσανατολιστεί προς τα ηλεκτραρνητικά άτομα του μητρικού μορίου, λόγω ελκτικών αλληλεπιδράσεων ηλεκτροστατικής φύσεως. Στην περίπτωση των ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων, αυτό το άτομο υδρογόνου μπορεί εναλλακτικά να προσανατολιστεί προς την κατεύθυνση του συσσωματώματος νερού, αλληλεπιδρώντας με ένα από τα άτομα οξυγόνου του. Αυτή η ελκτική αλληλεπίδραση αντισταθμίζει την εξασθένιση της αλληλεπίδρασης του συσσωματώματος με το υπόλοιπο μητρικό μόριο λόγω της χωρικής του επαναδιευθέτησης, και μάλιστα στις περισσότερες περιπτώσεις, αρκετά καλά. Αυτό οδηγεί κυρίως σε αύξηση της ενέργειας ενυδάτωσης της μεταβατικής κατάστασης των αντιδράσεων με υδροξύλιο, συγκριτικά με την ενέργεια ενυδάτωσης των μητρικών μορίων.

Αυτές οι διαφοροποιήσεις στις ενέργειες ενυδάτωσης των μεταβατικών καταστάσεων $\Delta E_{w,TS} = (E_{w,TS} - E_{gas,TS})$ σε σύγκριση με τις ενέργειες ενυδάτωσης των μητρικών μορίων $\Delta E_{w,RH} = (E_{w,RH} - E_{gas,RH})$ επηρεάζουν τελικά το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης παρουσία συσσωματώματος νερού $\Delta E_w^\ddagger = (E_{w,TS} - E_{w,RH})$ σχετικά με το φράγμα της αντίδρασης στην αέρια φάση $\Delta E_{gas}^\ddagger = (E_{gas,TS} - E_{gas,RH})$. Συνεπώς,

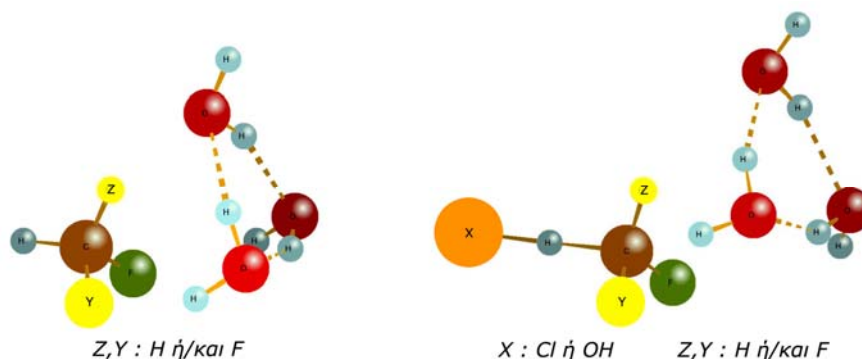
αύξηση της ενέργειας ενυδάτωσης (ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις) στην μεταβατική κατάσταση σε σχέση με το μητρικό μόριο οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού φράγματος.



Σχήμα 19: Σχηματική δυναμική ενεργειακή επιφάνεια για την αντίδραση $RH + X$ στην αέρια φάση και για την αντίστοιχη αντίδραση $(H_2O)_n-RH + X$ παρουσία συσσωματωμάτων νερού

Οι εντροπικές μεταβολές κατά την διαδικασία της ενυδάτωσης αντανακλώνονται στην τιμή του λόγου των συναρτήσεων επιμερισμού Q_{rat} , ο οποίος φαίνεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται. Η ενυδάτωση ενός συστήματος (μητρικό μόριο ή μεταβατική κατάσταση) έχει σαν αποτέλεσμα την μετατροπή τριών μεταφορικών και τριών περιστροφικών βαθμών ελευθερίας σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας του ενυδατωμένου συστήματος, συνήθως χαμηλότερης εντροπίας. Εξ' αιτίας των ισχυρότερων ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του συσσωματώματος νερού και των μεταβατικών καταστάσεων σε σύγκριση με τα μητρικά μόρια, αυτό συντελεί στη μεγαλύτερη ακαμψία των ενυδατωμένων μεταβατικών καταστάσεων. Σε μεταβατικές καταστάσεις στις οποίες η οντότητα $C...H...X$ ($X = Cl, OH$) αλληλεπιδρά με το συσσωμάτωμα νερού αυτό συντελεί στην μετατροπή χαλαρών βαθμών ελευθερίας υψηλής εντροπίας (εσωτερικές περιστροφές) σε άλλους χαμηλότερης εντροπίας (δονήσεις τάσης), με τελικό αποτέλεσμα την μείωση του λόγου Q_{rat} . Οι περιπτώσεις αύξησης του λόγου Q_{rat} σχετίζονται με δομές

μεταβατικών καταστάσεων στις οποίες το αντιδρών δραστικό σωματίδιο (άτομο χλωρίου ή ρίζα υδροξυλίου) επιχειρεί να απάγει ένα άτομο υδρογόνου αντιδιαμετρικά της περιοχής αλληλεπίδρασης με το συσσωμάτωμα νερού, έτσι ώστε οι βαθμοί ελευθερίας της οντότητας C...H...X (X = Cl, OH) να μην επηρεάζονται σημαντικά από την ενυδάτωση, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω γενικό σχήμα.



Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση του μοτίβου αλληλεπίδρασης του μητρικού μορίου RH και της αντίστοιχης μεταβατικής κατάστασης R--H--X, με το συσσωμάτωμα νερού (H_2O)₃

Ταυτόχρονα, η αλληλεπίδραση του υπολοίπου τμήματος της μεταβατικής κατάστασης με το συσσωμάτωμα νερού εξασθενεί σε σχέση με την αλληλεπίδραση που είχε στο μητρικό μόριο οδηγώντας σε χαλαρότερη σύνδεση, αυξάνοντας το εντροπικό περιεχόμενο της ενυδατωμένης μεταβατικής κατάστασης και τελικά σε αύξηση του λόγου Q_{rat} .

Συμπερασματικά, δεδομένου ότι ένα αντιδρών σύστημα έχει στη διάθεση του ένα σύνολο πορειών αντίδρασης διαμέσου ενός συνόλου ισομερών ενυδάτωσης, αναμένεται να ακολουθήσει την ευνοϊκότερη (ενεργειακά και εντροπικά) πορεία. Αυτή η ισχυρή υπόθεση οδηγεί στη ενίσχυση του ρόλου των ζευγών τα οποία παρουσιάζουν σημαντική αύξηση του Q_{rat} με μία ταυτόχρονη μείωση του ΔE^\ddagger και τα οποία αντιστοιχούν στις μέγιστες τιμές των υπολογισμένων συντελεστών ταχύτητας. Οι περιπτώσεις αυτές αποκαλύπτουν το εξαιρετικά ενδιαφέρον δομικό μοτίβο αλληλεπίδρασης, στο οποίο διαφαίνεται πως ειδικά το ατομικό χλώριο στην απόπειρα να απάγει το εκάστοτε άτομο υδρογόνου, δεν προτιμά την ταυτόχρονη αλληλεπίδραση με το συσσωμάτωμα νερού, αντιθέτως προσβάλλει το άτομο υδρογόνου το οποίο βρίσκεται μακριά ή εντελώς αντιδιαμετρικά της περιοχής όπου το υπόλοιπο μόριο προσδένεται με το συσσωμάτωμα νερού.

Τέλος, σχετικά με τη συνεισφορά της παρούσας διατριβής στην Ατμοσφαιρική Χημεία και ειδικότερα στην Τροπόσφαιρα, διαφάνηκε πως στην πλειονότητα των αντιδράσεων παρουσία συσσωματωμάτων νερού, υφίσταται

μεταβολή στην κινητική τους τόσο με τα άτομα Cl όσο και με τις ρίζες OH, με συχνότερο φαινόμενο εκείνο της επιτάχυνσης. Δεδομένου ότι οι ρίζες υδροξυλίου αλλά και τα άτομα χλωρίου, αποτελούν κύρια απορρυπαντικά της τροπόσφαιρας, καθότι ευθύνονται για τη χημική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, σε συνδυασμό με την σχετική αφθονία του νερού, την εγγενή τάση του να δημιουργεί συσσωματώματα $(\text{H}_2\text{O})_n$ και των αξιοσημείωτων συγκεντρώσεων^{17,18} αυτών, ειδικά σε περιοχές με χαμηλές θερμοκρασίες, φαίνεται πως η παρατηρούμενη επιτάχυνση ενδέχεται να τροποποιήσει τους αντίστοιχους χρόνους ζωής των μελετώμενων μορίων. Στη στρατόσφαιρα εκτιμάται πως η παρουσία συσσωματωμάτων νερού δεν θα έχει σημαντική επίδραση, καθώς η χημεία των δραστικότερων $\text{O}(^1\text{D})$ ατόμων που κυριαρχούν στην περιοχή δεν αναμένεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη δημιουργία συμπλόκων (πολύ δραστικά έτσι και αλλιώς), ενώ συγχρόνως ο χρόνος ζωής των διαφόρων ενώσεων καθορίζεται κυρίως από την αποικοδόμηση με άτομα $\text{O}(^1\text{D})$, απουσία σημαντικών συγκεντρώσεων ριζών OH και ατόμων Cl. Τα μελετώμενα μόρια, όπως λέχθηκε στην εισαγωγή, δρουν ως αέρια του θερμοκηπίου αφού έχουν σημαντική τιμή του δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης GWP. Στον υπολογισμό του δείκτη αυτού, υπεισέρχεται αναλογικά ο χρόνος ζωής της εκάστοτε ένωσης, οπότε με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής και εφόσον το κύριο φαινόμενο επίδρασης των συσσωματωμάτων νερού είναι η επιτάχυνση - περίπου κατά μία τάξη μεγέθους- οι ενώσεις αυτές αναμένεται να εμφανίζουν ακόμη μικρότερους χρόνους ζωής και κατά συνέπεια μικρότερο δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης GWP.

Η παρούσα μελέτη έχει το χαρακτήρα ενόρασης-πρόβλεψης, αποσκοπώντας στο να κατευθύνει μελλοντικά πειράματα των οποίων ο σχεδιασμός αλλά και η διεξαγωγή δεν αποτελούν τετριμένα ζητήματα. Προκειμένου να ληφθούν αντίστοιχα πειραματικά κινητικά δεδομένα, απαιτείται σαφής ταυτοποίηση-χαρακτηρισμός των συσσωματωμάτων νερού και των ενδιάμεσων που σχηματίζουν αυτά με τα μητρικά μόρια, κάτι το οποίο θα είναι δυνατόν με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου, συγκεκριμένα της μεθόδου FT-IR, προκειμένου να ελέγχονται χαρακτηριστικές δονήσεις και οι μεταβολές αυτών κατά τη χημική αντίδραση.

¹⁷ Goldman N., N., Leforestier C., and Saykally R. J., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 787-794

¹⁸ Y. Scribano, N. Goldman, R. J. Saykally and C. Leforestier, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 5411-5419

Βιβλιογραφία

- 1) Stratospheric sink for chlorofluoro-methanes: chlorine-atom catalysed destruction of ozone, Molina MJ., Rowland FS., *Nature*, 1974, 249, 810-812
- 2) Report: Illegal trade over three continents in substances that deplete the ozone layer is thriving, Tom Maliti, *Associated Press*, November 10 2003
- 3) Kinetic Study for the Reactions of Several Hydrofluoroethers with Chlorine Atoms, V. C. Papadimitriou, K. G. Kampanis, Y. G. Lazarou and Panos Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2666-2674
- 4) Absolute Reaction Rates of Chlorine Atoms with $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, and $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$, V. C. Papadimitriou, A. V. Prosmiris, Y. G. Lazarou and Panos Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3733-3740
- 5) Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, H. Levy II, *Science*, 1971, 173, 141-143
- 6) Photooxidation of dimethylsulfide and dimethyl disulfide mechanism development, Yin, F., Grosjean, D., and Seinfeld, J. *J. Atmos. Chem.*, 1990, 11, 309-364
- 7) Active chlorine in the remote marine boundary layer: Modeling anomalous measurements of $\delta^{13}\text{C}$ in methane, Allan W., D. C. Lowe, and J. M. Cainey, *Geophys. Res. Lett.*, 2001, 28(17), 3239-3242
- 8) Atmospheric Chemistry of $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ and (Z)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$: Cl and NO_3 Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations, V. C. Papadimitriou, Y. G. Lazarou, R. K. Talukdar, J. B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 167-181
- 9) Water Catalysis of a Radical-Molecule Gas-Phase Reaction, Vohringer-Martinez E., Hansmann B., Hernandez H., Francisco J. S., Troe J., Abel B., *Science*, 2007, 315, 497-501
- 10) Gas Phase Reaction of Nitric Acid with Hydroxyl Radical without and with Water. A Theoretical Investigation, Gonzalez J. and Anglada J. M., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 9151-9162
- 11) Can a Single Water Molecule Really Catalyze the Acetaldehyde + OH Reaction in Tropospheric Conditions? Cristina Iuga, J. Raul Alvarez-Idaboy, Lino Reyes, and Annik Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1 (20), 3112-3115
- 12) A global model of natural volatile organic compound emissions, Guenther A. et al., *J. Geophys. Res.*, 1995, 100 (D5), 8873-8892
- 13) Inhomogeneous Electron Gas, P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136, 864-871

- 14) A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1372-1377
- 15) Basis-set extrapolation, D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Letters*, 1998, 294, 45-48
- 16) Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reaction, K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 7410-7415
- 17) Water Dimers in the Atmosphere II: Results from the VRT (ASP-W) III Potential Surface, Goldman N., Leforestier C., and Saykally R. J., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 787-794
- 18) Water Dimers in the Atmosphere III: Equilibrium Constant from a Flexible Potential, Y. Scribano, N. Goldman, R. J. Saykally and C. Leforestier, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 5411-5419
- 19) Contracted all-electron Gaussian basis sets for atoms Rb to Xe, R. Ahlrichs and Klaus May, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 943-945
- 20) Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007-1023.
- 21) Infinite basis limits in electronic structure theory, P. L. Fast, M. L. Sanchez and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, 2921-2926
- 22) Thermochemical Properties for Small Halogenated Molecules Calculated by the Infinite Basis Extrapolation Method, Y. G. Lazarou, V. C. Papadimitriou, A. V. Prosmiris, and Panos Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 11502-11517
- 23) What does the global mean OH concentration tell us, M. G. Lawrence, P. Jockel and R. von Kuhlmann, *Atmos. Chem. Phys.*, 2001, 1, 37-49
- 24) Theoretical Calculation of Bond Dissociation Energies and Enthalpies of Formation for Halogenated Molecules, Y. G. Lazarou, A. V. Prosmiris, V. C. Papadimitriou, A. V. Prosmiris, and Panos Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 6729-6742
- 25) Atmospheric Chemistry of Fluorinated Alcohols: Reaction with Cl Atoms and OH Radicals and Atmospheric Lifetimes, Hurley MD, Wallington TJ, Sulbaek Andersen MP, Ellis DA, Martin JW, Mabury SA., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1973-1979
- 26) Introduction: Atmospheric Chemistry-Long-Term Issues, A. R. Ravishankara, *Chem. Reviews*, 2003, 103, 4505-4507

- 27) Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry, Rodney J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 1697-1708
- 28) A Road Map for the Calculation of Molecular Binding Energies, Thom H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 9062-9080
- 29) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, W. B. DeMore, C. J. Howard, S. P. Sander, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, R. F. Hampson, M. J. Molina, M. J. Kurylo, *JPL Publication*, 1997, 97-4
- 30) General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic Natural Orbitals for first and second row atoms, J. Almlof and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 4070-4077
- 31) General contraction of Gaussian basis sets. II. Atomic Natural Orbitals and the calculation of Atomic and Molecular Properties, J. Almlof and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 551-560
- 32) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Kohn W., Sham L. J., *Phys. Rev.*, 1965, 140, 1133-1138
- 33) A challenge for density functionals: Self-interaction error increases for systems with a noninteger number of electrons, Zhang Y. and Yang W., *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 2604-2608
- 34) Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms, Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Rassolov V., Pople J. A., *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 7764-7776
- 35) Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order, Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K., Rassolov V., Pople J. A., *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 4703-4709
- 36) Heterogeneous reactions on nitric acid trihydrate, Moore S. B., Keyser L. F., Leu M-T., Turco R. P., and Smith R. H., *Nature*, 1990, 345, 333-335
- 37) Hemispheric average Cl atom concentration from $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in atmospheric methane, U. Platt, W. Allan, and D. Lowe, *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, 4, 2393-2399
- 38) Nitric acid trihydrate (NAT) in polar stratospheric clouds, Voigt C, Schreiner J, Kohlmann A, Zink P, Mauersberger K, Larsen N, Deshler T, Kröger C, Rosen J, Adriani A, Cairo F, Di Donfrancesco G, Viterbini M, Ovarlez J, Ovarlez H, David C, Dörnbrack A., *Science*, 2000, 290, 1756-1758.
- 39) Radical-water complexes in Earth's atmosphere, Aloisio S., Francisco J. S., *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 825-830

- 40) Water Complexes of Important Air Pollutants: Geometries, Complexation Energies, Concentrations, Infrared Spectra, and Intrinsic Reactivity, Galano A., Narciso-Lopez M., Francisco-Marquez M., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 5796–5809
- 41) Structure and Stability of Water Clusters (H₂O)_n, *n* = 8-20: An Ab Initio Investigation, Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N., Kulkarni A. D. and Gadre S. R., *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 10525-10537
- 42) Interaction between OH Radical and the Water Interface, Shiyu Du and Joseph S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 4826–4835
- 43) Theoretical Study on the Gas Phase Reaction of Sulfuric Acid with Hydroxyl Radical in the Presence of Water, Bo Long, Wei-jun Zhang, Xing-feng Tan, Zheng-wen Long, Yi-bo Wang, Da-sen Ren, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 1350-1357
- 44) Physical Chemistry, P. W. Atkins, Third edition, 1986
- 45) Ab Initio Molecular Orbital Theory, Warren J. Hehre, Leo Radom, Paul v.R Schleyer and John A. Pople, 1985
- 46) Recent Advances in Coupled-Cluster Methods, Rodney J. Bartlett, 1997
- 47) Το Κβαντικό Σύμπαν, Tony Hey and Patrick Walters, 1990
- 48) Ο Χημικός Δεσμός, J. N. Murrell, S. F. A. Kettle and J. N. Tedder, 1992
- 49) Μοριακή Κβαντική Μηχανική, P. W. Atkins, 1999
- 50) Φυσικοχημεία, Βασική Θεώρηση, Τρίτη Έκδοση, Ν. Α. Κατσάνου, 1989
- 51) Physical Chemistry, Ira N. Levine, Fourth Edition, 1995
- 52) Thermochemistry in Gaussian, J. W. Ochterski, Gaussian, Inc., 2000
- 53) Ανόργανη Χημεία, James E. Huheey, Τρίτη έκδοση, 1993
- 54) Physical Chemistry, A Molecular Approach, Donald A. McQuarrie and John D. Simon, 1997
- 55) Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, James B. Foresman and Aileen Frisch, Second Edition, 1996
- 56) Elementary Statistical Thermodynamics: A problems Approach, Norman O. Smith, 1982
- 57) Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Αριστοτέλης Μ. Ζάρας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2005

58) Διδακτορική Διατριβή, Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2005

59) Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2001

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

60) World Wide Web <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/7h.html>

61) World Wide Web <http://webbook.nist.gov/chemistry>

62) World Wide Web http://www.agu.org/eos_elec/99148e.html

63) World Wide Web <http://www.web-books.com/MoBio/Free/Ch7F5.htm>

64) World Wide Web <http://www.c-f-c.com/charts/warmingchart.htm>

65) World Wide Web <http://www.epa.gov>
Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants,
Vol. 1 Chapter 3, 'Tropospheric Ozone and its Precursors'

66) World Wide Web <http://www.shodor.org/unchem/basic/atom/>

67) World Wide Web <http://www.chemtutor.com/struct.htm>

68) World Wide Web <http://library.thinkquest.org/3659/structures/shapes.html>

69) World Wide Web <http://www.bcpl.net/~kdrews/mtas/modern.html>

70) World Wide Web
http://www.aboutnuclear.org/view.cgi?FC=The_Atom,Structure_of_the_Atom

71) World Wide Web
<http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/introduction.html#top>

72) World Wide Web
<http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/index.html>

73) World Wide Web <http://www.engin.umich.edu/~cre/03chap/html/collision/#I>

74) World Wide Web <http://www.physics4u.gr/articles/introqm.html>

75) World Wide Web <http://www.ua.es/cuantica/docencia/otros/cc/cc.html>

76) World Wide Web
<http://www.shodor.org/chemviz/basis/teachers/background.html>

- 77) World Wide Web
<http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/img/basis-sets.shtml>
- 78) World Wide Web <http://www.msg.ameslab.gov/Group/chiletalk1.pdf>
- 79) World Wide Web
http://www.chem.swin.edu.au/modules/mod8/corr_bas.html
- 80) World Wide Web
<http://www.vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem8840/pdf/basis-sets.pdf>
- 81) World Wide Web
http://www.igac.noaa.gov/newsletter/igac21/OH_sources.html
- 82) World Wide Web <http://www.igac.noaa.gov/newsletter/21/introduction.php>
- 83) World Wide Web <http://www.ghgonline.org/index.htm>
- 84) World Wide Web
Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002
http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ozone_2002/ozone_2002.html
- 85) World Wide Web <http://www.iupac.org/web/ins/2004-026-2-100>