



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μηχανιστικές και Υπολογιστικές Μελέτες Καταλυτικών
Αντιδράσεων με Πλειάδες των Στοιχείων Μετάπτωσης**

**ΜΕΤΑΞΙΑ Ε. ΤΣΑΚΙΡΟΓΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ, MSc**

ΑΘΗΝΑ 2012

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μηχανιστικές και Υπολογιστικές Μελέτες Καταλυτικών Αντιδράσεων
με Πλειάδες των Στοιχείων Μετάπτωσης

ΜΕΤΑΞΙΑ Ε. ΤΣΑΚΙΡΟΓΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ, MSc
A.M.: 102601

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ψαρουδάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Μερτής Κωνσταντίνος, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Σημαντήρας Εμμανουήλ, Εντεταλμένος Ερευνητής Ε.Ι.Ε.

Ψαρουδάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σ. Κοΐνης, Επίκουρος Καθηγητής

Α. Κούτσελος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Κ. Μερτής, Ομότιμος Καθηγητής

Χ. Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια

Ε. Σημαντήρας, Εντεταλμένος ερευνητής Ε.Ι.Ε.

Ν. Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ
18-07-2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη διατριβή αυτή μελετούμε με την βοήθεια DFT υπολογισμών την αντίδραση πρωτονίωσης του μη γεφυρωμένου τετραπλού δεσμού μετάλλου – μετάλλου του ανιόντος $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ προς το σχηματισμό τριπλού δεσμού μετάλλου-μετάλλου στο τριπλά γεφυρωμένο υδρίδιο του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

Τα αντιδρώντα, προϊόντα, ενδιάμεσα και οι μεταβατικές καταστάσεις προσδιορίζονται με βάση την ενέργεια της δυναμικής επιφάνειας. Οι υπολογισμοί γίνονται τόσο απουσία όσο και παρουσία διαλύτη.

Υπολογίζονται τα πλήρη προφίλ των αντιδράσεων, ενώ γίνονται συγκρίσεις με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Με τον τρόπο αυτόν διαλευκάνεται ο μηχανισμός της αντίδρασης. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει δυο στάδια.

Κατά το πρώτο στάδιο, που είναι το στάδιο που είναι και το καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο, έχουμε την μεταφορά ενός H^+ από ένα οξόνιο στον τετραπλό δεσμό. Το δεύτερο στάδιο, περιλαμβάνει μια εσωτερική αναδιάταξη των ατόμων χλωρίου, η οποία είναι πολύ πιο γρήγορη σε σχέση με το πρώτο στάδιο.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίσθηκαν κατά μέσον όρο στα 19kcal/mol και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Πλειάδες των Στοιχείων Μετάπτωσης

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας, σύμπλοκα του μολυβδαινίου, πλειάδες, πρωτονίωση, πλειάδες, μελέτη μηχανισμού αντίδρασης

ABSTRACT

In this thesis we study, with the help of Density Functional Theory computation, the protonation reaction of the unbridged quadruple metal-metal bond of $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ anion producing the bridged triply bonded hydride $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

The reactant, product, intermediates and transition states are located on the potential energy surface. The calculations are made in both the absence and presence of solvent.

Full reaction profiles are calculated and compared to the relevant experimental data. In this way, the mechanism of the reaction is elucidated. This involves two steps.

At the first step, which is the rate determining step, we have a proton transfer from an oxonium ion to the quadruple bond. The second involves the internal rearrangement of chlorine atoms which is much faster, compared to the first step.

Activation energies with a mean value of 19 kcal/mol are calculated, in excellent agreement with experimental values.

SUBJECT AREA: Transition metal clusters

KEYWORDS: density functional theory, protonation, Molybdenum complexes, clusters, protonation, reaction mechanism

**Αφιερωμένο
στους γονείς μου
και
στους Πανεπιστημιακούς
Δασκάλους μου**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ψαρουδάκη για την υπόδειξη του θέματος, την αμέριστη υποστήριξή του, την ουσιαστική καθοδήγησή του και τις πολύτιμες υποδείξεις του. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερω για την γενναιοδωρία του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον Δάσκαλο μου επίκουρο καθηγητή Νικόλαο Ψαρουδάκη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, Δρ. Εμμανουήλ Σημαντήρα για την ανεκτίμητη υποστήριξη του, την καθοριστική καθοδήγησή του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η ουσιαστική παρουσία του αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα υλοποίησης της παρούσας διατριβής. Τον ευχαριστώ που μου ενέπνευσε την αγάπη για την Υπολογιστική Χημεία και με οδήγησε στα μονοπάτια της επιστημονικής γνώσης.

Ευχαριστώ θερμά τον Ομότιμο Καθηγητή Κωνσταντίνο Μερτή για την πολύτιμη υποστήριξή του, τις ουσιαστικές παρατηρήσεις του και την τιμή που μου έκανε να αξιολογήσει την διατριβή μου.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της Επταμελούς Επιτροπής για την τιμή που μου έκαναν να αξιολογήσουν τη διατριβή μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Δρ. Δημήτριο Λιάκο για την βοήθεια του, τις συμβουλές του και την ουσιαστική υποστήριξή του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Προσωπικό του Ινστιτούτου Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την βοήθεια και την υποστήριξη που μου προσέφεραν.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	6
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	16
1.1 Ιστορική αναδρομή	16
1.2 Η εξίσωση του Schrödinger	17
1.3 Η μέθοδος Hartree – Fock	20
1.4 Θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας	23
1.4.1 Εισαγωγή.....	23
1.4.2 Προσέγγιση του Slater στην Hartree-Fock ανταλλαγή	23
1.4.3 Hohenberg-Kohn.....	24
1.4.4 Θεωρία Kohn-Sham	25
1.4.5 Η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας.....	26
1.4.6 Η Γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων πυκνότητας	30
1.4.7 Υβριδικά συναρτησοειδή.....	34
1.4.8 Συμπεράσματα.....	37
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΟΛΛΑΠΛΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	38
2.1 Ιστορική αναδρομή	38
2.1.1 Δεσμός Re-Re.....	38
2.1.2 Δεσμός Mo-Mo	39
2.2 Τετραπλός δεσμός.....	41
2.3 Τάξεις δεσμού μικρότερες του τρία.....	46
2.4 Εσωτερική περιστροφή.....	46
2.5 $[Mo_2X_8H]^{3-}$	48
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Θεωρία του Συναρτησοειδούς Πυκνότητας στα Στοιχεία Μετάπτωσης	51

3.1	Εφαρμογή του Συναρτησοειδούς Πυκνότητας στα Στοιχεία Μετάπτωσης	51
3.2	Οι βάσεις στην επίλυση του προβλήματος συναρτησοειδούς πυκνότητας	52
3.3	Σύνολο συναρτήσεων βάσης	55
3.4	Επίδραση διαλύτη	59
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Υπολογισμοί	62
4.1	Εισαγωγή	62
4.2	Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας	62
4.3	Εύρεση γεωμετρίας	64
4.4	Μεταβατική κατάσταση	66
4.5	Υπολογισμοί	68
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Αποτελέσματα - Συμπεράσματα	69
5.1	Εισαγωγή	69
5.2	Δομή $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	71
5.3	Δομή $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	83
5.4	Μηχανισμός αντίδρασης χωρίς την παρουσία διαλύτη	97
5.5	Μηχανισμός της αντίδρασης παρουσία ενός μορίου νερού	118
5.6	Μηχανισμός της αντίδρασης σε περιβάλλον οξωνίων	134
5.7	Συμπεράσματα	171
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	172
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	174
6.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	176

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Η δομή του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	38
Σχήμα 2.2: Η δομή του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$	40
Σχήμα 2.3: Η δομή του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ στο $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$	40
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα των επικαλύψεων d-τροχιακών, με τα ενεργειακά επίπεδα που προκύπτουν κατά τον σχηματισμό του τετραπλού δεσμού M-M σε δομή $\text{X}_4\text{M}-\text{MX}_4$	42
Σχήμα 2.5: Απλοποιημένο διάγραμμα MO που δείχνει τον σχηματισμό ενός τετραπλού δεσμού M-M σε συστήματα M_2L_8 d^4 δίνοντας μια $\sigma^2\pi^4\delta^2$ θεμελιώδη διαμόρφωση.....	43
Σχήμα 2.6: Η σχέση ενός d_{xy} τροχιακού με το άλλο d_{xy} τροχιακού σε (α) μια εκλειπτική διαμόρφωση και σε (β) μια πλήρη διαβαθμισμένη διαμόρφωση.....	45
Σχήμα 2.7: Μεταβολή της τάξης δεσμού M-M με την αφαίρεση δ-ηλεκτρονίων ή την προσθήκη αντιδεσμικών ηλεκτρονίων.	46
Σχήμα 2.8: Μεταβολή της δ επικάλυψης σε σχέση με την γωνία περιστροφής χ	47
Σχήμα 2.9: Το ιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ στο $(\text{C}_5\text{NH}_6)_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$	48
Σχήμα 3.1: Η επιφάνεια SAS προσδιορίζεται από τα κέντρα των μορίων του διαλύτη που εφάπτονται με το μόριο. Η SES είναι το τοπολογικό όριο της ένωσης όλων των πιθανών μορίων διαλύτη που δεν επικαλύπτουν το κεντρικό μόριο	61
Σχήμα 4.1: Η δυναμική επιφάνεια με βάση δυο βαθμούς ελευθερίας στο μόριο.....	63
Σχήμα 4.2: Απεικόνιση του σαγματικού σημείου	64
Σχήμα 4.3: Πολλαπλών διαστάσεων απεικόνιση της δυναμικής επιφάνειας	65
Σχήμα 4.4: Απεικόνιση της μεταβατικής κατάστασης αντιδρώντων-προϊόντων.....	67
Σχήμα 4.5: Απεικόνιση της μεταβατικής κατάστασης ως το ελάχιστο της τομής δυο δυναμικών επιφανειών	68
Σχήμα 5.1: Η δομή του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	71
Σχήμα 5.2α: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP ...	78
Σχήμα 5.2β: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.....	79
Σχήμα 5.3: Η δομή του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς	83

Σχήμα 5.4α: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP	90
Σχήμα 5.4β: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE	90
Σχήμα 5.5: Η δομή του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς	97
Σχήμα 5.6α: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP	104
Σχήμα 5.6β: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE	105
Σχήμα 5.7: Η δομή του ts2 , όπου τα Cl με το βέλος βρίσκονται κάτω από το επίπεδο της σελίδας	106
Σχήμα 5.8α: Το IR φάσμα της μεταβατικής κατάστασης ts2 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP	114
Σχήμα 5.8β: Το IR φάσμα της μεταβατικής κατάστασης ts2 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE	114
Σχήμα 5.9: Η συνολική αντίδραση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με το H^+ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	115
Σχήμα 5.10: Το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με H^+ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς	117
Σχήμα 5.11: Η δομή του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$	118
Σχήμα 5.12: Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά	123
Σχήμα 5.13: Η δομή της μεταβατικής κατάστασης ts1	124
Σχήμα 5.14: Το IR φάσμα της μεταβατικής κατάστασης ts1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά	129
Σχήμα 5.15: Η συνολική αντίδραση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	130
Σχήμα 5.16: Το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	132
Σχήμα 5.17: Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης όπου λαμβάνεται υπόψη η παρουσία διαλύτη με τη μορφή τεσσάρων $[\text{H}_3\text{O}]^+$	135

Σχήμα 5.18: Η πιο ευνοϊκή διάταξη των 4 οξωνίων σε σχέση με το κεντρικό ιόν.....	136
Σχήμα 5.19α: Το IR φάσμα του $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_3\text{O})_4]$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP	143
Σχήμα 5.19β: Το IR φάσμα του $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_3\text{O})_4]$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE	143
Σχήμα 5.20α: Το IR φάσμα του ts1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP	150
Σχήμα 5.20β: Το IR φάσμα του ts1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.....	150
Σχήμα 5.21: Ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$	153
Σχήμα 5.22: Η δομή του ενδιάμεσου 2.1	154
Σχήμα 5.23α: Το IR φάσμα του ενδιάμεσου 2.1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP	161
Σχήμα 5.23β: Το IR φάσμα του ενδιάμεσου 2.1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE	161
Σχήμα 5.24: Θέσεις των μορίων του διαλύτη στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$	163
Σχήμα 5.25: Η δομή του 2.6	164
Σχήμα 5.26: Η δομή του 2.5	164
Σχήμα 5.27: Σχετικές ενέργειες υπολογισμένες σε διαφορετικά συναρτησοειδή για τον μηχανισμό της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$	168
Σχήμα 5.28: Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$	170

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.1(α): Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του σ στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	81
Εικόνα 5.1(β): Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του ενός από τα δυο π στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	81
Εικόνα 5.1(γ): Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του δεύτερου από τα δυο π στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	82
Εικόνα 5.1(δ): Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του δ στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	82
Εικόνα 5.2(α): HOMO του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	93
Εικόνα 5.2(β): HOMO του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία.....	93
Εικόνα 5.2(γ): HOMO -27 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	94
Εικόνα 5.2(δ): HOMO -27 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία...	94
Εικόνα 5.2(ε): HOMO -2 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	95
Εικόνα 5.2(ζ): HOMO -2 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία	95
Εικόνα 5.2(η): HOMO -1 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	96
Εικόνα 5.2(θ): HOMO -1 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία.....	96

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 5.1: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.....	72
Πίνακας 5.2: Συχνότητες και εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος με υπολογισμούς με B3LYP και PBE του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	73
Πίνακας 5.3: Βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς και πειραματικά δεδομένα.....	79
Πίνακας 5.4: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6)]^{3-}$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE	84
Πίνακας 5.5: Συχνότητες και εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος με υπολογισμούς με B3LYP και PBE του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6)]^{3-}$	85
Πίνακας 5.6: Βασικά χαρακτηριστικά της δομής του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6)]^{3-}$ με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς και πειραματικά δεδομένα.....	91
Πίνακας 5.7: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8)]^{3-}$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE	98
Πίνακας 5.8: Συχνότητες και εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος με υπολογισμούς με B3LYP και PBE του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8)]^{3-}$	99
Πίνακας 5.9: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της ts2 με B3LYP και PBE.....	107
Πίνακας 5.10: Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR με υπολογισμούς με B3LYP της μεταβατικής κατάστασης ts2	108
Πίνακας 5.11: Οι σχετικές ενέργειες (σε Kcal/mol) των αντιδρώντων, του ενδιάμεσου, της ts2 και των προϊόντων της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με το H^+ για το σχηματισμό του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6)]^{3-}$	116
Πίνακας 5.12: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}\cdot[\text{H}_3\text{O}]^+$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP	119
Πίνακας 5.13: Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}\cdot[\text{H}_3\text{O}]^+$ με υπολογισμούς με B3LYP	121
Πίνακας 5.14: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της μεταβατικής κατάστασης ts1 με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP	125
Πίνακας 5.15: Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR της μεταβατικής κατάστασης ts1 με υπολογισμούς με B3LYP	127
Πίνακας 5.16: Οι ενέργειες των επιμέρους δομών της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[(\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6)]^{3-}$	131
Πίνακας 5.17: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της πλειάδας $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_3\text{O})_4]$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς	137
Πίνακας 5.18: Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR της πλειάδας $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_2\text{O})_4]$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.....	139
Πίνακας 5.19: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της μεταβατικής κατάστασης ts1 με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.....	144

Πίνακας 5.20: Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR της ts1 με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.....	146
Πίνακας 5.21: Σχετικές ενέργειες των επιμέρους δομών της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	152
Πίνακας 5.22: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του ενδιάμεσου 2.1 με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.....	155
Πίνακας 5.23: Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR του ενδιάμεσου 2.1 με υπολογισμούς με B3LYP	157
Πίνακας 5.24: Οι χαμηλότερες ενέργειες ενδιάμεσες δομές με βάση τις πιθανές θέσεις τριών $[\text{H}_3\text{O}]^+$ και ενός μορίου H_2O στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ με θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP/SVP	163
Πίνακας 5.25: Πιθανές θέσεις τριών $[\text{H}_3\text{O}]^+$ και ενός μορίου H_2O στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP/SVP	165
Πίνακας I: Ορολογία	172

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό σύστημα του Ινστιτούτου που αποτελείται από μια συστοιχία υπολογιστών SUN X4100 με τέσσερις υπολογιστικούς πυρήνες ο καθένας και το υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian 09.

Ο κύριος στόχος αυτής της διατριβής είναι η μελέτη, με την βοήθεια DFT υπολογισμών της αντίδρασης πρωτονίωσης του μη γεφυρωμένου τετραπλού δεσμού μετάλλου – μετάλλου του ανιόντος $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ προς το σχηματισμό τριπλού δεσμού μετάλλου-μετάλλου στο τριπλά γεφυρωμένο υδρίδιο του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

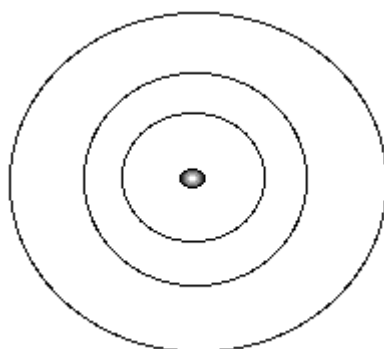
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορική αναδρομή

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, με βάση τα πειράματα από τον Ernest Rutherford καθιερώθηκε ότι τα άτομα αποτελούνται από ένα διάχυτο νέφος αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων τα οποία περιβάλλουν ένα μικρό, πυκνό, θετικά φορτισμένο πυρήνα.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, το 1911 ο Rutherford παρουσίασε την ιδέα ενός πλανητικού-μοντέλου ατόμου, γνωστό ως μοντέλο Rutherford. Με βάση τους κλασσικούς νόμους της Μηχανικής, το μοντέλο του Rutherford προέβλεπε ότι το ηλεκτρόνιο κατά τη διάρκεια περιστροφής του γύρω από τον πυρήνα απελευθερώνει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η πρόβλεψη αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το ηλεκτρόνιο θα έχανε ενέργεια με αποτέλεσμα κάποια στιγμή να κατέρρεε στον πυρήνα. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην εγκατάλειψη αυτού του μοντέλου μια και προέβλεπε ότι όλα τα άτομα είναι ασταθή.

Με σκοπό να ξεπεραστούν τα προβλήματα που προέκυπταν από το μοντέλο του Rutherford, ο Bohr το 1913, πρότεινε για το άτομο το γνωστό ως μοντέλο του Bohr. Σύμφωνα με το μοντέλο του Bohr, τα ηλεκτρόνια είναι "σωματίδια" που περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε τροχιές. Αυτές οι τροχιές είναι σε σταθερές αποστάσεις από τον πυρήνα. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινούνται μεταξύ των τροχιών, με την απορρόφηση ή την απελευθέρωση ενέργειας.



Η ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί σε μια άλλη τροχιά δίνεται από τη συνάρτηση:

$$\Delta E = h \times r (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (1)$$

όπου h = η σταθερά του Planck

n = ο κβαντικός αριθμός

r = ακτίνα

Εξαιτίας της απλότητας του, το μοντέλο του Bohr, μπορούσε να δώσει αποτελέσματα όχι με μεγάλη ακρίβεια για συγκεκριμένα συστήματα. Το μοντέλο του Bohr αποτέλεσε τη βάση της κβαντικής θεωρίας για τους μεταγενέστερους πιο σύνθετους και πιο ακριβείς υπολογισμούς.

1.2 Η εξίσωση του Schrödinger

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία, τα ηλεκτρόνια δεν είναι σωματίδια, αλλά έχουν κυματοειδή χαρακτηριστικά.

Ο απώτερος σκοπός των περισσότερων κβαντοχημικών προσεγγίσεων είναι η λύση κατά προσέγγιση της χρονικά-ανεξάρτητης, μη-σχετιστικιστικής εξίσωσης του Schrödinger (2)

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

όπου:

Ψ = οι ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος, δηλαδή η περιγραφή της λύσεως του προβλήματος,

E = οι ιδιοτιμές του προβλήματος, δηλαδή η ενέργεια που αντιστοιχεί στις λύσεις Ψ

\hat{H} = ο Χαμιλτονιανός τελεστής

Ο Χαμιλτονιανός τελεστής εμπεριέχει τέσσερεις όρους:

1. ένας όρος για τον υπολογισμό της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων
2. ένας όρος που περιγράφει την έλξη των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα

3. ένας όρος που περιγράφει την άπωση που προκαλείται μεταξύ των ηλεκτρονίων

4. ένας όρος που περιγράφει την άπωση που προκαλείται μεταξύ των πυρήνων

Για ένα μοριακό σύστημα αποτελούμενο από M πυρήνες και N ηλεκτρόνια, η εξίσωση (2) του Schrödinger παίρνει τη μορφή:

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3)$$

όπου \hat{H} είναι ο Χαμιλτονιανός τελεστής ενός μοριακού συστήματος αποτελούμενο από M πυρήνες και N ηλεκτρόνια στην απουσία μαγνητικών ή ηλεκτρικών πεδίων.

Ο \hat{H} είναι ένας διαφορικός τελεστής που αντιπροσωπεύει την συνολική ενέργεια:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

όπου τα A και B αναφέρονται στους πυρήνες M ενώ τα i και j υποδηλώνουν τα N ηλεκτρόνια του συστήματος.

Οι δυο πρώτοι όροι της παραπάνω εξίσωσης περιγράφουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα, όπου ο Laplacian τελεστής ∇_q^2 ορίζεται ως ένα άθροισμα των διαφορικών όρων σε καρτεσιανές συντεταγμένες

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (5)$$

και M_A είναι η μάζα του πυρήνα A .

Οι υπόλοιποι τρεις όροι της εξίσωσης (4) ορίζουν το δυναμικό μέρος της Χαμιλτονιανής και αντιπροσωπεύουν την ελκτική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του πυρήνα και των ηλεκτρονίων καθώς και το δυναμικό άπωσης εξαιτίας της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και πυρήνα-πυρήνα, αντίστοιχα.

Από την εξίσωση του Schrödinger, που είναι μια εξίσωση ιδιοτιμής, προκύπτουν η ενέργεια E του συστήματος και η κυματοσυνάρτηση. Και ενώ, η κυματοσυνάρτηση από μόνη της δεν έχει κάποιο πρακτικό ενδιαφέρον, το τετράγωνό της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πιθανότητας προσδιορισμού της θέσης ενός ηλεκτρονίου στο άτομο.

Στις μέρες μας, η εξίσωση του Schrödinger αποτέλεσε ένα από τα σημεία εκκίνησης για τους περισσότερους από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς που γίνονται, με τη χρήση υπερυπολογιστών.

Η εξίσωση του Schrödinger δεν μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά για περισσότερα από ένα σωματίδια, που σημαίνει ότι μπορεί να επιλυθεί για το υδρογόνο, δεν μπορεί όμως να δώσει ακριβείς λύσεις για το Ήλιο ή άλλα στοιχεία ή ενώσεις.

Λόγω της αδυναμίας επίλυσης της εξίσωσης, χρησιμοποιούνται διάφορες θεωρητικές μέθοδοι, που στην ουσία αποτελούν μαθηματικές προσεγγίσεις, οι οποίες επικεντρώνονται κάθε φορά σε κάποιες από τις ιδιότητες του συστήματος με στόχο τον βέλτιστο υπολογισμό των όρων της εξίσωσης.

Οι μέθοδοι αυτοί χωρίζονται κατά κύριο λόγο σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στις ημιεμπειρικές μεθόδους και στις μεθόδους *ab initio*.

Στις ημιεμπειρικές μεθόδους χρησιμοποιούνται κάποιες σταθερές, η τιμή των οποίων καθορίζεται από πειραματικά δεδομένα. Το πλεονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι η ευκολία χρήσης τους και η ταχύτητα απόδοσης τους, με αποτέλεσμα να καθίστανται κατάλληλες για μεγάλα συστήματα. Το μειονέκτημα τους όμως είναι ότι βασίζονται στα πειραματικά δεδομένα συγκεκριμένων συστημάτων, με αποτέλεσμα την αδυναμία χρήσης τους καθώς και της πρόβλεψης σε νέα, άγνωστα συστήματα.

Αντίθετα, στις *ab initio* μεθόδους, οι σταθερές που χρησιμοποιούνται είναι φυσικές σταθερές, οι τιμές των οποίων είναι ως επί το πλείστον γνωστές. Το πλεονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι η χρήση τους σε νέα, άγνωστα συστήματα όπου δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Το μειονέκτημά τους είναι η μεγαλύτερη πολυπλοκότητα υπολογισμών.

1.3 Η μέθοδος Hartree – Fock

Η προσέγγιση από τους Hartree και Fock, αποτέλεσε τη βάση για τις ab initio μεθόδους, πάνω στην οποία βασίζονται οι περισσότερες από τις ακριβέστερες μεθόδους της θεωρητικής χημείας που χρησιμοποιούνται σήμερα.

Στη μέθοδο Hartree-Fock, η εξίσωση του Schrödinger επιλύεται για το κάθε ηλεκτρόνιο του συστήματος ξεχωριστά και στη συνέχεια αθροίζονται οι επιμέρους λύσεις όλων των ηλεκτρονίων, συνθέτοντας την πλήρη λύση του συστήματος.

Σύμφωνα με τη θεωρία Hartree-Fock (HF), κάθε ηλεκτρόνιο του συστήματος κινείται υπό την επίδραση ενός δυναμικού, το οποίο δημιουργείται από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με τους πυρήνες αλλά και από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Λόγω της δυσκολίας επίλυσης για την εύρεση του δυναμικού που δημιουργείται από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια, ακολουθείται μια προσέγγιση μέσου όρου.

Με τον υπολογισμό του δυναμικού για κάθε ηλεκτρόνιο ξεχωριστά, περιγράφεται μέσω των τροχιακών η κίνηση του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά στο χώρο. Με τη σύνθεση των κινήσεων των επιμέρους ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται η πλήρης περιγραφή του συστήματος.

Με βάση τη θεωρία των Hartree και Fock, για ένα ηλεκτρόνιο ενός συστήματος, η εξίσωση Schrödinger παίρνει τη μορφή:

$$\hat{f}(1)\chi_{\alpha}(1) = \epsilon_{\alpha}\chi_{\alpha}(1) \quad (6)$$

όπου,

$\hat{f}(1)$ = ο τελεστής Fock του ηλεκτρονίου 1

$\chi_{\alpha}(1)$ = το κατειλημμένο από το ηλεκτρόνιο 1 τροχιακό που αντιστοιχεί στην ενέργεια ϵ_{α}

Στον τελεστή Fock περιέχονται:

- ο όρος που περιγράφει την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου

- ο όρος που περιγράφει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου 1 όταν βρίσκεται στο τροχιακό χ_α με το ηλεκτρονιακό νέφος ορισμένης πυκνότητας, και τέλος
- ο όρος που περιγράφει τις μη κλασικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής

Ο όρος που περιγράφει τις μη κλασικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, προκύπτει από την εφαρμογή αντισυμμετρικότητας στην κυματοσυνάρτηση, όπου η πιθανότητα εύρεσης δυο ηλεκτρονίων με παράλληλο spin σε δυο σημεία του χώρου είναι αφενός το άθροισμα των δυο επιμέρους ανεξαρτήτων πιθανοτήτων εύρεσης του ενός ηλεκτρονίου στο ένα σημείο και του δεύτερου ηλεκτρονίου στο άλλο σημείο και αφετέρου ένας επιπλέον όρος όπου θα συνδέει τις θέσεις των δυο ηλεκτρονίων.

Βγάζοντας τη σήμανση για το ηλεκτρόνιο 1, η εξίσωση (6) παίρνει τη μορφή:

$$\hat{f}\chi_\alpha = \varepsilon_\alpha \chi_\alpha \quad (7)$$

Η λύση της εξίσωσης (7) προκύπτει με βάση τη θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF). Σύμφωνα με την θεωρία SCF γίνεται αρχικά μια πρόβλεψη ενός συνόλου τροχιακών, υπολογίζεται ο τελεστής Fock, προκύπτει ως λύση ένα νέο σύνολο τροχιακών, απ' όπου υπολογίζεται ένας νέος τελεστής Fock, κ.ο.κ. Οι υπολογισμοί συνεχίζονται έως το σημείο σύγκλισης, όπου σε μια επανάληψη τα αρχικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται να διαφέρουν τόσο ώστε να είναι σύμφωνα με τα προκαθορισμένα όρια λάθους, από τα τροχιακά που δίδονται ως λύση.

Με τη σύγκλιση στους επαναληπτικούς υπολογισμούς προκύπτει η βέλτιστη λύση υπολογισμού των τροχιακών. Τα τροχιακά αυτά αντιστοιχούν στη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια.

Η περιγραφή ενός τροχιακού γίνεται, σύμφωνα με τη μέθοδο του Roothaan, με τη χρήση ενός συνόλου συναρτήσεων βάσης η οποία αποτελείται από σταθερούς συντελεστές και συναρτήσεις.

$$\chi_\alpha = c_{1\alpha}\varphi_1 + c_{2\alpha}\varphi_2 + \dots + c_{v\alpha}\varphi_v \quad (8)$$

Ο υπολογισμός των συντελεστών επαναλαμβάνεται έως το σημείο σύγκλισης που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια και εξαρτάται από το μέγεθος της βάσης που χρησιμοποιείται. Θεωρητικά, η βέλτιστη βάση θα ήταν

μια πλήρης βάση, με άπειρα στοιχεία, η οποία θα περιέγραφε πλήρως τον χώρο του συστήματος των τροχιακών. Λόγω της αδυναμίας χρήσης άπειρων στοιχείων υπεισέρχεται η έννοια του σφάλματος με αποτέλεσμα η λύση θα είναι η βέλτιστη δυνατή σε σχέση με τα όρια της βάσης. Ένας θεωρητικός υπολογισμός θα είναι τόσο καλύτερος όσο μεγαλύτερη είναι η βάση που χρησιμοποιείται.

Η μέθοδος HF διαφοροποιείται στην RHF (Περιορισμένη Hartree Fock) και στην UHF (Μη περιορισμένη Unrestricted Hartree Fock) μέθοδο. Στην RHF μέθοδο τα τροχιακά που περιγράφουν ένα ηλεκτρόνιο, spin τροχιακά, εκφράζονται σαν το γινόμενο ενός μέρους που αφορά τις χωρικές συντεταγμένες και ενός μέρους που αφορά το spin, με την προϋπόθεση ότι το χωρικό κομμάτι θα είναι το ίδιο. Για το χωρικό τροχιακό $\chi_i(r)$ έχουμε τα δυο spin-τροχιακά $\chi_i(r)*\alpha$ και $\chi_i(r)*\beta$ όπου τα α και β εκφράζουν τις συναρτήσεις για spin $1/2$ και spin $-1/2$ αντίστοιχα. Η προσέγγιση αυτή εφαρμόζεται σε μόρια με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων χωρίς ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Στην περίπτωση περιττού αριθμού ηλεκτρονίων ή απλά ασύζευκτα ηλεκτρόνια ο περιορισμός αυτός δεν είναι αναγκαίος και το χωρικό κομμάτι που περιγράφει την κατάσταση με spin $1/2$ μπορεί να είναι διαφορετικό από το χωρικό κομμάτι που περιγράφει την αντίστοιχη κατάσταση με spin $-1/2$. Η περίπτωση αυτή αποτελεί την UHF μέθοδο.

Στη θεωρία Hartree Fock η βασική παραδοχή είναι ότι κάθε ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ένα “δραστικό δυναμικό” το οποίο δημιουργείται από τις γύρω ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Στην παραδοχή αυτή το σφάλμα που υπεισέρχεται οφείλεται στην ελλιπή περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων με αντίθετο spin. Στην περίπτωση που με κάποιο τρόπο υπολογιζόταν με ακρίβεια η ενέργεια του συστήματος και από αυτήν αφαιρούνταν η ενέργεια του συστήματος που είχε υπολογιστεί με βάση τη μέθοδο Hartree Fock, θα προέκυπτε η ενέργεια συσχέτισης που οφείλεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με αντίθετο spin.

Η εύρεση της ενέργειας συσχέτισης αποτέλεσε το κριτήριο αλλά και το σημείο εκκίνησης για την ανάπτυξη θεωριών που ως στόχο έχουν την βελτίωση των αποτελεσμάτων της Hartree-Fock μεθόδου.

1.4 Η Θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας

1.4.1 Εισαγωγή

Μια διαφορετική προσέγγιση στην αντιμετώπιση του πολυσωματιδιακού προβλήματος είναι η Θεωρία του Συναρτησοειδούς της Πυκνότητας (DFT), η οποία περιγράφει τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των ατόμων, μορίων και υλικών, κυρίως στη θεμελιώδη κατάσταση, χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(r)$ του συστήματος στις τρεις διαστάσεις. Είναι μια προσέγγιση απλούστερη σε σχέση με τη θεωρία της κυματοσυνάρτησης (WFT), η οποία περιλαμβάνει μια $3N$ -διαστάσεων αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση για ένα σύστημα με N ηλεκτρόνια. Παρόλο που η DFT θεωρείται μερικές φορές ως νέα μέθοδος εντούτοις, είναι τώρα 45 ετών στη μοντέρνα μορφή της και έχει ρίζες τόσο παλαιές όσο και η εξίσωση του Schrödinger. Με τη θεωρία αυτή, οι ιδιότητες ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος ορίζονται με τη χρήση *συναρτησοειδών*, δηλαδή συναρτήσεων μιας συνάρτησης, που στην προκειμένη περίπτωση είναι η χωρικά εξαρτώμενη ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Επομένως, το όνομα DFT προέρχεται από τη χρήση συναρτησοειδών της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

1.4.2 Προσέγγιση του Slater στην Hartree-Fock Ανταλλαγή

Η προσέγγιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον Slater το 1951 έγινε όχι με γνώμονα την θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας αλλά σαν μια προσέγγιση στη μη-τοπική και πολύπλοκη συνεισφορά ανταλλαγής στην Hartree-Fock προσέγγιση. Η ενέργεια ανταλλαγής δίδεται προσεγγιστικά από την εξίσωση

$$E_x[\rho] = c_x \int \rho(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} d\vec{r}_1 \quad (9)$$

όπου c_x είναι μια αριθμητική σταθερά. Με την παραπάνω εξίσωση, έχει αντικατασταθεί ο πολύπλοκος όρος ανταλλαγής στην Hartree-Fock θεωρία με μια απλή έκφραση προσέγγισης η οποία εξαρτάται μόνο από τις τοπικές τιμές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η έκφραση αυτή αντιπροσωπεύει ένα συναρτησοειδές πυκνότητας για την ενέργεια ανταλλαγής. Με σκοπό την

βελτίωση της ποιότητας αυτής της προσέγγισης μια ημι-εμπειρική παράμετρος α εισήχθη στον παράγοντα c_x οδηγώντας στη μέθοδο Χα ή αλλιώς γνωστή ως μέθοδος *Hartree-Fock-Slater (HFS)*, η οποία ήταν ιδιαίτερα δημοφιλής στο χώρο της φυσικής αλλά δεν παρουσίασε ποτέ ιδιαίτερη επίδραση στο χώρο της Χημείας.

$$E_{x_a}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1 \quad (10)$$

Τυπικές τιμές του α είναι μεταξύ 2/3 και 1. Πιο κάτω θα παρουσιασθεί ότι η εξάρτηση στη δύναμη 4/3 της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα προκύπτει επίσης από μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση χρησιμοποιώντας την έννοια του ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους, όπως αναφέρθηκε αρχικά από τους Bloch (1929) και Dirac (1930).

1.4.3 Hohenberg-Kohn

Η DFT μέθοδος είναι πάρα πολύ διαδεδομένη στη φυσική από το 1970 στους υπολογισμούς της στερεάς κατάστασης. Και ενώ η DFT έχει τις ρίζες της στο μοντέλο Thomas-Fermi, τοποθετήθηκε σε μια σταθερή βάση το 1964 με τα δυο θεωρήματα των Hohenberg-Kohn (H-K)¹.

Σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα H-K, οι ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης ενός μη σχετικιστικού, πολύ-σωματιδιακού συστήματος μπορούν να οριστούν μοναδικά από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα η οποία εξαρτάται από τρεις μόνο χωρικές συντεταγμένες. Βασίζεται στα αποτελέσματα της προσπάθειας μείωσης ενός πολυσωματιδιακού προβλήματος N ηλεκτρονίων με $3N$ χωρικές συντεταγμένες σε τρεις χωρικές συντεταγμένες με τη χρήση συναρτησοειδών της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Το θεώρημα αυτό μπορεί να επεκταθεί στην περιοχή του χρονοεξαρτώμενου, με την ανάπτυξη της χρονικά εξαρτώμενης θεωρίας του συναρτησοειδούς της πυκνότητας (TDDFT), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των καταστάσεων διέγερσης.

Σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα H-K, η ακριβής ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης μπορεί να υπολογιστεί χωρίς την χρήση της εξίσωσης του Schrödinger μέσω της θεωρίας των παραλλαγών. Στην πράξη, ορίζεται για το σύστημα ένα ενεργειακό συναρτησοειδές ενώ αποδεικνύεται ότι

η σωστή ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης ελαχιστοποιεί το ενεργειακό αυτό συναρτησοειδές.

Τα θεωρήματα αυτά περιγράφηκαν για σχετικά ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος και αργά μεταβαλλόμενη πυκνότητα. Η δυσκολία εφαρμογής τους εστιάζεται στη δυσκολία υπολογισμού του συναρτησοειδούς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

1.4.4 Kohn-Sham

Το 1965, οι Kohn² και Sham πρότειναν έναν τρόπο για την εφαρμογή του θεωρήματος των Hohenberg και Kohn, με τη χρήση μιας εξίσωσης παρόμοιας με αυτή του Schrödinger, όπου πλέον επιτυγχάνεται η συστηματική εφαρμογή των συναρτησοειδών σε υπολογισμούς.

Το βασικό πλαίσιο της θεωρίας Kohn-Sham (KS DFT) είναι ότι από το μη διαχειρίσιμο πολυσωματιδιακό πρόβλημα της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων σε ένα στατικό εξωτερικό δυναμικό, γίνεται η μετάβαση σε ένα διαχειρίσιμο πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων τα οποία κινούνται σε ένα λειτουργικό δυναμικό. Για την εύρεση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της θεμελιώδους κατάστασης, σε ένα πρόβλημα με αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια στα οποία επιδρά ένα εξωτερικό δυναμικό, κατασκευάζεται ένα άλλο πρόβλημα με μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια και ένα τέτοιο δυναμικό έτσι ώστε η λύση του να δίνει την ίδια ηλεκτρονιακή πυκνότητα με την ζητούμενη. Γνωρίζοντας πλέον την πυκνότητα, γίνεται ο περαιτέρω υπολογισμός.

Το αποτελεσματικό αυτό δυναμικό περιλαμβάνει το εξωτερικό δυναμικό και τις επιδράσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων ανταλλαγής και συσχέτισης. Η μοντελοποίηση των δυο αυτών αλληλεπιδράσεων αποτελεί τη δυσκολία στην Kohn-Sham DFT. Είναι το σημείο αναφοράς από το οποίο ξεκινούν, με τη χρήση εμπειρικών παραμέτρων, οι διάφορες μετέπειτα προσεγγίσεις στην DFT, που έχουν σαν αποτέλεσμα την μη θεώρηση της DFT ως *ab initio* μεθόδου.

Η επίλυση μη αλληλεπιδρώντων συστημάτων είναι σχετικά εύκολη μια και η κυματοσυνάρτηση μπορεί να αντιπροσωπευθεί από μια ορίζουσα τύπου Slater των τροχιακών. Επιπλέον, το συναρτησοειδές της κινητικής ενέργειας ενός τέτοιου συστήματος ορίζεται ακριβώς. Εκείνο που παραμένει άγνωστο

και θα πρέπει να προσεγγιστεί είναι το “ανταλλαγής-συσχέτισης” μέρος του συναρτησοειδούς της συνολικής ενέργειας.

Η εφαρμογή της DFT στην πράξη εμφανίζει πολλές ομοιότητες με την H-F θεωρία, με τη διαφορά ότι στη DFT χρησιμοποιείται ένα δυναμικό για την περιγραφή ανταλλαγής και συσχέτισης στην θέση του κλασσικού όρου ανταλλαγής. Ενώ το πλεονέκτημα της DFT μεθόδου σε σχέση με την H-F μέθοδο είναι ότι περιέχει στο δυναμικό της όρους συσχέτισης, το μειονέκτημα της είναι ότι δεν περιγράφει τον όρο ανταλλαγής με την ακρίβεια που το κάνει η H-F. Εντούτοις, γίνεται μια συνεχής προσπάθεια εξέλιξης των συναρτησοειδών ώστε να υπολογίζεται όσο το δυνατόν με μεγαλύτερη ακρίβεια ο όρος ανταλλαγής.

Είναι κατανοητό πλέον ότι ακριβείς ποσοτικοί υπολογισμοί ως προς την ηλεκτρονιακή δομή πρέπει να περιλαμβάνουν συσχέτιση ηλεκτρονίων.

Για λόγους ευκολίας, διακρίνονται δυο τύποι συσχέτισης ηλεκτρονίων, ο πρώτος τύπος ονομάζεται *δυναμική συσχέτιση ηλεκτρονίων* ενώ ο δεύτερος τύπος ονομάζεται *στατική συσχέτιση* ή *μη-δυναμική συσχέτιση*. Η *δυναμική συσχέτιση* έχει μικρής εμβέλειας δράση όπου τα ηλεκτρόνια αποφεύγουν το ένα το άλλο με σκοπό τη μείωση της άπωσης των ηλεκτρονίων. Αποτελεί ένα γενικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα τα πεπερασμένα συστήματα που περιέχουν δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια. Ο υπολογισμός της δυναμικής συσχέτισης με μια διαμορφωμένη κυματοσυνάρτηση αλληλεπίδρασης συγκλίνει πολύ αργά και απαιτεί ένα μεγάλο αριθμό από υπολογισμούς. Άλλα φαινόμενα συσχέτισης, τα οποία εξαρτώνται από το σύστημα στο οποίο αναφέρονται, μπορεί να είναι είτε μεσαίας είτε μεγάλης δράσης τα οποία μπορούν να υπολογιστούν κατά μεγάλο βαθμό με τη μίξη ενός μικρού αριθμού υπολογισμών που είναι σχετικά εκφυλισμένα. Τέτοιου είδους φαινόμενα συσχέτισης ονομάζονται *στατικά* ή *σχετικά-εκφυλισμένες συσχετίσεις*.

1.4.5 Η Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA)

Η πιο απλή προσέγγιση στην δημιουργία συναρτησοειδών είναι η χρήση του όρου της τοπικής πυκνότητας, η οποία βασίζεται στην επακριβή ενέργεια ανταλλαγής για ένα ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος που προκύπτει από το

μοντέλο Thomas-Fermi, και στην προσαρμογή της ενέργειας συσχέτισης για ένα επίσης ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος.

Είναι το μοντέλο ενός συστήματος στο οποίο βασίζονται όλες οι προσεγγίσεις των συναρτησοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης. Στο κέντρο αυτού του μοντέλου βρίσκεται η ιδέα ενός υποθετικού ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους. Είναι ένα σύστημα στο οποίο τα ηλεκτρόνια κινούνται σε μια θετική κατανομή φορτίου τέτοια ώστε το σύστημα συνολικά να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων N καθώς και ο όγκος του αερίου V θεωρούνται ότι τείνουν στο άπειρο, ενώ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παραμένει πεπερασμένη ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \rho$) και με σταθερή τιμή παντού. Θα πρέπει να τονισθεί ότι ένα τέτοιου είδους μοντέλο συστήματος απέχει κατά πολύ από οποιαδήποτε πραγματική κατάσταση στα άτομα και τα μόρια, τα οποία συνήθως χαρακτηρίζονται από γρήγορα μεταβαλλόμενες πυκνότητες. Ο λόγος όπου το ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος κατέχει μια τόσο σημαντική θέση στην DFT είναι το ότι αποτελεί το μόνο σύστημα όπου είναι γνωστή επακριβώς ή με μεγάλη ακρίβεια η μορφή των συναρτησοειδών της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης.

Η κεντρική ιδέα σε αυτό το μοντέλο είναι η υπόθεση ότι το συναρτησοειδές της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης μπορεί να γραφεί στην παρακάτω μορφή:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (11)$$

όπου $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης για κάθε σωματίδιο ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους πυκνότητας $\rho(\vec{r})$. Η ενέργεια αυτή για κάθε σωματίδιο στηρίζεται στην πιθανότητα $\rho(\vec{r})$ ότι δηλαδή υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο σε αυτή τη θέση στο χώρο. Γράφοντας την E_{xc} με τον τρόπο αυτόν ορίζεται η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας. Ο όρος $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ μπορεί να χωρισθεί περαιτέρω σε όρους ανταλλαγής και συσχέτισης:

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (12)$$

Ο όρος ϵ_x , όπου αντιστοιχεί στην ενέργεια ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου σε ένα ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος συγκεκριμένης πυκνότητας, είναι ίδιος με

τον όρο που βρέθηκε από τον Slater στην προσέγγιση του, στην Hartree-Fock ανταλλαγή, ενώ αρχικά προήλθε από τους Bloch και Dirac στα τέλη του 1920:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\bar{r})}{\pi}} \quad (13)$$

Το συναρτησοειδές αυτό ανταλλαγής είναι γνωστό και ως Slater ανταλλαγή και συμβολίζεται με το S.

Παρ' όλο ότι για τον όρο συσχέτισης δεν υπάρχει αντίστοιχη έκφραση, υπάρχουν εντούτοις, με βάση την εργασία των Ceperly και Alder (1980), ακριβείς αριθμητικές κβαντικές Monte-Carlo προσομοιώσεις του ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα αυτά, διάφοροι επιστήμονες παρουσίασαν αναλυτικά εκφράσεις του ε_c .

Η πιο διαδεδομένη έκφραση του όρου ε_c είναι εκείνη που αναπτύχθηκε από τους Vosko³, Wilk και Nusair το 1980, γνωστή ως VWN, ενώ η πιο πρόσφατη και ίσως η πιο ακριβής είναι αυτή των Perdew⁴ και Wang το 1992.

Η LDA προσέγγιση δίνει συγκρίσιμα έως καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την HF προσέγγιση. Έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα επιτυχής στον καθορισμό μοριακών ιδιοτήτων όπως στις δομές σε ισορροπία, στις αρμονικές συχνότητες ή στην ορμή. Όσον αφορά ενέργειες, όπως οι ενέργειες δεσμού ή απόδοση της LDA είναι σχετικά περιορισμένη. Η HF προσέγγιση υποτιμά τις ενέργειες ατομικοποίησης, ενώ το μειονέκτημα στην LDA προσέγγιση βρίσκεται στην αντίθετη κατεύθυνση, αυξάνοντας την υπερδεσμική τάση.

Ο λόγος που η LDA λειτουργεί καλύτερα απ' ό,τι θα αναμενόταν και ενώ βασίζεται στο μοντέλο ενός ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου, οφείλεται στο ότι η οπή "ανταλλαγής-συσχέτισης" του ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους, η οποία χρησιμοποιείται ως μοντέλο για την επακριβή οπή στην LDA, ικανοποιεί τις περισσότερες από τις πιο σημαντικές σχέσεις που έχουν καθιερωθεί για την πραγματική οπή.

Το μοντέλο της οπής στην LDA διαφέρει σε πολλά σημεία σε σχέση με την επακριβή οπή. Η υπερδεσμική τάση στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας μπορεί να αιτιολογηθεί σε σχέση με τις ιδιότητες της οπής ανταλλαγής.

Η οπή της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας είναι σφαιρικά συμμετρική και πάντα συνδεδεμένη με το ηλεκτρόνιο αναφοράς ενώ η επακριβής οπή έχει μια σαφή γωνιακή δομή. Στην περιοχή δεσμού μεταξύ δυο ατόμων, το μοντέλο οπής στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας μοιάζει με την επακριβή οπή ανταλλαγής, η οποία γίνεται περισσότερο ισοτροπική (και συμμετρική σε σχέση με το ηλεκτρόνιο αναφοράς) απ' ότι σε σχέση με τα διαχωρισμένα άτομα.

Σε ένα άτομο, η επακριβής οπή ανταλλαγής μετατοπίζεται προς τον πυρήνα, ενώ η οπή της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας παραμένει όπως ήταν στον μοριακό δεσμό, τοποθετημένη στο κέντρο ως προς το ηλεκτρόνιο αναφοράς. Η έλλειψη αυτής της μετατόπισης στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές αποκλίσεις από την ακριβή διαφορική ενέργεια ανταλλαγής κατά τον σχηματισμό δεσμού, με σημαντικά λάθη στις ατομικές ασύμπτωτες μιας διαδικασίας ατομικοποίησης.

Η τοποθετημένη στο κέντρο οπή ανταλλαγής της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας αποτελεί μια καλύτερη προσέγγιση για την περισσότερο ομογενή μοριακή πυκνότητα παρά για την περισσότερο ανομοιογενή πυκνότητα των ατόμων.

Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια ανταλλαγής του μοριακού συστήματος να είναι πάρα πολύ αρνητική, έχοντας σαν επακόλουθο μια μεγάλη υπερσύνδεση⁵. Το θετικό είναι ότι μόνο η σφαιρική κατά μέσο όρο οπή ανταλλαγής-συσχέτισης είναι σχετική με την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης.

Η συμφωνία μεταξύ του σφαιρικά μέσου όρου της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας και των ακριβών οπών είναι πολύ καλύτερη και είναι ένας από τους λόγους που η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας λειτουργεί, ενώ το ομογενές ηλεκτρονικό νέφος προσφέρει μια πρώτη προσέγγιση σε σφαιρικά κατά μέσο όρο οπές “ανταλλαγής-συσχέτισης” πραγματικών συστημάτων.

Εντούτοις θα πρέπει να τονισθεί ότι η οπή της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας $h_{XC}^{LDA}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ θα έχει τον υψηλότερο βαθμό ακρίβειας για μικρές αποστάσεις μεταξύ του ατόμου αναφοράς και του άλλου ηλεκτρονίου, εξαιτίας του γεγονότος ότι στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας η οπή ανταλλαγής-

συσχέτισης λαμβάνεται γύρω από \vec{r}_1 σαν το γειτονικό ήταν μέρος ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους σταθερής πυκνότητας. Σε ένα πραγματικό σύστημα με σημαντικά μεταβαλλόμενη πυκνότητα φορτίου, η υπόθεση αυτή θα φθίνει όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου αναφοράς (\vec{r}_1) και του άλλου ηλεκτρονίου (\vec{r}_2).

1.4.6 Η Γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων πυκνότητας

Η μέτρια ακρίβεια, που προσφέρει η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας δεν ήταν αρκετή για το μεγαλύτερο μέρος των εφαρμογών της χημείας. Για πολλά χρόνια, όπου η προσέγγιση αυτή ήταν η μόνη για την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης, η DFT χρησιμοποιούταν κυρίως από τους φυσικούς στερεάς κατάστασης, με μηδαμινή συνεισφορά στην υπολογιστική χημεία. Η κατάσταση άλλαξε σημαντικά στις αρχές του 1980 με την ανάπτυξη των πρώτων επεκτάσεων της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας, με βασικά σημεία την έννοια την πυκνότητας $\rho(\vec{r})$ σε ένα συγκεκριμένο σημείο \vec{r} και της παραγώγου της πυκνότητας φορτίου $\nabla\rho(\vec{r})$, έτσι ώστε να λαμβάνεται υπόψη το μη ομογενές στην πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας αποτελεί τον πρώτο όρο μιας σειράς Taylor της ομογενούς πυκνότητας, με καλύτερες προσεγγίσεις του συναρτησοειδούς “ανταλλαγής-συσχέτισης” επεκτείνοντας τις σειρές με τον χαμηλότερο όρο.

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int c_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (14)$$

όπου σ και σ' αντιστοιχούν στα α και β spin.

Η μορφή αυτή του συναρτησοειδούς είναι γνωστή ως *Προσέγγιση του αναπτύγματος της παραγώγου της πυκνότητας (GEA)*, και αναφέρεται σε ένα μοντέλο συστήματος όπου η πυκνότητα δεν είναι ομογενής αλλά μεταβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό.

Δυστυχώς, η προσέγγιση αυτή, για πραγματικά μοριακά προβλήματα όχι μόνο δεν δίνει αποτελέσματα με την ακρίβεια που θα επιθυμούσε κανείς, αλλά πολύ συχνά έχει χειρότερη απόδοση από αυτή της προσέγγισης της τοπικής πυκνότητας. Ο λόγος αυτής της αποτυχίας είναι ότι η οπή ανταλλαγής-συσχέτισης που αντιστοιχεί στο παραπάνω συναρτησοειδές έχασε πολλές

από τις ιδιότητες που έκαναν την οπή της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας να έχει φυσική σημασία.

Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε επιβάλλοντας τους περιορισμούς που ίσχυαν για τις πραγματικές οπές, στις οπές συναρτησοειδών πέρα του συναρτησοειδούς της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας. Εάν υπάρχουν οπές ανταλλαγής της προσέγγισης του αναπτύγματος της παραγωγού της πυκνότητας που παραβιάζουν την απαίτηση να είναι παντού αρνητικές, τότε παίρνουν την τιμή μηδέν. Για την διόρθωση ως προς τον κανόνα του αθροίσματος, οι οπές ανταλλαγής και συσχέτισης περιορίζονται έτσι ώστε οι $h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ και $h_c(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ να έχουν ηλεκτρικά φορτία 1 και 0 αντίστοιχα. Συναρτησοειδή τα οποία περιέχουν τις παραγωγούς της πυκνότητας φορτίου και όπου οι περιορισμοί οπής έχουν αποκαθιστεί με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω, είναι γνωστά ως *Γενικευμένες προσεγγίσεις παραγωγού (GGA)*. Τα συναρτησοειδή αυτά αποτελούν την κινητήρια δύναμη της σύγχρονης DFT και μπορούν γενικά να γραφούν ως εξής:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r} \quad (15)$$

Στην πράξη, η E_{XC}^{GGA} διαχωρίζεται συνήθως σε δυο όρους, τον όρο της ανταλλαγής και τον όρο της συσχέτισης, ενώ προσεγγίσεις για τους δυο αυτούς όρους εξετάζονται ξεχωριστά:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (16)$$

Ο όρος ανταλλαγής μπορεί να γραφεί ως:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (17)$$

όπου το s_σ , είναι μια παράμετρος τοπικής ανομοιογένειας, γνωστή ως *μειωμένη παράγωγος πυκνότητας* για στροφορμή σ :

$$s_\sigma(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})} \quad (18)$$

Μεγάλες τιμές στην s_σ παρατηρούνται για μεγάλες τιμές παραγωγού αλλά και για περιοχές με μικρή πυκνότητα. Ανάλογα, μικρές τιμές στην s_σ

παρατηρούνται για μικρές τιμές παραγώγου, όπως σε περιοχές δεσμού, αλλά και για περιοχές με μεγάλη πυκνότητα. Το ομογενές ηλεκτρονικό νέφος χαρακτηρίζεται από $s_{\sigma} = 0$ παντού. Τέλος, ο λόγος της διαίρεσης με $\rho^{4/3}$ και όχι με ρ , είναι ότι με τον τρόπο αυτόν το s_{σ} γίνεται μια ποσότητα χωρίς διαστάσεις, με αποτέλεσμα και η *μειωμένη παράγωγος* να είναι χωρίς διαστάσεις. Αυτό εξηγείται με το γεγονός ότι η διάσταση της πυκνότητας είναι η αντίστροφη διάσταση του όγκου, δηλαδή $[r]^{-3}$. Η παράγωγος της πυκνότητας έχει επομένως διαστάσεις $[r]^{-4}$, που είναι η ίδια διάσταση που έχει η $\rho^{4/3}$, μια και $\rho^{4/3} = ([r]^{-3})^{4/3} = [r]^{-4}$.

Σχετικά με την συνάρτηση F , δυο βασικές κατηγορίες προσέγγισης έχουν αναπτυχθεί. Η πρώτη προσέγγιση βασίζεται σε ένα συναρτησοειδές ανταλλαγής της GGA, που αναπτύχθηκε από τον Becke⁶, το 1988, γνωστό ως B ή B88.

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} \quad (19)$$

όπου β είναι μια παράμετρος εμπειρική και ορίζεται ίση με 0.0042, σύμφωνα με την προσαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων στις ακριβείς γνωστές ενέργειες των ατόμων από το He έως Rn.

Επιπρόσθετα, των κανόνων αθροίσματος, το συναρτησοειδές αυτό έχει σχεδιασθεί έτσι ώστε να ανακτά ασυμπτωτικά την πυκνότητα της ενέργειας ανταλλαγής πέρα από ένα πεπερασμένο σύστημα.

Συναρτησοειδή, τα οποία σχετίζονται με αυτήν την προσέγγιση, περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων το συναρτησοειδές FT97 των Filatov⁷ και Thiel (1997), το PW91 συναρτησοειδές ανταλλαγής (Perdew⁸, 1991 και Burke⁹, Perdew και Wang, 1998), καθώς και τα CAM(A) και CAM(B) συναρτησοειδή που αναπτύχθηκαν από τον Handy και τους συνεργάτες του (Laming¹⁰, Termath, και Handy, 1993).

Στη δεύτερη κατηγορία GGA συναρτησοειδών ανταλλαγής χρησιμοποιείται για την F , μια συνάρτηση της *μειωμένης παραγώγου της πυκνότητας*. Χαρακτηριστικά συναρτησοειδή της κατηγορίας αυτής είναι τα αρχικά συναρτησοειδή του Becke¹¹, 1986 (B86), του Perdew¹², 1986 (P), το

συναρτησοειδές των Lacks¹³ και Gordon, 1993 (LG) καθώς και το συναρτησοειδές των Perdew¹⁴, Burke, και Ernzerhof, 1996 (PBE), το οποίο δεν περιέχει ημιεμπειρικές παραμέτρους.

Τα αντίστοιχα διορθωμένα, ως προς την παράγωγο, συναρτησοειδή συσχέτισης έχουν ακόμα πιο πολύπλοκες μορφές. Από τα πιο διαδεδομένα συναρτησοειδή είναι το κομμάτι της συσχέτισης του συναρτησοειδούς ανταλλαγής του Perdew 1986, γνωστό ως P ή P86.

Το συναρτησοειδές αυτό χρησιμοποιεί μια εμπειρική παράμετρο, η οποία ταίριαζε στην ενέργεια συσχέτισης για το άτομο Νέον. Λίγα χρόνια αργότερα, οι Perdew¹⁵ και Wang, το 1991 ανέπτυξαν ένα συναρτησοειδές συσχέτισης, ελεύθερο από παράμετρο, γνωστό ως PW91. Ένα άλλο συναρτησοειδές συσχέτισης, ακόμα πιο διαδεδομένο στις μέρες μας είναι το LYP το οποίο αναπτύχθηκε από τους Lee¹⁶, Yang και Parr, το 1988.

Σε αντίθεση με τα άλλα συναρτησοειδή που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα, το LYP δεν βασίζεται στο ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος αλλά προέρχεται από μια έκφραση της ενέργειας συσχέτισης του ατόμου του He, η οποία βασίζεται σε μια ακριβή κυματοσυνάρτηση συσχέτισης που αναπτύχθηκε από τους Colle¹⁷ και Salvetti, το 1975. Το συναρτησοειδές LYP περιέχει μια παράμετρο εμπειρική. Διαφέρει από τα άλλα συναρτησοειδή GGA στο γεγονός ότι περιέχει μερικά τοπικά στοιχεία. Τα συναρτησοειδή αυτά συσχέτισης βασίζονται σε συστήματα που περιλαμβάνουν *δυναμικά*, μικρής εμβέλειας επιδράσεις συσχέτισης (ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος ή το άτομο του ηλίου). Μη δυναμικές επιδράσεις δεν καλύπτονται από τα συναρτησοειδή αυτά.

Τα σύγχρονα συναρτησοειδή που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς αποτελούνται από δυο κομμάτια. Ένα κομμάτι που αφορά την ανταλλαγή και ένα που αφορά την συσχέτιση. Θεωρητικά, κάθε συναρτησοειδές ανταλλαγής θα μπορούσε να συνδυαστεί με οποιοδήποτε από τα συναρτησοειδή συσχέτισης, αλλά λίγοι μόνο συνδυασμοί χρησιμοποιούνται στην πράξη. Το κομμάτι ανταλλαγής επιλέγεται σχεδόν αποκλειστικά να είναι το συναρτησοειδές του Becke το οποίο συνδυάζεται είτε με το συναρτησοειδές του Perdew, 1986, είτε με το συναρτησοειδές των Lee, Yang, Parr, δίνοντας

τα BP86 και BLYP, αντίστοιχα. Μερικές φορές χρησιμοποιείται επίσης το συναρτησοειδές συσχέτισης PW91, προκύπτοντας το BPW91.

1.4.7 Υβριδικά συναρτησοειδή

Η συνεισφορά της ανταλλαγής είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες επιδράσεις συσχέτισης, που σημαίνει ότι μια ακριβής έκφραση για το συναρτησοειδές ανταλλαγής είναι προϋπόθεση για αποτελέσματα με νόημα από την DFT.

Από την Hartree-Fock ενέργεια ανταλλαγής που δίνεται από την εξίσωση:

$$E_X^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0^{\text{HF}}(\vec{r}_1) h_X^{\text{HF}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (20)$$

προκύπτει η εξίσωση της Kohn-Sham ενέργειας ανταλλαγής

$$E_X^{\text{KS}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) h_X^{\text{KS}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (21)$$

που ισχύει για τα Kohn-Sham τροχιακά σε σχέση με την ακριβή πυκνότητα ρ_0 .

Για μια ακριβή ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης το κομμάτι της ανταλλαγής μπορεί να υπολογισθεί από την Kohn-Sham ενέργεια ανταλλαγής που αναφέρθηκε παραπάνω, ενώ για το κομμάτι της συσχέτισης να χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικά συναρτησοειδή.

$$E_{\text{XC}} = E_X^{\text{exact}} + E_C^{\text{KS}} \quad (22)$$

Και ενώ η παραπάνω εξίσωση δίνει ελπιδοφόρα αποτελέσματα εάν εφαρμοσθεί σε άτομα, για μόρια και χημικούς δεσμούς δίνει αποτελέσματα με σημαντικά λάθη, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της εφαρμογής των συναρτησοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης του τύπου GGA που χαρακτηρίζονται από λάθη πολύ μικρού βαθμού. Για την επίλυση του προβλήματος αυτού μια διαφορετική προσέγγιση ακολουθείται. Με βάση την εξίσωση των Kohn-Sham για την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης,

$$E_{\text{XC}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{h}_{\text{XC}}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (23)$$

ολοκληρώνοντας ως προς την λ -εξαρτώμενη δυναμική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης, την μη κλασσική συνεισφορά στην αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου για διαφορετικές τιμές του λ , προκύπτει η εξίσωση

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (24)$$

Η απλούστερη προσέγγιση επίλυσης της παραπάνω εξίσωσης είναι η θεώρηση ότι η E_{ncl}^λ είναι γραμμικός συνδυασμός του λ , δηλαδή

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (25)$$

Χρησιμοποιώντας για το $E_{XC}^{\lambda=1}$ το LDA συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης, η παραπάνω εξίσωση αντιπροσωπεύει τον γνωστό ως μισό-μισό συνδυασμό της ακριβούς ανταλλαγής και του συναρτησοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης με βάση την πυκνότητα, όπως παρουσιάστηκε από τον Becke¹⁸ το 1993, οδηγώντας σε καλά αποτελέσματα ως προς την τάξη μεγέθους του λάθους στους υπολογισμούς, σε επίπεδα ίδια με αυτά των συναρτησοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης του τύπου GGA.

Το επόμενο βήμα ήταν η εισαγωγή από τον Becke¹⁹ ημιεμπειρικών συντελεστών για τον καθορισμό του βάρους επίδρασης των διαφόρων μερών, οδηγώντας στην παρακάτω επέκταση της εξίσωσης (25):

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (26)$$

Στην εξίσωση αυτή υπάρχουν τρεις παράμετροι. Το μέγεθος της ακριβούς ανταλλαγής στο συναρτησοειδές καθορίζεται από την παράμετρο a , ενώ οι παράμετροι b και c ελέγχουν την συνεισφορά των διορθώσεων της παραγώγου ανταλλαγής και συσχέτισης στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας. Οι τρεις αυτές εμπειρικές παράμετροι παίρνουν τις τιμές $a=0.20$, $b=0.72$ και $c=0.81$.

Συναρτησοειδή αυτού του τύπου, όπου συμμετέχει συγκεκριμένο μέγεθος της ακριβούς ανταλλαγής, είναι γνωστά ως *υβριδικά συναρτησοειδή DFT/HF*, μια και εκφράζουν ένα υβριδικό μεταξύ καθαρών συναρτησοειδών της πυκνότητας για την ανταλλαγή και ακριβούς Hartree-Fock ανταλλαγής. Το

κομμάτι δηλαδή που περιγράφει την ανταλλαγή είναι ένας γραμμικός συνδυασμός του δυναμικού ανταλλαγής της κάθε μεθόδου και του κλασσικού όρου ανταλλαγής από την Hartree-Fock θεωρία. Τα υβριδικά συναρτησοειδή μερικές φορές αναφέρονται και ως ACM συναρτησοειδή, όπου το ACM σημαίνει αδιαβατική μέθοδος σύνδεσης.

Ένα από τα πιο διαδεδομένα υβριδικά συναρτησοειδή είναι το B3LYP, το οποίο προτάθηκε από τον Stephens²⁰ et al., το 1994. Το B3LYP είναι στο ίδιο πνεύμα με αυτό της εξίσωσης (26) με τη διαφορά ότι το κομμάτι που αναφέρεται στο PW91 συναρτησοειδές συσχέτισης αντικαθίσταται με το LYP συναρτησοειδές. Οι τιμές των τριών παραμέτρων a, b και c παραμένουν οι ίδιες. Η B3LYP έκφραση της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από την σχέση:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (27)$$

Για το συναρτησοειδές B3LYP, το λάθος που υπολογίσθηκε στην ενέργεια δεσμού ήταν μικρό, της τάξης μεγέθους των 2Kcal/mol.

Οι Perdew²¹, Ernzerhof και Burke²², το 1996 και το 1997, πρότειναν υβριδικά συναρτησοειδή, ελεύθερα από παραμέτρους, της γενικής μορφής:

$$E_{XC}^{hybrid} = E_{XC}^{GGA} + 0.25(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (28)$$

Στην περίπτωση που επιλεγεί το PBE συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης ως το GGA κομμάτι, προκύπτει το συναρτησοειδές PBE1PBE, γνωστό και ως PBE0. Οι Adamo²³ και Barone, το 1999, έδειξαν ότι το PBE1PBE έχει πολύ καλή απόδοση για όλες τις σημαντικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να είναι ανταγωνιστικό με τα πιο αξιόπιστα, εμπειρικά παραμετροποιημένα συναρτησοειδή. Εντούτοις, θα πρέπει να τονισθεί ότι αν και είναι λογικό για τα περισσότερα συνήθη συστήματα η συμμετοχή κατά 25% της ακριβούς ανταλλαγής, η παράμετρος αυτή δεν είναι γενική αλλά εξαρτάται από την εκάστοτε πραγματική κατάσταση.

Μια άλλη κατηγορία συναρτησοειδών πυκνότητας, είναι τα ονομαζόμενα διπλά υβριδικά συναρτησοειδή τα οποία προτάθηκαν το 2006 από τον Grimme²⁴ και περιέχουν πέρα από το κομμάτι της επακριβούς ανταλλαγής ένα κομμάτι με την βασισμένη στην κυματοσυνάρτηση ενέργεια συσχέτισης. Τα

συναρτησοειδή αυτά παρουσιάζουν, συγκρινόμενα με τα πειραματικά αποτελέσματα, μεγάλη ακρίβεια με έναν μέσο όρο λάθους για τα ονομαζόμενα G2 σύνολα μορίων $<2\text{Kcal/mol}$, η οποία επιτυγχάνεται συνήθως με τις βέλτιστες μεθόδους κυματοσυνάρτησης.

1.4.8 Συμπεράσματα

Η θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας σε σχέση με την Hartree-Fock θεωρία έχει το πλεονέκτημα ότι έχει στο δυναμικό της όρους που περιγράφουν και την συσχέτιση των ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με την HF που δεν έχει. Εντούτοις, το μειονέκτημα που παρουσιάζει είναι ότι δεν περιγράφει την ανταλλαγή με την ακρίβεια που την παρουσιάζει η HF. Κατά κανόνα, η DFT θεωρία βγάζει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτά της HF, με παρόμοιες υπολογιστικές απαιτήσεις χώρου και χρόνου. Σε μερικές περιπτώσεις η ακρίβεια αυτή οφείλεται στην αλληλοεξουδετέρωση λαθών των όρων ανταλλαγής και συσχέτισης. Σε σχέση με την πολυπλοκότητα και την ακρίβεια εμφανίζεται μια ποιοτική ιεράρχηση των συναρτησοειδών. Η LDA οδηγεί συνήθως σε καλές ιδιότητες δομής, αλλά αποτυγχάνει συχνά στις ενέργειες δεσμού εξαιτίας της υπερσύνδεσης. Συναρτησοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης, με διορθωμένη παράγωγο, όπως τα BP86, BLYP, BPW91, PBE και άλλα, αποδίδουν ακριβή αποτελέσματα, με μέσο όρο λάθους της τάξεως των 5Kcal/mol για τις ενέργειες ατομικοποίησης. Τα υβριδικά συναρτησοειδή, με πιο γνωστά τα B3LYP και PBE1PBE, δείχνουν στις περισσότερες των περιπτώσεων την πιο ικανοποιητική απόδοση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΟΛΛΑΠΛΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

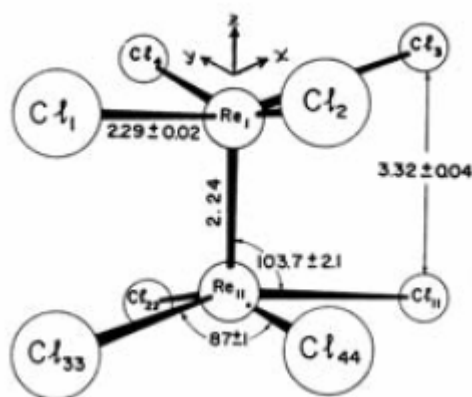
2.1 Ιστορική αναδρομή

Από το 1900 μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '60, η χημεία των στοιχείων μετάπτωσης βασιζόταν ολοκληρωτικά στο πλαίσιο που είχε καθιερωθεί από τον Alfred Werner. Τα βασικά χαρακτηριστικά του πλαισίου αυτού είναι η ιδέα ενός μετάλλου που περιβάλλεται από υποκαταστάτες, όπου η κύρια έμφαση δίνεται στα χαρακτηριστικά του ιόντος του μετάλλου, στην αλληλεπίδραση του ιόντος του μετάλλου με τους υποκαταστάτες καθώς και στα γεωμετρικά και χημικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών αυτών.

Την περίοδο 1963-1965 ξεκίνησε η ανάπτυξη μια νέας κατηγορίας, της χημείας των στοιχείων μετάπτωσης με απευθείας δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Ένα από τα θέματα της ανάπτυξης της πολύκεντρης χημείας των στοιχείων μετάπτωσης ήταν η ύπαρξη χημικών δεσμών της τάξεως μεγαλύτερης του τρία. Η ύπαρξη τετραπλών δεσμών αρχικά αναγνωρίσθηκε το 1964 και από τότε περισσότερες από χίλιες ενώσεις με τετραπλό δεσμό έχουν παρασκευασθεί και χαρακτηρισθεί με φυσικές και θεωρητικές μεθόδους.

2.1.1 Δεσμός Re-Re

Το 1965 οι Cotton και Harris²⁵ απομόνωσαν το ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ στο σύμπλοκο $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, η δομή του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Η δομή του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Το 1964, ο Cotton²⁶ πρότεινε την ύπαρξη ενός δεσμού μεταξύ των ατόμων Re, όπου το $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ προτιμά να έχει μια εκλειπτική διαμόρφωση από μια διαβαθμισμένη, παρ' όλο ότι δεν είναι η πιο αναμενόμενη εξαιτίας της άπωσης μεταξύ των ατόμων Cl. Η διαμόρφωση αυτή αιτιολογείται ικανοποιητικά λόγω του πολλαπλού δεσμού Re-Re. Σε μια πρώτη προσέγγιση, κάθε άτομο Re χρησιμοποιεί ένα σύνολο από υβριδικά τροχιακά (που προέκυψαν από τα s , p_x , p_y , $d_{x^2-y^2}$) για τον σχηματισμό των τεσσάρων δεσμών Re-Cl.

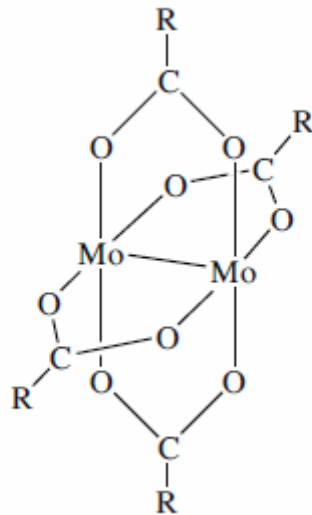
Τα υπόλοιπα τροχιακά σθένους του κάθε Re μπορούν τότε να χρησιμοποιηθούν στον σχηματισμό του δεσμού M-M με τον εξής τρόπο: (i) Σε κάθε Re τα $d_{z^2} - p_z$ υβριδικά επικάλυψης για να σχηματίσουν ισχυρό σ δεσμό. (ii) Σε κάθε Re το ζεύγος d_{xz} , d_{yz} μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό δυο αρκετά σταθερών δεσμών π . Κανένας από τους δεσμούς σ και π δεν θέτει κάποιο περιορισμό στην περιστροφή ως προς τον άξονα Re-Re. Τα τρία αυτά δεσμικά τροχιακά θα συμπληρωθούν με τα έξι από τα οκτώ d ηλεκτρόνια του Re. (iii) Σε κάθε άτομο Re, υπολείπεται ένα d_{xy} τροχιακό με ένα ηλεκτρόνιο. Στην εκλειπτική διαμόρφωση αυτά επικαλύπτουν με έναν εκτενή σχετικά τρόπο (περίπου το ένα τρίτο μιας επικάλυψης π) για να δώσουν ένα δεσμό δ με δυο ηλεκτρόνια. Το σκηνικό αυτό των δεσμών είναι σύμφωνο με το διαμαγνητισμό που έχει μετρηθεί για το ιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Στην περίπτωση που το μόριο είχε την διαβαθμισμένη διαμόρφωση, ο δεσμός δ θα χανόταν εντελώς (η επικάλυψη $d_{xy}-d_{xy}$ θα ήταν μηδέν).

Μια και η ενέργεια άπωσης Cl-Cl ευνοεί την διαβαθμισμένη διαμόρφωση έχοντας εκτιμηθεί να είναι μερικά μόνο kcal ανά mole, η ενέργεια του δ δεσμού είναι καθοριστική και σταθεροποιεί την εκλειπτική διαμόρφωση. Ο δεσμός Re-Re στο ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ είναι ο πρώτος τετραπλός δεσμός που ανακαλύφθηκε και αποτελεί ένα πρότυπο πολλαπλό δεσμό M-M.

2.1.2 Δεσμός Mo-Mo

Το 1965, οι Lauton²⁷ και Mason, προσδιόρισαν την κρυσταλλική δομή του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2, ο δεσμός Mo-Mo είναι τετραπλός.

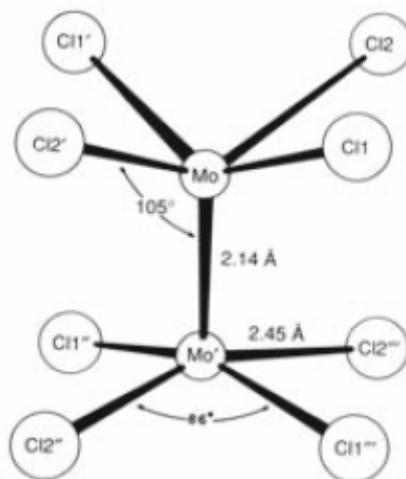


Σχήμα 2.2: Η δομή του $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$

Η μετατροπή του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ σε $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ καθώς και ο δομικός χαρακτηρισμός του παρουσιάστηκαν από τον Brencic²⁸ το 1969.



Στο σχήμα 2.3, φαίνεται η δομή του ιόντος $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ στο $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, όπως αρχικά είχε παρουσιασθεί το 1969.



Σχήμα 2.3: Η δομή του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ στο $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Οι ενώσεις που περιέχουν το ιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ είναι θερμικά σταθερές, ενώ αποτελούν το σημείο έναρξης για πλήθος από χημικές, φυσικές και θεωρητικές μελέτες. Η παρατήρηση ότι το ιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ είναι στερεο-ηλεκτρονικά ανάλογο του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, αποτέλεσε ένα σημείο καθοριστικό για την εξέλιξη της χημείας του $[\text{Mo}_2]^{4+}$.

Τα ιόντα $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ είναι μέσα αναγωγικά καθώς και απομάκρυνσης οξυγόνου, γνωστά για την μετατροπή²⁹ των σουλφοξιδίων σε σουλφίδια.

2.2 Τετραπλός δεσμός

Ο τετραπλός δεσμός παρατηρείται μόνο στα μέταλλα μετάπτωσης εξαιτίας του γεγονότος ότι απαιτούνται τροχιακά d ή υψηλότερα όπως f , g , κ.α. Στην πράξη, ο τετραπλός δεσμός μπορεί να σχηματισθεί με τη χρήση μόνο των d -τροχιακών και θεωρώντας ότι μόνο τα d τροχιακά επικαλύπτονται.

Όταν δυο άτομα μετάλλου πλησιάζουν το ένα το άλλο, πέντε μόνο μη μηδενικές επικαλύψεις μεταξύ ζευγών από d -τροχιακά των δυο ατόμων είναι δυνατά εξαιτίας των ιδιοτήτων συμμετρίας. Οι πέντε αυτές μη μηδενικές επικαλύψεις είναι εκείνες μεταξύ αντίστοιχων ζευγών, όπως d_{z^2} με d_{z^2} , d_{xz} με d_{xz} , κ.λ.π.

Η θετική επικάλυψη των δυο d_{z^2} -τροχιακών, το $d_{z^2}^{(1)} + d_{z^2}^{(2)}$, δημιουργεί ένα σ-δεσμικό τροχιακό. Σε αυτό βέβαια υπάρχει και το αντίστοιχο αντιδεσμικό σ^* -τροχιακό που δημιουργείται από την αρνητική επικάλυψη $d_{z^2}^{(1)} - d_{z^2}^{(2)}$.

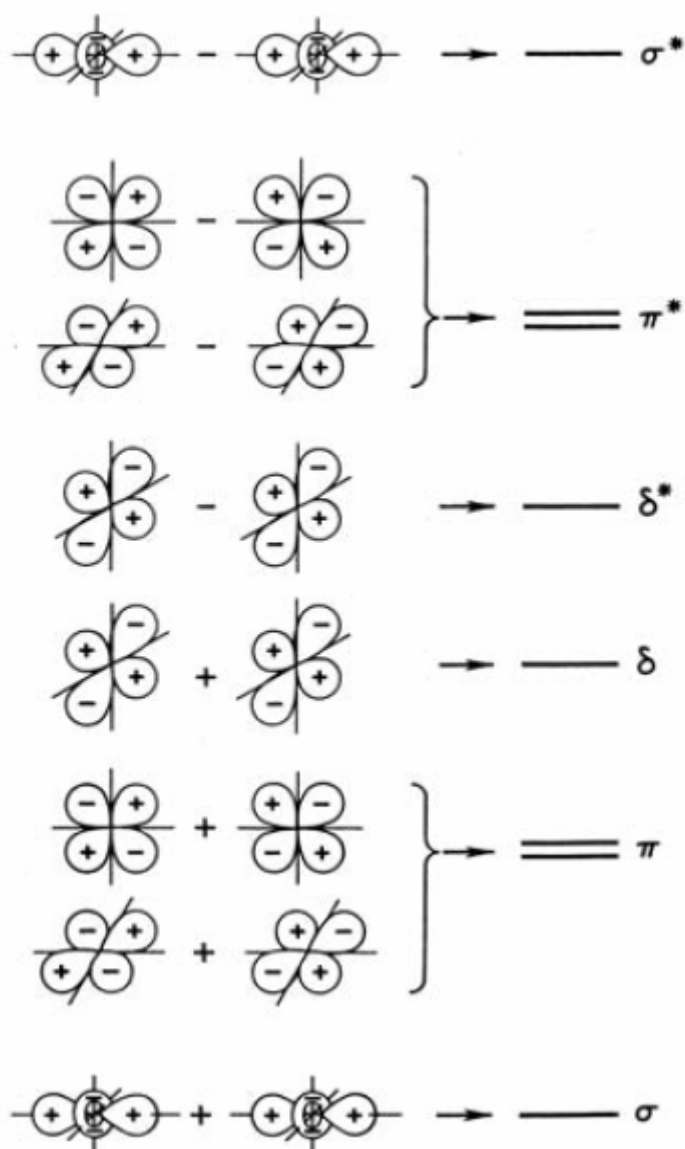
Κάθε μια από τις επικαλύψεις $d_{xz}^{(1)} + d_{xz}^{(2)}$ και $d_{yz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)}$ μπορεί να δημιουργήσει έναν π-δεσμό, όπου τα δυο αυτά είναι ισοδύναμα αλλά ορθογώνια με αποτέλεσμα να συνιστούν ένα εκφυλισμένο ζεύγος. Όπως και πριν, δημιουργούνται τα αντίστοιχα π^* -τροχιακά σαν αποτέλεσμα των αρνητικών επικαλύψεων.

Τέλος, δημιουργούνται οι δεσμικοί και μη δεσμικοί συνδυασμοί (δ και δ^*) των d_{xy} -τροχιακών. Σε κάθε άτομο μετάλλου, το εναπομείναν ζεύγος των d -τροχιακών, η $d_{x^2-y^2}$ επικάλυψη για να σχηματίσει δεσμικούς και μη δεσμικούς συνδυασμούς, όπου ο κάθε ένας από αυτούς αλληλεπιδρά με το σύνολο με

τους τέσσερις υποκαταστάτες. Με τον τρόπο αυτόν, συνεισφέρουν με τρόπο ισχυρό στο δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη, ενώ δεν έχουν καμία επίδραση στο δεσμό M-M. Με βάση τη βασική θεωρία του Hückel, αναμένεται ότι τα τροχιακά κατατάσσονται ως προς την ενέργεια ως εξής:

$$\sigma < \pi << \delta < \delta^* << \pi^* < \sigma^*$$

Στα Σχήματα 2.4 & 2.5, παρουσιάζεται το διάγραμμα³⁰ των επικαλύψεων των d-τροχιακών καθώς και τα ενεργειακά επίπεδα που προκύπτουν κατά το σχηματισμό των πολλαπλών δεσμών M-M σε μια δομή [X₄M-MX₄].



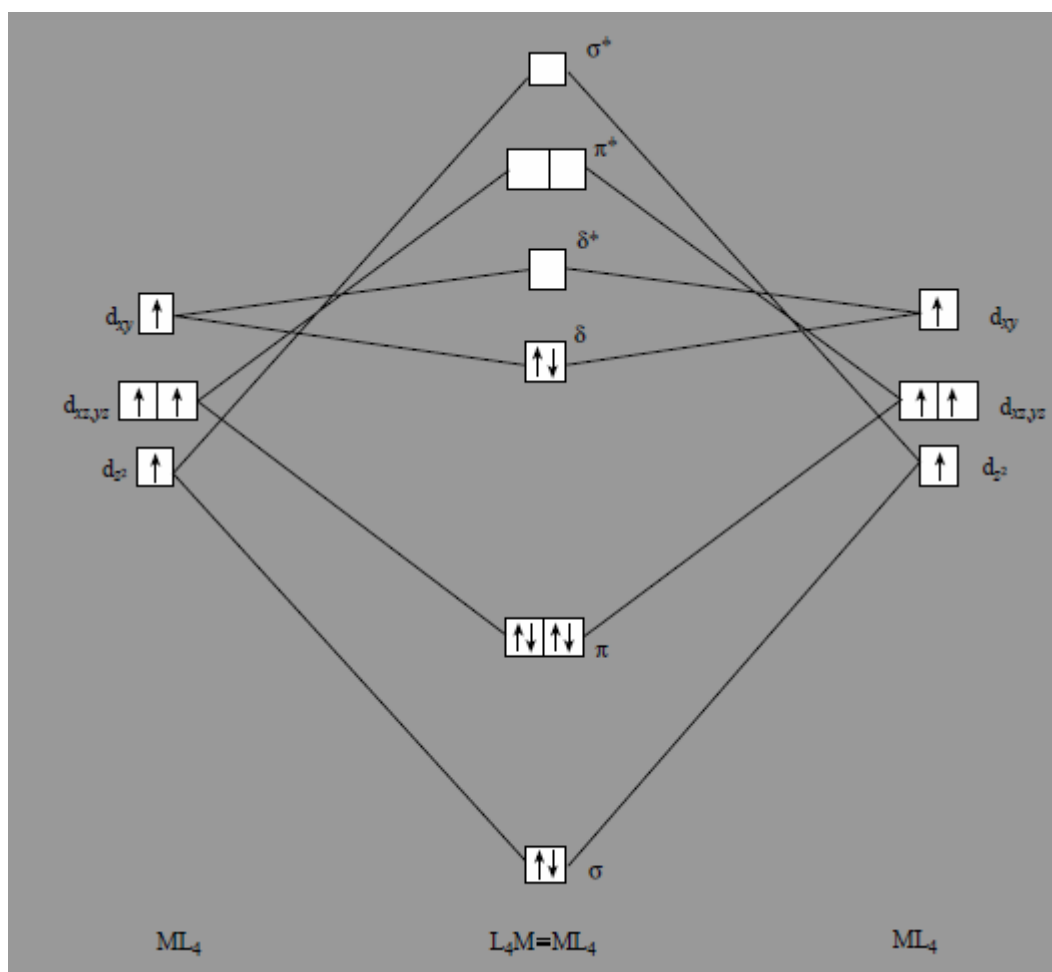
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα των επικαλύψεων των d-τροχιακών, με τα ενεργειακά επίπεδα που προκύπτουν κατά τον σχηματισμό του τετραπλού δεσμού M-M σε δομή [X₄M-MX₄].

Στο ιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, οκτώ ηλεκτρόνια θα πρέπει να τοποθετηθούν σε αυτά τα τροχιακά, μια και το Re έχει αριθμό οξειδωσης 3, οπότε υπάρχουν 4 ηλεκτρόνια για το κάθε Re. Τα οκτώ αυτά ηλεκτρόνια συμπληρώνουν τα δεσμικά τροχιακά δίνοντας την γνωστή ηλεκτρονιακή απεικόνιση $\sigma^2\pi^4\delta^2$.

Υπάρχουν τέσσερα ζεύγη από δεσμικά ηλεκτρόνια, ενώ δεν υπάρχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια. Σύμφωνα με τον ορισμό της τάξεως ενός δεσμού στην

ΜΟ θεωρία, όπου τάξη δεσμού = $\frac{n_b - n_a}{2}$, με n_b και n_a να συμβολίζουν τον

αριθμό των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τα δεσμικά και μη δεσμικά τροχιακά, αντίστοιχα, ο δεσμός είναι της τάξεως του 4, δηλαδή τετραπλός δεσμός. Η τάξη του δεσμού είναι ουσιαστικά ο αριθμός των ζευγών ηλεκτρονίων που μετέχουν στον σχηματισμό ενός δεσμού μεταξύ των δυο ατόμων.



Σχήμα 2.5: Απλοποιημένο διάγραμμα ΜΟ που δείχνει τον σχηματισμό ενός τετραπλού δεσμού Μ-Μ σε συστήματα $\text{M}_2\text{L}_8 d^4$ δίνοντας μια $\sigma^2\pi^4\delta^2$ θεμελιώδη απεικόνιση.

Τα τέσσερα συστατικά του δεσμού, το σ , τα δύο π και το ένα δ , διαφοροποιούνται σημαντικά στην συμμετοχή τους στην συνολική ισχύ του δεσμού, με εκείνη του δ να είναι πολύ μικρή (<10%).

Η $\sigma^2\pi^4\delta^2$ περιγραφή του τετραπλού δεσμού εξηγεί τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του, το πολύ μικρό μήκος του και την τάση της υπερίσχυσης της εκλειπτικής διαμόρφωσης.

Προφανώς, η υψηλή πολλαπλότητα λόγω της παρουσίας τεσσάρων ζευγών δεσμικών ηλεκτρονίων, είναι υπεύθυνη για το μικρό μήκος του δεσμού.

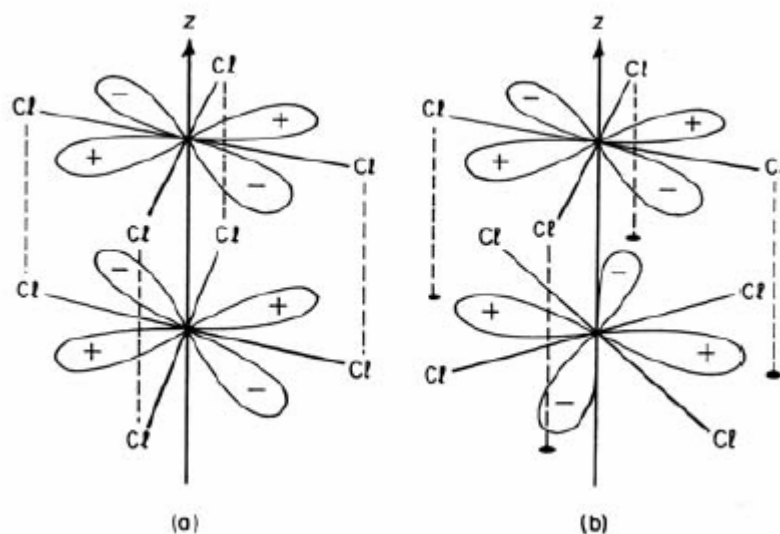
Ο σ δεσμός είναι κυλινδρικά συμμετρικός. Ένα ζεύγος από π -δεσμούς είναι επίσης συμμετρικό.

Για ένα από αυτά, το πλάτος της κυματοσυνάρτησης σαν συνάρτηση μιας γωνίας χ , μετρούμενη από τον x -άξονα γύρω από τον δεσμό στο xy -επίπεδο, είναι ανάλογο του $\sin^2\chi$. Για τον άλλο π -δεσμό, κάθετο στον άλλο π -δεσμό, η γωνιακή εξάρτηση δίνεται από τον όρο $\cos^2\chi$.

Επομένως, η συνδυαζόμενη π κυματοσυνάρτηση έχει μια γωνιακή εξάρτηση της μορφής $\cos^2\chi + \sin^2\chi$, που είναι ίση με τη μονάδα.

Που σημαίνει ότι το $\sigma^2\pi^4$ μέρος του δεσμού δεν εξαρτάται από την γωνία της εσωτερικής περιστροφής. Αντίθετα, το δ μέρος του δεσμού, εξαρτάται ιδιαίτερα από την γωνία.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, η $d_{xy}^{(1)} + d_{xy}^{(2)}$ επικάλυψη έχει τη μέγιστη τιμή όταν τα δύο μέρη ReCl_4 είναι επακριβώς εκλειπτικά ενώ παίρνει την τιμή μηδέν στην περίπτωση που η περιστρεφόμενη διαμόρφωση είναι επακριβώς διαβαθμισμένη.



Σχήμα 2.6: Η σχέση ενός d_{xy} τροχιακού με το άλλο d_{xy} τροχιακό σε (α) μια εκλειπτική διαμόρφωση και σε (β) μια πλήρη διαβαθμισμένη διαμόρφωση.

Οποιαδήποτε περιστροφή μακριά από την εκλειπτική διαμόρφωση εξασθενεί το δ συστατικό του τετραπλού δεσμού, ενώ στην ακραία περίπτωση της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης, προκαλεί την πλήρη εξαφάνιση του δ -δεσμού.

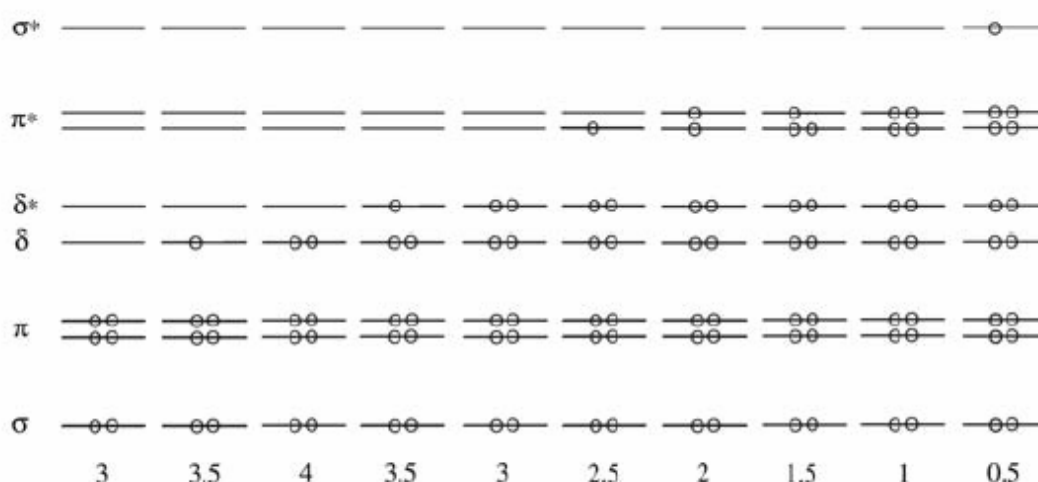
Είναι η εξάρτηση αυτή του δ -δεσμού στην γωνία περιστροφής που αντιτάσσεται στην τάση των μη-δεσμικών απωθήσεων να ευνοήσουν μια διαβαθμισμένη διαμόρφωση.

Η ιδέα αυτή δεν προβλέπει ότι η πλήρη εκλειπτική διαμόρφωση προτιμάται, αλλά μόνο του ότι μια διαμόρφωση που πλησιάζει την εκλειπτική θα έπρεπε να προτιμηθεί. Σε πολλές κρυσταλλικές δομές η κρυσταλλογραφική συμμετρία υπαγορεύει ότι ο μέσος όρος των διεδρικών γωνιών είναι ακριβώς μηδέν. Εν τούτοις, σε άλλες περιπτώσεις, παρατηρείται απόκλιση από την εκλειπτική διαμόρφωση, της τάξεως μερικών μοιρών. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η εξάρτηση της δ επικάλυψης³¹ ως προς τη γωνία της εσωτερικής περιστροφής χ δίνεται από τον όρο $\cos 2\chi$. Επομένως, σημαντική απόκλιση από μια πλήρη εκλειπτική μπορεί να συμβεί χωρίς ιδιαίτερη απώλεια του δ -δεσμού. Μια περιστροφή των 30° , που είναι τα δύο τρίτα μιας πλήρους διαβαθμισμένης διαμόρφωσης, προκαλεί μια απώλεια του μισού μόνο από τη δ -επικάλυψη. Ο ρόλος μιας κληρονομούμενης προτίμησης του δ -δεσμού για μια εκλειπτική διαμόρφωση σε σχέση με τις άλλες ενδομοριακές δυνάμεις (δεσμικές και μη-

δεσμικές) στον προσδιορισμό των μοριακών δομών, είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος.

2.3 Τάξεις δεσμού μικρότερες του τρία

Στο ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 2.4 φαίνεται ότι στο τετραγωνικό δομικό πλαίσιο δυο μετάλλων με οκτώ υποκαταστάτες, με σχέση εκλειπτική των δυο MX_4 , πολλές θεμελιώδεις ηλεκτρονιακές απεικονίσεις είναι δυνατές. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7, οι τάξεις δεσμού μπορούν να ποικίλουν από $\frac{1}{2}$ έως 4. Οι τάξεις δεσμού 3.5 και 3 προκύπτουν είτε από ηλεκτρονιακά φτωχές απεικονίσεις (αριστερά του 4), είτε από ηλεκτρονιακά πλούσιες απεικονίσεις (δεξιά του 4). Αριστερά του 4, δεν παρουσιάζονται δεσμοί της τάξεως από $\frac{1}{2}$ έως 2 εξαιτίας του ότι δεν υπάρχουν πραγματικά παραδείγματα τετραγωνικής γεωμετρίας που να είναι γνωστά.

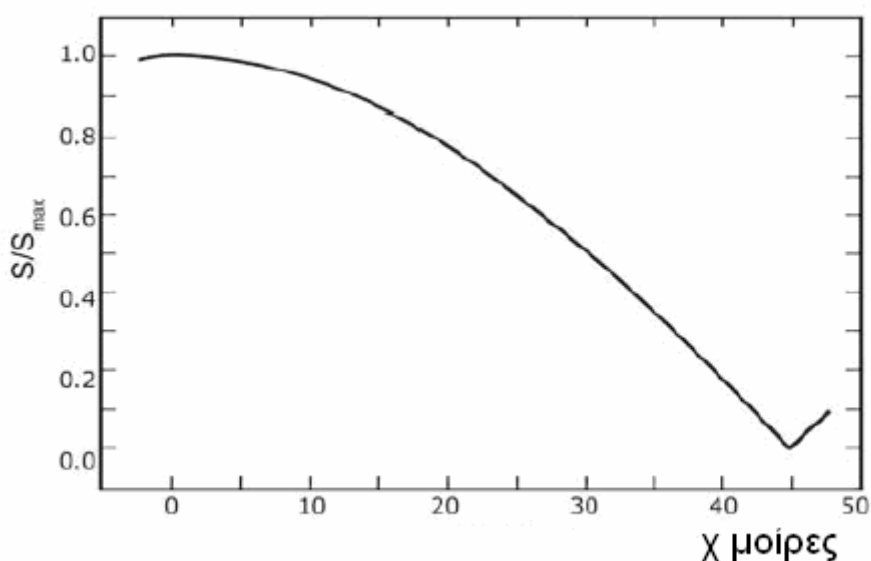


Σχήμα 2.7: Μεταβολή της τάξης του τετραπλού δεσμού M-M με την αφαίρεση δ-ηλεκτρονίων ή την προσθήκη αντιδεσμικών ηλεκτρονίων.

2.4 Εσωτερική περιστροφή

Η ισχύς των σ και π συστατικών των πολλαπλών δεσμών M-M είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από τη γωνία της εσωτερικής περιστροφής, μια και η σ επικάλυψη και οι δυο π επικαλύψεις από κοινού, είναι κυλινδρικά συμμετρικές. Σε δεσμούς της τάξεως του 3 δεν υπάρχει εγγενώς προτιμώμενη γωνία εσωτερικής περιστροφής και η γωνία που υιοθετείται δεν επηρεάζεται από τον

δεσμό M-M. Στους τετραπλούς δεσμούς η παρουσία δ δεσμού εισαγάγει έναν επιπλέον παράγοντα. Η δ -επικάλυψη είναι ευαίσθητη ως προς τη γωνία, με την έννοια ότι εύκολα προσδιορίζεται από την γωνιακή κυματοσυνάρτηση των d_{xy} -τροχιακών. Εάν η γωνία της εσωτερικής περιστροφής χ ορισθεί ως μηδέν για την εκλειπτική διαμόρφωση και 45° για την πλήρη διαβαθμισμένη διαμόρφωση, η επικάλυψη (S) μεταβάλλεται ανάλογα με το $\cos 2\chi$. Ένα γράφημα της μεταβολής της επικάλυψης (S) σε σχέση με τη γωνία της περιστροφής παρουσιάζεται στο σχήμα 2.8³⁰.

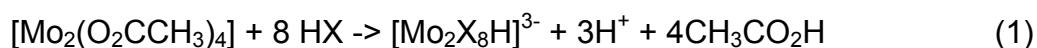


Σχήμα 2.8: Μεταβολή της δ επικάλυψης σε σχέση με την γωνία περιστροφής χ .

Το γεγονός ότι η ισχύς του δ -δεσμού είναι μεγαλύτερη για $\chi=0$ δεν σημαίνει απαραίτητα ότι είναι η προτιμώμενη γωνία στην περίπτωση που όλοι οι παράγοντες λαμβάνονται υπόψη. Ο δ -δεσμός είναι σχετικά ένας ασθενής δεσμός και η ελαχιστοποίηση των μη-δεσμικών απώσεων, λειτουργώντας μεταξύ του συνόλου των υποκαταστατών στα δυο άκρα ενός L_4M-ML_4 , μπορεί να ευνοεί μια περιστροφή μακριά από την εκλειπτική διαμόρφωση. Η τιμή του χ , όπου οι δυο αυτές δυνάμεις ισορροπούνται, σε γενικές γραμμές θα μπορούσε να είναι διαφορετική από το μηδέν. Υπάρχουν βέβαια ακόμα άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα, συμπεριλαμβανομένων ενδομοριακών δυνάμεων.

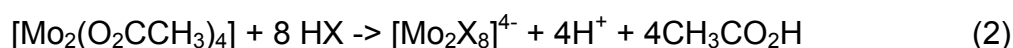
2.5 $[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]^{3-}$

Τα ιόντα $[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]^{3-}$, όπου $\text{X}=\text{Cl}$, Br , αν και ανακαλύφθηκαν το 1969³² και 1973³³ αντίστοιχα, ουσιαστικά καθιερώθηκαν ως $\mu\text{-H}$ σύμπλοκα το 1976³⁴. Η χημική αντίδραση με βάση την οποία επιτυγχάνονται τα ιόντα αυτά παρουσιάζεται παρακάτω:



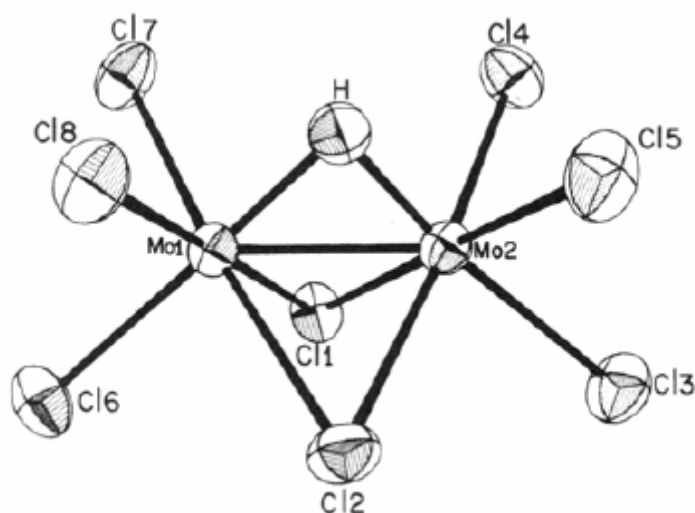
Η αντίδραση αυτή είναι ποσοτική όταν πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 60°C και άνω, χωρίς την παρουσία οξυγόνου.

Όπως προηγούμενα είχε παρουσιασθεί, στους 0°C, μια απλή αντικατάσταση λαμβάνει χώρα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στα άλατα των μετάλλων των αλκαλίων παρατηρείται μια διαταραχή στα άτομα $\mu\text{-H}$ και $\mu\text{-X}$ που εμπόδισαν την αναγνώριση από πλευράς κρυσταλλογραφικής του ατόμου του υδρογόνου στο $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]$ και $\text{Cs}_3[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]$.

Ήταν το 1979 όπου το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$, το οποίο δεν εμφανίζει πρόβλημα διαταραχής, χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά στην ένωση $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 2.9³⁵.



Σχήμα 2.9: Το ιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ στο $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$.

Με ένα μήκος δεσμού Mo-Mo των 2.371(1) Å, τιμή πολύ κοντά σε αυτή που έχει υπολογισθεί στο $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]$ (2.38(1) Å)³² καθώς και σε αυτή που έχει υπολογισθεί στο $\text{Cs}_3[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]$ (2.439(7) Å)³⁶, η ύπαρξη ενός αρκετά ισχυρού δεσμού Mo-Mo είναι εμφανής.

Οι τερματικοί δεσμοί Mo-Cl *trans* στο μ-H είναι σημαντικά μακρύτεροι (κατά 0.10 Å) από αυτούς που είναι *trans* στο μ-Cl. Το μήκος του δεσμού Mo-H υπολογίζεται στα 1.7 Å.

Τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν μια στενή δομική σχέση με τα $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ με τη διαφορά όμως ότι στο σύμπλοκο με το H, ο δεσμός Mo-Mo είναι μικρότερος κατά 0.28 Å.

Παρόμοιες δομές προσδιορίστηκαν για το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ στα άλατα $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{35}$, $(\text{Et}_4\text{N})_3(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}][\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{37}$ και $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{38}$. Τα μήκη των δεσμών Mo-Mo και Mo-H υπολογίσθηκαν στα 2.357(3)Å και 1.823(7) Å, αντίστοιχα.

Τα σύμπλοκα βρωμίου και ιωδίου $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$ και $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Mo}_2\text{I}_8\text{H}]$ έχουν δημιουργηθεί με ανάλογες διαδικασίες και χαρακτηρισθεί ως προς την δομή τους. Οι αποστάσεις Mo-Mo είναι 2.384(4) Å και 2.408(2) Å, αντίστοιχα και παρ' όλο ότι κανένα ανιόν δεν παρουσιάζει διαταραχή, οι μ-H υποκαταστάτες δεν εντοπίστηκαν.

Στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ τα μη-δεσμικά τροχιακά των γεφυρωμένων Cl είναι χαμηλότερα σε ενέργεια σε σχέση με τους τερματικούς υποκαταστάτες. Φαίνεται ότι τα γεφυρωμένα Cl στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ είναι περισσότεροι αποτελεσματικοί δότες φορτίου από ότι είναι οι τερματικοί υποκαταστάτες, ίσως ως αποτέλεσμα της μείωσης της ανταγωνιστικότητας δότη εξαιτίας του γεφυρωμένου H.

Σύγκριση στις δομές των $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ και $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^3$ δείχνει δυο σημαντικές αλλαγές στο μήκος δεσμού. Ο δεσμός Mo-Mo μικραίνει κατά τουλάχιστον 0.20Å ενώ ο δεσμός Mo-Cl_{t,H} μεγαλώνει.

Οι δυο αυτές αλλαγές οφείλονται στις ηλεκτρονιακές επιδράσεις στο σύστημα της υβριδικής γεφύρωσης.

Ο ισχυρός δεσμός του H με το Mo σε συνδυασμό με το μικρότερο μέγεθος του θα πρέπει σαν αποτέλεσμα να «τραβούν» τα Mo πιο κοντά μεταξύ τους. Επιπρόσθετα, η απουσία p μονών ζευγών στο H δεν του επιτρέπει να προσφέρει φορτίο στα Mo-Mo αντιδεσμικά τροχιακά, σε αντίθεση με το γεφυρωμένο Cl που το κάνει.

Τέτοιου είδους διαφορές στις αλληλεπιδράσεις των μονών ζευγών με τα αντιδεσμικά τροχιακά Mo-Mo έχουν παρουσιασθεί να αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα στο μήκος του δεσμού Mo-Mo στα γεφυρωμένα με O τριμερή³⁹ του Mo.

Η trans επίδραση του H στο τερματικό Cl θυμίζει την ίδια επίδραση στους αξονικούς υποκαταστάτες συνδεδεμένους σε δεσμό M-M, ιδιαίτερα των διροδιακών τετρακαρβονυλίων^{40,41}.

Ο λόγος της trans επίδρασης στα συστήματα είναι παρόμοια όπου ο ισχυρότερος δεσμός Mo-H κάνει την προσφορά από έναν υποκαταστάτη trans στο H λιγότερο ευνοϊκή τόσο ενεργειακά όσο και χωρικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Θεωρία του Συναρτησοειδούς Πυκνότητας στα Στοιχεία Μετάπτωσης

3.1 Θεωρία του Συναρτησοειδούς Πυκνότητας στα Στοιχεία Μετάπτωσης

Πολυπυρηνικά συστήματα στοιχείων μετάπτωσης με αλληλεπιδράσεις M-M αποτελούν θέματα μεγάλου ενδιαφέροντος αφενός λόγω της φύσης των δεσμών και αφετέρου λόγω των δυνητικών εφαρμογών που μπορούν να έχουν όπως στην τροποποίηση επιφανειών μετάλλων, ηλεκτρονικές και μαγνητικές εφαρμογές και κατάλυση^{42,43}. Τα σύμπλοκα αυτά παίζουν επίσης ένα σημαντικό ρόλο στην βιοανόργανη χημεία. Η λεπτομερειακή μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλων και του τρόπου που οι αλληλεπιδράσεις αυτές εξαρτώνται από το μέταλλο, την κατάσταση οξείδωσης και την d^n απεικόνιση οδηγούν στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου. Τα αποτελέσματα της συστηματικής πειραματικής-εργαστηριακής μελέτης ενισχύονται με τη χρήση υπολογιστικών μεθόδων. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί προσφέρουν μια ιδιαίτερα ισχυρή εναλλακτική προσέγγιση για τη μελέτη ηλεκτρονικών και μαγνητικών θεμάτων στα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης.

Η θεωρητική μελέτη πολλαπλών δεσμών M-M έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της εξέλιξης της θεωρίας του συναρτησοειδούς πυκνότητας και των κυματοσυναρτήσεων, όπου περιλαμβάνεται η ηλεκτρονική συσχέτιση.

Μια πρόσφατη πειραματική μελέτη⁴⁴ στους τετραπλούς δεσμούς M-M από τους Takagi, Krapp και Frenking καλύπτει έναν αριθμό από ενώσεις του Tc, Re, Ru, Os, Rh και Ir. Σε αυτήν τη μελέτη παρουσιάζεται ένας αριθμός από υπολογισμούς που αποδεικνύουν ότι πολλά συναρτησοειδή της θεωρίας του συναρτησοειδούς πυκνότητας είναι από επαρκή έως πολύ καλά στην περιγραφή των τετραπλών δεσμών μετάλλου-μετάλλου καθώς και των αντίστοιχων ενεργειών τους, με τα συναρτησοειδή της Γενικευμένης Προσέγγισης των Παραγώγων Πυκνότητας (GGA) να είναι τα πιο ακριβή

στους υπολογισμούς. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται να υποστηρίξει την αυξανόμενη τεκμηρίωση στο ότι τα συναρτησοειδή της γενικευμένης προσέγγισης των παραγώγων της πυκνότητας είναι ιδιαίτερα αποδοτικά στην μελέτη των συμπλόκων των στοιχείων μετάπτωσης, όπως αναφέρεται και από τους Cramer και Truhlar⁴⁵. Οι Cavigliasso και Kaltsoyannis⁴⁶ παρατήρησαν ότι τα συναρτησοειδή της γενικευμένης προσέγγισης παρουσιάζουν καλή απόδοση στην περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών συστημάτων της μορφής $[M_2Cl_8]^{2-}$. Γενικά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, συναρτησοειδή της γενικευμένης προσέγγισης είναι ικανά να περιγράψουν την ενέργεια διάσπασης τετραπλών δεσμών M-M με μια εκτιμώμενη αβεβαιότητα των 5 Kcal/mol, ενώ τα υβριδικά συναρτησοειδή με περισσότερο από 5-15% της Hartree-Fock ανταλλαγής δεν είναι ικανά να περιγράψουν συστήματα με πολλές παραπλήσιες ενεργειακές καταστάσεις, όπως παρουσιάστηκε από τον Zhao et al.⁴⁷ και επομένως δεν είναι κατάλληλα για τη μελέτη συστημάτων όπως για παράδειγμα της μορφής $[MM'Cl_8]^x$.

Για το $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ δεν υπάρχουν πρόσφατες δημοσιεύσεις θεωρητικών υπολογισμών που να έχουν αναφερθεί, με μόνη εξαίρεση τους υπολογισμούς το 1974 από τους Norman και Kolarí⁴⁸, οι οποίοι χρησιμοποιώντας τις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους που είχαν παρουσιασθεί από τους Brencic και Cotton⁴⁹, προχώρησαν στους υπολογισμούς της ηλεκτρονικής δομής. Στους υπολογισμούς αυτούς επιτυγχάνεται μια καλή αναπαράσταση του δεσμού $\sigma^2\pi^4\delta^2$ και μια αιτιολόγηση του ηλεκτρονιακού φάσματος.

3.2 Οι βάσεις στην επίλυση του προβλήματος συναρτησοειδούς πυκνότητας

Το βασικό στοιχείο της προσέγγισης Kohn-Sham στη θεωρία του συναρτησοειδούς πυκνότητας είναι η εξίσωση KS του ενός ηλεκτρονίου,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\sum_j^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\right)\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (3-1)$$

Ο όρος μέσα στην παρένθεση ορίζει τον τελεστή Kohn-Sham του ενός ηλεκτρονίου που συμβολίζεται \hat{f}^{KS} , με αποτέλεσμα η εξίσωση (3-1) να γράφεται ως:

$$\hat{f}^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (3-2)$$

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο τελεστής \hat{f}^{KS} διαφέρει από τον τελεστή Fock \hat{f} στην εξίσωση Hartree-Fock μόνο στον τρόπο που προσδιορίζονται τα δυναμικά ανταλλαγής και συσχέτισης.

Οι εξισώσεις Kohn-Sham αποτελούν ένα πολύπλοκο σύστημα συσχετιζομένων ολοκληροδιαφορικών εξισώσεων (ο όρος της κινητικής ενέργειας είναι ένας όρος παραγώγου, ενώ η συνεισφορά Coulomb εκφράζεται μέσω ενός τελεστή ολοκληρώματος), με αποτέλεσμα να κρίνεται αναγκαία η εύρεση ενός αποτελεσματικού τρόπου μέσω υπολογιστών για την επίλυση των εξισώσεων αυτών. Στο τέλος της διαδικασίας αυτής σαν λύσεις προκύπτουν τα μοριακά τροχιακά $\{\varphi_i\}$ που οδηγούν στην πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης σε σχέση με τη συγκεκριμένη επιλογή V_{xc} (στην περίπτωση που ήταν γνωστή η V_{xc} , θα προσδιοριζόταν ακριβώς η πυκνότητα). Μια καθαρά αριθμητική προσέγγιση για την επίλυση των εξισώσεων αυτών για άτομα και μικρά μόρια έχει αναφερθεί από τον Becke το 1989. Παρ' όλα αυτά οι αριθμητικές μέθοδοι είναι πάρα πολύ απαιτητικές για εφαρμογές ρουτίνας με αποτέλεσμα να κρίνεται αναγκαία η εύρεση άλλων τεχνικών. Σχεδόν όλες οι εφαρμογές της Kohn-Sham θεωρίας του συναρτησοειδούς πυκνότητας χρησιμοποιούν την επέκταση LCAO των KS μοριακών τροχιακών, μια πρόταση που εισήχθη από τον Roothaan το 1951, στο πλαίσιο της μεθόδου Hartree-Fock. Στην LCAO προσέγγιση γίνεται η εισαγωγή ενός συνόλου από L προκαθορισμένες συναρτήσεις βάσης $\{\eta_\mu\}$ ενώ τα Kohn-Sham τροχιακά αναλύονται γραμμικά

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (3-3)$$

Στην περίπτωση που το σύνολο από τις συναρτήσεις $\{\eta_\mu\}$ ήταν πλήρες, όπου $L = \infty$, κάθε συνάρτηση φ_i θα εκφραζόταν ακριβώς από την σχέση (3-3). Στις πραγματικές όμως εφαρμογές το L είναι πεπερασμένο και είναι πολύ σημαντική η επιλογή του $\{\eta_\mu\}$ έτσι ώστε ο γραμμικός συνδυασμός της σχέσης (3-3) να οδηγεί σε μια προσέγγιση των επακριβή Kohn-Sham τροχιακών με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Με τη χρήση ενός γραμμικού συνδυασμού προκαθορισμένων συναρτήσεων βάσης για να εκφράσουν τα

Kohn-Sham τροχιακά, το αρχικά μη-γραμμικό πρόβλημα βελτιστοποίησης έχει απλοποιηθεί σε ένα γραμμικό, με τους συντελεστές $\{c_{\mu i}\}$ να είναι οι μόνες μεταβλητές.

Εισάγοντας την εξίσωση (3-3) στην (3-2), η εξίσωση που προκύπτει (3-4) μοιάζει πολύ με την εξίσωση της Hartree-Fock προσέγγισης.

$$\hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \sum_{v=1}^L c_{vi} \eta_v(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^L c_{vi} \eta_v(\vec{r}_1) \quad (3-4)$$

Πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση (3-4) από τα αριστερά με μια τυχαία συνάρτηση βάσης $\{\eta_{\mu}\}$ και ολοκληρώνοντας προκύπτει οι εξισώσεις L

$$\sum_{v=1}^L c_{vi} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{v=1}^L c_{vi} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad \text{for } 1 \leq i \leq L \quad (3-5)$$

Το κάθε ένα από τα ολοκληρώματα και για τις δυο πλευρές ορίζει έναν πίνακα. Για το αριστερό μέρος της εξίσωσης (3-5), ορίζεται η εξίσωση (3-6) των στοιχείων της Kohn-Sham ορίζουσας.

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3-6)$$

Από το δεξιό μέρος της εξίσωσης (3-5) προκύπτει ο πίνακας επικάλυψης με στοιχεία

$$S_{\mu\nu} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3-7)$$

Και οι δυο πίνακες έχουν διαστάσεις L x L και είναι συμμετρικές, δηλαδή $M_{\mu\nu} = M_{\nu\mu}$.

Η εξίσωση (3-5) των L εξισώσεων μπορεί να γραφεί σαν μια εξίσωση πινάκων

$$F^{KS} C = S C \varepsilon \quad (3-8)$$

όπου C είναι ο πίνακας των συντελεστών της (3-3) και ε ο διαγώνιος πίνακας ιδιοτιμών των ενεργειών.

Ως εκ τούτου, μέσω της επέκτασης του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών, το μη-γραμμικό πρόβλημα βελτιστοποίησης που απαιτεί ένα σύνολο από δύσκολες στον χειρισμό εξισώσεις, μετατίθεται σε ένα γραμμικό πρόβλημα, για το οποίο μπορεί να γραφούν εύκολα, υπολογιστικά προγράμματα.

3.3 Σύνολο συναρτήσεων βάσης

Ένα σύνολο συναρτήσεων βάσης είναι ουσιαστικά ένα σύνολο από συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό των μοριακών τροχιακών, τα οποία αναπτύσσονται σαν ένας γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων αυτών, με σταθερούς συντελεστές. Κατά τη διάρκεια των ετών, μια τεράστια συλλογή από σύνολα βάσεων έχουν παραχθεί, όπου τα τροχιακά χ_i τα οποία εκφράζονται μέσω των $\{\eta_\mu\}$ χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κατά προσέγγιση της *κυματοσυνάρτησης*. Έχει αναγνωρισθεί από καιρό ότι πολύ μεγάλα σύνολα βάσεων χρειάζονται για κυματοσυναρτήσεις στις οποίες λαμβάνεται υπόψη η ηλεκτρονική συσχέτιση.

Στους μοριακούς υπολογισμούς είναι κοινή η χρήση μιας βάσης η οποία αποτελείται από ένα πεπερασμένο αριθμό από ατομικά τροχιακά με κέντρο σε κάθε πυρήνα ατόμου στο μόριο ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών. Αρχικά, τα ατομικά αυτά τροχιακά ήταν τροχιακά τύπου Slater τα οποία αντιστοιχήθηκαν σε ένα σύνολο από συναρτήσεις οι οποίες φθίνουν εκθετικά με την απόσταση από τον πυρήνα. Στην πορεία φάνηκε ότι η αντικατάσταση των τροχιακών τύπου Slater με γραμμικούς συνδυασμούς τροχιακών τύπου Gaussian έχει σαν αποτέλεσμα το κόστος υπολογισμού να μειώνεται σημαντικά. Στις μέρες μας, υπάρχουν εκατοντάδες σύνολα βάσης που αποτελούνται από τροχιακά τύπου Gaussian (GTOs). Τα μικρότερα από αυτά ονομάζονται *ελάχιστα σύνολα βάσης* όπου τυπικά αποτελούνται από τον ελάχιστο αριθμό συναρτήσεων βάσης που απαιτούνται για την περιγραφή όλων των ηλεκτρονίων στο κάθε άτομο. Το μεγαλύτερο από αυτά περιέχει εκατοντάδες συναρτήσεις βάσης για το κάθε άτομο.

Ένα ελάχιστο σύνολο βάσης είναι εκείνο στο οποίο σε κάθε άτομο στο μόριο, μια συνάρτηση βάσης χρησιμοποιείται για το κάθε τροχιακό στον Hartree-Fock υπολογισμό στο ελεύθερο άτομο. Για άτομα όπως το Li, συναρτήσεις βάσης τύπου p προστίθενται στις συναρτήσεις βάσης των $1s$ και $2s$ τροχιακών του ελεύθερου ατόμου. Για παράδειγμα, κάθε άτομο της δεύτερης περιόδου του περιοδικού συστήματος (Li-Ne) θα έχουν ένα σύνολο βάσης από πέντε συναρτήσεις (δύο s συναρτήσεις και τρεις p συναρτήσεις).

Η πιο κοινή προσθήκη στα ελάχιστα σύνολα βάσης είναι η προσθήκη *συναρτήσεων πόλωσης* που δηλώνεται ανάλογα με τη βάση με διάφορους τρόπους όπως με ένα αστερίσκο *. Δυο αστερίσκοι (**), δηλώνουν ότι συναρτήσεις πόλωσης έχουν επίσης προστεθεί στο υδρογόνο. Οι συναρτήσεις αυτές είναι βοηθητικές με ένα επιπρόσθετο κόμβο. Για παράδειγμα, στο άτομο υδρογόνου ως μόνη συνάρτηση βάσης σε ένα ελάχιστο σύνολο βάσης θα ήταν μια συνάρτηση που θα αναφερόταν στο $1s$ ατομικό τροχιακό. Στην περίπτωση που προστίθεται πόλωση σε αυτό το σύνολο βάσης, μια συνάρτηση p επίσης προστίθεται στο σύνολο βάσης. Η προσθήκη αυτή προσφέρει μια ευελιξία στο σύνολο συναρτήσεων βάσης, καθιστώντας τα μοριακά τροχιακά που συσχετίζονται με τα άτομα υδρογόνου να είναι περισσότερο ασύμμετρα σε σχέση με τον πυρήνα του υδρογόνου. Η παρουσίαση ενός ατόμου με δεσμό με ένα ενεργειακό περιβάλλον των ηλεκτρονίων σφαιρικά ασύμμετρο έχει ως αποτέλεσμα τις ακριβείς παρουσιάσεις δεσμών μεταξύ ατόμων. Παρόμοια, συναρτήσεις τύπου d μπορούν να προστεθούν σε ένα σύνολο βάσης με p τροχιακά σθένους, και συναρτήσεις f σε ένα σύνολο βάσης με τροχιακά τύπου d , κ.ο.κ.

Μια άλλη κοινή προσθήκη στα σύνολα βάσης είναι η προσθήκη *συναρτήσεων διάχυσης* τα οποία συμβολίζονται στα σύνολα τύπου Pople με το +, ενώ στα σύνολα τύπου Dunning συμβολίζονται με το "aug". Δυο + (++) δείχνει ότι συναρτήσεις διάχυσης προστίθενται επίσης σε ελαφρά άτομα (υδρογόνο και ήλιο). Αυτές οι συναρτήσεις υπήρξαν απαραίτητες στο παρελθόν για την περιγραφή ανιόντων με μικρές βάσεις.

Κατά το σχηματισμό των μοριακών δεσμών, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι αυτά που κυρίως παίρνουν μέρος στο δεσμό. Με βάση το γεγονός αυτό, είναι σύνηθες να γίνεται η προσέγγιση των τροχιακών σθένους με περισσότερες από μια συναρτήσεις βάσεις, όπου κάθε μια από αυτές μπορεί με τη σειρά της να αποτελείται από έναν καθορισμένο γραμμικό συνδυασμό αρχικών συναρτήσεων τύπου Gaussian.

Σύνολα βάσης στα οποία υπάρχουν πολλαπλές συναρτήσεις βάσης για το κάθε ατομικό τροχιακό σθένους, περιλαμβάνουν δυο, τρεις, τέσσερις ή περισσότερες συναρτήσεις για κάθε τροχιακό σθένους ενώ τα εσωτερικά τροχιακά περιγράφονται με λιγότερες συναρτήσεις αντίστοιχα.

Στα εσωτερικά και σθένους τροχιακά δεν χρησιμοποιούν το ίδιο πολλαπλάσιο συναρτήσεων βάσης. Για παράδειγμα μπορούν να χρησιμοποιούνται δυο συναρτήσεις για κάθε εσωτερικό τροχιακό και τρεις για κάθε τροχιακό σθένους. Από τη στιγμή που τα διαφορετικά τροχιακά του διαχωρισμού έχουν διαφορετική χωρική έκταση, ο συνδυασμός επιτρέπει στην ηλεκτρονική πυκνότητα να ρυθμίσει την χωρική της έκταση κατάλληλα με βάση το συγκεκριμένο μοριακό περιβάλλον.

Ο συμβολισμός των *συνόλων βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (SV)* ήλθε από την ομάδα του J.Pople και είναι της μορφής $X\text{-}YZg$, όπου το X αντιπροσωπεύει τον αριθμό των αρχικών Gaussians που αποτελούν την κάθε συνάρτηση βάσης του ατομικού τροχιακού του πυρήνα. Τα Y και Z υποδεικνύουν ότι τα τροχιακά σθένους αποτελούνται από δυο συναρτήσεις βάσης το καθένα, με το πρώτο να αποτελείται από ένα γραμμικό συνδυασμό από Y αρχικές Gaussian συναρτήσεις ενώ το δεύτερο να σχηματίζεται από το γραμμικό συνδυασμό από Z αρχικές Gaussian συναρτήσεις.

Η παρουσία δυο αριθμών μετά την παύλα σημαίνει ότι αυτό το σύνολο βάσης είναι ένα *σύνολο βάσης διπλού-ζήτα διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους*. Σύνολα βάσης τριπλού- και τετραπλού-ζήτα διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους επίσης χρησιμοποιούνται και συμβολίζονται ως $X\text{-}YZWg$, $X\text{-}YZWVg$, κ.ο.κ. Συχνά χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους είναι το 3-21G, 3-21G*-Πολωμένο, 3-21+G (συναρτήσεις με διάχυση), 3-21+G* (συναρτήσεις με πόλωση και διάχυση), 4-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-31G(3df, 3pd), 6-311G, 6-311G*, 6-311+G*.

Το 6-31G* (που ορίζεται για τα άτομα από το H μέχρι το Zn) είναι ένα πολωμένο σύνολο βάσης διπλού-ζήτα το οποίο προσθέτει στο 6-31G έξι πολωμένων συναρτήσεων τύπου d Cartesian-Gaussian, σε κάθε ένα από τα άτομα από το Li μέχρι το Ca και δέκα πολωμένων συναρτήσεων τύπου f Cartesian-Gaussian σε κάθε ένα από τα άτομα από το Sc μέχρι το Zn.

Μερικά από τα πιο διαδεδομένα σύνολα βάσης είναι αυτά που αναπτύχθηκαν από τον Dunning και τους συνεργάτες του, τα οποία έχουν σχεδιασθεί να συγκλίνουν συστηματικά στο όριο του *πλήρους-συνόλου βάσης*. Για τα άτομα

της πρώτης και δεύτερης σειράς, τα σύνολα βάσης είναι cc-pVNZ όπου $N=D,T,Q,5,6,..$ (D=διπλό, T=τριπλό, κ.λ.π.).

Ο όρος “cc-p” συμβολίζει την «πολωμένη συνεπή συσχέτιση», όπου η βάση είναι συμβατή με την ενέργεια συσχέτισης δηλαδή έχει εξελιχθεί βελτιστοποιώντας με υπολογισμούς όπου περιλαμβάνεται η ενέργεια συσχέτισης. Το “V” συμβολίζει ότι υπάρχουν μόνο σθένους σύνολα βάσης. Χρησιμοποιούν επιτυχώς μεγαλύτερες πολωμένες συναρτήσεις συσχέτισης (*d,f,g,κ.λ.π.*).

Στις μέρες μας, τα πολωμένα σύνολα βάσης συνεχής συσχέτισης χρησιμοποιούνται ευρέως, αποτελώντας τους πιο σύγχρονους υπολογισμούς. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το cc-pVDZ (διπλό-ζήτα), cc-pVTZ (τριπλό-ζήτα), cc-pVQZ (τετραπλό-ζήτα), cc-pV5Z, aug-cc-pVDZ (επαυξημένο με συναρτήσεις διάχυσης), κ.λ.π.

Για τα άτομα της περιόδου 3 (Al-Ar), επιπλέον συναρτήσεις είναι απαραίτητες, και οι οποίες είναι τα cc-pV(N+d)Z σύνολα βάσης.

Για μεγαλύτερα άτομα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ψευδοδυναμικά σύνολα συναρτήσεων βάσης, cc-pVNZ-PP ή σχετικιστικά-σχηματισμένα Douglas-Kroll σύνολα βάσης, cc-pVNZ-DK. Τα σύνολα αυτά βάσης μπορούν να επαυξηθούν με συναρτήσεις που αφορούν τον πυρήνα για υπολογισμούς γεωμετρικούς και ιδιοτήτων του πυρήνα καθώς και με συναρτήσεις διάχυσης για ηλεκτρονιακούς υπολογισμούς διεγερμένης κατάστασης, υπολογισμών ιδιοτήτων ηλεκτρικού πεδίου καθώς και μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις όπως δυνάμεις Van der Waals.

Άλλα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους έχουν εξελιχθεί από την ομάδα Ahlrichs και έχουν ονόματα όπως SV(P), SVP, DZV, TZV, TZVPP, QZVPP, κ.λ.π.

Εκτός από τα τοπικά σύνολα που περιγράφονται παραπάνω, για τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς σε στερεά μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι *βάσεις επίπεδων κυμάτων*.

Τυπικά, ένας πεπερασμένος αριθμός από συναρτήσεις επίπεδων κυμάτων χρησιμοποιούνται κάτω από συγκεκριμένη ενέργεια αποκοπής που επιλέγεται για ένα συγκεκριμένο υπολογισμό. Αυτά τα σύνολα βάσης είναι διαδεδομένα

για υπολογισμούς που εμπλέκουν περιοδικά συστήματα. Συγκεκριμένα ολοκληρώματα και λειτουργίες είναι πολύ ευκολότερο να κωδικοποιηθούν και να εκτελεστούν με συναρτήσεις βάσης επίπεδων κυμάτων.

Όλες οι βάσεις που περιγράφηκαν και όλες γενικώς μπορούν για άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με ένα «αποτελεσματικό δυναμικό πυρήνα» (ECP) ή ένα ψευδοδυναμικό, όπου οι αναλυτικές συναρτήσεις χρησιμοποιούνται μόνο για να περιγράψουν την πυκνότητα των ηλεκτρονίων σθένους και γενικότερα των εξωτερικών ηλεκτρονίων. Τα εσωτερικά ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα (και δεν συμμετέχουν σημαντικά στην χημική διαδικασία) περιγράφονται από το ECP δηλαδή ένα μέσο δυναμικό το οποίο μπορεί να περιλαμβάνει και σχετικιστική διόρθωση.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η def2-TZVPP βάση που είναι TZ για τα ηλεκτρόνια σθένους και DZ για τα υπόλοιπα, περιλαμβάνει δε και ένα ECP για το Mo και το W.

Σε διερευνητικούς υπολογισμούς του κεφαλαίου 5 που έπρεπε να γίνουν σε μεγάλο αριθμό διαφορετικών διατάξεων των μορίων περί το κεντρικό σύμπλοκο για οικονομία χρόνου χωρίς σημαντική απώλεια ακρίβειας χρησιμοποιήθηκε η def2-SVP που είναι DZ για το σθένος και SZ για τα υπόλοιπα.

3.4 Επίδραση διαλύτη

*Συνεχή μοντέλα διαλυτοποίησης*⁵⁰ έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικά σε ένα μεγάλο αριθμό θεωρητικών μελετών.

Το κβαντομηχανικό πρόβλημα για τις συνεχείς μεθόδους διαλυτοποίησης αναφέρεται στη λύση της εξίσωσης Schrödinger για την Χαμιλτωνιανή ενός μορίου που διαλύεται στο πεδίο δράσης του διαλύτη.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του βασικού κβαντομηχανικού μοντέλου είναι:

1. Το διαλυόμενο περιγράφεται σε ένα ομογενές κβαντομηχανικό επίπεδο.
2. Οι αλληλεπιδράσεις διαλυόμενου-διαλύτη περιορίζονται σε εκείνες που έχουν ηλεκτροστατική προέλευση. Εντούτοις, υφίστανται και άλλου

τύπου αλληλεπιδράσεις οι οποίες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την ορθότερη περιγραφή των επιδράσεων διαλύτη.

3. Το σύστημα του μοντέλου θεωρείται ένα πάρα πολύ αραιό διάλυμα. Αποτελείται από ένα μόριο μέσα σε ένα δοχείο με άπειρο διαλύτη.
4. Σε ισορροπία, ο διαλύτης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση είναι ισοτροπικός.
5. Λαμβάνεται υπόψη μόνο η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου.
6. Στο βασικό μοντέλο δεν θα ληφθούν υπόψη δυναμικές επιδράσεις.

Η *κοιλότητα* αποτελεί μια βασική έννοια σε όλα τα συνεχή μοντέλα. Το μοντέλο στην πράξη αποτελείται από ένα μόριο (ή μερικά μόρια), το στοιχείο που διαλύεται, το οποίο είναι τοποθετημένο σε μια κενή κοιλότητα με ένα συνεχόμενο διηλεκτρικό μέσο το οποίο μιμείται τον διαλύτη.

Το σχήμα και το μέγεθος της κοιλότητας ορίζονται διαφορετικά στα διάφορα συνεχή μοντέλα.

Κατά γενικό κανόνα, μια κοιλότητα θα πρέπει να έχει φυσική έννοια, όπως αυτή που εισήγαγε ο Onsager⁵¹, και όχι να είναι μόνο ένα μαθηματικό κατασκεύασμα. Συγκεκριμένα, η κοιλότητα θα πρέπει να αποκλείει τον διαλύτη, περιέχοντας μέσα στα όρια της το μεγαλύτερο δυνατόν μέρος της κατανομής φορτίου του διαλυόμενου σώματος.

Το σχήμα της κοιλότητας θα πρέπει να αναπαράγει όσον το δυνατόν καλύτερα το σχήμα του διαλυόμενου μορίου.

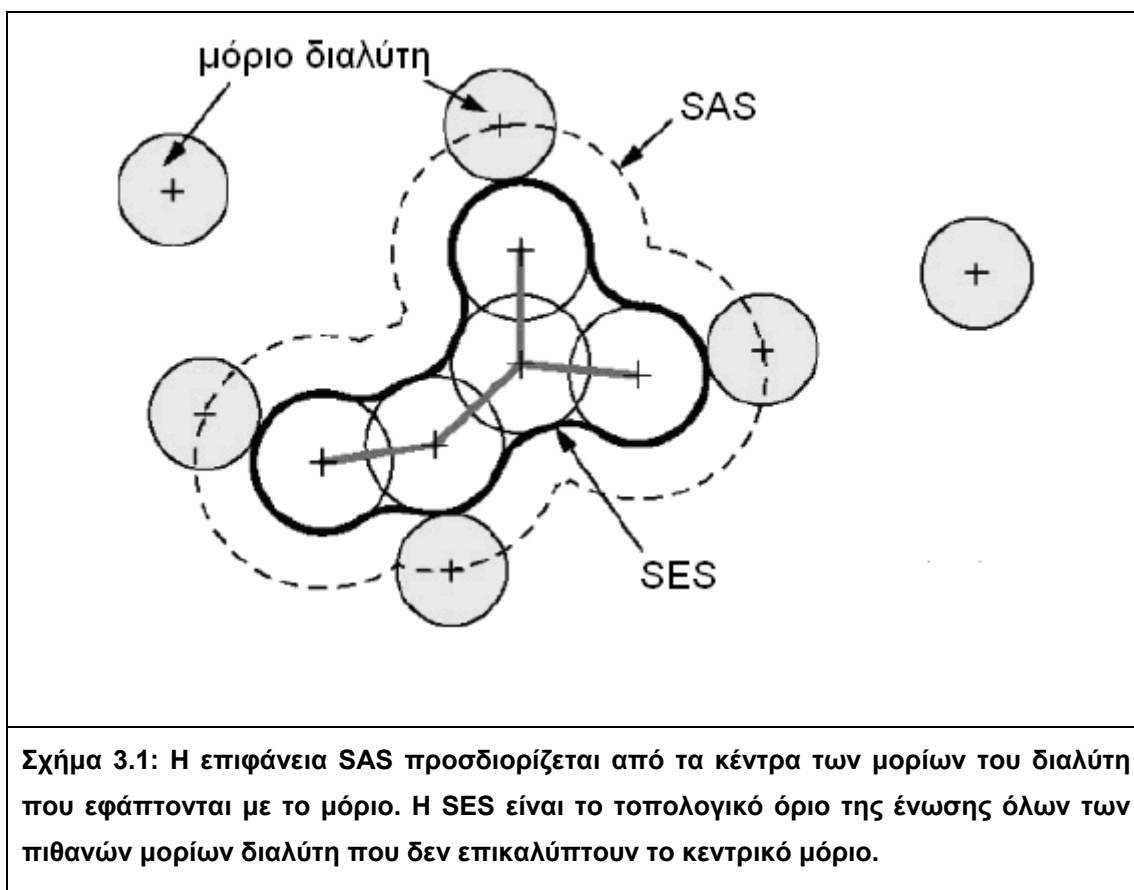
Στην περίπτωση που έχουν επιλεγεί σχήματα όπως σφαίρες ή ελλειψοειδή, οι υπολογισμοί είναι πολύ πιο απλοί και γρήγοροι.

Μια ακριβής περιγραφή βασίζεται στη χρήση μιας επιφάνειας σταθερής ηλεκτρονικής πυκνότητας (επιφάνεια ίσης πυκνότητας). Μέσα σε αυτό το πλαίσιο χρειάζεται κανείς να προσδιορίσει μόνο το επίπεδο ίσης πυκνότητας (συνήθως της τάξεως 0.0004 – 0.001 au) για να παραχθεί η κοιλότητα αποκλειστικά από το ηλεκτρονικό περιβάλλον. Μια τέτοιου είδους κοιλότητα έχει εισαχθεί στο υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian.

Μια διαφορετική τεχνική που παρουσιάσθηκε από τους Amovilli και McWeeny βασίζεται στον υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου και ενός ατόμου (συνήθως ενός ατόμου ευγενούς αερίου, He-Ar) που τοποθετείται σε κατάλληλη θέση στον εξωτερικό χώρο του μορίου. Από τους υπολογισμούς αυτούς καθορίζεται ένα σύνολο από τρεις ισοενεργειακές επιφάνειες.

Μεγάλου ενδιαφέροντος είναι δυο ειδών επιφάνειες, η επιφάνεια που είναι προσιτή στο διαλύτη (SAS) και η επιφάνεια που αποκλείεται ο διαλύτης (SES) (Σχήμα 3.1).

Η πρώτη επιφάνεια μπορεί να καθορισθεί απευθείας από τους παραπάνω υπολογισμούς ενώ η δεύτερη, σύμφωνα με τον Bentley μπορεί να καθορισθεί από τη συνάρτηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του συστήματος του μορίου και του μορίου του διαλύτη.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Υπολογισμοί

4.1 Εισαγωγή

Όλοι οι υπολογισμοί γίνονται με την προσέγγιση Born-Oppenheimer, δηλαδή οι πυρήνες “παγώνουν” σε συγκεκριμένες θέσεις και για τις θέσεις αυτές επιλύεται το ηλεκτρονιακό πρόβλημα, είτε με DFT, είτε με HF, είτε με άλλη μέθοδο κυματοσυνάρτησης.

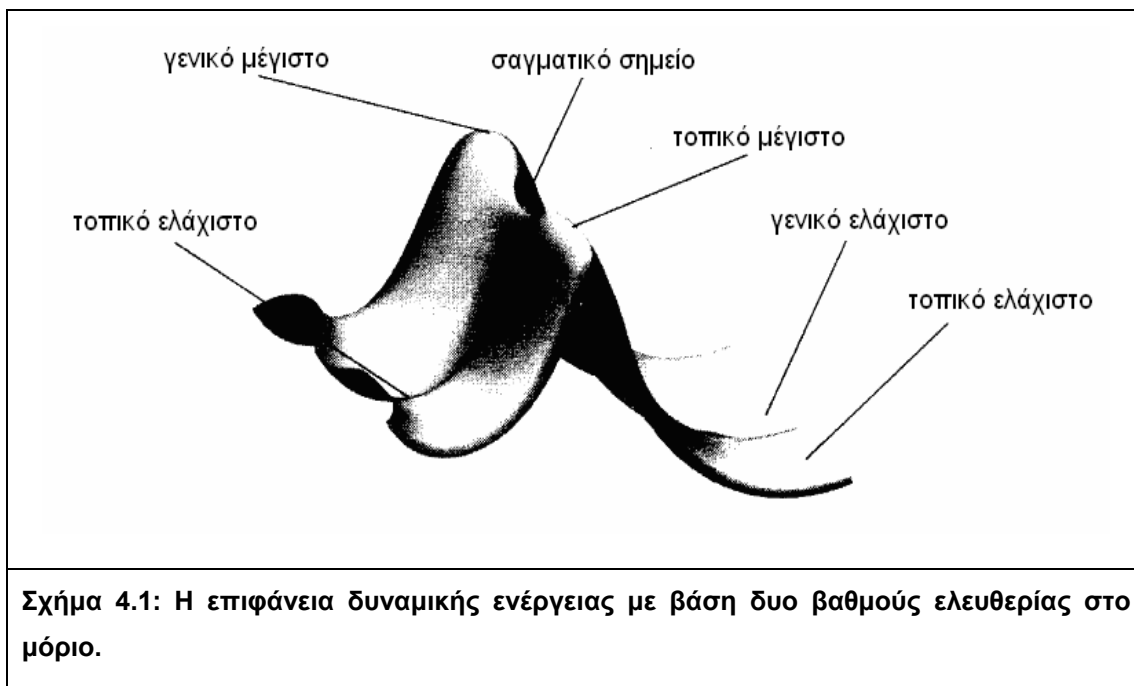
4.2 Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας

Ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η ενέργεια ενός μοριακού συστήματος εξαιτίας αλλαγών, έστω και μικρών, στη δομή του, καθορίζεται από την *Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας* (PES). Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας είναι μια μαθηματική σχέση η οποία συνδέει τη μοριακή δομή ενός συστήματος με την ενέργειά του.

Στην περίπτωση N πυρήνων, η διάσταση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας είναι $3N$, δηλαδή υπάρχουν $3N$ πυρηνικές συντεταγμένες οι οποίες προσδιορίζουν την γεωμετρία. Από τις συντεταγμένες αυτές, τρεις περιγράφουν τη συνολική μεταφορά του μορίου και τρεις περιγράφουν τη συνολική περιστροφή του μορίου σε σχέση με τους τρεις άξονες. Για ένα γραμμικό μόριο οι βαθμοί ελευθερίας είναι $3N-5$, οπότε η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας εκφράζεται σαν μια συνάρτηση $3N-5$ μεταβλητών. Ειδικότερα στα διατομικά, όπου $N=2$, ο βαθμός ελευθερίας είναι μόνο ένας, η απόσταση μεταξύ των πυρήνων και συνεπώς η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας εκφυλίζεται σε μια δισδιάστατη $X-Y$ απικόνιση. Στα μη γραμμικά μόρια οι βαθμοί ελευθερίας είναι $3N-6$.

Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας συχνά παριστάνεται με τον τρόπο που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1, όπου απεικονίζονται για λόγους απλότητας δυο μόνο βαθμοί ελευθερίας στο μόριο και η ενέργεια αναπαρίσταται πάνω από το επίπεδο που καθορίζουν οι δυο αυτές διαστάσεις. Κάθε σημείο αντιστοιχεί σε συγκεκριμένες τιμές των δυο μεταβλητών που αναφέρονται στη δομή, με το

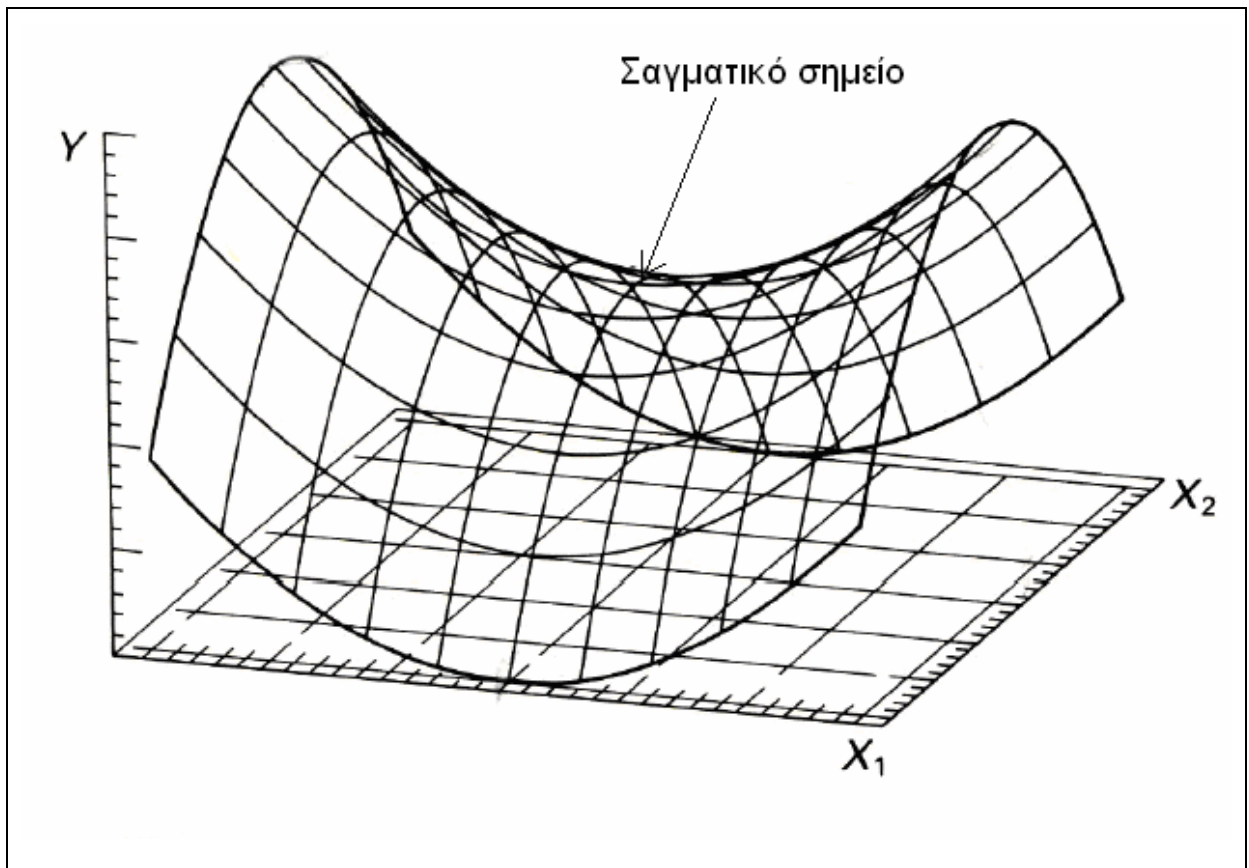
ύψος της επιφάνειας σε αυτό το σημείο να αντιστοιχεί στην ενέργεια αυτής της δομής.



Σχήμα 4.1: Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας με βάση δυο βαθμούς ελευθερίας στο μόριο.

Στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του σχήματος 4.1 υπάρχουν τρία ελάχιστα. Ένα ελάχιστο είναι το απώτατο σημείο μιας κοιλάδας της δυναμικής επιφάνειας. Από ένα τέτοιο σημείο, η κίνηση προς οποιαδήποτε κατεύθυνση (που αντιστοιχεί σε μια μικρή αλλαγή της δομής) οδηγεί σε μια υψηλότερη ενέργεια. Ένα ελάχιστο μπορεί να είναι είτε ένα τοπικό ελάχιστο, που σημαίνει ότι είναι το χαμηλότερο σημείο για μια περιορισμένη περιοχή της δυναμικής επιφάνειας, είτε ένα γενικό ελάχιστο που σημαίνει ότι είναι το χαμηλότερο σημείο ολόκληρης της δυναμικής επιφάνειας. Ελάχιστα παρατηρούνται σε δομές που είναι σε ισορροπία, με διαφορετικά ελάχιστα να αντιστοιχούν στην περίπτωση ενός μόνο μορίου σε διαφορετικές δομές ή ισομερή ή σε αντιδρώντα και προϊόντα στην περίπτωση μιας αντίδρασης.

Στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας οι κορυφές αντιστοιχούν στα μέγιστα. Μια κορυφή είναι μέγιστο ως προς όλες τις διευθύνσεις. Ένα χαμηλό σημείο κατά μήκος μιας οροσειράς (με τη μεταφορική έννοια, το πέρασμα από ένα όρος σε ένα άλλο) που είναι τοπικό ελάχιστο από τη μια κατεύθυνση και μέγιστο από την άλλη κατεύθυνση ονομάζεται σαγματικό σημείο. Ένα σαγματικό σημείο αντιστοιχεί σε μια μεταβατική κατάσταση (TS) που συνδέει δυο δομές σε ισορροπία.

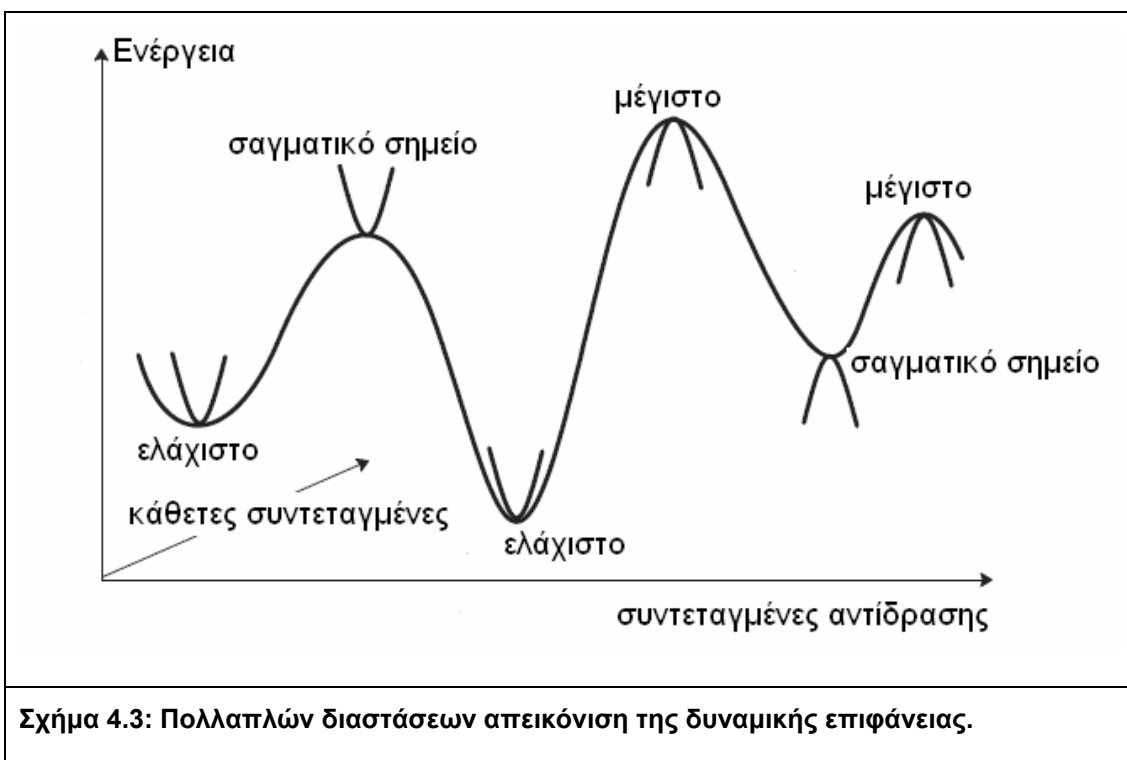


Σχήμα 4.2: Απεικόνιση του σαγματικού σημείου.

4.3 Εύρεση γεωμετρίας

Σε κάθε περίπτωση, η βέλτιστη γεωμετρία του μορίου αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ενέργειας ως προς τις χωρικές συντεταγμένες, δηλαδή στο ελάχιστο της δυναμικής επιφάνειας.

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται μια πολλαπλών διαστάσεων απεικόνιση της δυναμικής επιφάνειας που αναφέρθηκε παραπάνω.



Σχήμα 4.3: Πολλαπλών διαστάσεων απεικόνιση της δυναμικής επιφάνειας.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μια δυναμική επιφάνεια έχει μέγιστα και ελάχιστα και εμείς αναζητούμε το χαμηλότερο σε ενέργεια ελάχιστο που αντιστοιχεί στη σταθερότερη γεωμετρία.

Όλες οι δομές που εξετάστηκαν βελτιστοποιήθηκαν με τον τρόπο αυτόν χρησιμοποιώντας μεθόδους παραγώγων της ενέργειας.

Και στα ελάχιστα και στα σαγματικά σημεία, η πρώτη παράγωγος της ενέργειας είναι μηδέν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και οι δυνάμεις στα σημεία αυτά να είναι μηδέν. Ένα σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας όπου οι δυνάμεις είναι μηδέν, ονομάζεται *τοπικό ακρότατο*. Όλες οι βελτιστοποιήσεις που έχουν συγκλίνει επιτυχώς προσδιορίζουν ένα τοπικό ακρότατο, το οποίο όμως δεν είναι γνωστό αν είναι αυτό που θέλουμε. Σε κάθε τοπικό ακρότατο γίνεται υπολογισμός της δεύτερης παραγώγου της ενέργειας. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, το επιθυμητό τοπικό ακρότατο είναι ένα ελάχιστο, όπου οι δεύτερες παράγωγοι είναι θετικές. Σε μερικές περιπτώσεις το επιθυμητό σημείο είναι ένα σαγματικό σημείο, όπου η δεύτερη παράγωγος είναι αρνητική ως προς μια κατεύθυνση και θετική ως προς τις άλλες.

Δημιουργείται ένας πίνακας F διαστάσεων $3N_{\text{άτομα}} \times 3N_{\text{άτομα}}$ που αποτελείται από τις δεύτερες παραγώγους της ενέργειας σε σχέση με τις συντεταγμένες.

Επίσης, δημιουργείται ένας πίνακας G που αποτελείται από το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας των ατομικών μαζών.

Ακολουθεί ένας μετασχηματισμός ο οποίος διαγωνοποιεί το $F \cdot G$ για να δώσει ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα. Με άλλα λόγια, η δεύτερη παράγωγος διαιρείται με τις ρίζες των μαζών και διαγωνιοποιείται για να δώσει συχνότητες.

Τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα $F \cdot G$ είναι οι κανονικές συντεταγμένες δόνησης όπου οι ιδιοτιμές σχετίζονται με τις συχνότητες δόνησης.

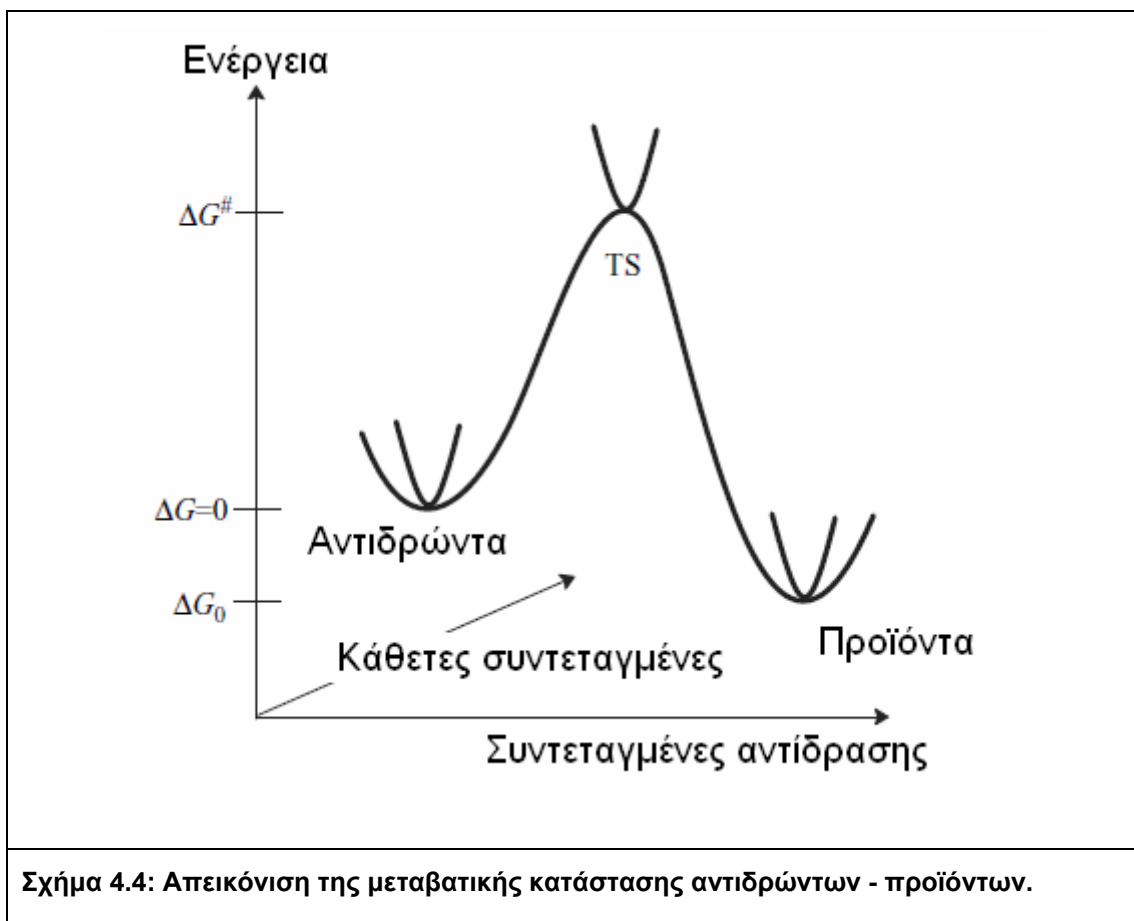
Όταν η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε καρτεσιανές συντεταγμένες θα πρέπει να προκύπτουν έξι ιδιοτιμές του πίνακα $F \cdot G$ με τιμή μηδέν, που αντιστοιχούν στις μεταφορικές και δονητικές καταστάσεις. Στην πράξη, οι τιμές αυτές είναι σχεδόν μηδέν. Οι τρεις μεταφορικές καταστάσεις έχουν συνήθως συχνότητες πολύ κοντά στο μηδέν, λιγότερο από 0.01cm^{-1} . Οι συχνότητες για τις καταστάσεις περιστροφής μπορεί να είναι ακόμα και $10\text{-}50 \text{cm}^{-1}$. Τυπικά, η γεωμετρική βελτιστοποίηση έχει συγκλίνει στην περίπτωση που η μέση τετραγωνική ρίζα (RMS) της παραγώγου είναι μικρότερη του $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ au.

Στην περίπτωση που το τοπικό ακρότατο είναι ένα ελάχιστο στη δυναμική επιφάνεια, οι ιδιοτιμές του πίνακα F και του πίνακα $F \cdot G$ είναι όλες θετικές. Στην περίπτωση που το τοπικό ακρότατο είναι μια μεταβατική κατάσταση (TS), ο ορισμός της οποίας αναφέρεται παρακάτω, μια και μόνο από τις ιδιοτιμές είναι αρνητική. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στην ενέργεια που είναι μέγιστη ως προς μια κατεύθυνση και ελάχιστη σε όλες τις άλλες κατευθύνσεις.

4.4 Μεταβατική κατάσταση (TS)

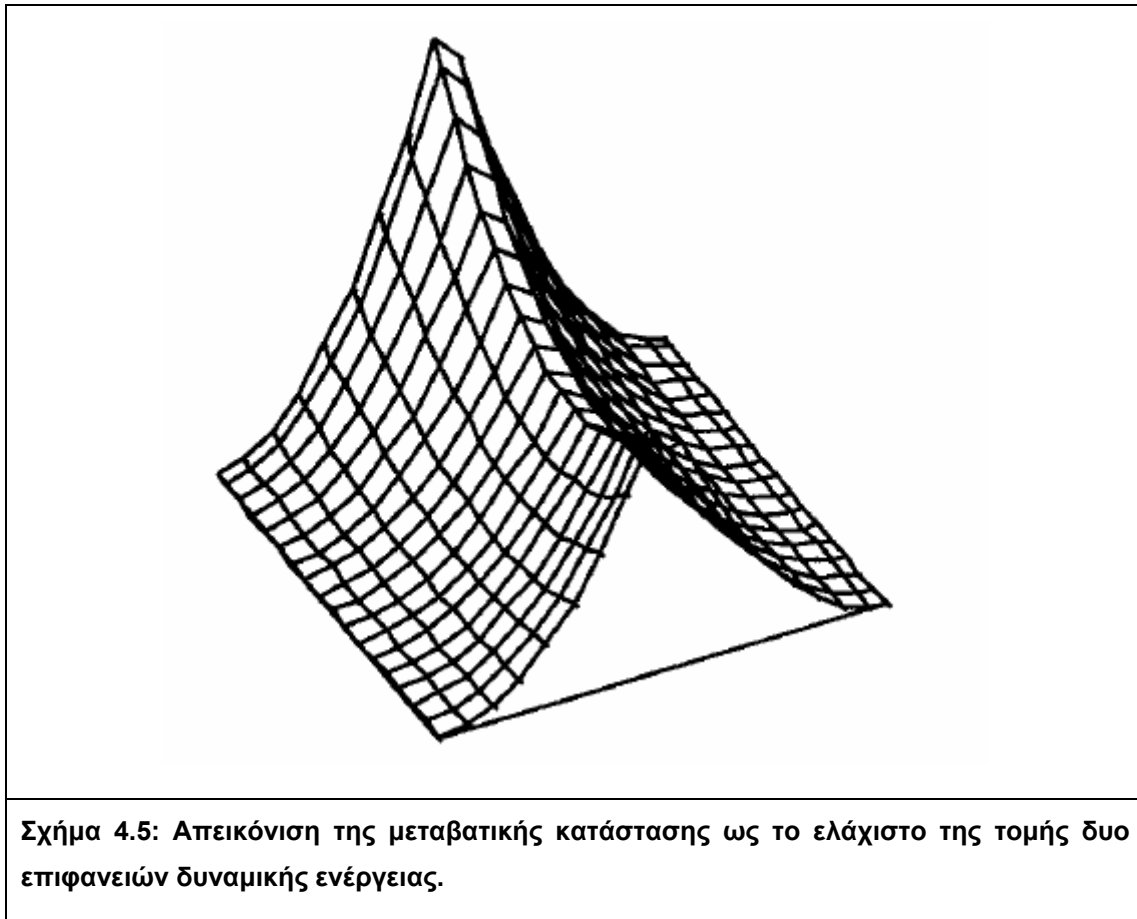
Μέσα στο πλαίσιο της Born-Oppenheimer προσέγγισης, σταθερά μόρια αντιστοιχούν σε *ελάχιστα* της δυναμικής επιφάνειας και μια χημική αντίδραση αντιδρώντων – προϊόντων μπορεί να περιγραφεί ως την μετακίνηση των πυρήνων από ένα ελάχιστο σε ένα άλλο. Η απλούστερη πορεία από ένα ελάχιστο σε ένα άλλο, ο μετασχηματισμός δηλαδή από μια δομή σε μια άλλη είναι κατά μήκος της πορείας της αντίδρασης με τη χαμηλότερη ενέργεια. Κατά μήκος αυτής της πορείας, το σημείο με την υψηλότερη ενέργεια είναι η

μεταβατική κατάσταση (TS) και η ενέργεια που αντιστοιχεί στο σημείο αυτό σε σχέση με τα αντιδρώντα προσδιορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.



Σχήμα 4.4: Απεικόνιση της μεταβατικής κατάστασης αντιδρώντων - προϊόντων.

Στην πράξη το TS ευρίσκεται με μεθόδους παραγώγων και ταυτοποιείται με υπολογισμό της δεύτερης παραγώγου της ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στην TS, η δεύτερη παράγωγος έχει όλες τις ιδιοτιμές θετικές πλην μίας που είναι αρνητική και αντιστοιχεί στην συντεταγμένη της αντίδρασης. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στην ενέργεια που έχει μέγιστο ως προς μια κατεύθυνση και ελάχιστο ως προς όλες τις άλλες κατευθύνσεις.



4.5 Υπολογισμοί

Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με το πρόγραμμα Gaussian 09⁶².

Έγιναν στο υπολογιστικό σύστημα του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών που αποτελείται από μια συστοιχία υπολογιστών SUN X4100 με τέσσερις υπολογιστικούς πυρήνες ο καθένας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

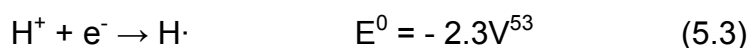
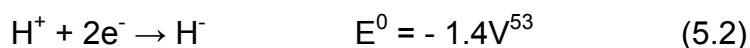
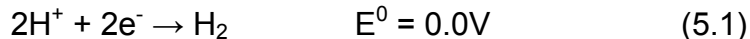
Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

5.1 Εισαγωγή

Η αναγωγή πρωτονίων ως το πρώτο βήμα προς τον σχηματισμό H₂ (εξ. 5.1) αποτελεί έναν από τους πιο θεμελιώδεις μετασχηματισμούς οξειδοαναγωγής, με μεγάλη χημική και βιοχημική σημασία⁵². Η αντίδραση αν και φαίνεται απλή είναι εντούτοις σύνθετη για τους εξής λόγους:

α) Το “H⁺” μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικό και εξαρτάται από τον διαλύτη και την συγκέντρωση,

β) Η αντίδραση είναι δι-ηλεκτρονιακή (εξ. 5.2), όπου η ενδιάμεση ρίζα υδρογόνου είναι υψηλής ενέργειας που σημαίνει ότι αποκλείεται η πιθανότητα αναγωγής των πρωτονίων μέσω της εξίσωσης 5.3 εκτός εάν είναι διαθέσιμοι σταθεροποιητές ριζών.



Καθοριστικό για όλα τα συστήματα κατάλυσης φαίνεται να είναι η δέσμευση των πρωτονίων από μια βάση κατά Brønsted, ακολουθούμενη από την απελευθέρωση H₂ με διάφορους πιθανούς τρόπους. Τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης L_nM μπορούν να ενεργήσουν με τρόπο μοναδικό ως αποδέκτες πρωτονίων, συνδυάζοντας τις ιδιότητες βάσης Brønsted με την οξειδοαναγωγική δραστηριότητα.

Μεταλλικά κέντρα χαμηλού σθένους μονοπυρηνικών συμπλόκων μπορούν να λειτουργήσουν με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δεκτικά στην πρωτονίωση, αν και τα αντίστοιχα οξέα μπορεί να μην είναι πάντα απομονώσιμα. Το πιο ενδιαφέρον είναι ότι η βασικότητα δεσμών M-M σε διπυρηνικά σύμπλοκα, είναι συγκρίσιμη με τη βασικότητα ασθενών αμινών⁵⁴. Επίσης, σε ορισμένες

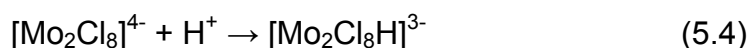
περιπτώσεις έχει παρουσιασθεί ότι η βασικότητα δεσμών M-M είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τη βασικότητα κάθε μετάλλου σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα 18 ηλεκτρονίων ή ακόμα και σε σχέση με τη θέση βασικότητας των υποκαταστατών⁵⁵. Αυτό συνεπάγεται ότι οι δεσμοί μετάλλου-μετάλλου μπορούν με ευκολία να πρωτονιωθούν για τον σχηματισμό συμπλόκων γεφυρωμένων υδριδίων⁵⁶.

Στις υδρογονάσεις ($H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$) οι δεσμοί Fe-Fe και Ni-Fe είναι οι πιθανές θέσεις πρωτονίωσης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός γεφυρωμένου υδριδίου ως το αρχικό στάδιο του σχηματισμού H_2 ^{52α}.

Θεωρητικές μελέτες του μηχανισμού υδρογόνωσης του NiFe υποδεικνύουν ότι τα ενδιάμεσα γεφυρωτικά υδρίδια ευνοούνται⁵⁷ ενεργειακά.

Ένα σύμπλοκο το οποίο έχει προσελκύσει την προσοχή ως προς καταλυτική αναγωγή του πρωτονίου είναι το $[Mo_2Cl_8]^{4-}$.

Το ανιόν προχωράει σε αργή πρωτονίωση με υδροχλωρικό οξύ, σχηματίζοντας το γεφυρωμένο υδρίδιο $[Mo_2(\mu-H)(\mu-Cl)_2Cl_6]^{3-}$ (εξ. 5.4), με την αντίδραση αυτή να αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μιας οξειδωτικής προσθήκης που περιλαμβάνει έναν καλά καθορισμένο δεσμό M-M³⁸. Η κινητική της αντίδρασης σε υδατικό HCl έδειξε ότι υπακούει σε μια γραμμική εξάρτηση σε σχέση με την οξείδωση⁶⁰.

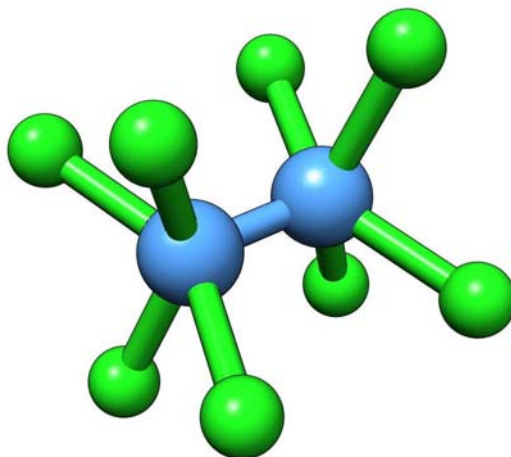


Η θεωρητική μελέτη πολλαπλών δεσμών M-M, έχει αυξανόμενο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας της προόδου της DFT θεωρίας και των μεθόδων κυματοσυνάρτησης που περιλαμβάνουν συσχέτιση ηλεκτρονίων.

Στην παρούσα μελέτη γίνεται η διερεύνηση με θεωρητικούς υπολογισμούς του μηχανισμού της αντίδρασης πρωτονίωσης του $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ σε $[Mo_2Cl_8H]^{3-}$ (εξ. 5.4).

5.2 Δομή $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$

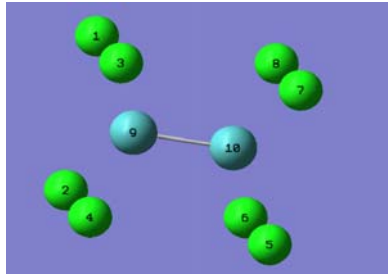
Η δομή του ιόντος του οκταχλωριούχου μολύβδου $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ βελτιστοποιήθηκε με τη χρήση των DFT συναρτησοειδών B3LYP και PBE καταλήγοντας σε ένα ενεργειακό ελάχιστο (Σχήμα 5.1), συμμετρίας C_{2v} . Οι συχνότητες υπολογίστηκαν στο ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας επιφάνειας.



Σχήμα 5.1: Η δομή του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$

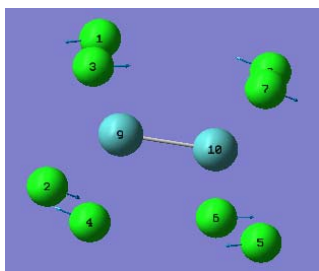
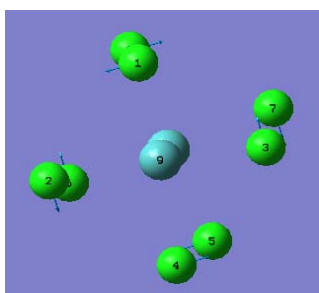
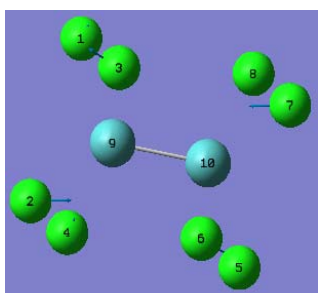
Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.

	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.09433	2.13069
r (Mo-Cl)	2.58037	2.55054
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(7)})$ ($^\circ$)	83.92408	84.34755
$\theta(\text{Cl}_{(7)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(5)})$	83.92408	84.34755
$\theta(\text{Cl}_{(5)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(6)})$	83.92408	84.34755
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(6)})$	83.92408	84.34755
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	108.98612	108.29061
$\theta(\text{Cl}_{(7)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	108.98622	108.29068
$\theta(\text{Cl}_{(6)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	108.98622	108.29068
$\theta(\text{Cl}_{(5)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	108.98612	108.29061
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	108.98622	108.29068
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	108.98613	108.29061
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	108.98622	108.29068
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	108.98622	108.29061

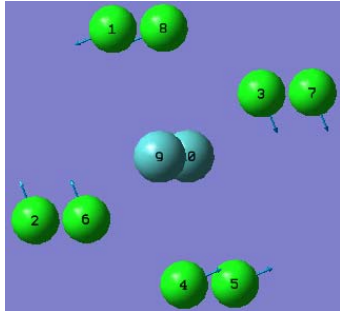
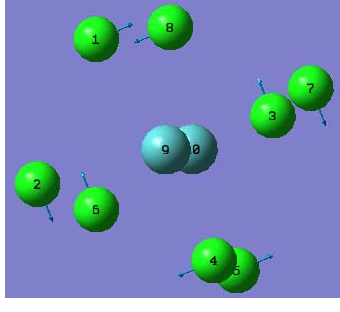
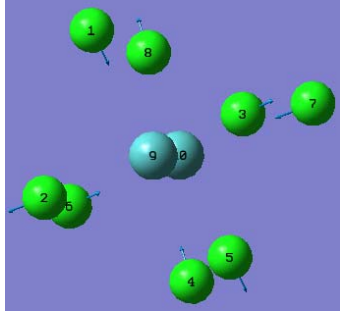
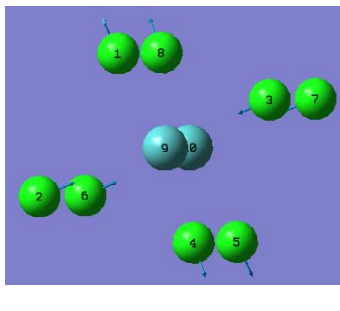
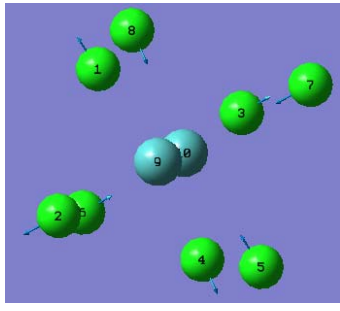
Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

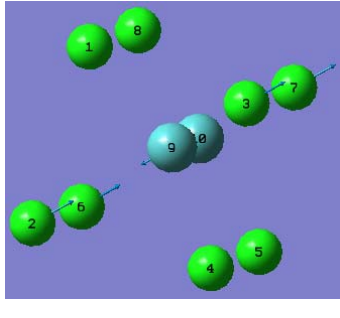
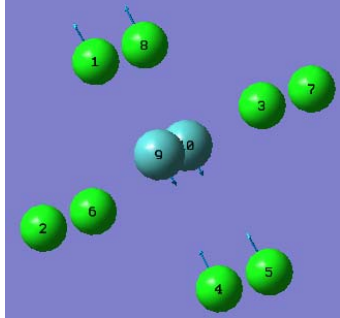
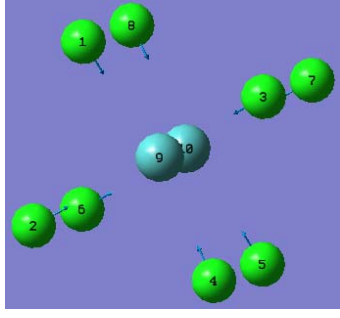
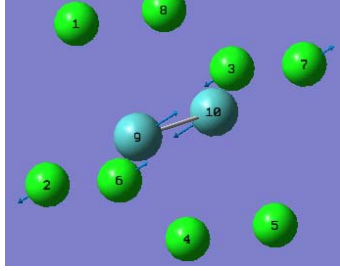
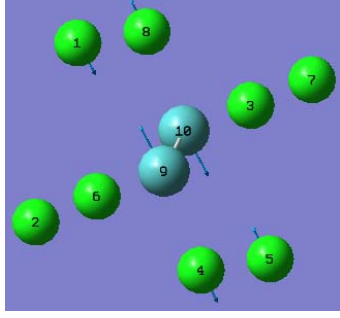
Πίνακας 5.2 Συχνότητες και εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος με υπολογισμούς με B3LYP και PBE της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$.

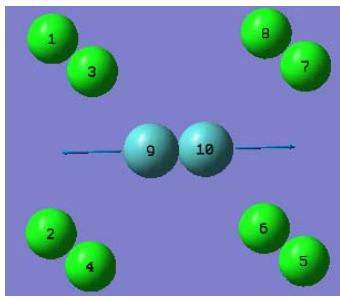
	Αύξων αριθμός	Συχνότητα (B3LYP) (cm^{-1})	Ένταση (B3LYP) (Km/mol)	Συχνότητα (PBE) (cm^{-1})	Ένταση (PBE) (Km/mol)
	1	37.0854	0	38.7106	0
	2	42.2358	0	42.0228	0
	3	80.206	0	79.7009	0

	4	80.2061	0	79.7009	0
	5	80.2926	0	78.0318	0
	6	83.8872	6.9397	78.5262	7.1682
	7	83.8872	6.9397	78.5262	7.1682
	8	111.723	0	106.824	0

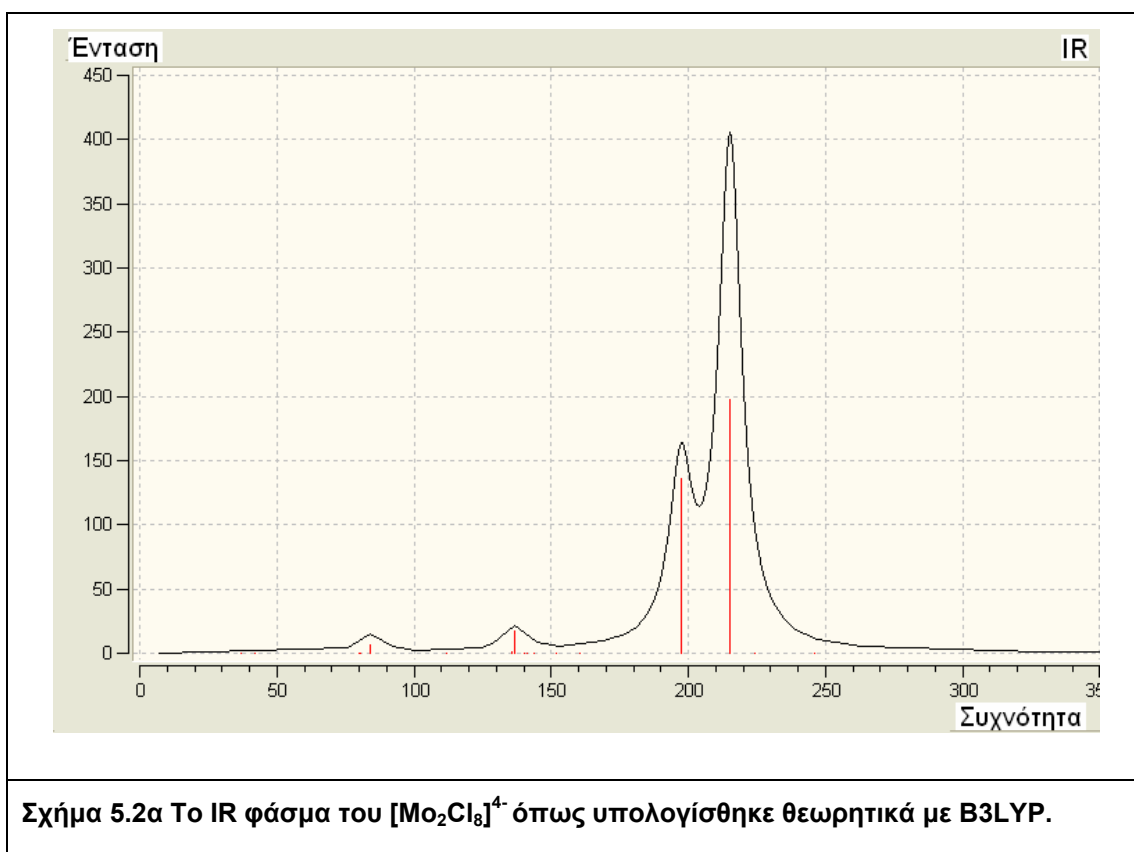
	9	135.868	0.7444	132.899	0.2678
	10	135.869	0.7442	132.899	0.2678
	11	136.685	17.3409	132.83	9.7385
	12	140.444	0	138.827	0
	13	140.445	0	138.827	0

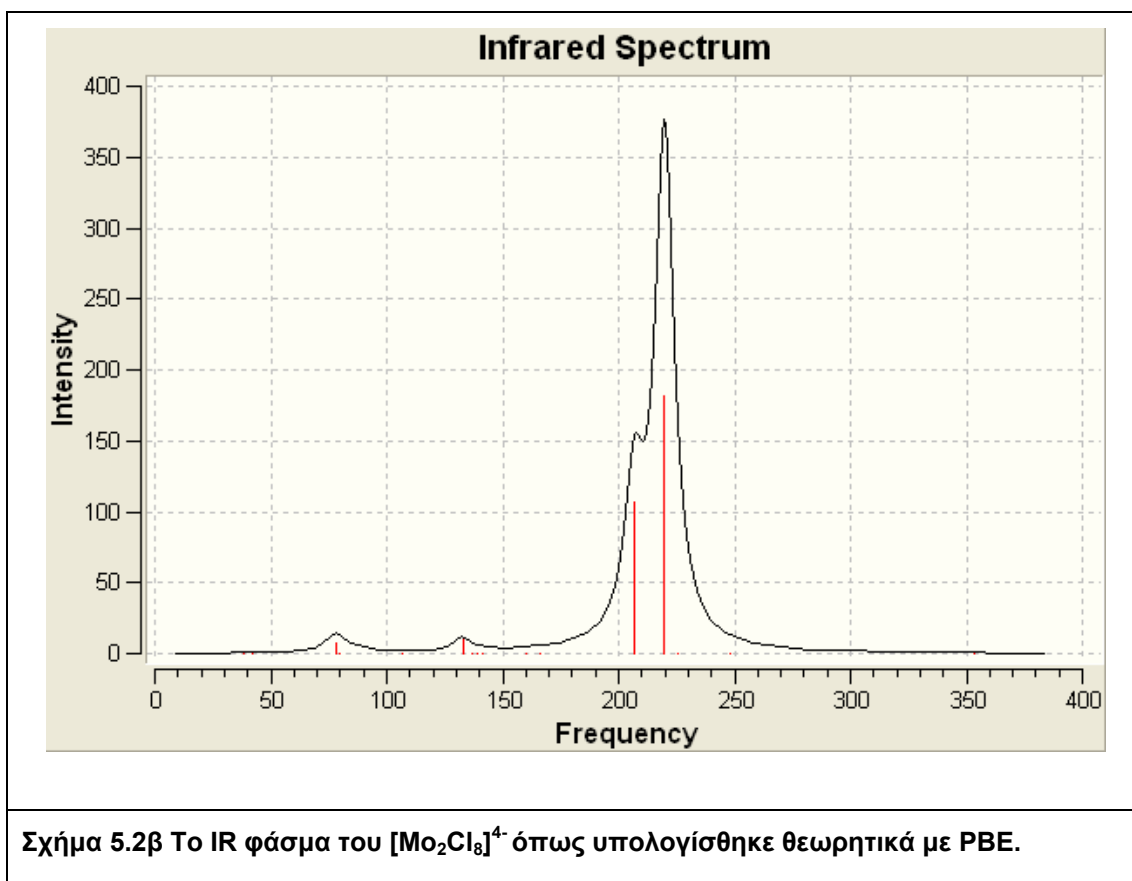
	14	141.095	0	136.951	0
	15	143.973	0	141.141	0
	16	151.882	0	159.904	0
	17	160.244	0	166.411	0
	18	197.277	135.5	206.706	107.306

	19	215.212	197.767	219.821	181.746
	20	215.212	197.767	219.821	181.746
	21	224.294	0	225.378	0
	22	245.8	0	248.438	0
	23	245.8	0	248.438	0

	24	378.313	0	353.612	0
---	----	---------	---	---------	---

Στα Σχήματα 5.2α και 5.2β παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση του φάσματος χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες συχνότητες και εντάσεις.





Σχήμα 5.2β Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται βασικές γεωμετρικές παράμετροι ενώ συγκρίνονται με τα γεωμετρικά δεδομένα που δημοσιεύτηκαν από τους Brencic και Cotton το 1970⁴⁹.

Πίνακας 5.3 Βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς και πειραματικά δεδομένα

	r(Mo-Mo) (Å)	r(Mo-Cl) (Å)	θ(Mo-Mo-Cl) (°)
B3LYP	2.094	2.580	109.0
PBE	2.131	2.550	108.3
Πειραματικά	2.14	2.45	105

Δεν έχουν παρουσιασθεί νεώτερες πειραματικές ή θεωρητικές μελέτες ως προς τη δομή αυτού του ιόντος.

Η διαφορά που υπάρχει μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι στους θεωρητικούς υπολογισμούς το μόριο είναι απομονωμένο σε αέρια φάση χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο μέσος όρος δονήσεων ενώ στα πειραματικά αποτελέσματα οι επιδράσεις των κρυσταλλικού πλέγματος είναι σημαντικές.

Λαμβάνοντας υπόψη την διαφορά που υπάρχει μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων, η συμφωνία ειδικότερα ως προς το μήκος του πολλαπλού δεσμού μετάλλου- μετάλλου είναι πολύ καλή.

Σε μια δημοσίευση των Takagi⁴⁴, Krapp και Frenking για τους τετραπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου αναφέρεται ότι το συναρτησοειδές PBE της Γενικευμένης προσέγγισης της παραγώγου είναι σε αρκετές περιπτώσεις μεγαλύτερης ακρίβειας για την περιγραφή του τετραπλού δεσμού. Εντούτοις, και το B3LYP, το οποίο είναι ένα πάρα πολύ διαδεδομένο συναρτησοειδές, δεν διαφέρει σημαντικά ως προς τα αποτελέσματα σε σχέση με το PBE.

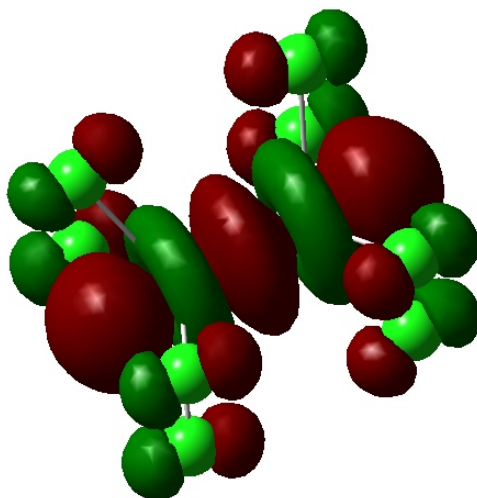
Ο τετραπλός δεσμός καθώς και η $\sigma^2\pi^4\delta^2$ απεικόνισή του, και στις δυο θεωρητικές μεθόδους περιγράφονται σωστά.

Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται το σχήμα των τροχιακών τα οποία εμπλέκονται στον πολλαπλό δεσμό. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα σχήματα των τροχιακών και στις δυο μεθόδους είναι παρόμοια.

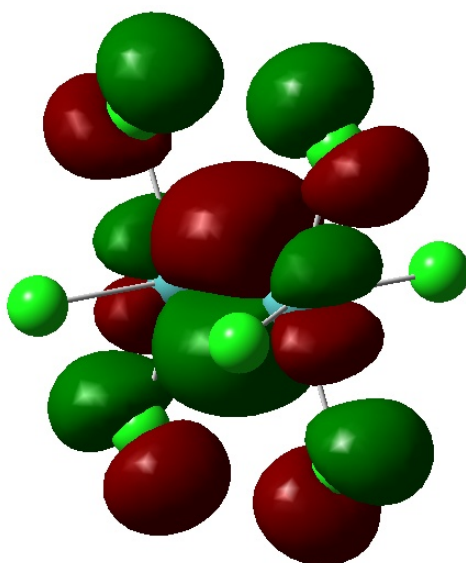
Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην εικόνα 5.1 παρουσιάζονται τα τροχιακά με βάση τους υπολογισμούς με PBE.

Μια περαιτέρω επιβεβαίωση της ακριβούς περιγραφής του μορίου είναι η ακρίβεια στον υπολογισμό των συχνοτήτων δόνησης όπου επιτυγχάνεται μια πλήρη συμφωνία και ειδικότερα με το συναρτησοειδές PBE.

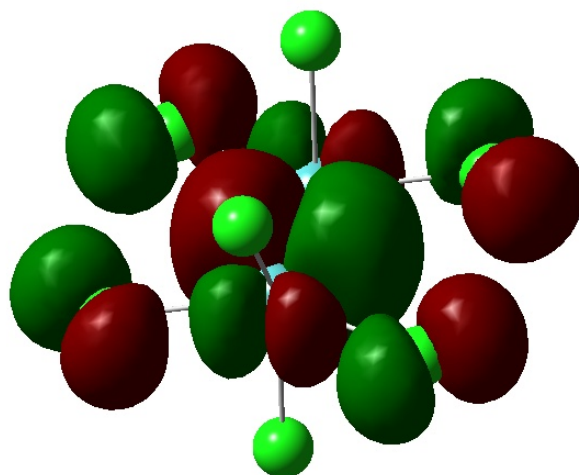
Η συχνότητα της δόνησης έκτασης Mo-Mo προσδιορίστηκε με βάση τη Raman φασματοσκοπία⁵⁸ στα $347.1 \pm 0.5 \text{cm}^{-1}$. Με την DFT/PBE η αρμονική συχνότητα έκτασης υπολογίστηκε στα 354cm^{-1} ενώ με το συναρτησοειδές B3LYP υπολογίστηκε πολύ κοντά με την προηγούμενη τιμή, στα 378cm^{-1} . Άλλες συχνότητες που υπολογίστηκαν με PBE ήταν στα 220cm^{-1} (182km/mol) για τη συμμετρική έκταση του δεσμού Mo-Cl και στα 207cm^{-1} (107km/mol) για την μη-συμμετρική έκταση του δεσμού Mo-Cl.



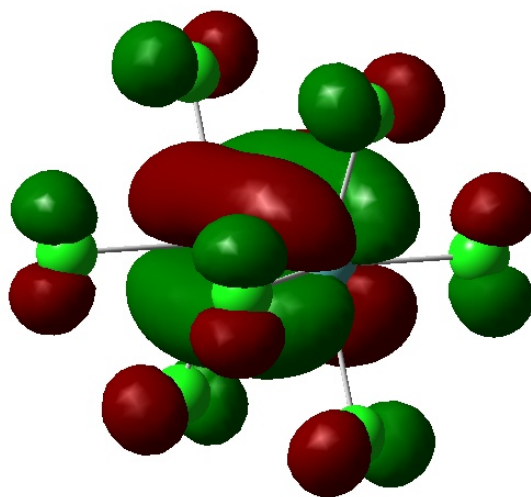
Εικόνα 5.1 (α) Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του σ στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$.



Εικόνα 5.1 (β) Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του ενός από τα δυο π στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$.



Εικόνα 5.1 (γ) Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του δεύτερου από τα δυο π στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$.

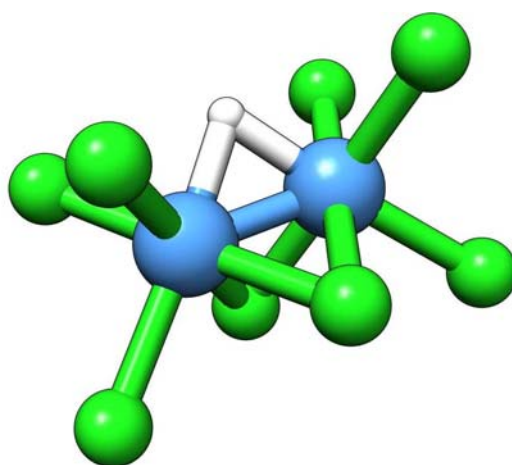


Εικόνα 5.1 (δ) Σχήμα των υψηλότερων κατειλημμένων τροχιακών για το σχηματισμό του δ στο δεσμό $\sigma^2\pi^4\delta^2$ M-M στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$.

5.3 Δομή $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$

Η δομή του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ επίσης βελτιστοποιήθηκε πλήρως με τη χρήση δυο συναρτησοειδών, του B3LYP και του PBE. Βρέθηκε ότι το μήκος του δεσμού Mo-Mo επιμηκύνεται σταθερά κατά 0.15Å ενώ ο δεσμός έχει μετατραπεί από τετραπλός σε τριπλό δεσμό.

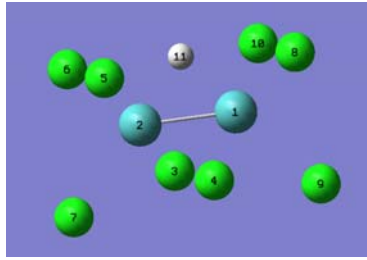
Με την βελτιστοποίηση η δομή που προκύπτει (σχήμα 5.3) αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό ελάχιστο, συμμετρίας C_{2v} .



Σχήμα 5.3: Η δομή του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς.

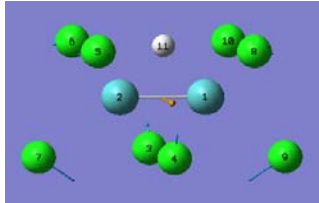
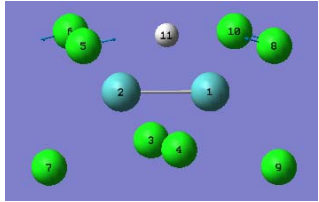
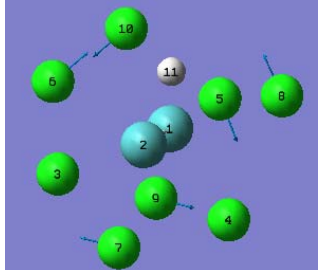
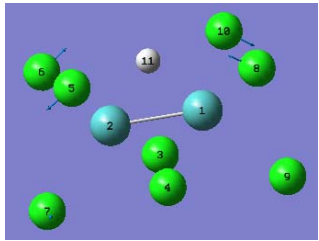
Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

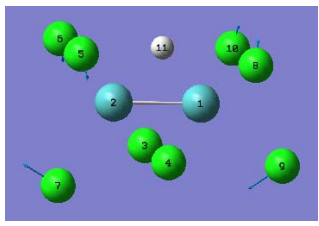
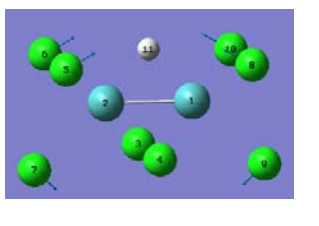
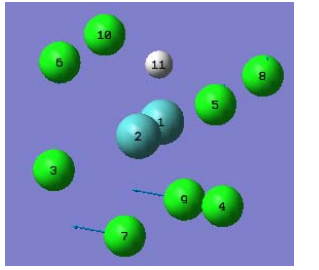
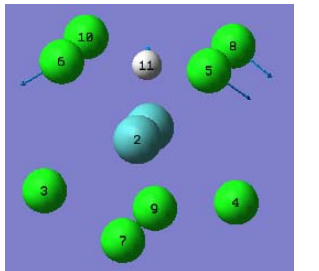
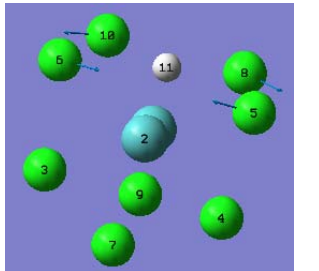
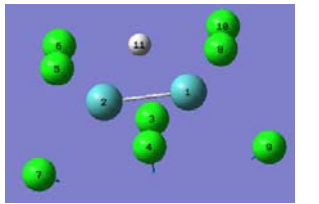
Πίνακας 5.4 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.

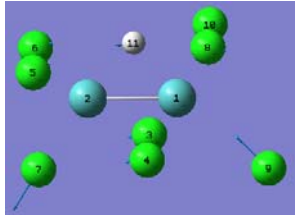
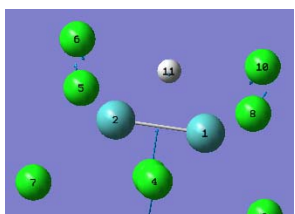
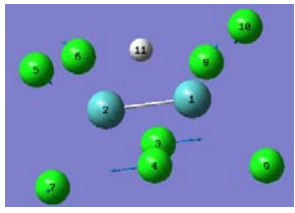
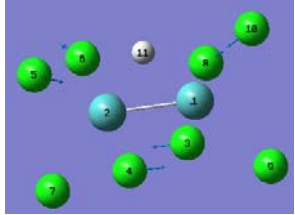
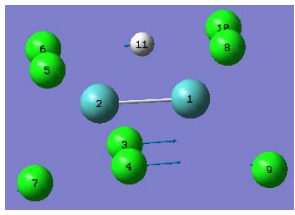
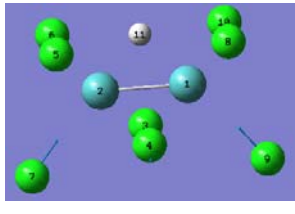
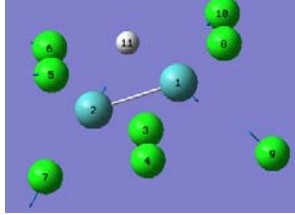
	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.24653	2.27896
r (Mo ₁ -Cl ₈)	2.46265	2.44501
r (Mo ₁ -Cl ₁₀)	2.46266	2.44501
r (Mo ₁ -Cl ₉)	2.58213	2.55722
r (Mo ₁ -Cl ₃)	2.54964	2.53416
r (Mo ₁ -Cl ₄)	2.54964	2.53416
r (Mo ₁ -H ₁₁)	1.80474	1.81277
$\theta(\text{Mo}_{(1)}\text{-H}_{(11)}\text{-Mo}_{(2)})$ (°)	76.98338	77.89134
$\theta(\text{Mo}_{(1)}\text{-Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(2)})$	52.27905	53.44217
$\theta(\text{Mo}_{(1)}\text{-Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(2)})$	52.27911	53.44220
$\theta(\text{Cl}_{(10)}\text{-Mo}_{(1)}\text{-Cl}_{(8)})$	91.17239	91.29340
$\theta(\text{Cl}_{(10)}\text{-Mo}_{(1)}\text{-Cl}_{(9)})$	94.44447	94.72242
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(1)}\text{-Cl}_{(9)})$	94.44424	94.72223
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(1)}\text{-Cl}_{(9)})$	85.94701	86.15260
$\theta(\text{Cl}_{(9)}\text{-Mo}_{(1)}\text{-Mo}_{(2)})$	133.39698	132.88798
$\theta(\text{Cl}_{(10)}\text{-Mo}_{(1)}\text{-Mo}_{(2)})$	116.88100	116.91136

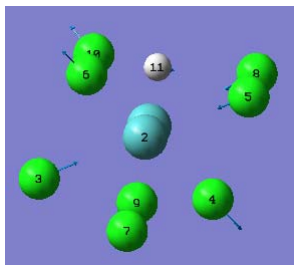
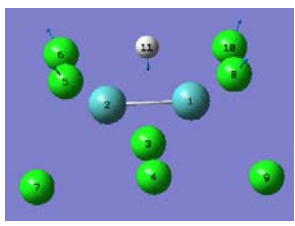
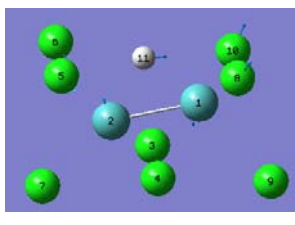
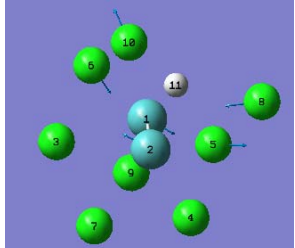
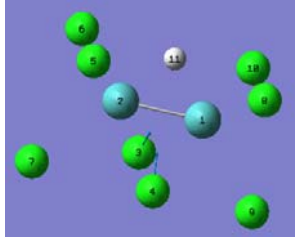
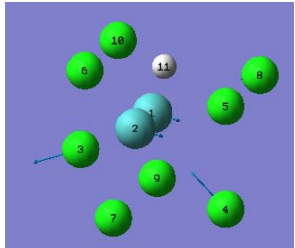
Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

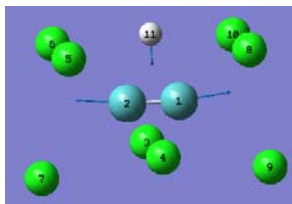
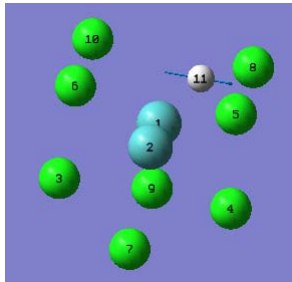
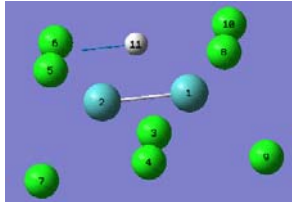
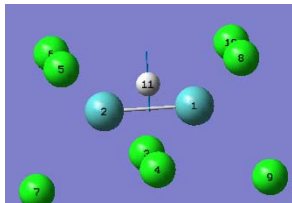
Πίνακας 5.5 Συχνότητες και εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος με υπολογισμούς με B3LYP και PBE του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

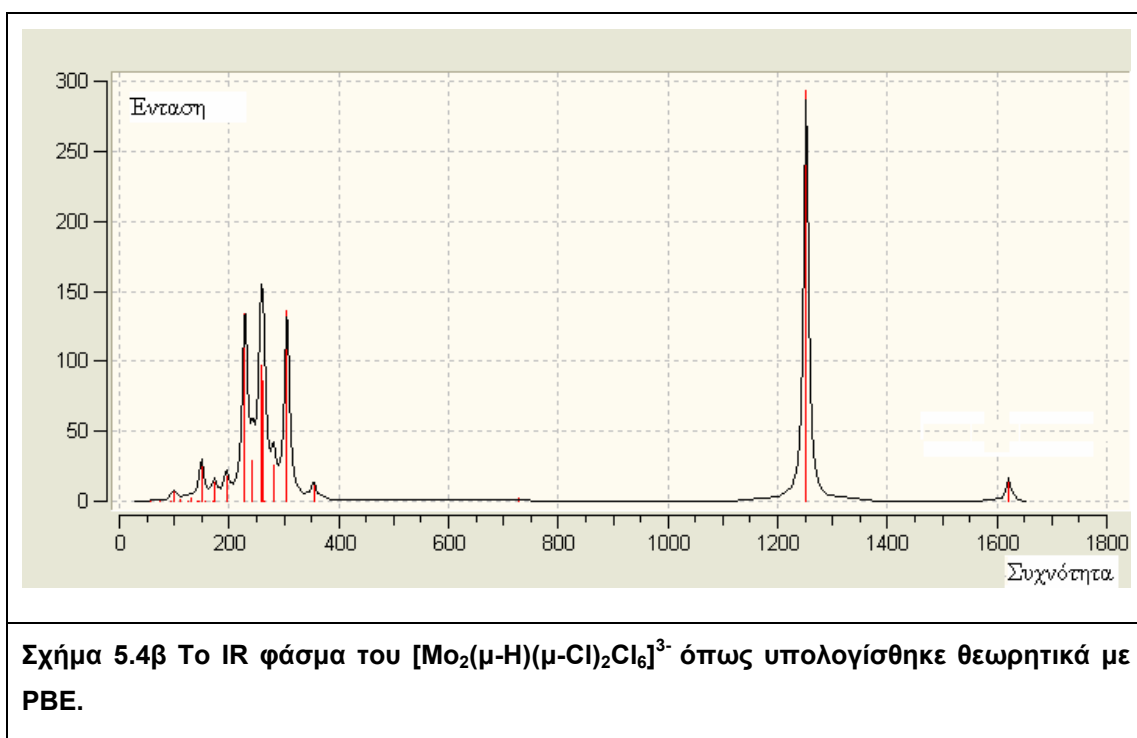
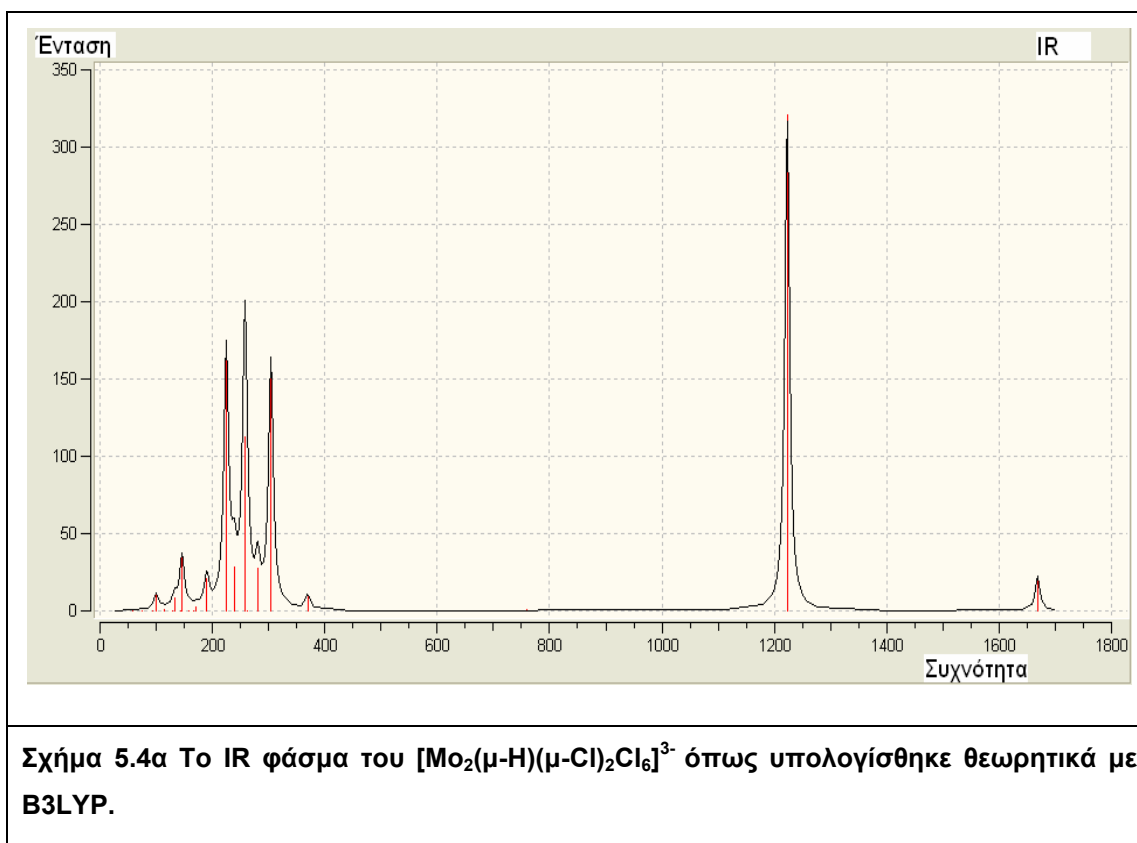
	Αύξων αριθμός	Συχνότητα (B3LYP) (cm^{-1})	Ένταση (B3LYP) (Km/mol)	Συχνότητα (PBE) (cm^{-1})	Ένταση (PBE) (Km/mol)
	1	57.6639	0.4846	57.4896	0.4804
	2	75.1594	0.302	72.5877	0.3852
	3	75.1995	0	73.4343	0
	4	94.0327	0	92.9774	0

	5	99.775	10.34	99.0063	7.1478
	6	99.913	0.0768	95.2581	0.0683
	7	114.655	1.1726	111.907	0.7943
	8	128.886	0.4144	125.927	0.2685
	9	132.688	8.2688	131.062	2.6167
	10	144.618	0	141.736	0.0364

 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 7, 9, and 10.	11	145.865	34.356	149.768	28.2084
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 4 and 9.	12	146.385	0.45	144.344	0.5367
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 4 and 9.	13	158.083	0	155.214	0
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 5, 7, 8, 9, and 10.	14	167.12	0	171.221	0
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 3 and 4.	15	170.046	2.8601	172.944	13.0137
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 7, 9, and 10.	16	189.864	20.7046	194.973	17.6215
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1 and 2 are blue, while atoms 3 through 10 are green. Atom 11 is a small white sphere. Blue arrows point to atoms 5, 7, 9, and 10.	17	224.612	166.58	228.868	134.12

	18	239.027	28.1997	243.04	28.8304
	19	257.375	112.265	257.633	96.8462
	20	258.887	83.9641	262.612	85.798
	21	261.612	0	264.034	0
	22	280.651	27.5196	280.964	25.8224
	23	304.094	160.236	305.567	136.331

	24	369.712	9.605	354.2	11.9967
	25	759.395	0.5809	727.821	1.8251
	26	1223.01	320.942	1251.94	293.361
	27	1668.69	22.4527	1621.25	16.5751



Το μόριο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ έχει ερευνηθεί στο παρελθόν πειραματικά παρέχοντας δεδομένα ακτίνων-Χ και σκέδασης νετρονίων³⁸ καθώς και φασματοσκοπικά δεδομένα IR⁵⁹.

Στον πίνακα 5.6 συγκρίνονται τα στοιχεία που προέκυψαν με τις υπολογιστικές μεθόδους με αυτά που προήλθαν από τις πειραματικές μελέτες.

Στον πίνακα 5.6, το $Cl_{\text{γεφυρ}}$ αναφέρεται σε ένα γεφυρωμένο άτομο Cl, το Cl_{transH} αναφέρεται σε ένα άτομο Cl το οποίο είναι trans ως προς το γεφυρωμένο άτομο του H, ενώ το Cl_{transCl} αναφέρεται σε ένα άτομο Cl που είναι trans ως προς τα γεφυρωμένα και τα υπόλοιπα άτομα Cl.

Πίνακας 5.6 Βασικά χαρακτηριστικά της δομής του $[Mo_2(\mu-H)(\mu-Cl)_2Cl_6]^{3-}$ με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς και πειραματικά δεδομένα.

	Mo-Mo	Mo-H	Mo- $Cl_{\text{γεφυρ}}$	Mo- Cl_{transH}	Mo- Cl_{transCl}	Mo-H-Mo	v1	v2
PBE	2.279	1.813	2.534	2.557	2.445	77.9	1252	1621
B3LYP	2.246	1.805	2.550	2.582	2.463	77.0	1223	1669
Ακτίνες- X^{38}	2.376	1.73	2.478	2.498	2.394	86		
Σκέδαση νετρονίων ³⁸	2.357	1.823	2.486	2.490	2.401	80.6		
Πειραματικά δεδομένα IR ⁵¹							1248 - 1270	1553 - 1580

Με βάση τον πίνακα 5.6 παρατηρείται μια πάρα πολύ καλή συμφωνία, εάν λάβουμε υπόψη μας ότι τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται στη στερεά κατάσταση.

Είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον το να αναφερθεί ότι η σειρά ταξινόμησης του μήκους του δεσμού



που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα συμφωνεί απόλυτα με τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών.

Οι συχνότητες δόνησης που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με PBE και περιέχονται στον πίνακα 5.6 είναι αυτές μόνο που συγκρίνονται με τις πειραματικές. Οι συχνότητες αυτές δόνησης αντιστοιχούν στις κινήσεις του γεφυρωμένου ατόμου του H παράλληλα (ν_1) (1252cm^{-1}) και κάθετα (ν_2) (1621cm^{-1}) στον τριπλό δεσμό. Οι εντάσεις που έχουν υπολογισθεί με PBE είναι των 293km/mol και 16km/mol αντίστοιχα, σε συμφωνία με το φάσμα που έχει μετρηθεί, όπου η δεύτερη ένταση παρουσιάζεται ως μεσαία ενώ η πρώτη ως πάρα πολύ ισχυρή.

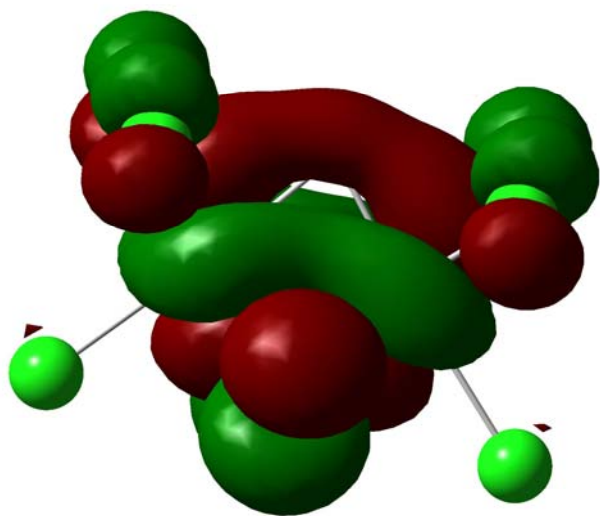
Άλλες συχνότητες που υπολογίσθηκαν με PBE είναι διάφορες συχνότητες έκτασης του δεσμού Mo-Cl στα 306 cm^{-1} (136km/mol), 281 cm^{-1} (26km/mol), 263 cm^{-1} (86km/mol), 258 cm^{-1} (97km/mol), 243 cm^{-1} (29km/mol), 229 cm^{-1} (134km/mol) και 195 cm^{-1} (17km/mol).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η συχνότητα έκτασης του δεσμού Mo-Mo υπολογίσθηκε στα 354cm^{-1} , πρακτικά αμετάβλητη σε σχέση με την αντίστοιχη στην πλειάδα $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$. Η διαφορά βρίσκεται όμως ότι στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ η δόνηση είναι τώρα IR ενεργή με μια ένταση των 12km/mol .

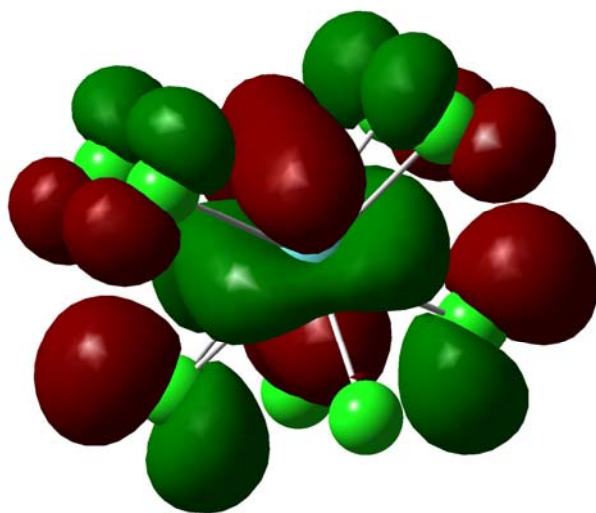
Με βάση τα παραπάνω είναι φανερό ότι οι θεωρητικές μέθοδοι που επιλέχθηκαν περιγράφουν με ακρίβεια τις δυο πλειάδες $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ και $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$, όπου σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής το πρώτο είναι το αντιδρών και το δεύτερο είναι το προϊόν.

Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται, με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με PBE, το σχήμα των τροχιακών τα οποία εμπλέκονται στον πολλαπλό δεσμό.

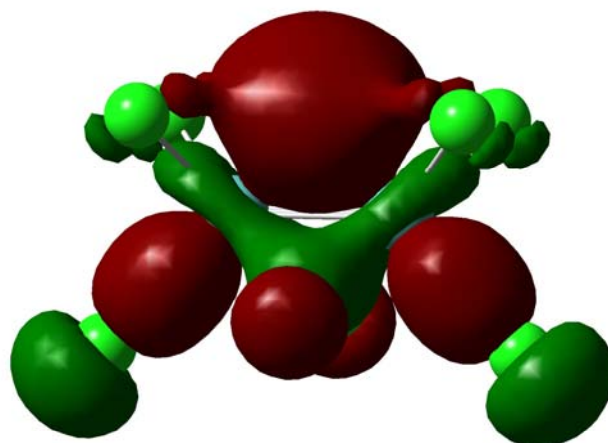
Θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα σχήματα των τροχιακών και στις δυο μεθόδους είναι παρόμοια.



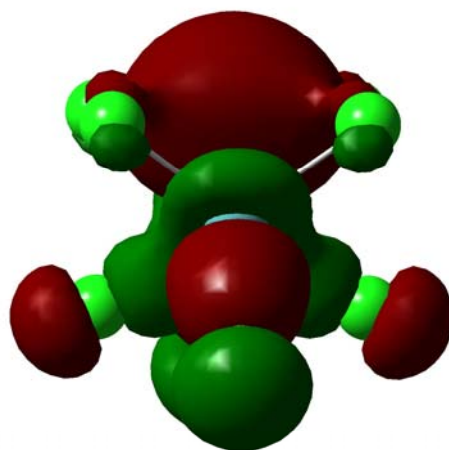
Εικόνα 5.2 (α) HOMO του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$



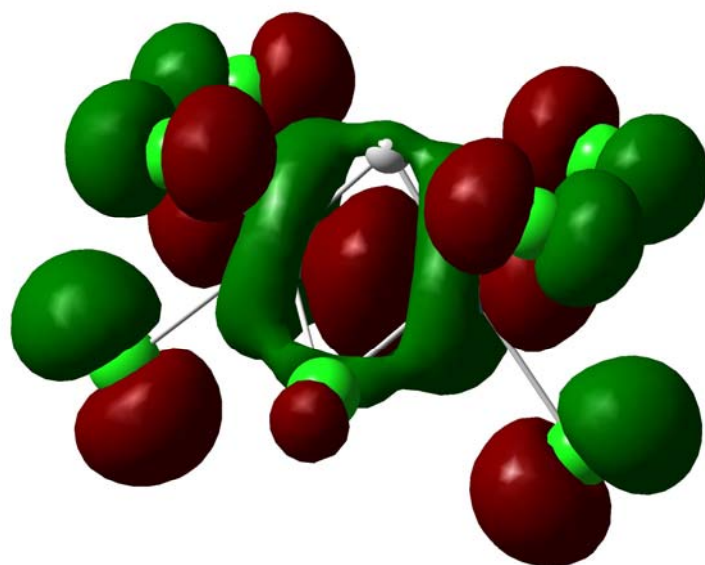
Εικόνα 5.2 (β) HOMO του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία



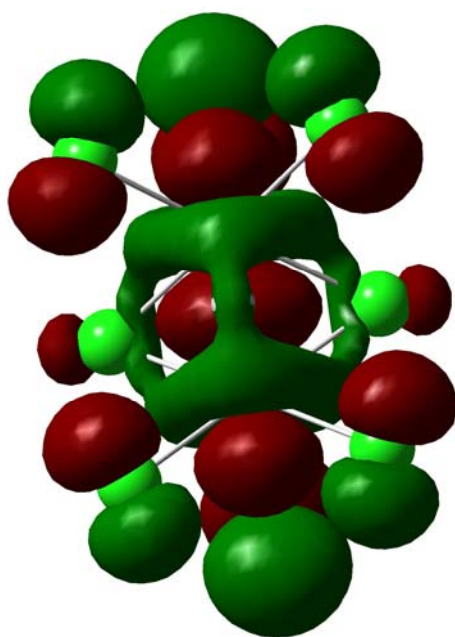
Εικόνα 5.2 (γ) HOMO -27 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$



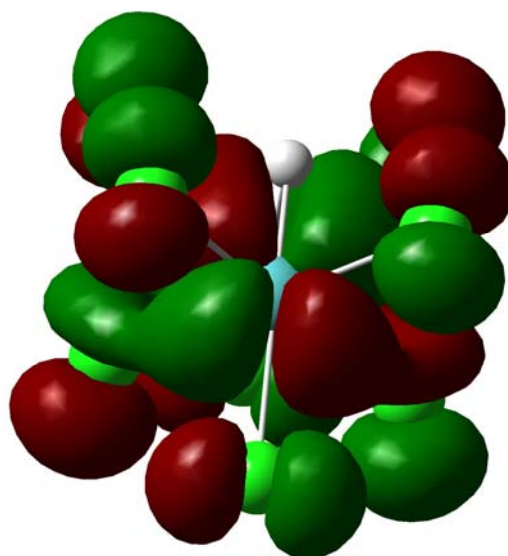
Εικόνα 5.2 (δ) HOMO -27 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία



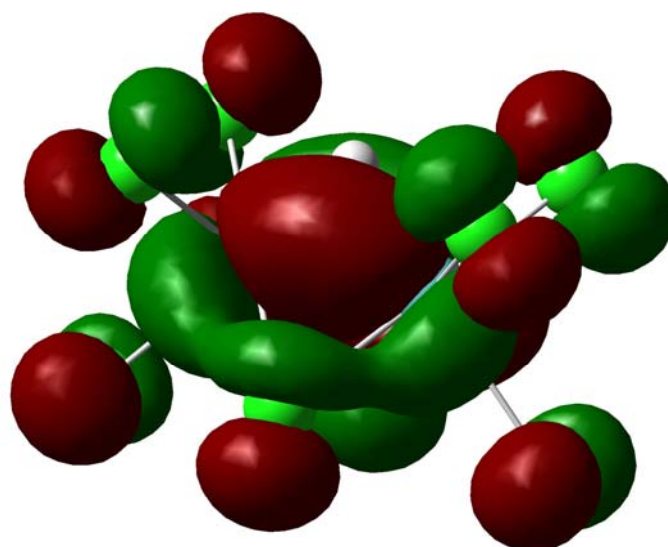
Εικόνα 5.2 (ε) HOMO -2 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$



Εικόνα 5.2 (ζ) HOMO -2 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία



Εικόνα 5.2 (η) HOMO -1 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$



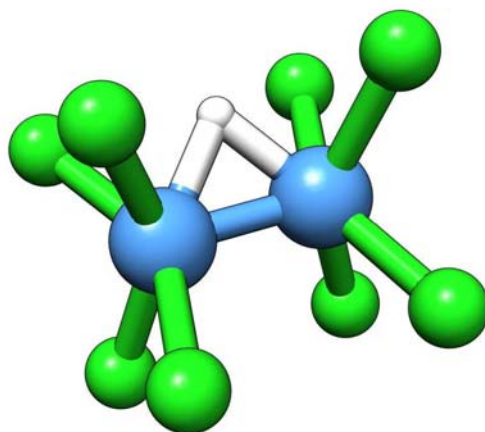
Εικόνα 5.2 (θ) HOMO -1 του μορίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ από άλλη οπτική γωνία

5.4 Μηχανισμός αντίδρασης χωρίς την παρουσία διαλύτη

Αρχικά, ο μηχανισμός αντίδρασης μελετήθηκε για μόρια απομονωμένα, χωρίς να υπολογιστεί οποιαδήποτε αλληλεπίδραση με τον διαλύτη ή οποιαδήποτε άλλα μόρια στο υγρό περιβάλλον.

Ένα πρωτόνιο προσεγγίζοντας κατακόρυφα τον τετραπλό δεσμό του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, βρέθηκε ότι εύκολα δεσμεύεται σε μια μεριά του μορίου ως γεφυρωμένο Η. Η πτώση της ενέργειας είναι αρκετά σημαντική εξαιτίας του υψηλού φορτίου 4- του αντιδρώντος. Η ενδιάμεση δομή $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$, όπου σε μια μεριά υπάρχει το $\mu\text{-H}$ ενώ τα άλλα δυο άτομα του Cl δεν έχουν ακόμα κινηθεί προς τις θέσεις γέφυρας και όπου το συνολικό φορτίο είναι 3-, βρέθηκε να είναι σταθερή με τοπικό ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας επιφάνειας. Το ενδιάμεσο αυτό σύμπλοκο αναφέρθηκε αρχικά από τους Miller και Haim⁶⁰, χωρίς όμως να έχει απομονωθεί ή να έχει μελετηθεί θεωρητικά.

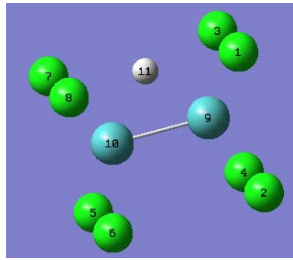
Η δομή του ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ επίσης βελτιστοποιήθηκε πλήρως με τη χρήση δυο συναρτησοειδών, του B3LYP και του PBE. Με τους θεωρητικούς αυτούς υπολογισμούς προσδιορίστηκαν τα γεωμετρικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν το σύμπλοκο καθώς και το IR φάσμα του. Η δομή του ενδιάμεσου μορίου παρουσιάζεται στο σχήμα 5.5, χρησιμοποιώντας το συναρτησοειδές PBE.



Σχήμα 5.5: Η δομή του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

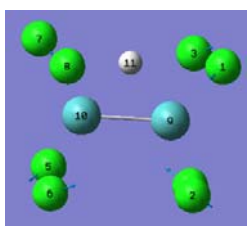
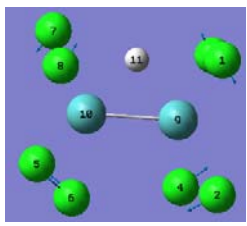
Πίνακας 5.7 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.

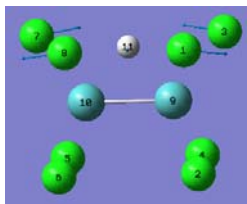
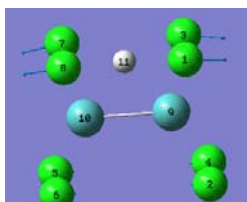
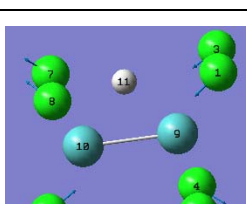
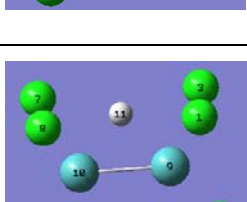
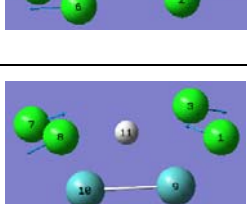
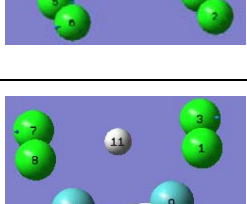
	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.24310	2.26987
r (Mo ₉ -Cl ₁)	2.48707	2.46783
r (Mo ₉ -Cl ₃)	2.48709	2.46785
r (Mo ₉ -H ₁₁)	1.79501	1.80220
r (Mo ₉ -Cl ₂)	2.45600	2.43945
r (Mo ₉ -Cl ₄)	2.45601	2.43946
r (Mo ₁₀ -H ₁₁)	1.79499	1.80223
r (Mo ₁₀ -Cl ₇)	2.48736	2.46799
r (Mo ₁₀ -Cl ₈)	2.48733	2.46797
r (Mo ₁₀ -Cl ₅)	2.45556	2.43921
r (Mo ₁₀ -Cl ₆)	2.45555	2.43920
$\theta(\text{Mo}_{(9)}\text{-H}_{(11)}\text{-Mo}_{(10)})$ (°)	77.33752	78.06251
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(3)})$	88.28866	88.50741

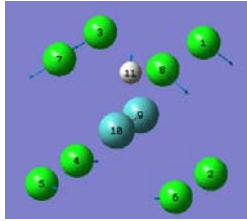
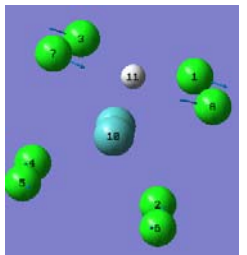
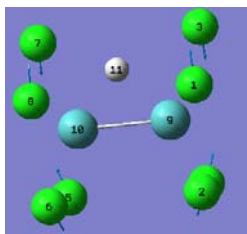
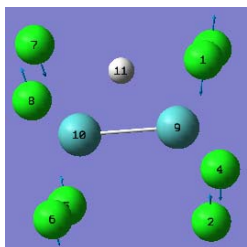
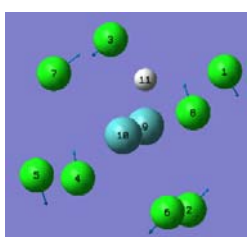
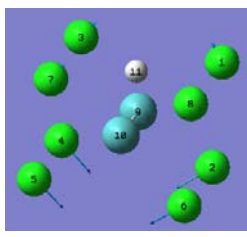
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	84.58393	84.94679
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	110.11221	109.27949
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	110.11649	109.28283
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	105.21702	104.72356
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	105.21328	104.72049
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(2)})$	82.91685	83.39628
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	82.91458	83.39435

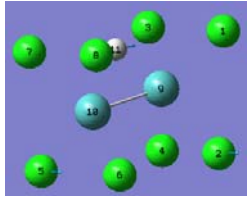
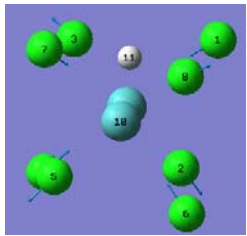
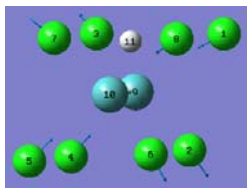
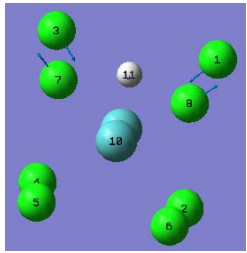
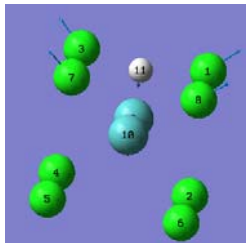
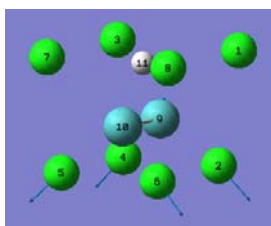
Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8.

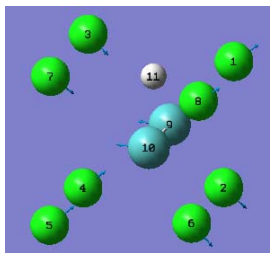
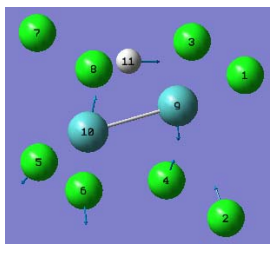
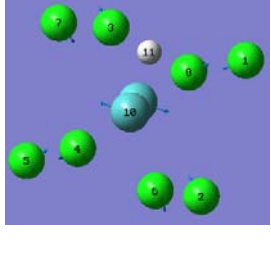
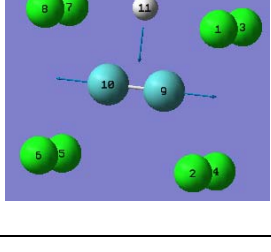
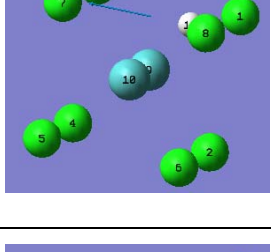
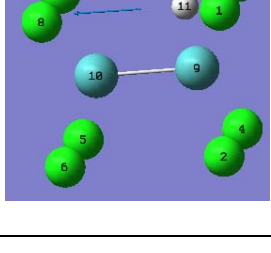
Πίνακας 5.8 Συχνότητες και εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος με υπολογισμούς με B3LYP και PBE του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$.

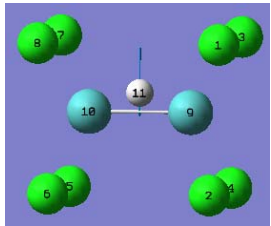
	Αύξων αριθμός	Συχνότητα (cm^{-1}) (B3LYP)	Ένταση (Km/mol) (B3LYP)	Συχνότητα (cm^{-1}) (PBE)	Ένταση (Km/mol) (PBE)
	1	28.4288	0	32.8717	0
	2	52.5692	0	53.0471	0

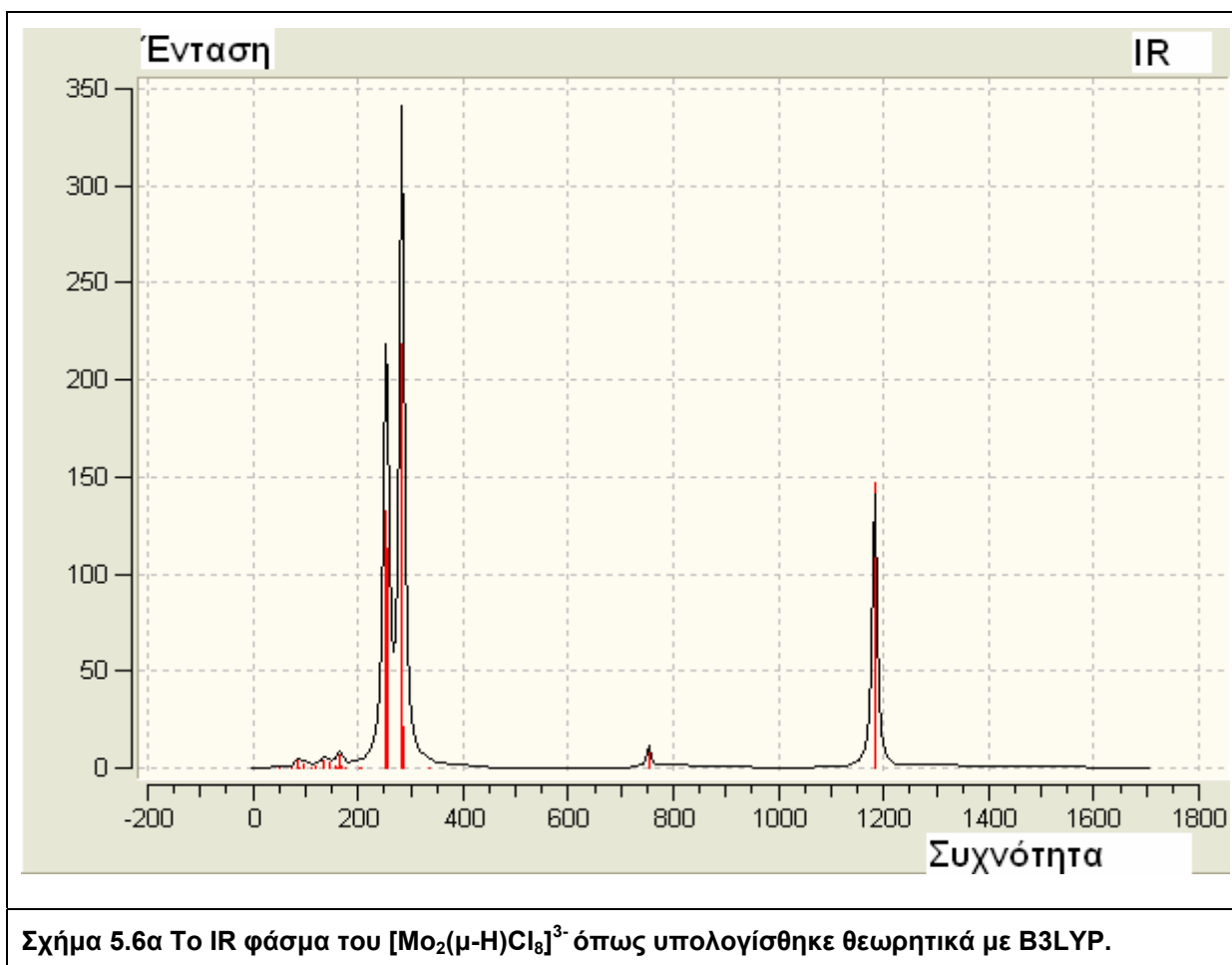
	3	72.2408	0.4681	70.5503	0.6601
	4	84.9997	3.9057	81.6417	3.7123
	5	88.3914	0.0846	87.9132	0.0567
	6	98.1761	1.627	94.918	1.6722
	7	110.999	0	109.02	0
	8	118.797	0.5717	114.563	0.7742

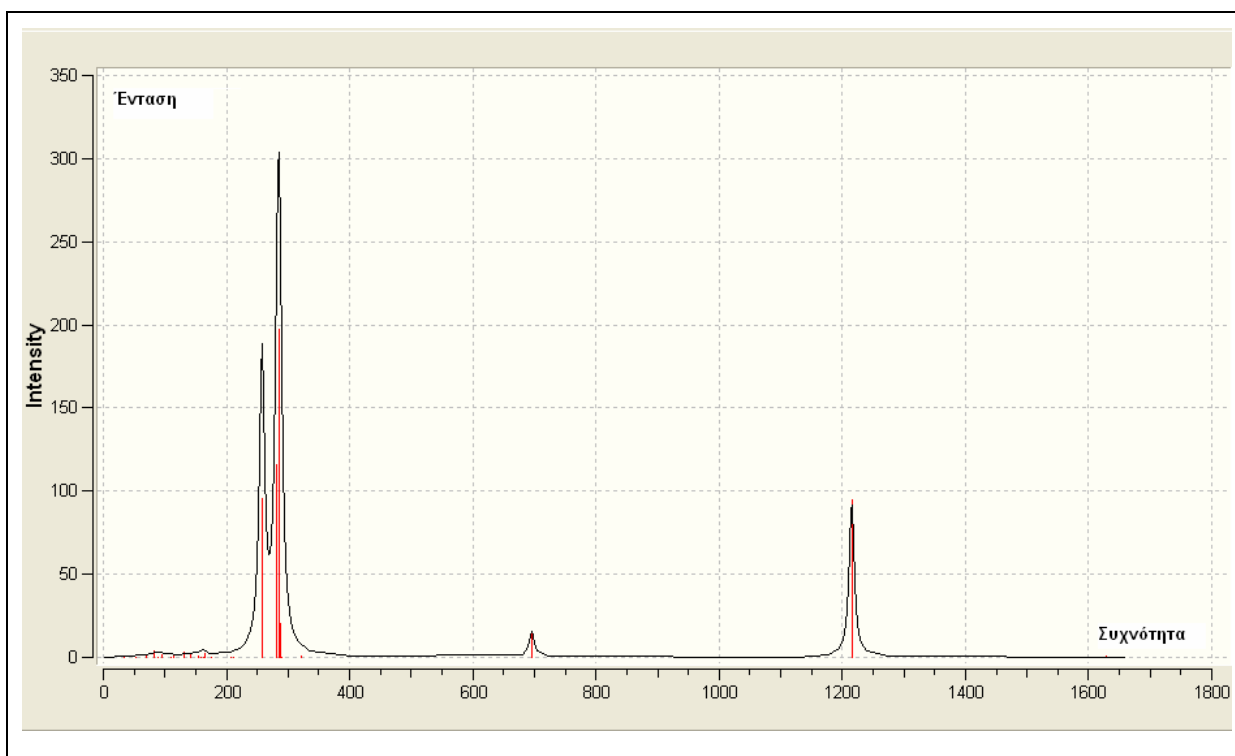
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-8 are green, 9-10 are blue, and 11 is white. Atoms 7, 8, 9, and 10 are connected by single bonds. Atoms 1-6 and 11 are peripheral.	9	134.948	4.1183	131.618	2.9699
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-8 are green, 9-10 are blue, and 11 is white. Atoms 1-8 are arranged in a ring-like structure around atoms 9 and 10. Atoms 11 and 9 are connected.	10	144.277	2.9028	141.682	1.4922
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-8 are green, 9-10 are blue, and 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Atoms 1-8 and 11 are peripheral.	11	158.977	1.1509	154.723	0.8193
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-8 are green, 9-10 are blue, and 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Atoms 1-8 and 11 are peripheral.	12	161.89	0	159.315	0
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-8 are green, 9-10 are blue, and 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a single bond. Atoms 1-8 and 11 are peripheral.	13	165.992	6.6338	164.075	2.709
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-8 are green, 9-10 are blue, and 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a single bond. Atoms 1-8 and 11 are peripheral.	14	167.159	0.5481	162.53	0.3712

	15	177.937	0.4437	175.122	0.2091
	16	201.76	0.0005	207.006	0.0002
	17	208.238	0.0451	212.374	0.0009
	18	251.883	132.175	257.052	85.0005
	19	255.723	113.427	258.158	95.4407
	20	282.85	105.237	282.353	115.749

	21	283.731	218.054	285.671	197.68
	22	285.386	20.8744	287.23	20.2643
	23	288.561	0.0089	290.163	0.0026
	24	336.623	0.3437	322.324	0.5534
	25	753.387	11.8261	695.857	15.4399
	26	1183.02	146.819	1215.31	94.8244

	27	1675.16	0.0431	1628.92	0.6655
---	----	---------	--------	---------	--------





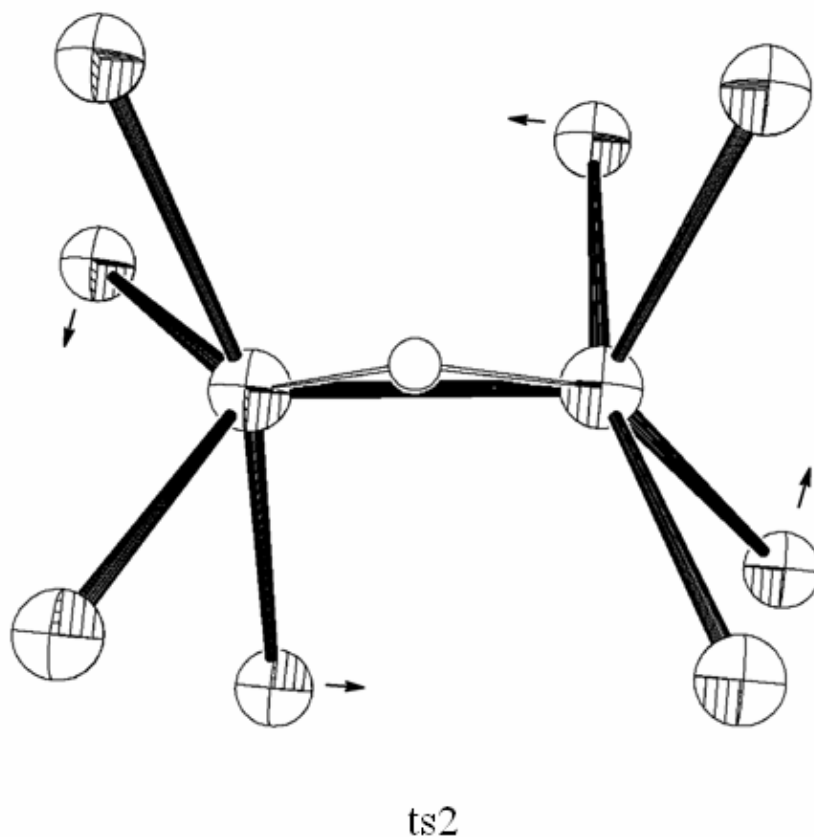
Σχήμα 5.6β Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.

Με βάση τους υπολογισμούς με PBE, το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ είναι 2.270\AA (0.009\AA μικρότερο από το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$), του δεσμού Mo-H στα 1.802\AA (0.011\AA μικρότερο), ενώ η γωνία Mo-H-Mo παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη στις 78° .

Με βάση τους υπολογισμούς με PBE, οι δεσμοί Mo-Cl έχουν όλοι μήκος 2.468\AA στην πλευρά του H ενώ έχουν μήκος 2.439\AA από την άλλη μεριά. Οι συχνότητες δόνησης ν_1 και ν_2 έχουν υπολογιστεί στα 1215 cm^{-1} (95 km/mol) και στα 1629 cm^{-1} (1 km/mol) αντίστοιχα. Η μετατόπιση δεν είναι σημαντική σε σχέση με τα δεδομένα του πίνακα 5.2, σε αντίθεση με την ένταση η οποία παρουσιάζει μια σημαντική πτώση. Μια νέα κορυφή εμφανίζεται στα 696 cm^{-1} (15 km/mol) η οποία αντιστοιχεί σε μια τρίτη δόνηση του H κάθετη στο επίπεδο Mo-H-Mo. Η συχνότητα έκτασης του δεσμού Mo-Mo υπολογίσθηκε στα 322 cm^{-1} (0.5 km/mol).

Βασιζόμενοι στα παραπάνω ευρήματα, γεωμετρικά και IR φασματοσκοπίας, ο πειραματικός προσδιορισμός του σταθερού αυτού ενδιαμέσου θα ήταν δυνατόν να επιτευχθεί.

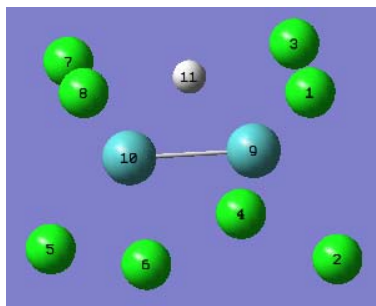
Ο μηχανισμός της υδρογόνωσης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ συνεχίζει, με την αναδιάταξη του ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$, μέσω μιας χαμηλής μεταβατικής κατάστασης η οποία παίρνει το όνομα **ts2**. Η δομή του **ts2** παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7: Η δομή του **ts2**, όπου τα Cl με το βέλος βρίσκονται κάτω από το επίπεδο της σελίδας.

Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής του **ts2** οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

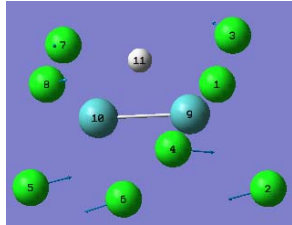
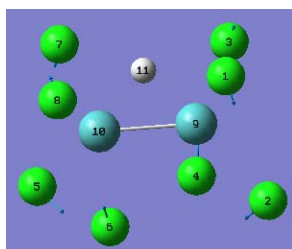
Πίνακας 5.9 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της ts2 με B3LYP και PBE.

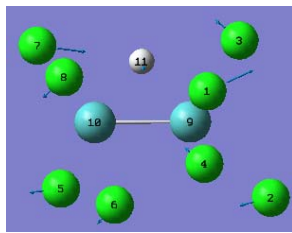
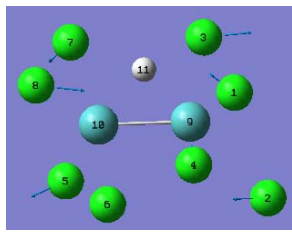
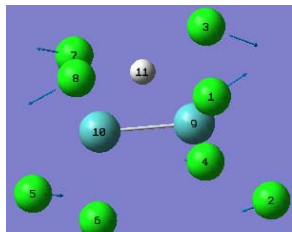
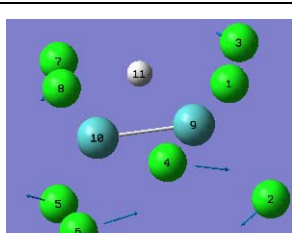
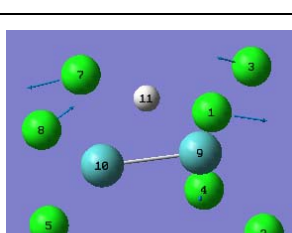
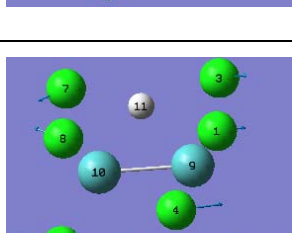
	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.23375	2.26045
r (Mo ₉ -Cl ₁)	2.48650	2.46850
r (Mo ₉ -Cl ₃)	2.44802	2.42622
r (Mo ₉ -H ₁₁)	1.79662	1.80229
r (Mo ₉ -Cl ₂)	2.49599	2.48262
r (Mo ₉ -Cl ₄)	2.48087	2.46642
r (Mo ₁₀ -H ₁₁)	1.79662	1.80229
r (Mo ₁₀ -Cl ₇)	2.48650	2.46850
r (Mo ₁₀ -Cl ₈)	2.44802	2.42623
r (Mo ₁₀ -Cl ₅)	2.49599	2.48261
r (Mo ₁₀ -Cl ₆)	2.48087	2.46642
$\theta(\text{Mo}_{(9)}\text{-H}_{(11)}\text{-Mo}_{(10)})$ (°)	76.87387	77.67360
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(3)})$	90.55383	90.82046
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	83.92400	84.04526
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	108.14895	107.91085
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	114.40994	113.21402

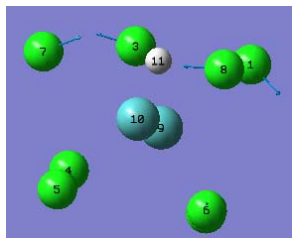
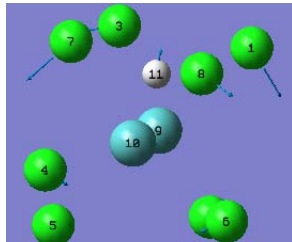
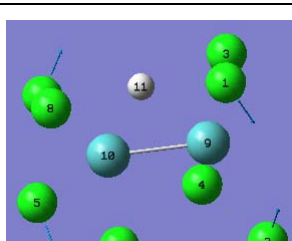
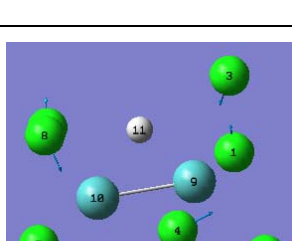
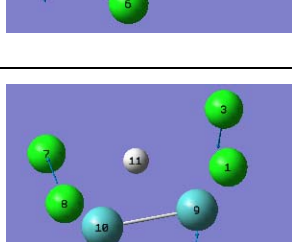
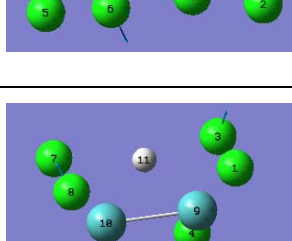
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	121.25513	121.29031
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	90.51746	89.86997
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(2)})$	84.45732	84.94574
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	83.41512	83.69666

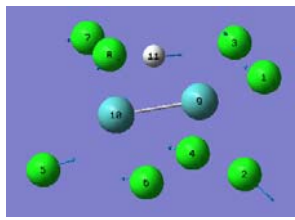
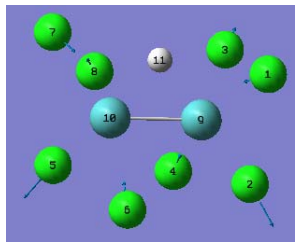
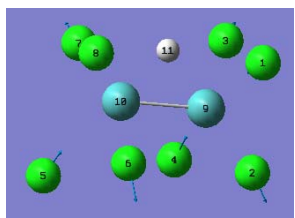
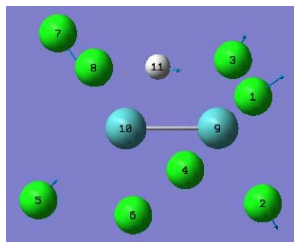
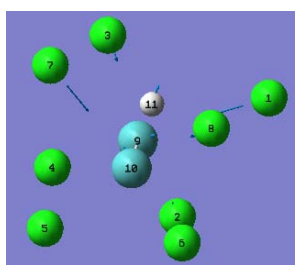
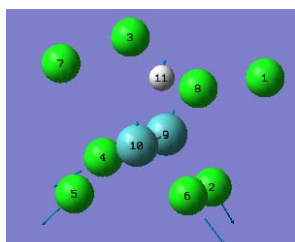
Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10.

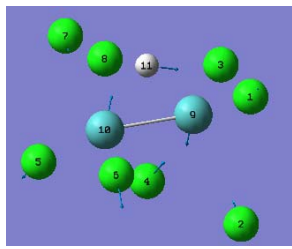
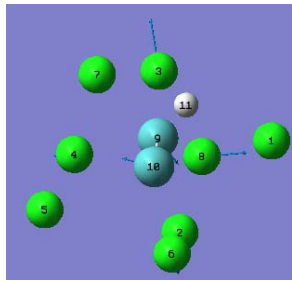
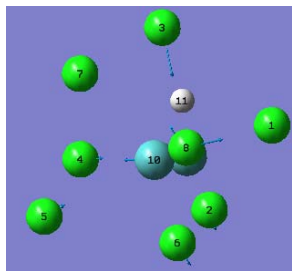
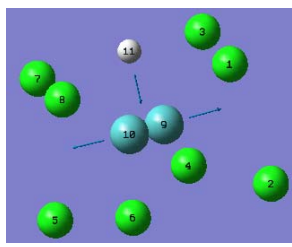
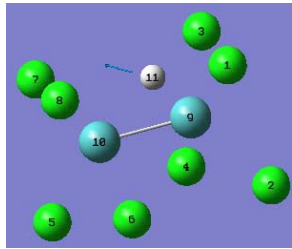
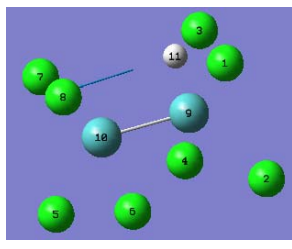
Πίνακας 5.10 Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR με υπολογισμούς με B3LYP και PBE της μεταβατικής κατάστασης ts2.

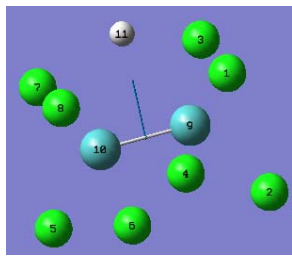
	Αύξων αριθμός	Συχνότητα (cm ⁻¹) (B3LYP)	Ένταση (Km/mol) (B3LYP)	Συχνότητα (cm ⁻¹) (PBE)	Ένταση (Km/mol) (PBE)
	1	-47.4862	1.2571	-52.6291	1.0101
	2	47.5136	0.115	46.4774	0.0803

	3	60.5849	4.8221	54.6911	4.9453
	4	78.4695	2.5397	76.5278	2.7845
	5	80.4253	2.6868	77.6121	2.5791
	6	96.4166	0.0854	93.949	0.3081
	7	106.873	0.7411	105.951	0.5299
	8	114.13	0.0714	109.871	0.045

	9	127.29	7.3745	122.577	6.4747
	10	128.964	0.6864	125.807	0.405
	11	150.17	6.758	147.185	3.4966
	12	155.899	2.6486	152.666	1.5865
	13	159.26	3.4084	156.962	2.2099
	14	159.406	0.085	155.707	0.3663

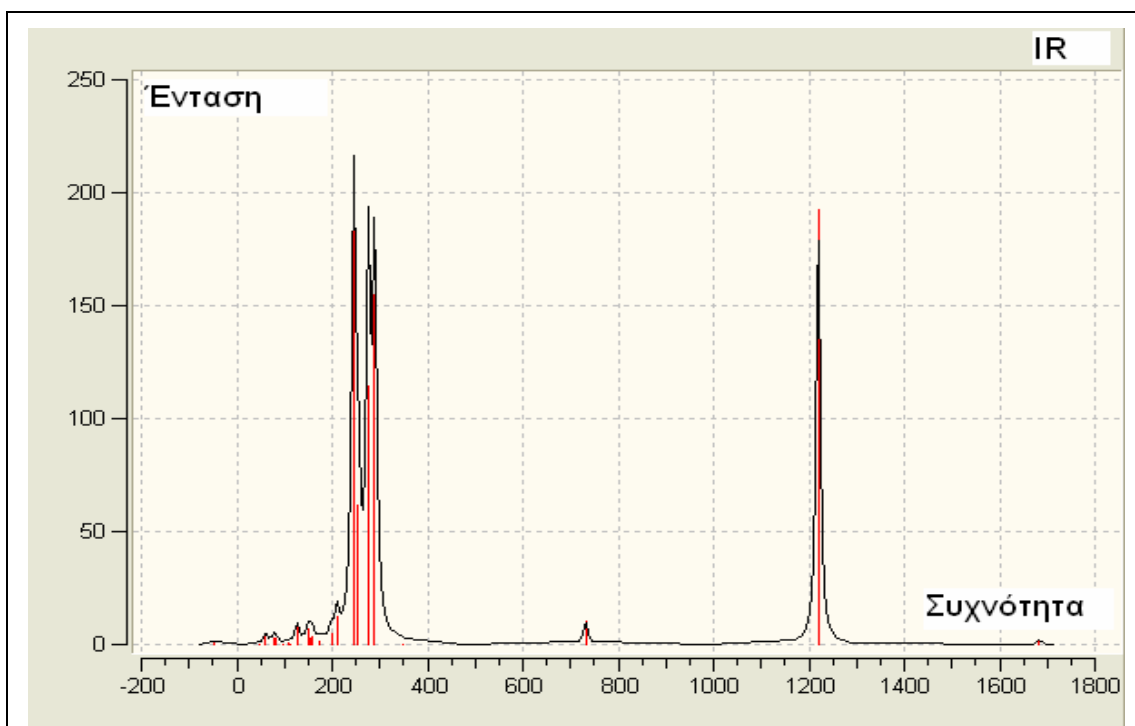
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-10 are green, and atom 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Blue arrows point from atoms 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 11.	15	172.404	1.0536	169.965	1.4245
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-10 are green, and atom 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Blue arrows point from atoms 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 11.	16	198.799	4.892	201.809	5.1038
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-10 are green, and atom 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Blue arrows point from atoms 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 11.	17	210.446	12.444	213.831	13.4259
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-10 are green, and atom 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Blue arrows point from atoms 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 11.	18	245.259	196.357	251.163	163.817
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-10 are green, and atom 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Blue arrows point from atoms 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 11.	19	254.555	61.6265	254.909	37.1005
 A ball-and-stick model of a molecule with 11 atoms. Atoms 1-10 are green, and atom 11 is white. Atoms 9 and 10 are connected by a double bond. Blue arrows point from atoms 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 11.	20	275.733	114.302	275.436	115.092

	21	275.89	49.5372	276.642	34.573
	22	288.605	19.6872	290.923	25.1303
	23	289.159	154.47	292.277	139.31
	24	346.998	0.0353	332.512	0.1754
	25	731.787	10.5387	689.539	5.34
	26	1219.54	192.684	1251.67	147.562

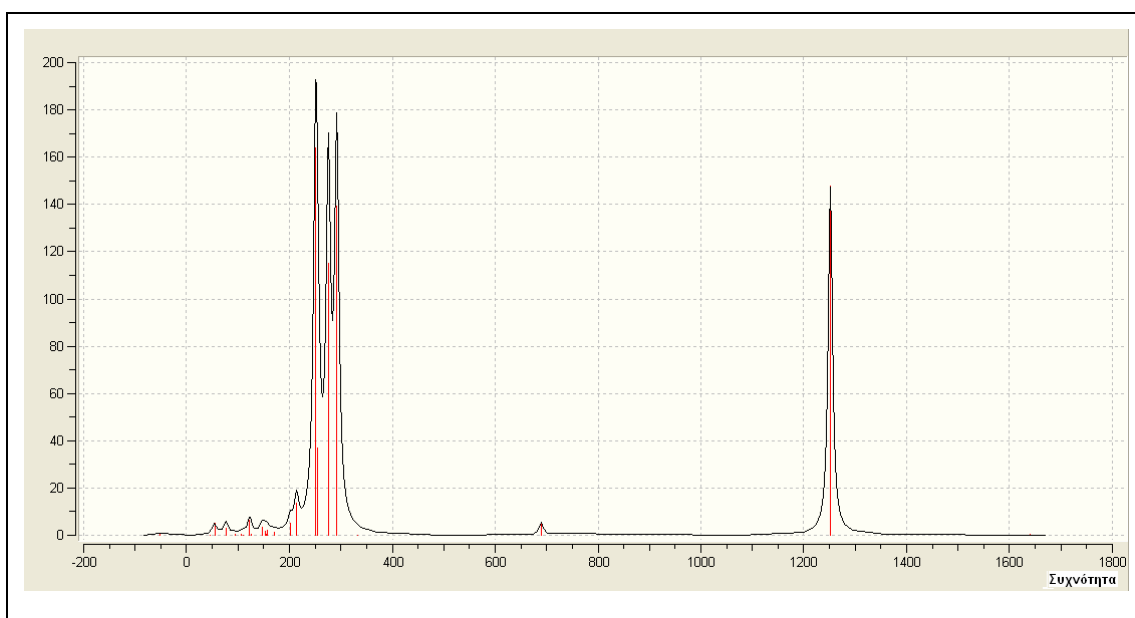
	27	1682.91	1.8718	1639.9	0.4284
---	----	---------	--------	--------	--------

Με βάση τους υπολογισμούς με PBE, το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο **ts2** είναι 2.26Å (0.009Å μικρότερο από το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο ενδιάμεσο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ και 0.018Å μικρότερο από το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$), του δεσμού Mo-H στα 1.802Å (ουσιαστικά αμετάβλητο σε σχέση με του ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ και 0.011Å μικρότερο σε σχέση με του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$), ενώ η γωνία Mo-H-Mo είναι 77.67° (0.39° μικρότερη της αντίστοιχης γωνίας του ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ και 0.22° μικρότερη της αντίστοιχης γωνίας του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$), με αποτέλεσμα να παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη στις 78°. Τα μήκη των δεσμών Mo-Cl στο **ts2** μεταβάλλονται σε σχέση με τα αντίστοιχα του ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ έτσι ώστε να είναι πλησιέστερα στα αντίστοιχα μήκη των δεσμών Mo-Cl του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

Με βάση τους υπολογισμούς με PBE, οι συχνότητες δόνησης 1252 cm^{-1} (148 km/mol) και 1640 cm^{-1} (0.43 km/mol) αντιστοιχούν στη δόνηση του H παράλληλα και κατακόρυφα ως προς το δεσμό Mo-Mo ενώ η 690 cm^{-1} (5 km/mol) αντιστοιχεί σε μια τρίτη δόνηση του H κάθετη στο επίπεδο Mo-H-Mo. Η συχνότητα έκτασης του δεσμού Mo-Mo υπολογίσθηκε στα 332 cm^{-1} (0.2 km/mol).

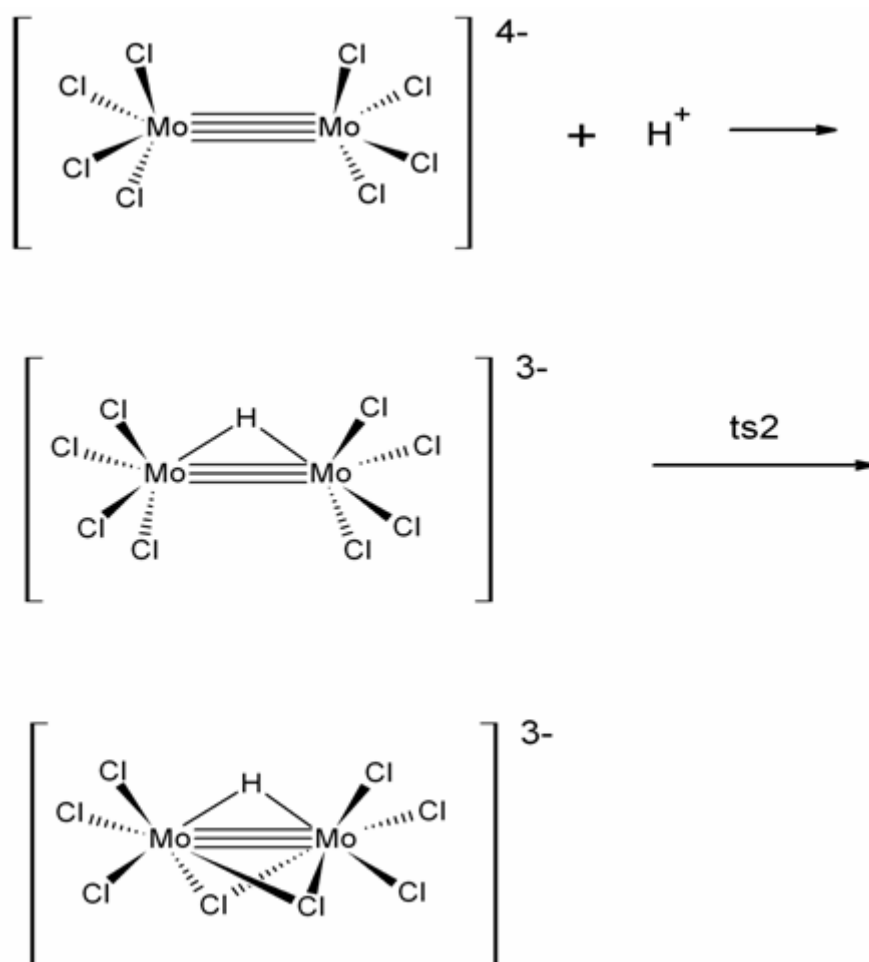


Σχήμα 5.8α Το IR φάσμα της μεταβατικής κατάστασης ts_2 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP.



Σχήμα 5.8β Το IR φάσμα της μεταβατικής κατάστασης ts_2 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.

Με βάση τα παραπάνω, η συνολική αντίδραση της υδρογόνωσης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 5.9, όπου το H^+ εισέρχεται στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ σχηματίζοντας αρχικά το ενδιάμεσο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$, στη συνέχεια με μια ανακατανομή σχηματίζεται το ts_2 από το οποίο στη συνέχεια προκύπτει το προϊόν $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$. Στην αντίδραση αυτή δεν έχει ληφθεί καθόλου υπόψη η παρουσία μορίων διαλύτη.



Σχήμα 5.9: Η συνολική αντίδραση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με το H^+ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

Οι συνολικές ενέργειες των αντιδρώντων, του ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$, της μεταβατικής κατάστασης ts_2 και των προϊόντων στην κατάσταση ισορροπίας και σε μηδενικό δονητικό επίπεδο ($\nu=0$) με βάση τα δύο συναρτησοειδή B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον πίνακα 5.11.

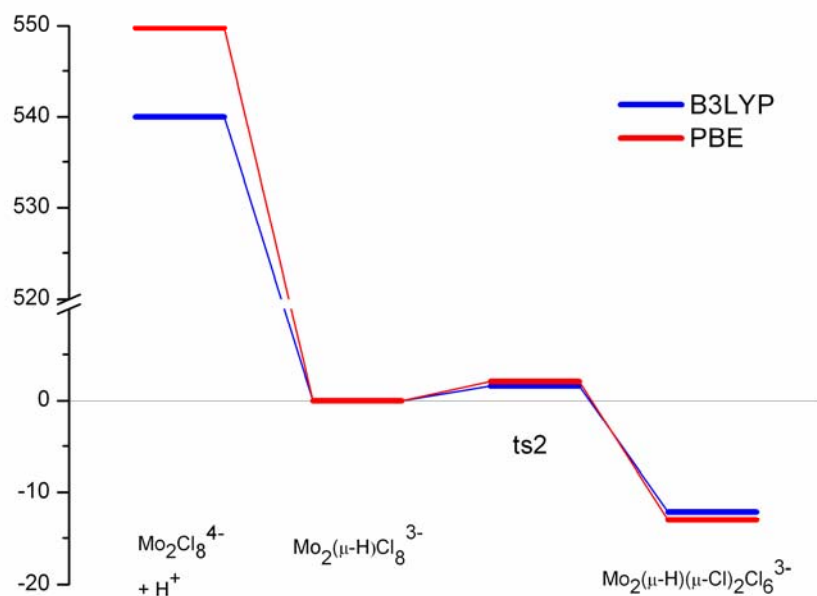
Πίνακας 5.11 Οι σχετικές ενέργειες (σε Kcal/mol) των αντιδρώντων, του ενδιάμεσου, της ts2 και των προϊόντων της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με το H^+ για τον σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

	B3LYP	B3LYP (v=0)	PBE	PBE (v=0)
$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} + \text{H}^+$	540.0	534.0	549.8	543.9
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$	0.0	0.0	0.0	0.0
ts2	1.6	1.5	2.1	2.0
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$	-12.2	-12.1	-13.0	-12.9

Το αντίστοιχο ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.10.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και τα οποία παρουσιάζονται επιγραμματικά στο διάγραμμα του σχήματος 5.10 παρατηρείται μια πάρα πολύ μεγάλη σταθεροποίηση της τάξεως των 500 kcal/mol και άνω κατά την δέσμευση του πρωτονίου από το σύμπλοκο. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο εξαιτίας του πάρα πολύ υψηλού αρνητικού φορτίου του αθωράκιστου μη διαλυτοποιημένου ανιόντος του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$. Ένα χαμηλό ενεργειακό φράγμα της τάξεως των 2 kcal/mol ή λιγότερο απαιτείται για την εσωτερική αναδιάταξη των ατόμων του χλωρίου, το οποίο σταθεροποιείται περαιτέρω στα 15 kcal/mol.

Συνολικά αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση της πρωτονίωσης στην αέρια φάση θα προχωρήσει σχεδόν χωρίς κανένα ενεργειακό φράγμα καταλήγοντας στο σχηματισμό του σταθερού $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.



Σχήμα 5.10: Το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με H^+ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Εντούτοις, τα όσα παραπάνω αναφέρθηκαν δεν φαίνεται να συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα σε διάλυμα^{54,55}.

Επομένως, κρίνεται απολύτως αναγκαία η όσο το δυνατόν καλύτερη προσομοίωση του πραγματικού περιβάλλοντος της αντίδρασης προκειμένου να εξηγηθεί το ενεργειακό φράγμα το οποίο αναφέρεται στα πειραματικά δεδομένα.

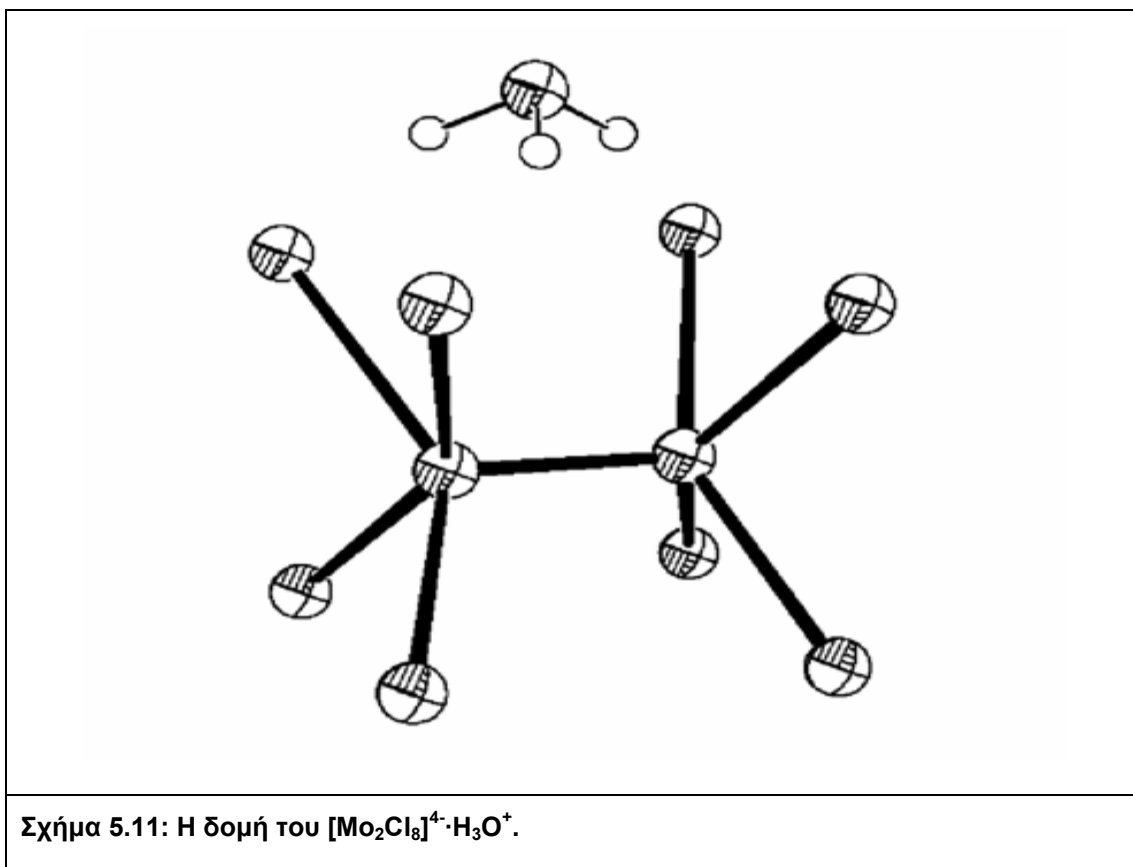
5.5 Μηχανισμός της αντίδρασης παρουσία ενός μορίου νερού

Όπως φάνηκε στην προηγούμενη ενότητα, η δίχως ενεργειακό φράγμα προσέγγιση του πρωτονίου στον τετραπλό δεσμό είναι ολοφάνερα μη ρεαλιστική για μια ακριβή θεωρητική διερεύνηση της αντίδρασης σε διάλυμα.

Σε ένα πρώτο βήμα προς μια πιο εμπειριστατωμένη προσέγγιση, το πρωτόνιο αντικαθίσταται από ένα ιόν οξωνίου $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Με βάση την προσέγγιση αυτή βρέθηκε ότι το οξώνιο δεσμεύεται από το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με μια αντίδραση ιδιαίτερα εξώθερμη για να οδηγήσει σε μια ενδιάμεση σταθερή δομή.

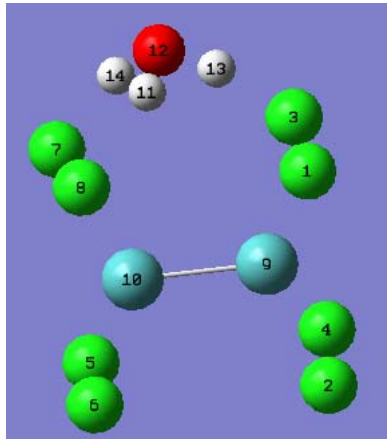
Εξετάσθηκαν διάφορες θέσεις ενός ιόντος οξωνίου σε σχέση με το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ για το σχηματισμό του συμπλόκου του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με το οξώνιο.

Η δομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.11 και αναφέρεται στο δεύτερο βήμα της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$, όπου η δέσμευση είναι από τη μεριά προς τα τέσσερα ισοδύναμα άτομα χλωρίου βρέθηκε να είναι η πιο ευνοϊκή.



Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.12 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP.

	B3LYP
$r(\text{Mo-Mo}) (\text{\AA})$	2.09579
$r(\text{Mo}_9\text{-Cl}_1)$	2.53945
$r(\text{Mo}_9\text{-Cl}_3)$	2.64611
$r(\text{Mo}_9\text{-Cl}_2)$	2.47209
$r(\text{Mo}_9\text{-Cl}_4)$	2.48567
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_7)$	2.70381
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_8)$	2.62071
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_5)$	2.48226
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_6)$	2.46984
$r(\text{Mo}_9\text{-H}_{11})$	3.48814
$r(\text{Mo}_9\text{-H}_{13})$	3.14983
$r(\text{Mo}_9\text{-H}_{14})$	3.76537

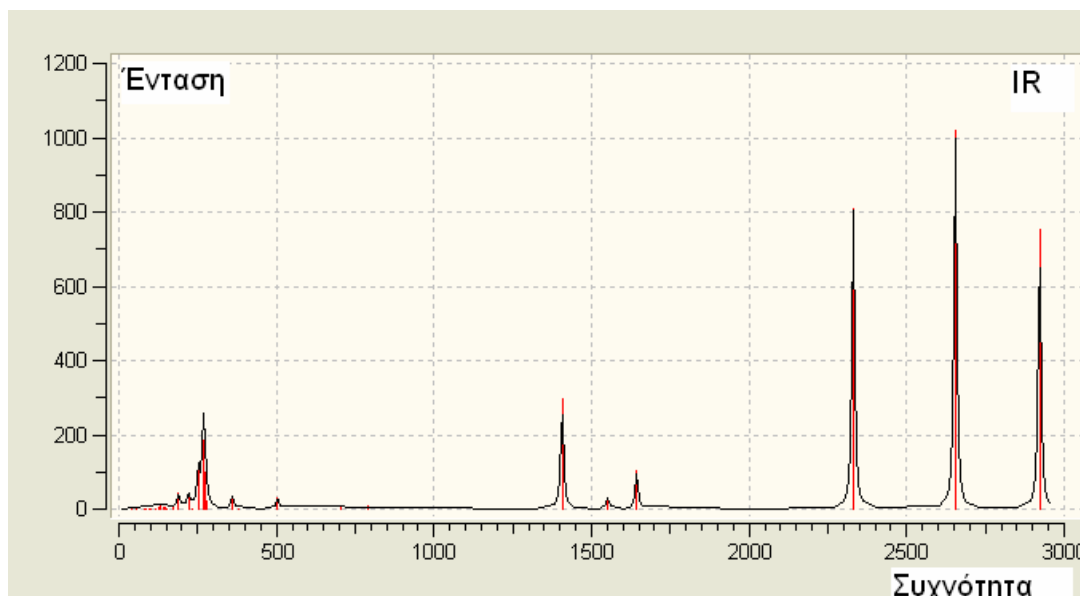
$r(\text{Mo}_9\text{-O}_{12})$	3.76078
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(3)}) (^{\circ})$	80.51908
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	88.24424
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	107.65361
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	105.10503
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	106.98364
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	109.38750
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(2)})$	86.56160
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	84.42450
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(7)})$	81.26764
$\theta(\text{Cl}_{(6)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(5)})$	88.69325
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	104.15694
$\theta(\text{Cl}_{(7)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	109.89580
$\theta(\text{Cl}_{(6)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	109.29080
$\theta(\text{Cl}_{(5)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	108.02396
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(6)})$	85.70982
$\theta(\text{Cl}_{(7)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(5)})$	82.93225

Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13.

Πίνακας 5.13 Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ με υπολογισμούς με B3LYP.

Αύξων αριθμός	Συχνότητα (cm^{-1}) (B3LYP)	Ένταση στο IR (Km/mol) (B3LYP)
1	42.1955	0.0801
2	53.2887	0.1369
3	79.0233	1.1738
4	88.3416	1.7326
5	94.768	1.4846
6	99.1208	0.527
7	102.278	1.2626
8	117.216	0.2787
9	124.939	2.4371
10	127.031	0.4378
11	132.859	8.2337
12	133.952	2.4545
13	141.116	1.9545
14	144.333	5.6709
15	145.487	3.1525
16	152.892	0.7039

17	170.426	3.2658
18	189.836	41.1292
19	220.862	43.8699
20	231.517	1.2433
21	251.974	101.334
22	267.365	183.569
23	271.699	97.0281
24	276.583	19.7046
25	279.596	8.8161
26	359.995	31.4566
27	381.837	2.148
28	504.125	31.6072
29	706.921	2.6087
30	792.087	9.4663
31	1406.77	295.448
32	1551.04	31.0466
33	1643.4	103.417
34	2330.8	806.948
35	2654.71	1017.94
36	2921.99	751.27



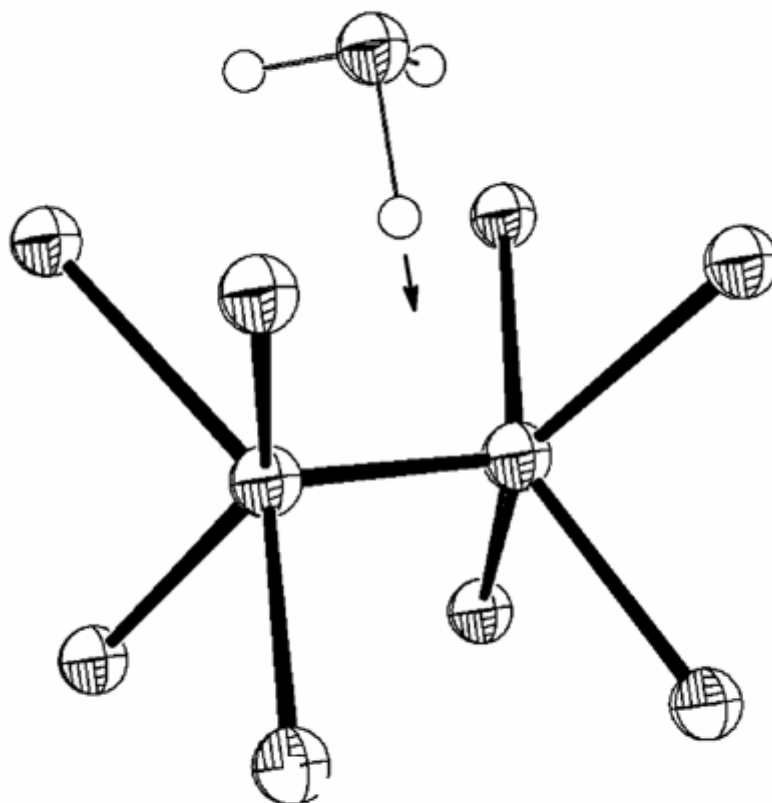
Σχήμα 5.12 Το IR φάσμα του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP.

Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP, το μήκος του δεσμού Mo-Mo είναι στα 2.096Å (παρόμοιο με το μήκος του αντίστοιχου δεσμού στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 2.094Å), ενώ τα μήκη των δεσμών Mo-Cl είναι διαφορετικά μεταξύ τους σε αντίθεση με το μήκος του δεσμού Mo-Cl στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ που είναι παντού το ίδιο.

Με την DFT/B3LYP η αρμονική συχνότητα έκτασης υπολογίστηκε στα 382 cm^{-1} (2km/mol). Άλλες συχνότητες που υπολογίστηκαν ήταν στα 220 cm^{-1} (44km/mol) για τη συμμετρική έκταση του δεσμού Mo-Cl και στα 190 cm^{-1} (41km/mol) για την μη-συμμετρική έκταση του δεσμού Mo-Cl.

Από το σταθερό αυτό σύμπλοκο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$, βρέθηκε μια μεταβατική κατάσταση η οποία αντιστοιχεί στην κίνηση του πρωτονίου του ιόντος του οξωνίου προς τον τετραπλό δεσμό και η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του σταθερού ενδιάμεσου με το γεφυρωμένο H που είδαμε στην προηγούμενη ενότητα.

Η δομή που αντιστοιχεί στην κατάσταση αυτή μετάβασης και συμβολίζεται ως **ts1**, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.13.

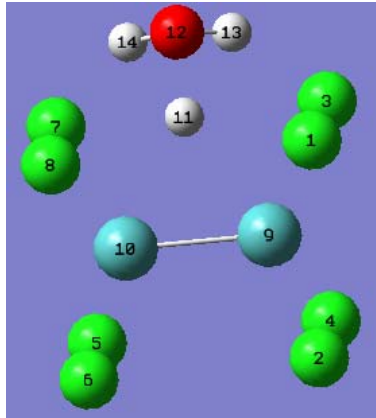


ts1

Σχήμα 5.13: Η δομή της μεταβατικής κατάστασης ts1.

Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής του **ts1** οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14.

Πίνακας 5.14 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της μεταβατικής κατάστασης *ts1* με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP.

	<p>B3LYP</p> <p>(όπου r (Å) & θ ($^\circ$))</p>
r (Mo-Mo)	2.16131
r (Mo ₉ -Cl ₁)	2.50615
r (Mo ₉ -Cl ₃)	2.64598
r (Mo ₉ -Cl ₂)	2.45339
r (Mo ₉ -Cl ₄)	2.46454
r (Mo ₁₀ -Cl ₇)	2.64581
r (Mo ₁₀ -Cl ₈)	2.50616
r (Mo ₁₀ -Cl ₅)	2.46448
r (Mo ₁₀ -Cl ₆)	2.45333
r (Mo ₉ -H ₁₁)	2.19911
r (Mo ₉ -H ₁₃)	3.12237
r (Mo ₉ -H ₁₄)	3.62463
r (Mo ₉ -O ₁₂)	3.33980
θ (Cl ₍₁₎ -Mo ₍₉₎ -Cl ₍₃₎) ($^\circ$)	85.91735

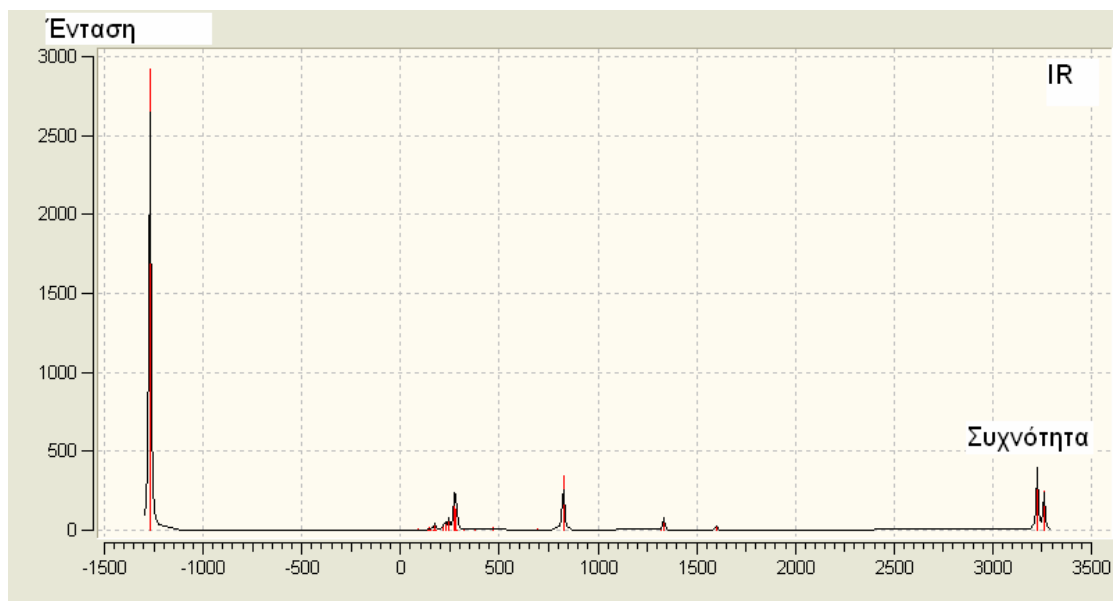
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	86.60062
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	110.66600
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	111.26692
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	105.47396
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	106.05280
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(2)})$	83.68608
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	80.97018
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(7)})$	85.90029
$\theta(\text{Cl}_{(6)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(5)})$	86.60253
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	110.67906
$\theta(\text{Cl}_{(7)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	111.26478
$\theta(\text{Cl}_{(6)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	105.47564
$\theta(\text{Cl}_{(5)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Mo}_{(9)})$	106.04894
$\theta(\text{Cl}_{(8)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(6)})$	83.68880
$\theta(\text{Cl}_{(7)}\text{-Mo}_{(10)}\text{-Cl}_{(5)})$	80.97777

Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.15.

Πίνακας 5.15 Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR της μεταβατικής κατάστασης ts1 με υπολογισμούς με B3LYP.

Αύξων αριθμός	Συχνότητα (B3LYP) (cm ⁻¹)	Ένταση στο IR (B3LYP) (Km/mol)
1	-1269.53	2918.34
2	35.4233	0.0065
3	64.5867	0.1042
4	68.2463	0.3606
5	83.2576	0.2449
6	91.784	5.9038
7	104.294	2.7459
8	113.561	1.6709
9	122.456	0.9807
10	133.669	0.0131
11	135.29	0.0105
12	144.86	13.5831
13	150.032	1.1598
14	150.506	2.7213
15	154.451	12.1899
16	164.875	0.7633
17	172.602	38.4482

18	177.833	0.0809
19	216.373	25.5022
20	226.994	46.332
21	243.76	61.5181
22	273.219	88.152
23	274.942	166.268
24	281.454	0.3915
25	282.25	128.98
26	289.711	0.8204
27	323.649	12.1215
28	376.053	7.2431
29	467.709	17.0597
30	692.331	6.2566
31	824.678	347.85
32	1321.28	1.672
33	1333.85	76.702
34	1600.97	25.8593
35	3225.55	390.534
36	3259.65	248.777



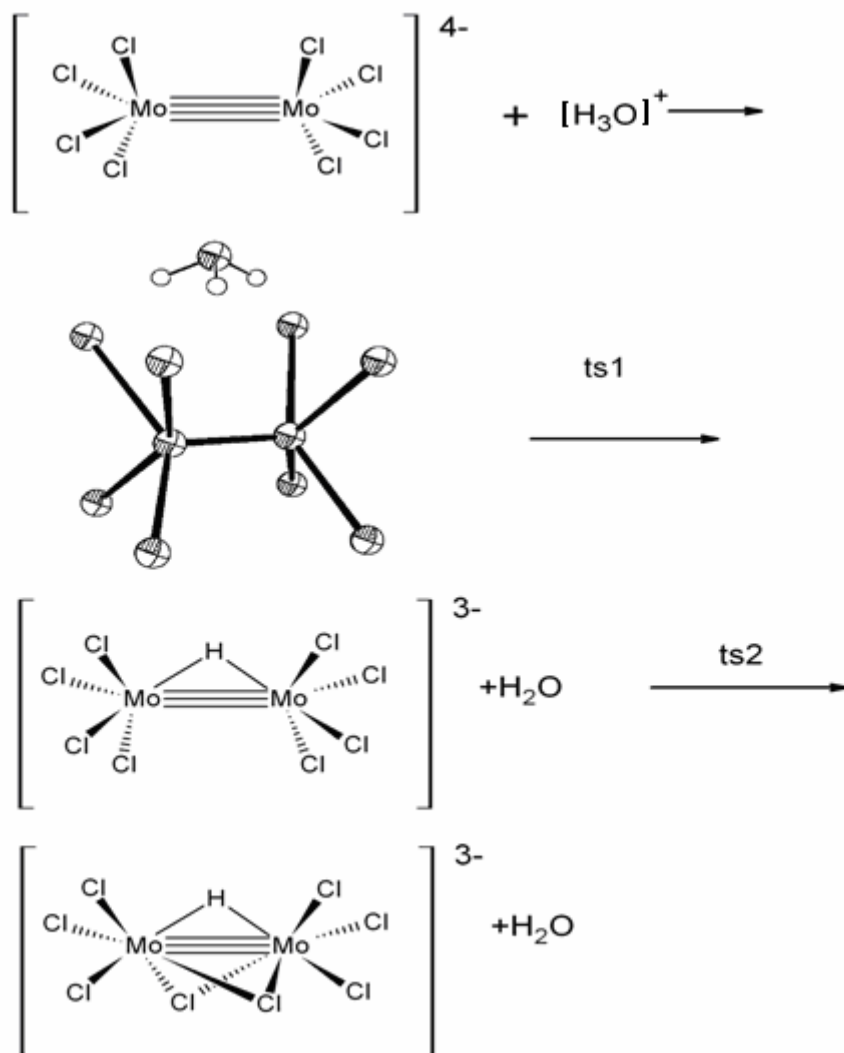
Σχήμα 5.14 Το IR φάσμα της μεταβατικής κατάστασης **ts1** όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP.

Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP, το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο **ts1** υπολογίσθηκε στα 2.161Å (0.065Å μεγαλύτερο από το μήκος του δεσμού στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$). Τα μήκη των δεσμών Mo-Cl στο **ts1** μειώνονται σε σχέση με τα αντίστοιχα μήκη των δεσμών Mo-Cl στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$.

Η φανταστική συχνότητα 1270cm^{-1} (2918km/mol) αντιστοιχεί στην κατακόρυφη μετατόπιση ενός πρωτονίου από το ιόν του οξωνίου προς τον δεσμό Mo-Mo. Η συχνότητα έκτασης του δεσμού Mo-Mo υπολογίσθηκε στα 376cm^{-1} (7km/mol). Άλλες συχνότητες που υπολογίστηκαν ήταν στα 282cm^{-1} (123km/mol) για τη συμμετρική έκταση του δεσμού Mo-Cl και στα 275cm^{-1} (166km/mol) για την μη-συμμετρική έκταση του δεσμού Mo-Cl.

Η συνολική αντίδραση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα μόνο ιόν $[\text{H}_3\text{O}]^+$, με όλα τα ενδιάμεσα στάδια δίνεται στο σχήμα 5.15.

Στο σχήμα 5.15 παρουσιάζεται το αρχικό σύμπλοκο που σχηματίζεται $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$, οι **ts1** και **ts2** καθώς και το σταθερό ενδιάμεσο μόριο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$, τα οποία έχουν συζητηθεί παραπάνω.



Σχήμα 5.15: Η συνολική αντίδραση του $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ με ένα $[H_3O]^+$ για το σχηματισμό του $[Mo_2(\mu-H)(\mu-Cl)_2Cl_6]^{3-}$.

Οι ενέργειες που αντιστοιχούν στις επιμέρους δομές της συνολικής αυτής αντίδρασης δίνονται στον Πίνακα 5.16.

Πίνακας 5.16 Οι ενέργειες των επιμέρους δομών της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

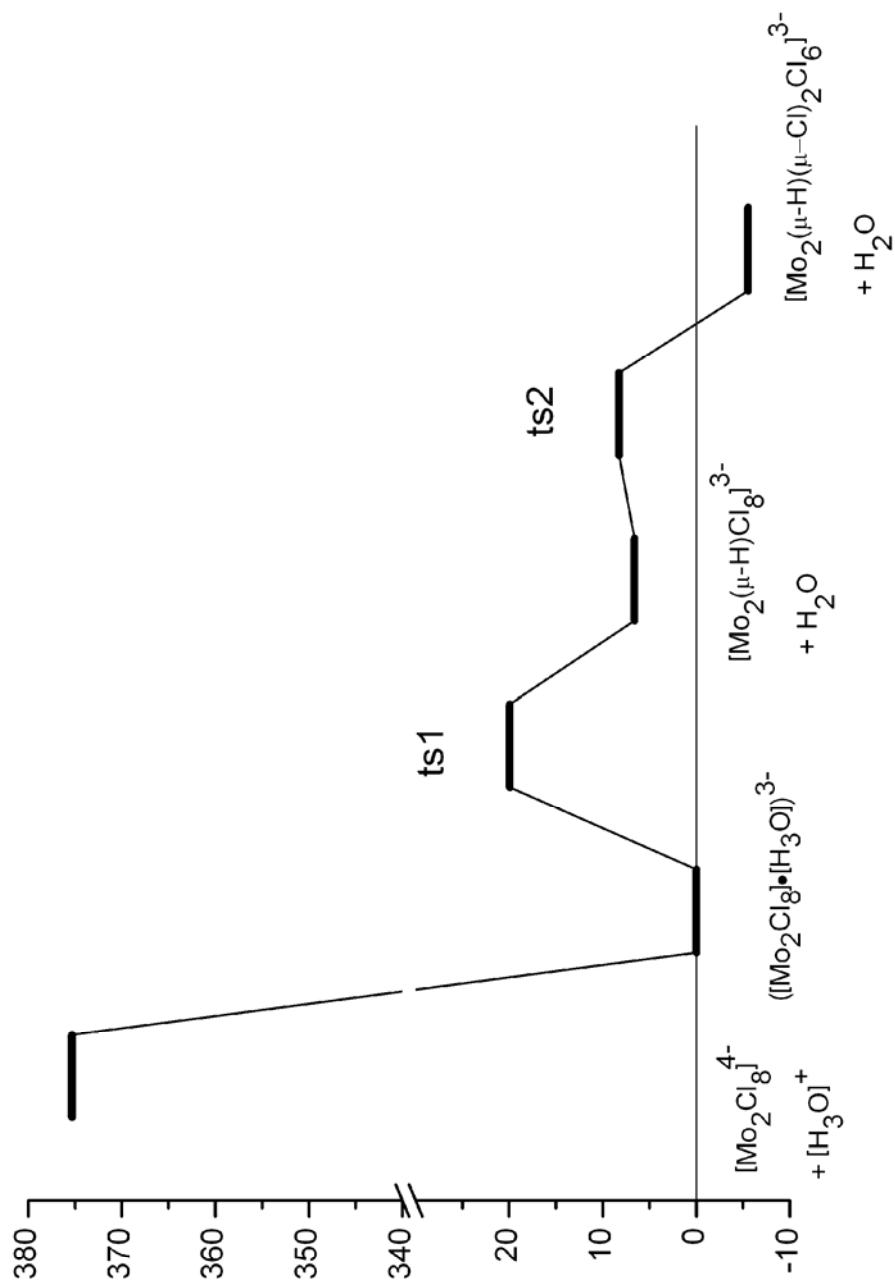
	B3LYP	B3LYP ($\nu=0$)
$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} + [\text{H}_3\text{O}]^+$	375.3	373.5
$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$	0.0	0.0
ts1	19.9	17.6
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	6.6	3.6
ts2 + H_2O	8.2	5.1
$[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-5.6	-8.4

Δεδομένου ότι οι υπολογισμοί που λαμβάνουν υπόψη την επίδραση ενός μόνο ιόντος $[\text{H}_3\text{O}]^+$ αποτελούν μια αρχική έρευνα που χρησιμοποιείται ως προκαταρκτική για το επόμενο βήμα, οι θεωρητικοί υπολογισμοί περιορίστηκαν στη χρήση ενός μόνο συναρτησοειδούς, του B3LYP.

Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε στα 17.6 και 19.9 kcal/mol για $\nu=0$ και επίπεδα ισορροπίας αντίστοιχα, ενώ η συνολική μεταβολή της ενέργειας υπολογίσθηκε στα 380 kcal/mol.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι μόνο το ενδιάμεσο σύμπλοκο του οξωνίου και η **ts1** έχουν πλήρως βελτιστοποιηθεί περιλαμβάνοντας την παρουσία $[\text{H}_3\text{O}]^+$, ενώ για τα υπόλοιπα μόρια οι ενέργειες υπολογίστηκαν για ένα μόριο νερού ή ένα ιόν οξωνίου απείρως διαχωρισμένο από τα εκάστοτε μόρια.

Το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.16.



Σχήμα 5.16: Το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν έως τώρα, η αντίδραση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με ένα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

Ένα ιόν οξωνίου σχηματίζει ένα σταθερό σύμπλοκο με το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, από το οποίο με ένα ενεργειακό φράγμα της τάξεως των 20 kcal/mol σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο με ένα H γεφυρωμένο, το οποίο στη συνέχεια με ένα χαμηλό ενεργειακό φράγμα προχωρά σε μια δεύτερη εσωτερική αναδιάταξη των ατόμων του χλωρίου με τελικό προορισμό τον σχηματισμό του προϊόντος $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

Η ενέργεια αυτή ενεργοποίησης, η οποία έχει υπολογισθεί περίπου στα 20 kcal/mol, σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι η προσέγγιση με οξώνιο είναι κατ' αρχήν σωστή.

Με βάση το συμπέρασμα αυτό, κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση της προσέγγισης με οξώνιο, η οποία λαμβάνει χώρα στην επόμενη ενότητα.

5.6 Μηχανισμός της αντίδρασης σε περιβάλλον οξωνίων

Η προσέγγιση της επίδρασης ενός μόνο οξωνίου σαφώς αποτέλεσε μια βελτίωση έναντι της πρώτης προσέγγισης χωρίς την επίδραση μορίων διαλύτη.

Στη δεύτερη προσέγγιση βρέθηκε ένας μηχανισμός δυο σταδίων με ενέργειες ενεργοποίησης στα 19.9 και 1.6 kcal/mol αντίστοιχα.

Εντούτοις, κρίνεται απαραίτητη η βελτίωση του μοντέλου καθώς και ο καθορισμός του εάν ο μηχανισμός των δυο αυτών σταδίων θα επιβεβαιωθεί σε ένα πιο ολοκληρωμένο περιβάλλον διαλύτη.

Η προσέγγιση που ακολουθεί επιλέχθηκε ως ένα ρεαλιστικό μοντέλο της αντίδρασης σε διάλυμα.

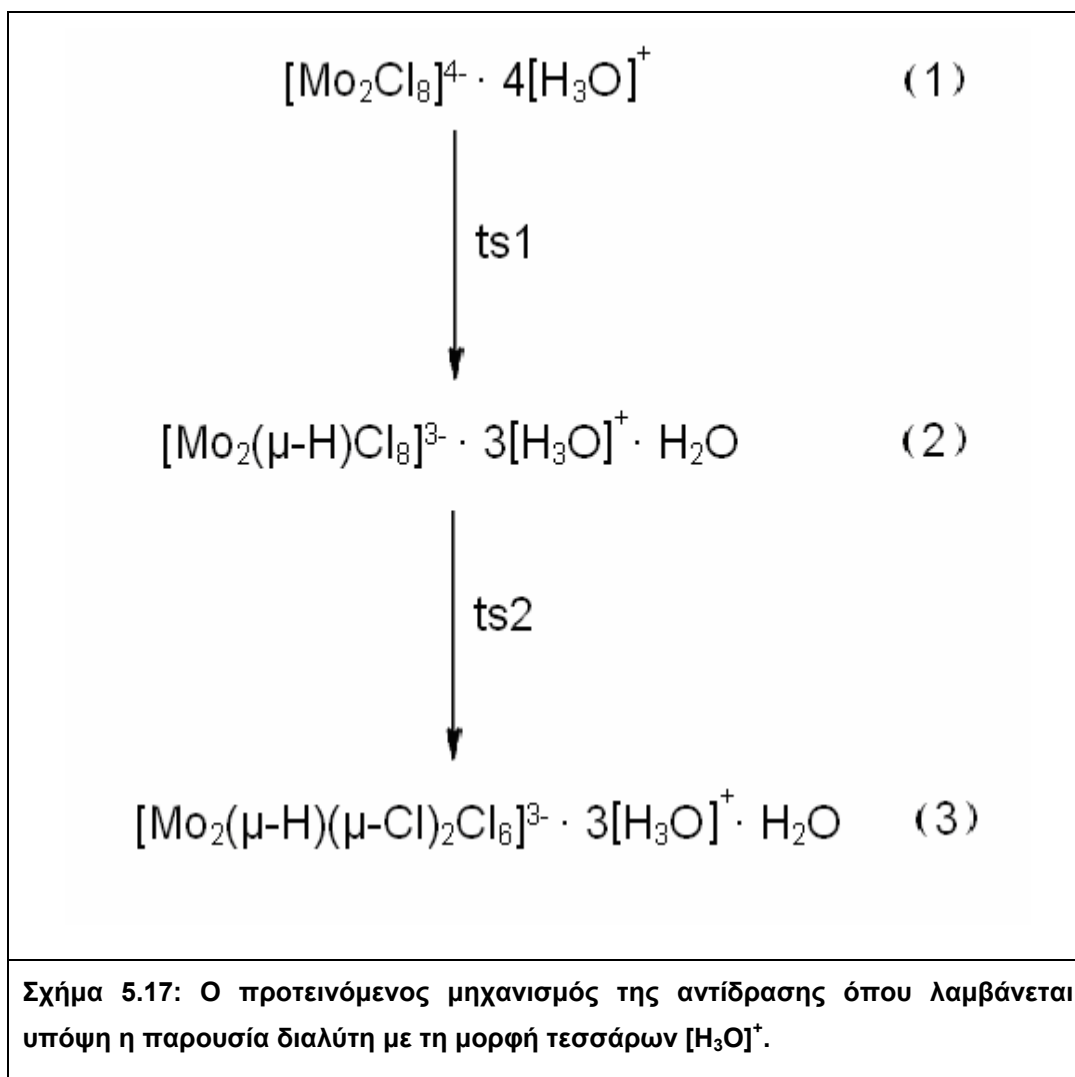
Από τη στιγμή που η αντίδραση πραγματοποιείται σε διάλυμα 6M HCl, ένας μεγάλος αριθμός από ιόντα οξωνίου αναμένεται να είναι παρών, τα οποία αυτά οξώνια θα έλκονται από το αρνητικά φορτισμένο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$.

Το γεγονός αυτό οδηγεί στην παραδοχή της παρουσίας ενός αριθμού από ιόντα οξωνίου τα οποία θα περιβάλλουν το κεντρικό ιόν.

Η επιλογή του αριθμού των ιόντων οξωνίου που θα χρησιμοποιηθούν στη διερεύνηση με σκοπό την επίτευξη της βέλτιστης εξισορρόπησης μεταξύ αποδοτικότητας και ακρίβειας, είναι μεν αυθαίρετη αλλά βασισμένη σε χημικά κριτήρια, όπου κρίνεται ότι η παρουσία τεσσάρων ιόντων οξωνίου γύρω από το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ είναι κατάλληλη μια και θα οδηγούσε σε ένα ουδέτερο σύμπλοκο. Για το ουδέτερο αυτό σύμπλοκο θα χρησιμοποιηθεί με τη μέθοδο PCM ένα επιπλέον μέσο περιβάλλον διαλύτη.

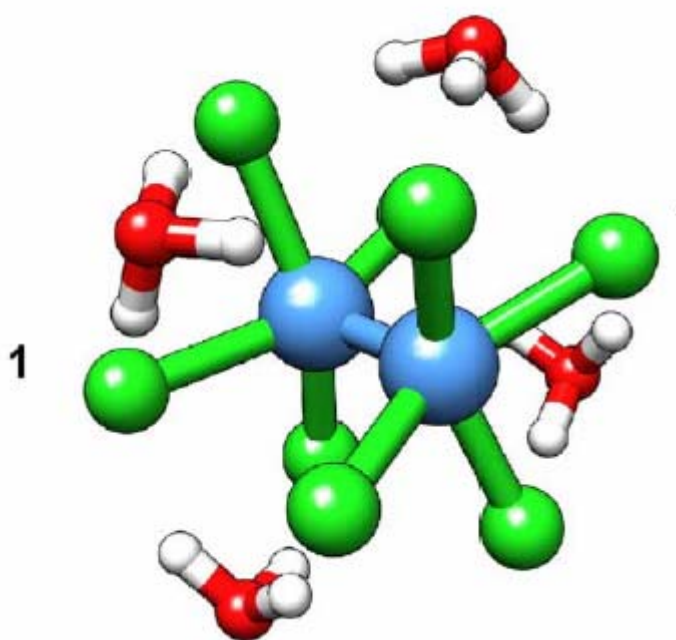
Για τους θεωρητικούς υπολογισμούς της πλειάδας $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_3\text{O})_4]$ χρησιμοποιούνται δυο DFT συναρτησοειδή, το B3LYP και το PBE.

Η αντίδραση περιγράφεται συνοπτικά στο σχήμα 5.17.



Το πρώτο βήμα του μηχανισμού περιλαμβάνει μια πλήρη γεωμετρική βελτιστοποίηση της πλειάδας $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8) \cdot (\text{H}_3\text{O})_4]$ χρησιμοποιώντας αρχικά διάφορες γεωμετρίες που αντιστοιχούσαν σε διαφορετικές τοποθετήσεις των τεσσάρων οξωνίων γύρω από το κεντρικό ιόν.

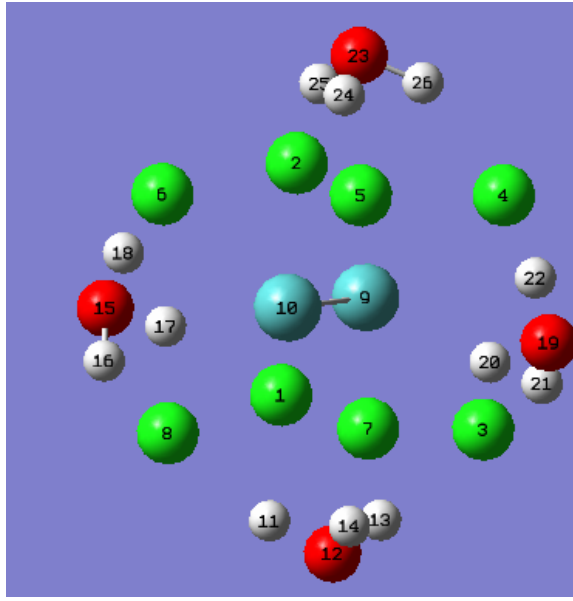
Μέσα από έναν αριθμό από σταθερές δομές που προέκυψαν από διαφορετικά σημεία έναρξης που αντιστοιχούν σε όλες τις δυνατές θέσεις, η κατανομή των οξωνίων σε σχέση με το κεντρικό ιόν που ξεκάθαρα είχε την χαμηλότερη ενέργεια και επομένως ήταν η πιο πιθανή παρουσιάζεται στο σχήμα 5.18, και η οποία αντιστοιχεί στην πλειάδα **1** του μηχανισμού της αντίδρασης του σχήματος 5.17.



Σχήμα 5.18: Η πιο ευνοϊκή διάταξη των 4 οξωνίων σε σχέση με το κεντρικό ιόν.

Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής της πλειάδας **1** οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.17.

Πίνακας 5.17 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της πλειάδας $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_3\text{O})_4]$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.10445	2.13907
r (Mo ₉ -Cl ₁)	2.45934	2.43460
r (Mo ₉ -Cl ₂)	2.45511	2.42880
r (Mo ₉ -Cl ₃)	2.55006	2.52535
r (Mo ₉ -Cl ₄)	2.54030	2.51265
r (Mo ₁₀ -Cl ₆)	2.45505	2.42908
r (Mo ₁₀ -Cl ₈)	2.54021	2.51207
r (Mo ₁₀ -Cl ₅)	2.45925	2.43586
r (Mo ₁₀ -Cl ₇)	2.55027	2.52480
r (Mo ₁₀ -H ₁₆)	3.38185	3.31975
r (Mo ₁₀ -H ₁₇)	3.59441	3.55202
r (Mo ₁₀ -H ₁₈)	3.20977	3.14962

r (Mo ₁₀ -H ₂₄)	3.21000	3.14683
r (Mo ₁₀ -H ₂₅)	3.56720	3.51676
r (Mo ₁₀ -H ₂₆)	3.89042	3.84220
r (Mo ₁₀ -H ₂₀)	3.28846	3.21065
r (Mo ₁₀ -H ₂₁)	3.84435	3.79303
r (Mo ₁₀ -H ₂₂)	3.63504	3.57031
r (Mo ₁₀ -H ₁₁)	3.27303	3.20994
r (Mo ₁₀ -H ₁₃)	3.65054	3.59654
r (Mo ₁₀ -H ₁₄)	3.30795	3.24731
θ(Cl ₍₁₎ -Mo ₍₉₎ -Cl ₍₂₎) (°)	87.00727	87.21228
θ(Cl ₍₂₎ -Mo ₍₉₎ -Cl ₍₄₎)	87.00512	87.45175
θ(Cl ₍₁₎ -Mo ₍₉₎ -Mo ₍₁₀₎)	105.54860	105.15435
θ(Cl ₍₃₎ -Mo ₍₉₎ -Mo ₍₁₀₎)	107.05547	107.01652
θ(Cl ₍₂₎ -Mo ₍₉₎ -Mo ₍₁₀₎)	104.31825	103.59984
θ(Cl ₍₄₎ -Mo ₍₉₎ -Mo ₍₁₀₎)	105.92865	105.49697

Σε αυτή τη διάταξη τα τέσσερα οξόνια κατανέμονται στις τέσσερις μεριές του τετραπλού δεσμού ο οποίος, με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με το συναρτησοειδές PBE, επιμηκύνεται κατά 0.008Å φτάνοντας τα 2.139Å.

Όλοι οι δεσμοί Mo-Cl επιμηκύνονται ενώ η συμμετρία καταστρέφεται, μια και το μήκος των δεσμών Mo-Cl είναι τώρα 2.429, 2.436, 2.512 και 2.525Å.

Όσον αφορά τον δεσμό Mo-Mo, παραμένει τετραπλός χωρίς να έχει παρατηρηθεί κάποια σημαντική αλλαγή στα τροχιακά.

Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.18.

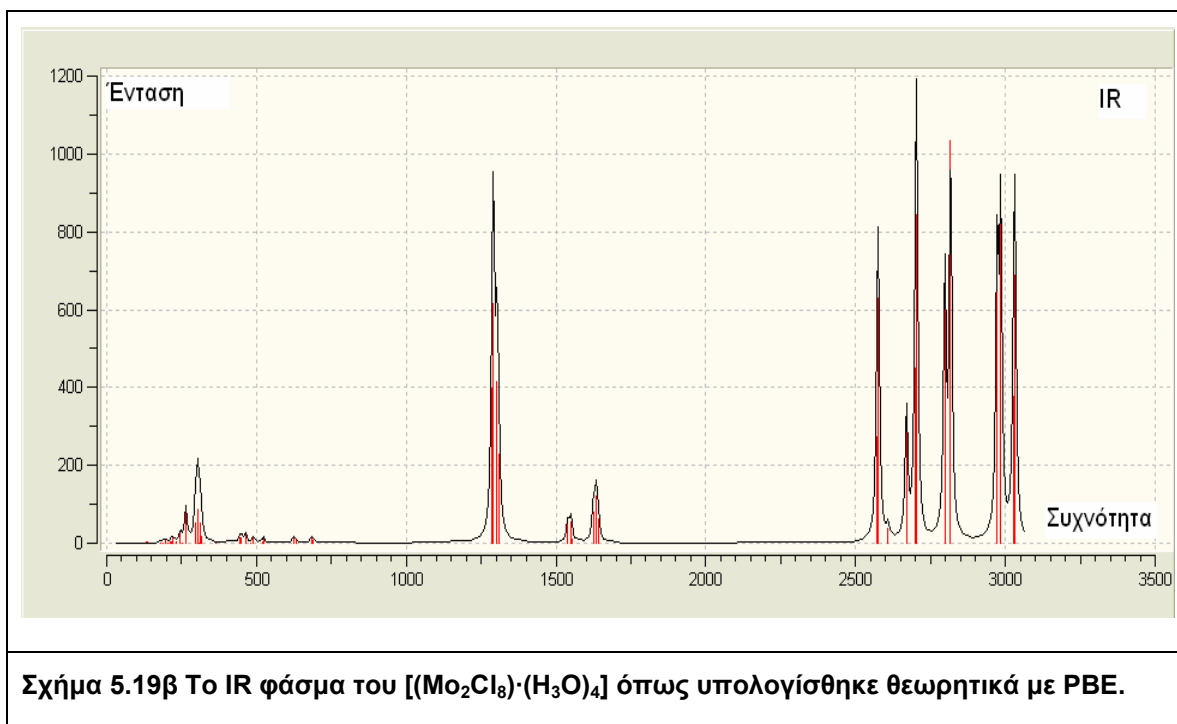
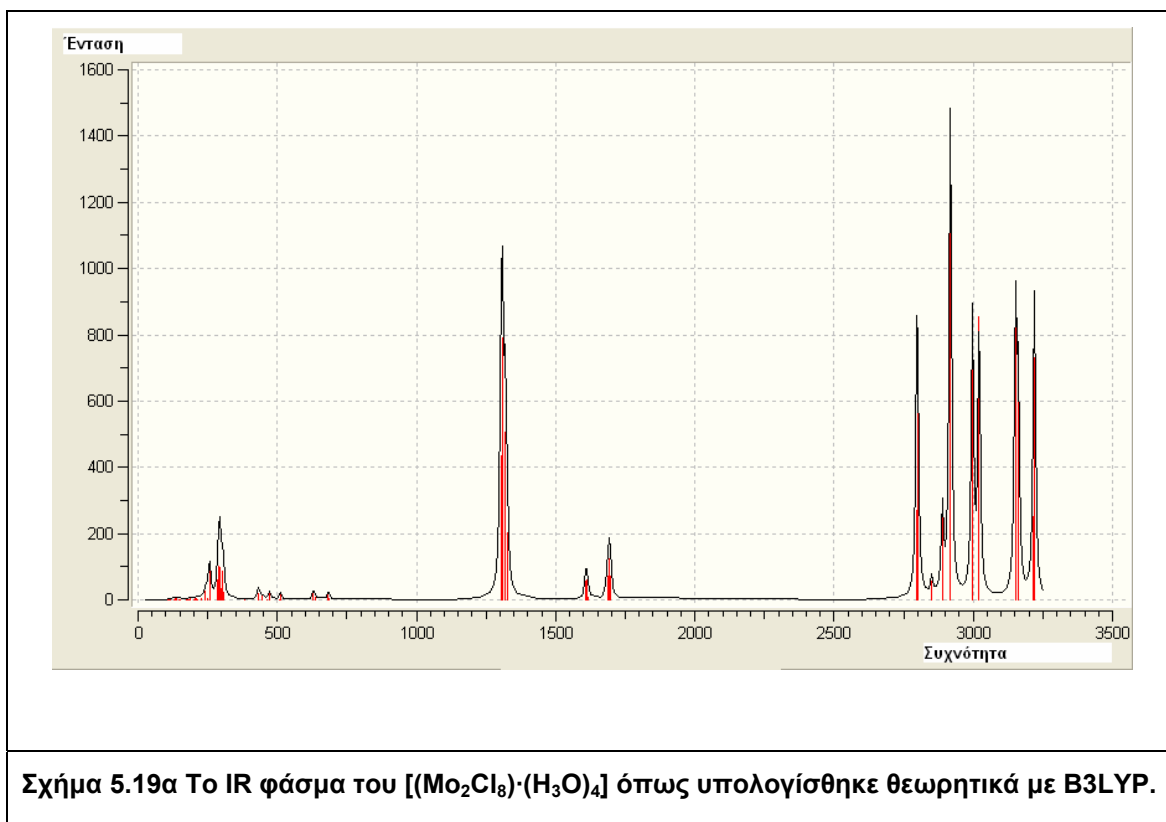
Πίνακας 5.18 Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR της πλειάδας [(Mo₂Cl₈)·(H₃O)₄] με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.

Αύξων αριθμός	Συχνότητα (cm ⁻¹) (B3LYP)	Ένταση στο IR (Km/mol) (B3LYP)	Συχνότητα (cm ⁻¹) (PBE)	Ένταση στο IR (Km/mol) (PBE)
1	55.7548	1.7043	61.2059	1.089
2	67.1122	0.4688	72.1494	0.3108
3	84.8646	0.0364	88.6855	0.0686
4	93.8469	1.6445	98.062	1.3082
5	105.523	0.3212	103.743	0.1476
6	109.653	0.844	108.368	0.6212
7	114.559	0.2273	114.094	0.0844
8	128.344	0.0329	130.637	0.5567
9	133.789	3.9331	132.938	3.2815
10	134.924	0.7405	133.344	0.7562
11	136.601	1.3784	133.845	0.8339
12	139.682	3.3381	137.893	1.9136
13	144.864	0.842	146.336	0.6878
14	148.177	0.1701	147.254	0.1314

15	152.31	0.0045	153.117	0.0055
16	174.781	0.1926	182.086	0.2459
17	179.523	0.216	186.868	0.0371
18	181.328	0.6666	188.382	0.8951
19	186.615	7.3689	194.581	7.1337
20	199.186	1.1329	204.963	0.8461
21	203.657	5.0407	213.777	2.6085
22	209.54	2.7748	217.847	1.9598
23	212.487	1.5645	218.7	12.6392
24	224.992	2.1777	231.012	2.9918
25	241.662	26.3539	246.167	26.2026
26	249.6	4.9648	252.675	0.4338
27	256.548	115.475	263.931	87.3224
28	286.813	60.6681	295.659	50.7134
29	291.367	101.283	297.829	52.0916
30	292.339	24.7797	303.706	67.7496
31	294.209	95.6278	304.495	85.0244
32	300.174	32.1897	307.051	0.7087
33	304.89	85.9538	311.486	52.0994
34	305.77	21.5304	312.947	46.9681
35	307.851	6.1029	317.283	17.0369

36	384.636	0.078	362.998	0.1161
37	431.17	19.2724	444.375	13.4729
38	431.761	6.681	448.421	3.2976
39	433.679	7.7556	450.283	14.0665
40	443.576	13.7442	463.26	25.1258
41	464.887	0.5776	479.229	0.2419
42	471.742	24.1835	488.919	13.718
43	508.364	0.1673	522.225	2.4775
44	510.757	23.1761	525.083	13.4699
45	629.419	23.4901	624.964	14.0475
46	635.508	9.2101	634.031	8.6711
47	683.5	20.5216	684.543	13.526
48	685.377	5.5535	687.849	6.7273
49	1302.97	435.435	1287.47	396.375
50	1308.18	792.19	1291.34	616.924
51	1318.34	505.1	1302.26	416.13
52	1325.28	201.882	1307.84	227.294
53	1607.14	56.7396	1539.34	61.0871
54	1611.6	60.3595	1549.04	55.8785
55	1615.66	1.4166	1552.72	9.3657
56	1618.49	7.1931	1553.78	3.4433

57	1685.48	70.7398	1624.27	79.0496
58	1688.54	7.638	1626.86	15.7567
59	1692.43	125.144	1633.51	119.401
60	1697.88	71.6696	1640.41	61.7698
61	2797.5	269.675	2571.88	273.142
62	2798.69	718.326	2575.82	629.73
63	2850.86	55.8453	2608.62	38.8377
64	2889.08	258.678	2669.84	342.795
65	2915.91	38.8669	2700.52	450.957
66	2917.61	1479.58	2703.88	845.098
67	2997.05	853.633	2797.96	704.432
68	3020.84	855.698	2817.15	1033.17
69	3151.49	844.701	2972.6	771.417
70	3161.23	608.422	2984.53	839.373
71	3217.09	249.268	3028.02	375.519
72	3220.06	730.528	3032.12	689.794

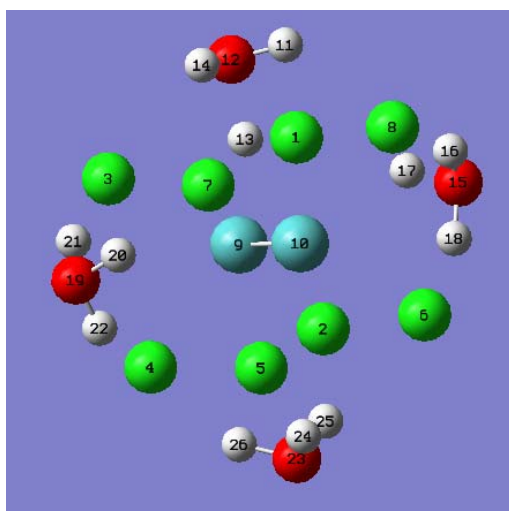


Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με PBE, η σταθερότητα του συμπλόκου αυτού επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η χαμηλότερη συχνότητα δόνησης που σχετίζεται με κίνηση των ιόντων οξωνίου είναι 61 cm^{-1} . Η συχνότητα έκτασης του δεσμού Mo-Mo βρέθηκε να είναι στα 363 cm^{-1} , παρουσιάζοντας σε σχέση με το ελεύθερο μόριο μια μετατόπιση της τάξεως των 9 cm^{-1} .

Προχωρώντας στην αντίδραση πρωτονίωσης, εντοπίστηκε μια κατάσταση μετάβασης παρόμοια με αυτή που είχε περιγραφεί προηγουμένως. Η δομή της είναι παρόμοια με αυτήν του σχήματος 5.13 και την ονομάζουμε ξανά **ts1**, μια και είναι ουσιαστικά ισοδύναμη με την **ts1** της προηγούμενης ενότητας, με τη διαφορά να εστιάζεται στην ύπαρξη τριών επιπλέον ιόντων οξωνίου.

Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής της **ts1** οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.19.

Πίνακας 5.19 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της μεταβατικής κατάστασης **ts1** με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.16806	2.19835
r (Mo ₉ -Cl ₁)	2.43953	2.42105
r (Mo ₉ -Cl ₂)	2.45540	2.43182

$r(\text{Mo}_9\text{-Cl}_3)$	2.46154	2.44436
$r(\text{Mo}_9\text{-Cl}_4)$	2.53854	2.51207
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_6)$	2.45937	2.43493
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_8)$	2.49877	2.48298
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_5)$	2.44819	2.42563
$r(\text{Mo}_{10}\text{-Cl}_7)$	2.48780	2.47220
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{16})$	3.33755	3.28518
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{17})$	3.63734	3.58703
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{18})$	3.30153	3.22592
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{24})$	3.26892	3.19946
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{25})$	3.62733	3.57174
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{26})$	3.86532	3.83265
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{20})$	3.27308	3.20928
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{21})$	3.80322	3.76469
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{22})$	3.65195	3.58624
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{11})$	3.35496	3.28712
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{13})$	2.13561	2.14766
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{14})$	3.42631	3.34656
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(2)})$ ($^\circ$)	83.07954	83.61019
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	84.25198	84.93868
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	106.74634	106.37844

$\theta(\text{Cl}_{(3)}-\text{Mo}_{(9)}-\text{Mo}_{(10)})$	109.73702	109.43014
$\theta(\text{Cl}_{(2)}-\text{Mo}_{(9)}-\text{Mo}_{(10)})$	104.22318	103.47692
$\theta(\text{Cl}_{(4)}-\text{Mo}_{(9)}-\text{Mo}_{(10)})$	103.78192	103.61519

Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.20.

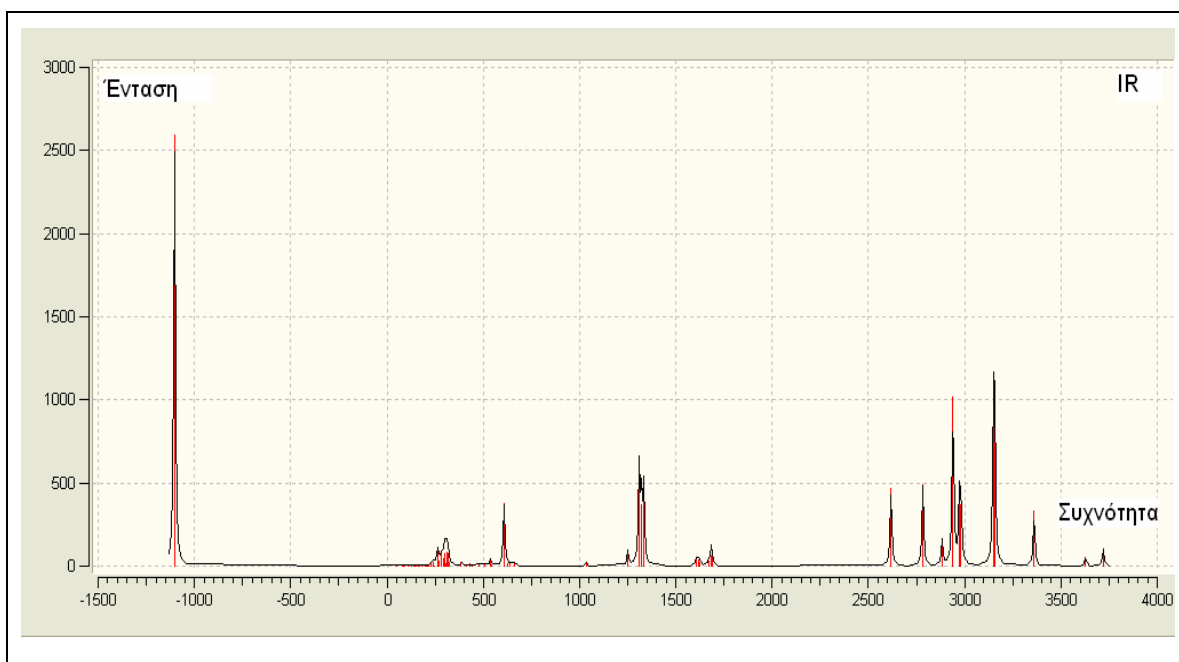
Πίνακας 5.20 Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR της ts1 με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.

Αύξων αριθμός	Συχνότητα (cm ⁻¹) (B3LYP)	Ένταση στο IR (Km/mol) (B3LYP)	Συχνότητα (cm ⁻¹) (PBE)	Ένταση στο IR (Km/mol) (PBE)
1	- 1103.04	2594.28	-866.105	1859.12
2	52.6936	0.8068	58.6875	0.4624
3	77.2947	0.5476	79.7925	0.3431
4	85.8168	1.5456	86.5231	0.1211
5	89.873	0.7814	89.8732	0.2029
6	91.1331	0.8514	90.975	2.0276
7	107.813	0.5819	111.746	0.6565
8	126.031	0.5643	125.545	0.7334
9	127.262	2.4597	128.771	1.4227
10	137.769	0.2101	136.734	0.2423

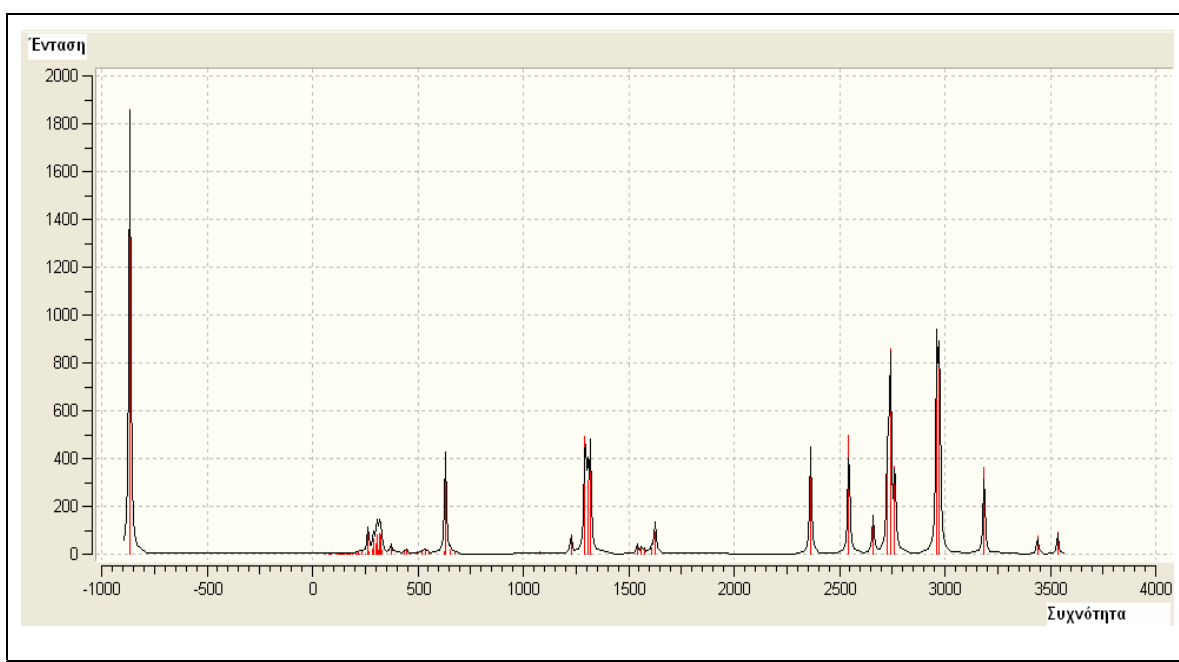
11	139.626	2.1901	139.139	1.4508
12	143.571	2.1815	143.271	1.6314
13	149.36	0.2298	147.492	0.2301
14	154.094	0.5948	153.176	0.2936
15	162.237	1.1679	161.785	0.8082
16	164.332	3.4937	165.927	3.6532
17	166.356	9.3541	172.004	7.71
18	178.721	0.6304	178.694	1.1208
19	182.739	0.1461	188.955	0.0219
20	197.465	6.0835	206.422	5.5555
21	202.085	0.7331	209.641	1.7189
22	208.058	1.1737	215.327	0.1384
23	208.631	2.9407	216.284	6.7024
24	217.871	2.3732	223.442	2.1974
25	229.155	16.1978	236.238	17.2493
26	239.992	25.2563	248.774	1.9771
27	244.474	3.5788	263.163	102.009
28	262.002	106.986	268.975	9.0941
29	272.36	32.8088	284.746	22.8175
30	284.323	76.0482	290.615	66.1854
31	296.482	48.5543	302.647	42.7177

32	299.359	34.4848	304.172	1.2775
33	302.565	79.133	307.565	81.4121
34	305.423	17.0793	311.342	17.0169
35	311.375	85.8342	318.442	84.6516
36	316.32	75.2974	324.461	80.2698
37	324.076	21.3432	332.326	16.8621
38	385.271	26.2206	372.683	42.3116
39	411.666	9.4357	438.458	10.274
40	431.024	13.7319	445.717	16.0485
41	441.531	5.5236	461.943	5.8893
42	480.703	13.9529	495.471	8.7596
43	508.179	15.4592	521.401	16.6182
44	538.686	47.0728	536.84	20.1213
45	543.365	6.4914	551.485	9.052
46	607.881	374.288	626.245	8.4831
47	624.641	15.5465	631.066	422.734
48	640.926	18.5316	654.225	14.6455
49	661.822	14.9389	673.515	12.7773
50	1034.65	24.7335	1080.34	8.3909
51	1250.93	94.0185	1227.01	82.3836
52	1309.83	592.554	1293.21	494.08

53	1321.49	365.828	1305.61	309.154
54	1333.29	462.738	1318.5	421.51
55	1606.45	40.8476	1541.8	42.0517
56	1615.32	38.8753	1559.89	4.4518
57	1622.93	23.7671	1560.54	22.7408
58	1625.03	12.748	1573.99	23.8663
59	1672.03	31.3399	1609.62	27.9118
60	1682.91	62.4873	1623.49	60.4347
61	1686.64	80.1488	1627.52	91.1165
62	2617.57	469.172	2363.08	449.626
63	2783.07	486.887	2544.36	496.579
64	2883.02	154.184	2659.76	157.307
65	2939.51	1019.36	2728.36	457.854
66	2972.53	396.849	2741.4	858.991
67	2981.27	367.635	2762.46	369.146
68	3150.08	840.262	2962.45	921.463
69	3156.3	767.158	2974.28	833.545
70	3360.87	328.66	3186.27	359.634
71	3627.82	55.4523	3439.19	74.387
72	3719.2	107.197	3535.1	92.4591



Σχήμα 5.20α Το IR φάσμα του ts1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP.



Σχήμα 5.20β Το IR φάσμα του ts1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.

Με βάση τους υπολογισμούς με PBE, το μήκος του δεσμού Mo-Mo στο **ts1** υπολογίσθηκε στα 2.198Å ενώ το μήκος των δεσμών Mo-Cl είναι 2.421Å, 2.431Å, 2.444Å, 2.512Å, 2.483Å. Το μικρότερο μήκος δεσμού Mo-H είναι 2.148Å.

Η φανταστική συχνότητα της **ts1** είναι 866 cm⁻¹ και αντιστοιχεί στην απόσπαση ενός πρωτονίου από το ιόν του οξωνίου και στην επισύναψή του ως υδρογόνο γέφυρας στο κεντρικό ιόν. Το βέλος του σχήματος 5.13 αναφέρεται σε αυτήν την φανταστική συχνότητα. Η συχνότητα έκτασης του δεσμού Mo-Mo υπολογίσθηκε στα 385cm⁻¹ (26km/mol). Άλλες συχνότητες που υπολογίστηκαν ήταν στα 229cm⁻¹ (16km/mol) στα 218cm⁻¹ (2km/mol) και στα 209cm⁻¹ (3km/mol).

Μια πλήρης λίστα των σχετικών ενεργειών της αντίδρασης παρουσιάζεται στον πίνακα 5.21, όπου η ενέργεια της σταθερής πλειάδας [(Mo₂Cl₈)·(H₃O)₄] λαμβάνεται ως μηδέν. Με βάση τα στοιχεία του πίνακα, φαίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης υπολογίστηκε με διάφορες μεθόδους μεταξύ 13.8 και 23.9 kcal/mol, παρουσιάζοντας μια πλήρη συμφωνία με τον Mertis *et al*⁶¹ που βρήκαν ένα φράγμα στα 19.2 kcal/mol.

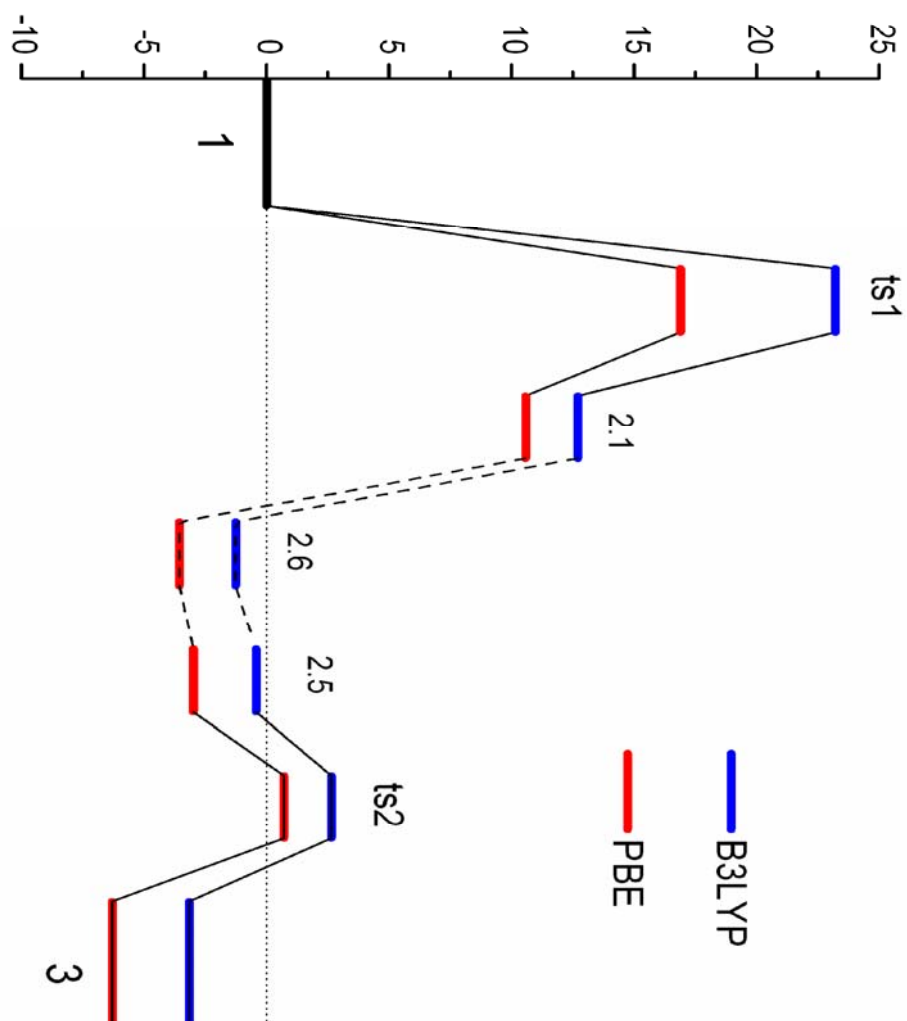
Επίσης, παρατηρήθηκε μια σχετικά μικρή επίδραση της τάξεως των 0.7 kcal/mol του συνεχούς περιβάλλοντος διαλύτη. Η μικρή αυτή επίδραση ουσιαστικά σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος της επίδρασης του διαλύτη έχει ήδη περιληφθεί. Επίσης λόγω της συμφωνίας μεταξύ όλων των συναρτησοειδών, συμπεριλαμβανομένου του B97D, όπου έχουν περιληφθεί διορθώσεις διασποράς, αυτές δεν φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση.

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, μπορεί να ισχυρισθεί κανείς ότι η πρόβλεψη είναι ακριβής σε εύρος της τάξεως των 10 kcal/mol.

Πίνακας 5.21 Σχετικές ενέργειες (kcal/mol) των επιμέρους δομών της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$ για το σχηματισμό του $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$.

	B3LYP	B3LYP ($v=0$)	B3LYP Διαλύτης	B3LYP Διαλύτης ($v=0$)	PBE	PBE ($v=0$)	B97D	B97D ($v=0$)
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ts1	23.2	19.7	23.9	19.9	16.9	13.8	21.3	17.8
2.1	12.7	9.7	9.0	5.5	10.6	8.1		
2.6	-1.3	-2.8			-3.5	-4.6		
2.5	-0.4	-2.5	-0.8	-3.8	-3.0	-4.8		
ts2	2.7	0.4	7.4	5.5	0.7	-1.1		
3	-3.2	-5.6	2.4	0.2	-6.3	-8.4	5.2	3.0

Το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.21.



Σχήμα 5.21: Ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

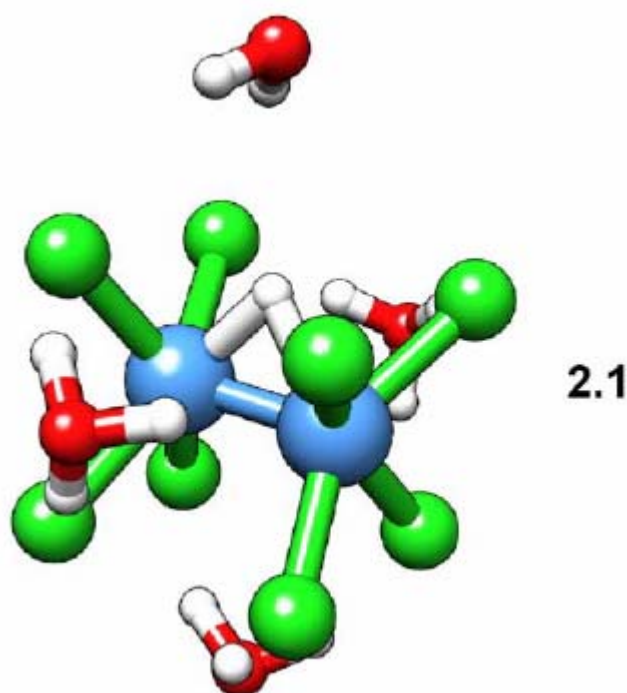
Προχωρώντας στον μηχανισμό αντίδρασης μέσω της μεταβατικής κατάστασης **ts1** το μόριο εύκολα κατευθύνεται προς τον σχηματισμό μιας σταθερής ενδιάμεσης δομής.

Στο σταθερό αυτό ενδιάμεσο, ένα οξόνιο διασπάται και το πρωτόνιο που αποσπάται εισέρχεται ως H γέφυρας στο κεντρικό ιόν ενώ το H_2O που

προέκυψε από την διάσπαση του οξωνίου παραμένει χαλαρά συνδεδεμένο με δυο άτομα χλωρίου.

Στη δομή αυτή τα δυο χαμηλότερα άτομα χλωρίου δεν έχουν ακόμα αναδιαταχθεί σε θέσεις γέφυρας.

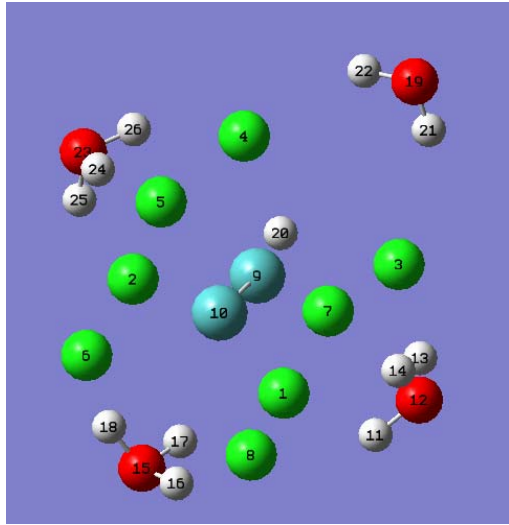
Το ενδιάμεσο αυτό σύμπλοκο παρουσιάζεται στο σχήμα 5.22 και αντιστοιχεί στη δομή **2.1** του σχήματος 5.21.



Σχήμα 5.22: Η δομή του ενδιαμέσου **2.1**.

Οι βασικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής του ενδιαμέσου **2.1** οι οποίες προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.22.

Πίνακας 5.22 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του ενδιάμεσου 2.1 με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

	B3LYP	PBE
r (Mo-Mo) (Å)	2.24002	2.26606
r (Mo ₉ -Cl ₁)	2.43173	2.41671
r (Mo ₉ -Cl ₂)	2.44909	2.42652
r (Mo ₉ -Cl ₃)	2.45007	2.43481
r (Mo ₉ -Cl ₄)	2.43893	2.42646
r (Mo ₁₀ -Cl ₆)	2.42527	2.40922
r (Mo ₁₀ -Cl ₈)	2.52130	2.49842
r (Mo ₁₀ -Cl ₅)	2.41966	2.40113
r (Mo ₁₀ -Cl ₇)	2.42957	2.41320
r (Mo ₁₀ -H ₁₆)	3.40296	3.33508
r (Mo ₁₀ -H ₁₇)	3.71715	3.66237
r (Mo ₁₀ -H ₁₈)	3.31488	3.25220
r (Mo ₁₀ -H ₂₄)	3.28358	3.19992

$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{25})$	3.67437	3.59670
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{26})$	3.91097	3.84945
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{20})$	1.79611	1.80560
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{21})$	4.85976	4.38655
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{22})$	4.93081	4.44757
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{11})$	3.46771	3.37625
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{13})$	3.70576	3.65390
$r(\text{Mo}_{10}\text{-H}_{14})$	3.27724	3.19964
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(2)}) (^{\circ})$	84.06145	84.58269
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Cl}_{(4)})$	84.02882	84.63070
$\theta(\text{Cl}_{(1)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	106.45689	105.41947
$\theta(\text{Cl}_{(3)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	108.23721	108.12828
$\theta(\text{Cl}_{(2)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	100.19787	100.41826
$\theta(\text{Cl}_{(4)}\text{-Mo}_{(9)}\text{-Mo}_{(10)})$	110.27247	109.31597

Οι συχνότητες καθώς και οι εντάσεις του υπέρυθρου φάσματος που προκύπτουν από τους παραπάνω θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP και PBE παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.23.

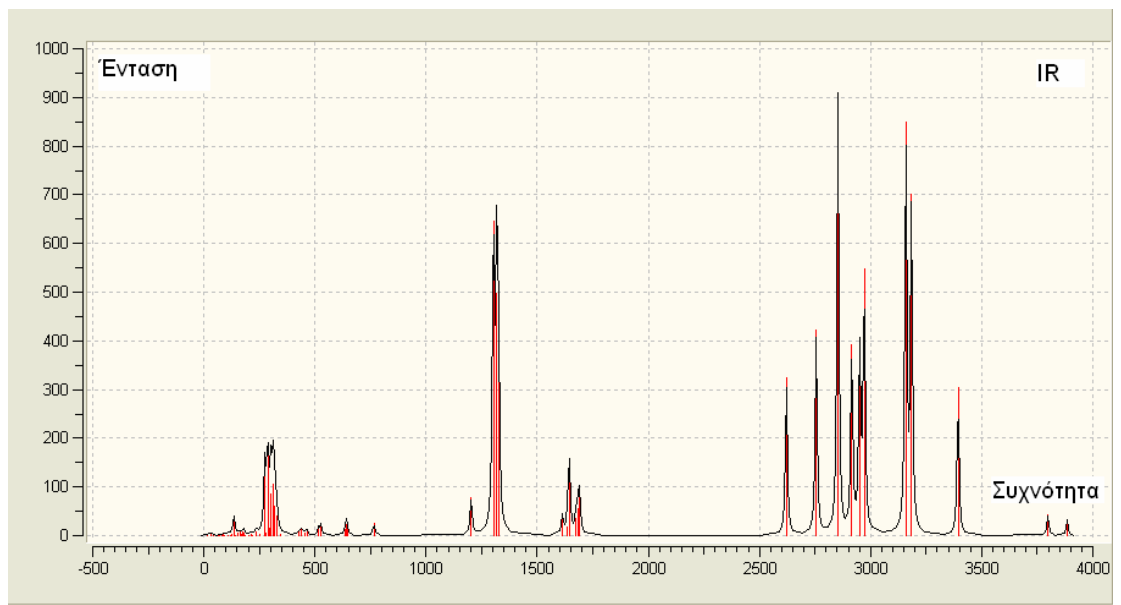
Πίνακας 5.23 Συχνότητες και εντάσεις του φάσματος IR του ενδιαμέσου 2.1 με υπολογισμούς με B3LYP και PBE.

Αύξων αριθμός	Συχνότητα (cm ⁻¹) (B3LYP)	Ένταση στο IR (Km/mol) (B3LYP)	Συχνότητα (cm ⁻¹) (PBE)	Ένταση στο IR (Km/mol) (PBE)
1	16.6127	1.6167	25.7362	3.6865
2	29.8737	4.1139	39.8229	3.5901
3	41.7464	2.5521	48.9587	1.9967
4	66.2759	0.3472	70.786	0.295
5	71.3038	1.3166	75.6012	0.5883
6	80.0875	1.5663	83.674	0.5363
7	84.9782	1.7772	84.7766	2.2239
8	91.5344	1.0385	92.0503	0.6234
9	111.865	0.0229	112.11	0.0273
10	117.819	0.698	119.386	1.0798
11	119.856	0.6562	122	0.5607
12	128.162	1.3142	128.7	0.9704
13	135.077	37.407	136.974	0.5948
14	137.407	2.3943	142.444	0.9395
15	143.399	0.8756	144.951	2.9418
16	144.316	0.2967	152.606	11.366

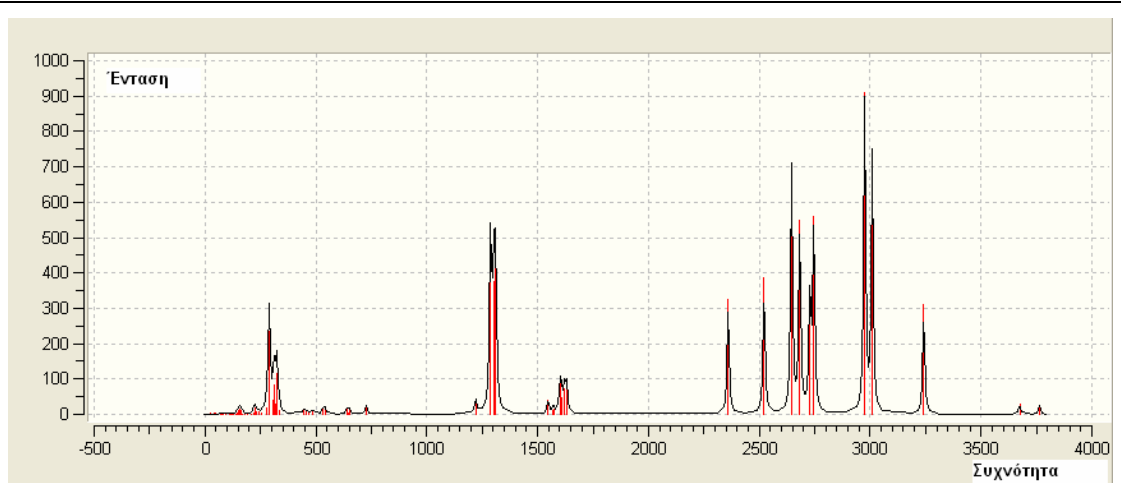
17	153.323	5.0804	155.038	14.8534
18	163.624	7.1116	165.488	9.8959
19	171.018	1.4983	169.599	0.1491
20	177.088	8.6576	179.108	1.0134
21	180.189	4.6058	190.813	1.0054
22	188.581	1.0841	206.322	0.6435
23	200.84	0.3047	218.894	2.2748
24	214.376	2.8471	221.447	3.2114
25	214.559	0.9142	223.328	18.0203
26	221.06	0.5107	228.947	8.9023
27	236.061	8.5163	241.028	7.8285
28	250.968	2.8316	255.152	3.4246
29	274.791	144.936	275.88	19.5661
30	278.4	5.5791	288.275	236.162
31	287.775	173.606	291.956	94.4164
32	296.37	15.646	303.921	13.5278
33	300.404	51.3066	308.367	39.4987
34	303.569	86.4101	311.903	84.5635
35	310.64	46.6817	317.519	29.0445
36	314.035	105.202	322.015	32.4787
37	320.167	59.8152	323.909	113.992

38	328.438	41.2492	334.154	11.6545
39	347.236	2.0268	336.456	9.3508
40	424.86	7.9131	445.034	10.4678
41	439.503	13.5284	456.984	8.5023
42	452.346	4.7559	468.493	5.4573
43	463.644	13.3893	485.404	8.6712
44	515.994	15.5334	530.695	13.3003
45	527.397	22.9225	541.173	20.7959
46	636.193	12.0908	642.105	16.5612
47	641.427	21.6353	648.174	5.1188
48	645.02	12.4353	652.994	11.0103
49	765.313	25.6645	727.578	24.7684
50	1202.83	77.354	1220.83	41.5498
51	1302.95	644.733	1287.79	539.956
52	1316.96	498.004	1301.83	374.01
53	1324.97	416.109	1310.66	413.429
54	1613.64	40.0393	1547.9	40.9832
55	1636.24	16.0561	1569.52	12.4207
56	1637.18	18.612	1572.6	13.7265
57	1644.44	155.904	1601.12	95.3492
58	1671.21	0.3084	1608.61	2.4306

59	1673.05	34.1482	1610.05	45.774
60	1682.36	56.4686	1621.51	70.9425
61	1690.64	82.0121	1630.62	87.9258
62	2621.24	323.504	2359.59	323.738
63	2755.36	422.46	2521.62	385.961
64	2853.05	904.112	2645.61	701.92
65	2915.3	392.104	2682.33	549.678
66	2950.67	382.221	2728.52	365.396
67	2971.34	547.803	2745.76	560.406
68	3158.77	848.796	2975.28	910.971
69	3183.74	702.252	3009.37	734.704
70	3393.73	303.405	3241.69	310.83
71	3797.74	41.7777	3674.61	27.809
72	3884.53	31.6712	3764.52	24.9821



Σχήμα 5.23α Το IR φάσμα του ενδιαμέσου 2.1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με B3LYP.



Σχήμα 5.23β Το IR φάσμα του ενδιαμέσου 2.1 όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά με PBE.

Σε αυτό το στάδιο του μηχανισμού είναι λογικό το να περιμένει κανείς να υπάρχουν άλλες πιο ευνοϊκές θέσεις σύνδεσης για το μόριο του νερού με το κεντρικό ιόν. Υπενθυμίζεται ότι το μόριο αυτό προέκυψε από την απόσπαση του πρωτονίου από ένα οξόνιο. Εξαιτίας του γεγονότος ότι υπάρχουν

περισσότερα μόρια νερού γύρω από το σύμπλοκο, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί εάν το ίδιο μόριο θα μεταναστεύσει ή θα αντικατασταθεί από ένα άλλο από το περιβάλλον.

Σε οποιαδήποτε περίπτωση, οι υπολογισμοί που έγιναν έδειξαν ότι το ίδιο μόριο νερού μπορεί να κινηθεί μεταξύ διαφορετικών θέσεων στην πλειάδα με ένα πολύ μικρό φράγμα της τάξεως των λίγων kcal/mol.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη επιλογή του αριθμού των οξωνίων γύρω από το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ δεν ήταν τυχαία αλλά βασίστηκε στη λογική.

Είναι ξεκάθαρο ότι θα μπορούσαν να συνδεθούν περισσότερα μόρια νερού με την πρώτη σφαίρα που αποτελούνταν από το κεντρικό ιόν και τα τέσσερα οξώνια, χωρίς όμως να υπάρχει κάποια ουσιαστική διαφορά ως προς τα οξώνια που βρίσκονται κοντά στο αντιδρών, ο ίδιος αριθμός θα συνεχίσει να υπάρχει σε όλα τα στάδια της αντίδρασης ώστε η στοιχειομετρία να παραμείνει αμετάβλητη.

Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης, έγιναν διάφορες προσπάθειες ώστε από τη δομή **2.1** να βρεθεί η μεταβατική κατάσταση η οποία οδηγούσε στο τελικό προϊόν. Οι προσπάθειες αυτές δεν μπόρεσαν να φέρουν αποτελέσματα εξαιτίας των μη ευνοϊκών θέσεων των μορίων του διαλύτη.

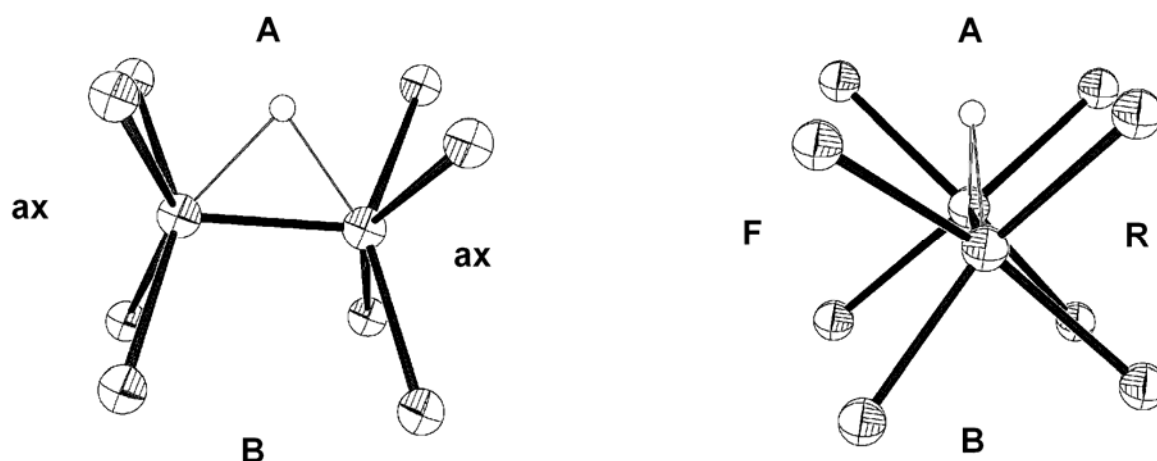
Στο σημείο αυτό θεωρήθηκε απαραίτητη η διερεύνηση των διαφόρων θέσεων των μορίων του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκαν έως τώρα, με σκοπό την εύρεση των πιο ευνοϊκών θέσεων ενεργειακά αλλά και ως προς τη εσωτερική αναδιάταξη. Για τον σκοπό αυτόν χρησιμοποιήθηκε ένα μικρότερο, για λόγους απόδοσης, σύνολο συναρτήσεων βάσης το SVP.

Όλες οι πιθανές αναδιατάξεις της υπάρχουσας στοιχειομετρίας, του σταθερού ενδιάμεσου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}$ με τρία ιόντα οξωνίου και ένα μόριο νερού, εξετάστηκαν με υπολογισμούς σε DFT/B3LYP/SVP.

Οι έξι δομές χαμηλότερης ενέργειας παρουσιάζονται στον πίνακα 5.24, ενώ οι θέσεις των μορίων του διαλύτη παρουσιάζονται στο σχήμα 5.24.

Πίνακας 5.24 Οι χαμηλότερης ενέργειας ενδιάμεσες δομές με βάση τις πιθανές θέσεις τριών $[H_3O]^+$ και ενός μορίου H_2O στο $[Mo_2(\mu-H)Cl_8]^{3-}$ με θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP/SVP.

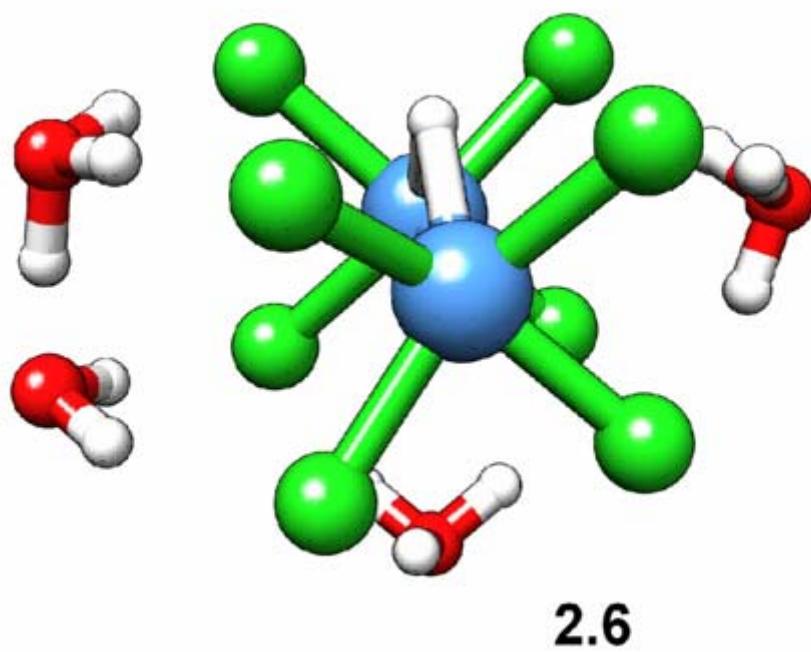
Θέση / Αρίθμηση	A	B	R	F	ax	Ενέργεια (Eh)	Σε σχέση με την χαμηλότερη (kcal/mol)
2.1	H_2O	H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+		-4125.26141023	16.0
2.2	$H_2O.H_3O^+$	H_3O^+			H_3O^+	-4125.26313369	14.9
2.3	$H_2O.H_3O^+$		H_3O^+	H_3O^+		-4125.27756647	5.9
2.4	$H_2O.H_3O^+$	H_3O^+	H_3O^+			-4125.28389828	1.9
2.5		$H_2O.H_3O^+$	H_3O^+	H_3O^+		-4125.28525329	1.0
2.6		H_3O^+	H_3O^+	$H_2O.H_3O^+$		-4125.28692362	



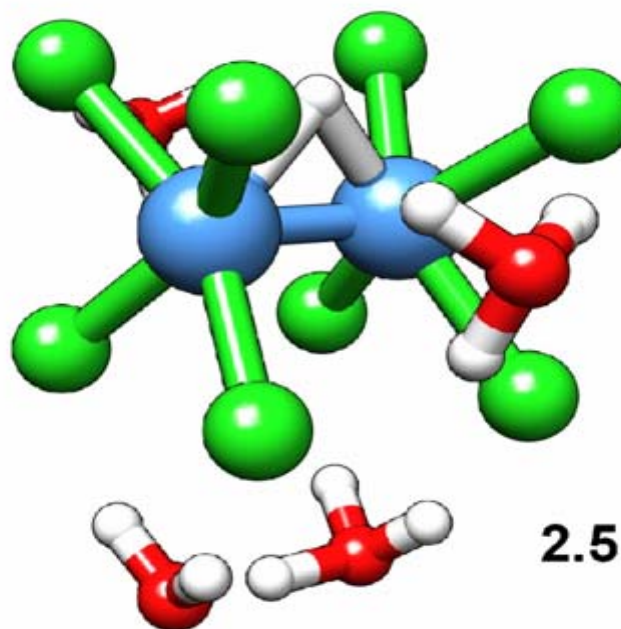
Σχήμα 5.24: Θέσεις των μορίων του διαλύτη στο $[Mo_2(\mu-H)Cl_8]^{3-}$.

Οι έξι αυτές δομές χαμηλότερης ενέργειας αριθμούνται από **2.1** έως και **2.6**.

Οι δυο πιο ευνοϊκές δομές δεν έχουν μόρια νερού στην πλευρά που είναι το γεφυρωμένο H αλλά ένα $[H_5O_2]^+$, είτε από το πλάι του κεντρικού ιόντος (σύμπλοκο **2.6**, σχήμα 5.25) είτε από το κάτω μέρος του κεντρικού ιόντος (σύμπλοκο **2.5**, σχήμα 5.26).



Σχήμα 5.25: Η δομή του 2.6.



Σχήμα 5.26: Η δομή του 2.5.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όλες οι εσωτερικές μετακινήσεις του νερού ή των ιόντων οξωνίου έχουν βρεθεί να περιλαμβάνουν πολύ χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης, στην περίπτωση που υπάρχει κάποια μεταβατική κατάσταση.

Η ίδια διερεύνηση με το μικρότερο σύνολο DFT/B3LYP/SVP επαναλήφθηκε για το τελικό προϊόν $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ με τρία οξόνια και ένα μόριο νερού. Τα αποτελέσματα της διερεύνησης αυτής περιλαμβάνονται στον πίνακα 5.25 όπου οι δομές επισημαίνονται ως **3.1-3.6** σε αντιστοιχία με τις **2.1-2.6** δομές του ενδιάμεσου. Προστίθενται επίσης μερικές νέες δομές.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η πιο ευνοϊκή δομή είναι η **3.5** η οποία αντιστοιχεί στη δεύτερη πιο ευνοϊκή δομή του ενδιάμεσου την **2.5**, η οποία είναι μόλις 1kcal/mol υψηλότερη από την **2.6** που ήταν η χαμηλότερη.

Από τη δομή **3.5**, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι μπορεί να προκύψει μια μεταβατική κατάσταση που αφορά την αναδιάταξη των ατόμων χλωρίου για το σχηματισμό των γεφυρωμένων χλωρίων στο τελικό σύμπλοκο.

Πίνακας 5.25 Πιθανές θέσεις τριών $[\text{H}_3\text{O}]^+$ και ενός μορίου H_2O στο $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς με B3LYP/SVP.

Θέση / Αρίθμηση	A	B	R	F	ax	Energy (Eh)	Σε σχέση με την χαμηλότερη E (kcal/mol)
3.1	H_2O	H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+		-4125.25845896	18.3
3.3	$\text{H}_2\text{O}.\text{H}_3\text{O}^+$		H_3O^+	H_3O^+		-4125.27103507	10.4
	$\text{H}_2\text{O}.\text{H}_3\text{O}^+$				$\text{H}_3\text{O H}_3\text{O}^+$	-4125.27591116	7.3
		H_3O^+			$\text{H}_2\text{O}.\text{(H}_3\text{O}^+)_2$	-4125.27809095	5.9
3.6		H_3O^+	H_3O^+	$\text{H}_2\text{O}.\text{H}_3\text{O}^+$		-4125.28125299	4.0
3.4	$\text{H}_2\text{O}.\text{H}_3\text{O}^+$	H_3O^+	H_3O^+			-4125.28291984	2.9
		$\text{H}_2\text{O}.\text{H}_3\text{O}^+$			$\text{H}_3\text{O H}_3\text{O}^+$	-4125.28342827	2.6

3.2	H ₂ O.H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺			H ₃ O ⁺	-4125.28540851	1.4
3.5		H ₂ O. H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺		-4125.28756730	

Τα αποτελέσματα της διερεύνησης αυτής με τη χαμηλότερη βάση μεταφέρθηκαν στη συνέχεια σε υψηλότερης ποιότητας υπολογισμούς με def2-TZVPP σε όλες τις δομές που αναφέρθηκαν έως τώρα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών με def2-TZVPP παρουσιάζονται στον πίνακα 5.21. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.21, το αρχικό ενδιάμεσο **2.1** πολύ εύκολα μετατρέπεται, με μια σημαντική ενέργεια σταθεροποίησης πάνω από 10kcal/mol, στο **2.6**.

Το σταθερό ενδιάμεσο **2.5** είναι παρόμοιο ενεργειακά με το **2.6**, λίγο υψηλότερο στις περισσότερες περιπτώσεις υπολογισμών με τη μικρή βάση, αλλά σε μερικές περιπτώσεις, όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.21, η ενεργειακή αυτή σχέση αντιστρέφεται, δηλαδή το **2.6** είναι λίγο υψηλότερο ενεργειακά σε σχέση με το **2.5**. Το γεγονός είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις το **2.5** είναι ενεργειακά πολύ κοντά με το **2.6** με αποτέλεσμα οι δυο αυτές δομές πολύ εύκολα να εναλλάσσονται.

Στους υπολογισμούς με τη μεγάλη βάση, αποδεικνύεται και πάλι ότι το **2.5** αντιστοιχεί σε μια διάταξη στην οποία τα τέσσερα χαμηλότερα άτομα χλωρίου πολύ εύκολα περιστρέφονται, μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης **ts2**, που θα οδηγήσει στο τελικό προϊόν. Ξεκινώντας από άλλα ενδιάμεσα δεν έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατός ο εντοπισμός μιας παράλληλης πορείας του μηχανισμού της αντίδρασης, με βάση το οποίο θα πρέπει να τονιστεί ότι αν και το φράγμα της αντίδρασης είναι χαμηλό (της τάξεως των 3-4 kcal/mol), συγκεκριμένες μόνο διατάξεις των πλειάδων [Mo₂Cl₈]⁴⁻ - νερού - οξωνίων θα οδηγήσουν στη συγκεκριμένη πορεία του μηχανισμού της αντίδρασης.

Από το ενδιάμεσο **2.5**, μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης **ts2**, σχηματίζεται με αξιοσημείωτη σταθερότητα το τελικό προϊόν **3**. Η δομή του **3** είναι παρόμοια με τη δομή **3.5** που είχε προκύψει από τους υπολογισμούς με τη μικρότερη βάση. Η μεταβατική κατάσταση **ts2** είναι παρόμοια με τη δομή που

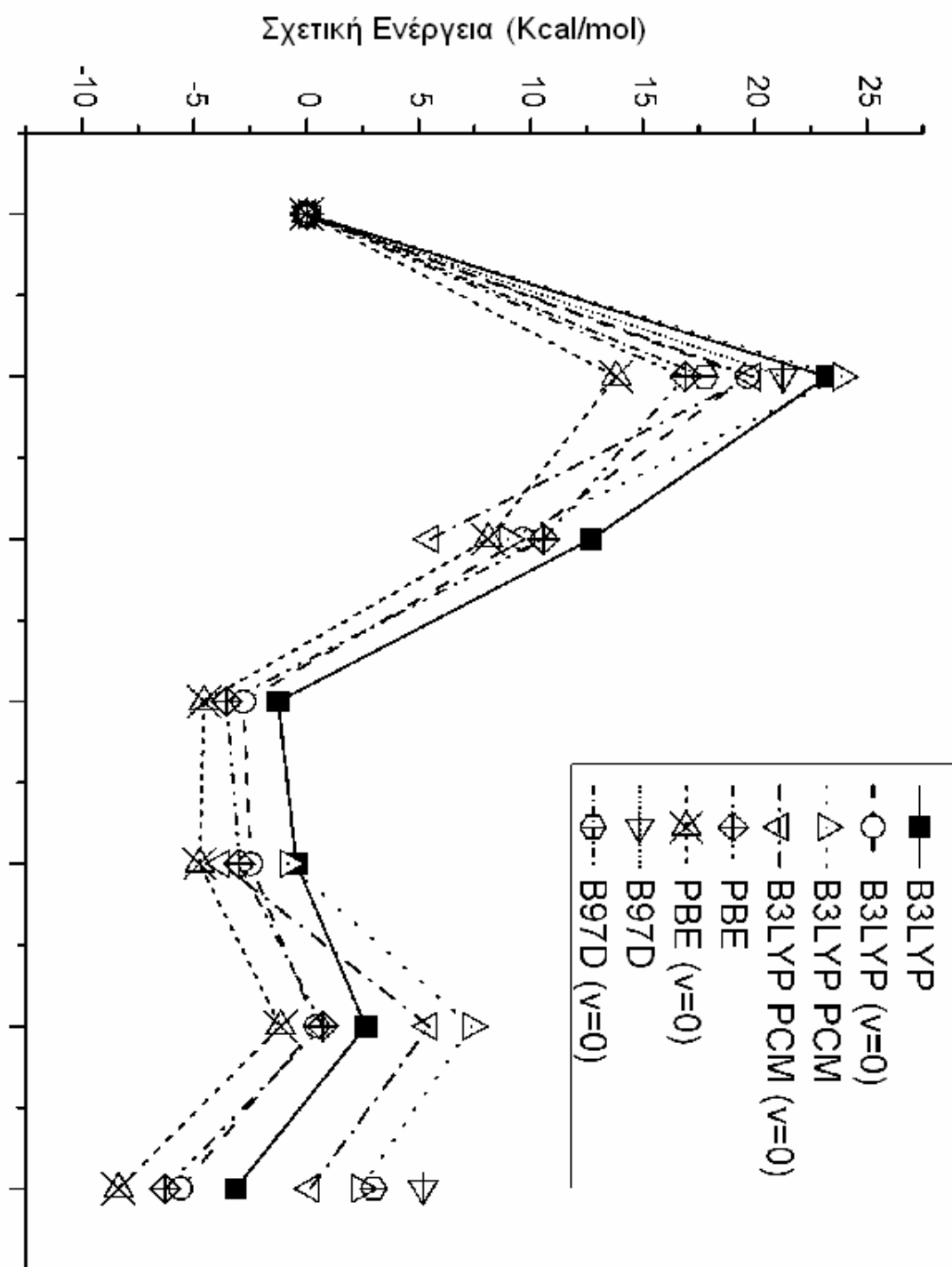
παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7, με ένα μόριο οξωνίου σε κάθε πλευρά και ένα $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ να περιστρέφεται μαζί με τα γεφυρωμένα άτομα Cl.

Με βάση τον πίνακα 5.21, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι 3.1 kcal/mol για B3LYP και 3.7 kcal/mol για PBE. Από ότι φαίνεται οι τιμές για B3LYP/PCM είναι μεγαλύτερες, λαμβάνοντας όμως κανείς υπόψη του ότι οι δομές δεν βελτιστοποιήθηκαν ξανά σε IEFPCM περιβάλλον.

Συνοψίζοντας, με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς φαίνεται ότι η διάταξη των μορίων διαλύτη που γειτονεύουν με το κεντρικό μόριο παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό της αντίδρασης. Ύστερα από την απόσπαση ενός πρωτονίου από ένα μόριο οξωνίου, σχηματίζοντας ένα Η γέφυρας, τα μόρια διαλύτη αναδιατάσσονται έτσι ώστε να οδηγήσουν στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης. Αυτό είναι ένα ρεαλιστικό μοντέλο του πειραματικού περιβάλλοντος.

Το τελικό προϊόν **3** βρέθηκε να είναι μεταξύ 3.2 και 8.4 kcal/mol χαμηλότερα στην ενέργεια σε σχέση με το αντιδρών **1**. Για να εκτιμήσει κανείς την συνολική εξωθερμικότητα της αντίδρασης, θα πρέπει να μην συγκρίνει με την ενέργεια του ήδη σταθεροποιημένου **1** αλλά με την ενέργεια του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ και τεσσάρων απομονωμένων οξωνίων σε άπειρη απόσταση, η οποία είναι 1017 kcal/mol για B3LYP και 833 kcal/mol για PBE σε σχέση με το 0 του πίνακα 5.11. Σχετικά με το PCM και την συμπερίληψη των επιδράσεων του διαλύτη, με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα 5.11, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές με την προσθήκη υδατικού περιβάλλοντος παρ' όλο ότι για τις δομές δεν έχει επαναληφθεί η βελτιστοποίηση.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι όλες οι μέθοδοι και προσεγγίσεις που έγιναν οδηγούν στην ίδια εικόνα όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης. Στο γράφημα του σχήματος 5.27 απεικονίζονται τα αποτελέσματα όλων των υπολογισμών στους ίδιους άξονες. Όπως φαίνεται και στο γράφημα, είναι ξεκάθαρο ότι η συνολική εικόνα του μηχανισμού της αντίδρασης είναι η ίδια, ανεξάρτητα από τη μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί. Ακόμα και αποτελέσματα διασποράς μέσω της B97D δεν μεταβάλλουν την εικόνα.



Σχήμα 5.27: Σχετικές ενέργειες υπολογισμένες σε διαφορετικά συναρτησοειδή για τον μηχανισμό της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

Τέλος, με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, στο ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.21 φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης αποτελείται από δυο στάδια και ότι η αντίδραση προχωράει μέσω μιας εσωτερικής αναδιάταξης μεταξύ των δυο αυτών σταδίων.

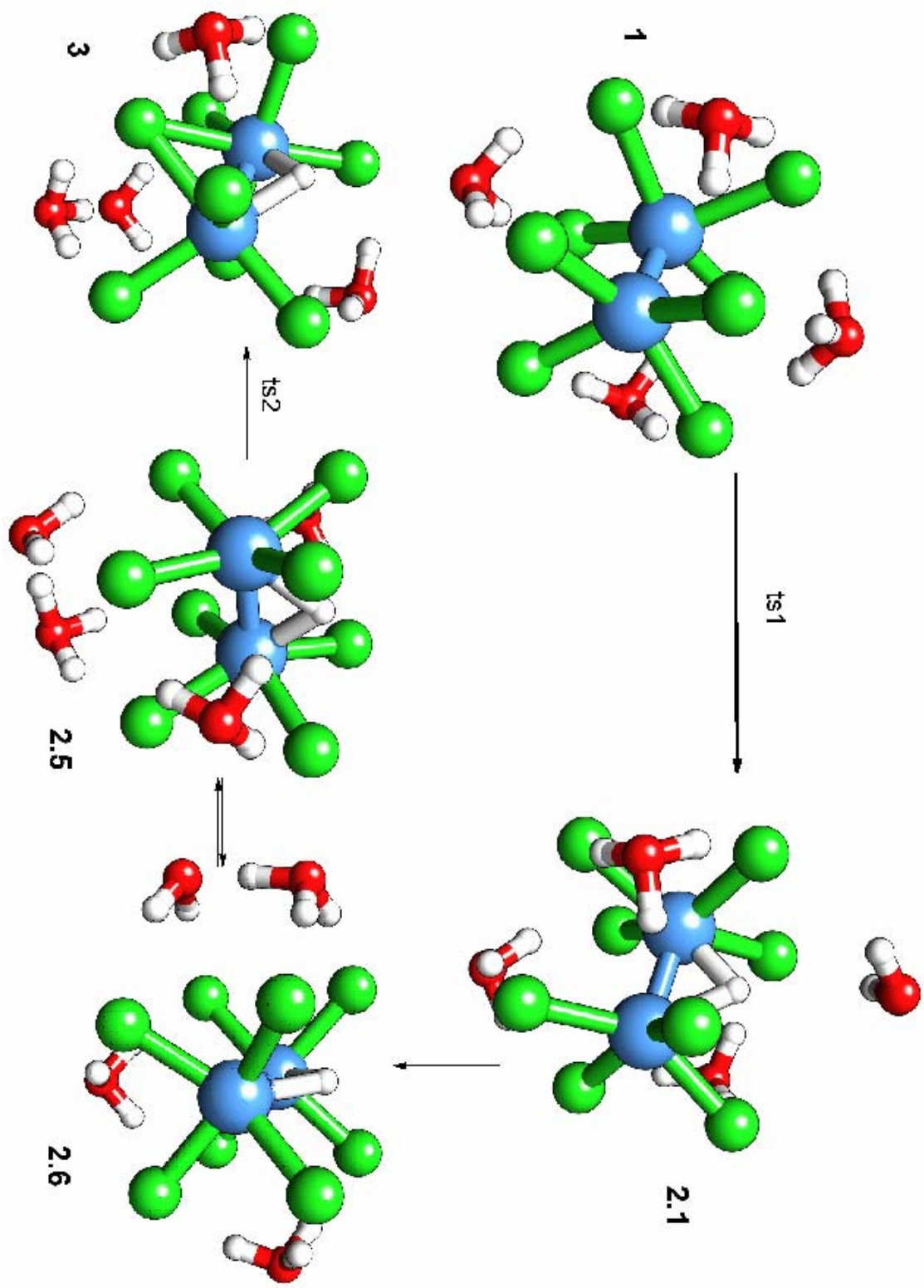
Επιγραμματικά, με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, από την πλειάδα $[(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)\cdot(\text{H}_3\text{O})_4]$ (**1**) μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης **ts1**, σχηματίζεται το σταθερό ενδιάμεσο (**2.1**) $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_8]^{3-}\cdot 3[\text{H}_3\text{O}]^+\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Στο σταθερό αυτό ενδιάμεσο, ένα οξόνιο διασπάται και το H^+ που αποσπάται εισέρχεται ως H γέφυρας στο κεντρικό ιόν ενώ το H_2O που προέκυψε από την διάσπαση του οξωνίου αφήνεται χαλαρά συνδεδεμένο με δυο άτομα χλωρίου.

Στη συνέχεια, με μια εσωτερική αναδιάταξη των τριών $[\text{H}_3\text{O}]^+$ και του ενός H_2O προκύπτουν τα ενδιάμεσα (**2.5**) και (**2.6**), τα οποία είναι ενεργειακά κοντά και εναλλάσσονται.

Το **2.5** αντιστοιχεί σε μια διάταξη στην οποία τα τέσσερα χαμηλότερα άτομα χλωρίου πολύ εύκολα περιστρέφονται, μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης **ts2**, που θα οδηγήσει στο τελικό προϊόν $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}\cdot 3[\text{H}_3\text{O}]^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Ο προτεινόμενος μηχανισμός της συνολικής αντίδρασης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.28.



Σχήμα 5.28: Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με τέσσερα $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

5.7 Συμπεράσματα

Η αντίδραση πρωτονίωσης του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ με σκοπό τη δημιουργία του τριπλά γεφυρωμένου υδριδίου $[\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{3-}$ έχει διευκρινιστεί με τη βοήθεια κβαντοχημικών υπολογισμών ακριβείας σε επίπεδο DFT, με ένα αρκετά μεγάλο σύνολο συναρτήσεων βάσης.

Από υπολογιστικής άποψης, υπάρχουν δυο βασικά συμπεράσματα που θα πρέπει να αναφερθούν.

Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι η προσέγγιση της εύρεσης του μηχανισμού της αντίδρασης χωρίς την ενσωμάτωση μορίων διαλύτη, στην προκειμένη περίπτωση $[\text{H}_3\text{O}]^+$, οδηγεί σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Μόνο όταν ένας ικανοποιητικός αριθμός από μόρια διαλύτη συμπεριληφθεί στο άμεσο περιβάλλον του κεντρικού μορίου, τα αποτελέσματα από τους θεωρητικούς υπολογισμούς συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα.

Το δεύτερο συμπέρασμα είναι ότι οι θεωρητικοί υπολογισμοί με έναν αριθμό από διαφορετικά DFT συναρτησοειδή, το B3LYP, το PBE και το B97D, οδηγούν σε γενικές γραμμές στην ίδια εικόνα, όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης και σε παρόμοια αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό ενισχύει την ορθότητα της θεωρητικής αυτής προσέγγισης.

Από άποψης, μια κλασική αντίδραση διερευνάται λεπτομερώς χρησιμοποιώντας μοντέρνες θεωρητικές τεχνικές. Μεγάλου ενδιαφέροντος είναι το γεγονός ότι αν και οι Miller και Haim⁵² είχαν ορθά προβλέψει τα δυο στάδια του μηχανισμού, είχαν εντούτοις θεωρήσει ότι το δεύτερο στάδιο είναι εκείνο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών που έδειξαν ότι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης (πρωτονίωση του τετραπλού δεσμού) είναι αυτό και όχι το δεύτερο (αναδιάταξη) που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Περαιτέρω μελέτες με την ίδια μεθοδολογία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διαλεύκανση του μηχανισμού ενός μεγάλου αριθμού παρόμοιων αντιδράσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας Ι: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Wave function theory	Θεωρία της κυματοσυνάρτησης
Self-consistent field	Θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου
Eigenvalue equation	Εξίσωση ιδιοτιμής
Density Functional Theory	Θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας
Hybrid functional	Υβριδικό συναρτησοειδές
Time-dependent density functional theory	Χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας
Local Density Approximation	Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας
Generalized Gradient Approximation	Γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων πυκνότητας
Gradient Expansion Approximation	Προσέγγιση του αναπτύγματος της παραγώγου της πυκνότητας
Adiabatic Connection Method	Αδιαβατική μέθοδος σύνδεσης
Correlation-consistent polarized	Πολωμένη συνεχή συσχέτιση
Gaussian-type orbitals	Τροχιακά τύπου Gaussian
Effective core potential	Αποτελεσματικό πυρηνικό δυναμικό
Solvent accessible surface	Επιφάνεια προσιτή στο διαλύτη
Solvent excluded surface	Επιφάνεια που αποκλείεται ο διαλύτης
Transition state	Μεταβατική κατάσταση
Potential energy surface	Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας
Root mean square	Μέση τετραγωνική ρίζα
Linear-combination of atomic orbitals	Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών
Split-valence basis sets	Σύνολα βάσης διαχωρισμένης

	στοιβάδας σθένους
Restricted Hartree-Fock	Περιορισμένη Hartree-Fock
Unrestricted Hartree-Fock	Μη περιορισμένη Hartree-Fock
Molecular orbital theory	Θεωρία μοριακών τροχιακών
Ethyl	Αίθυλ-
Methyl	Μέθυλ-
r	Απόσταση (Å)
θ	Γωνία (°)
Infrared spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

WFT	Wave function theory
SCF	Self-consistent field
DFT	Density Functional Theory
TDDFT	Time-dependent density functional theory
H-K	Hohenberg-Kohn
KS-DFT	Kohn-Sham density functional theory
LDA	Local density approximation
GGA	Generalized Gradient approximation
GEA	Gradient expansion approximation
ACM	Adiabatic connection method
cc-p	Correlation-consistent polarized
GTOs	Gaussian-type orbitals
ECP	Effective core potential
SAS	Solvent accessible surface
SES	Solvent-excluded surface
TS	Transition state
PES	Potential energy surface
RMS	Root mean square
LCAO	Linear-combination of atomic orbitals
SV	Split-valence basis sets
RHF	Restricted Hartree-Fock
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
MO	Molecular orbital theory
Et	Ethyl
Me	Methyl

IR	Infrared spectroscopy
----	-----------------------

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
2. Kohn W., Sham L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys.Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
3. Vosko S.J., Wilk L., Nusair M., Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
4. Perdew J.P., Wang Y., Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy, *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244-13249.
5. Ernzerhof M., Perdew J.P., Burke K., Coupling-Constant Dependence of Atomization Energies, *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *64*, 285-295.
6. Becke A.D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
7. Filatov M., Thiel W., A New Gradient-Corrected Exchange-Correlation Density Functional, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 847-859.
8. Perdew J.P., Unified Theory of Exchange and Correlation beyond the Local Density Approximation, in *Electronic Structure of Solids*, **1991**, P. Ziesche, H. Eschrig (eds.), Akademie Verlag, Berlin.
9. Burke K., Perdew J.P., Wang Y., Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional, in *Electronic Density Functional Theory. Recent Progress and New Directions*, **1998**, Dobson, J. F., Vignale, G., Das, M. P. (eds.), Plenum Press, New York.
10. Laming G.J., Termath V., Handy N.C., A General Purpose Exchange-Correlation Energy Functional, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8765-8773.
11. Becke A. D., Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524-4529.

12. Perdew J. P., Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
13. Lacks D. J., Gordon R. G., Pair Interactions of Rare-Gas Atoms as a Test of Exchange-Energy-Density Functionals in Regions of Large Density Gradients, *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 4681-4690.
14. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865, Erratum: *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1399.
15. Perdew J. P., Wang Y., Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy, *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244-13249.
16. Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
17. Colle R., Salvetti O., Approximate Calculation of the Correlation Energy for the Closed Shells, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *37*, 329-334.
18. Becke A. D., A new mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
19. Becke A. D., Density-Functional Thermochemistry III. The role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
20. Stephens P.J., Devlin J. F., Chabalowski C.F., Frisch M.J., Ab Initio Calculations of vibrational absorption and circular dichroism spectra using SCF, MP2 and Density Functional Theory Force Fields, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
21. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K., Rationale for Mixing Exact Exchange With Density Functional Approximations, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985.
22. Burke K., Ernzerhof M., Perdew J.P., The Adiabatic Connection Method: A Non-Empirical Hybrid, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 115-120.

23. Adamo C., Barone V., Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Method, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
24. Grimme S., Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*:034108-1-16.
25. Cotton F.A., Harris C.B., The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate, $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330-333.
26. Cotton F.A., Curtis N.F., Harris C.B., Johnson B.F.G., Lippard S.J., Mague J.T., Robinson W.R. and Wood J.S., Mononuclear and Polynuclear Chemistry of Rhenium (III): Its Pronounced Homophilicity, *Science*, **1964**, *145*, 1305-1307.
27. Lawton D., Mason R., The Molecular Structure of Molybdenum(II) Acetate, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 921-922.
28. Brencic J.V., Cotton F.A., Octachlorodimolybdate(II) Ion. Species with a Quadruple Metal-Metal Bond, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 7-10.
29. Nuzzo R.G., Simon H.J. and Filippo J.S., Selective Reduction of Sulfoxides, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 568-569.
30. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A., *Multiple Bonds between metal atoms*, 3rd edition, Springer Science, 2005, 41.
31. Cotton F.A., Fanwick P.E., Fitch J.W., Glicksman H.D. and Walton R.A., A partly staggered quadruple bond in tetrabromobis (1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethane) dimolybdenum(II), *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1752-1757.
32. Bennett M.J., Brencic J.V., Cotton F.A., Preparation and structural characterization of trirubidium octachlorodimolybdenum. A binuclear structure with strong metal-metal bonding, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1060-1065.
33. Cotton F.A., Frenz B.A., Mester Z.C., The structure of tricesium octabromodimolybdate: an example of a space-group ambiguity, *Acta Crystallogr. I, Sect. B* **1973**, *B29*, 1515-1519.

34. Cotton F.A., Kalbacher B.J., Oxidative addition of hydrohalic acids to dimolybdenum(II) species. Reformulation of $\text{Mo}_2\text{X}_8^{3-}$ as $\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}^{3-}$, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 522-524.
35. Bino A., Bursten B.E., Cotton F.A. and Fang A., Structural and bonding of the hexachloro-bis(μ -chloro)(μ -hydrido) dimolybdenum (III), $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ ion, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3755-3759.
36. Cotton F.A., Mester Z.C., Webb T.R., Dimolybdenum tetraacetate, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2768-2770.
37. Bino A., Cotton F.A., A complex reaction product of dimolybdenum tetraacetate with aqueous hydrochloric acid. Structural characterization of the hydrido-bridged $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ ion, the $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ ion and an H_5O_2^+ ion with an exceptionally short hydrogen bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4150-4154.
38. Cotton F.A., Leung P.C., Roth W.J., Schultz A.J. and Williams J.M., A neutron diffraction crystallographic study of the tetramethylammonium salt of the hexachlorobis(μ -chloro)(μ -hydrido)dimolybdenum(III) ion, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 117-120.
39. Bursten B.E., Cotton F.A., Hall M.B., Najjar R.C., Survey of the bonding in several structural types of trinuclear molybdenum and tungsten cluster compounds, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 302-307.
40. Norman J.G., Kolari H.J., Strength and trans influence of the rhodium-rhodium bond in rhodium(II) carboxylate dimers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 791-799.
41. Cristoph G.G., Koh Y.B., Metal-metal bonding in dirhodium tetracarboxylates. Trans influence and dependence of the rhodium-rhodium bond distance upon the nature of the axial ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1422-1434.
42. Alexeev O.S., Gates B.C., Supported Bimetallic Cluster Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1571-1587.
43. Adams R.D., Cotton F.A., *Catalysis by Di and Poly Nuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley VCH, New York, 1999.

44. Takagi N., Krapp A., Frenking G., On the nature of homo- and heterodinuclear metal-metal quadruple bonds – Analysis of the bonding situation and benchmarking DFT against wavefunction methods, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2010**, *88* (11), 1079-1093.
45. Cramer C.J., Truhlar D.G., Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (46), 10757-10816.
46. Cavigliasso G., Kaltsoyannis N., Metal-metal bonding in molecular actinide compounds: electronic structure of $[M_2X_8]^{2-}$ (M=U, Np, Pu; X=Cl, Br, I) complexes and comparison with d-block analogues, *Dalton Trans.* **2006**, 5476-5483.
47. Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G., Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2* (2), 364-382.
48. Norman J.G., Kolari H.J., Electronic structure of octachlorodimolybdate (II), *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (1), 33-37.
49. Brenčič J.V., Cotton F.A., Stoichiometric and structural characterization of the compound $(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$, *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (2), 346-351.
50. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093.
51. Onsager L., Electric Moments of Molecules in Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.
52. (a) Huhmann-Vincent J., Scott B.L., Kubas G.J., Reactions of H₂, silanes and olefins with superelectrophilic cationic rhenium complexes: heterolytic cleavage of H₂ and relation to the structure and function of hydrogenases, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*(2), 240-254; (b) Koelle U., Transition metal catalyzed proton reduction, *New J. Chem.* **1992**, *16*(1-2), 157-169; (c) Quadrelli E.A., Kraatz H.B., Poli R., Oxidation and Protonation Metal Hydrides: Role of an Added Base as Proton Shuttle

- and Nature of Protonated Water in Acetonitrile, *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (18), 5154-5162.
53. Stanbury D.M., Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous Solution, *Advances in Inorganic Chemistry*, Sykes A.G., Ed. Academic Press: **1989**, *33*, 69-138.
 54. Harris D.C., Gray H.B., Spectroscopic behaviour of bis (picyclopetadienyl) tricarbonyl (triethyl phosphate)diiron and related compounds on protonation of the metal-metal bond, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*(5), 1215-1217.
 55. (a) Arabi M.S., Mathieu R., Poilblanc R.J., Protonation of the metal—metal bond in $\text{Fe}_2(\mu\text{-A})(\mu\text{-A}')(\text{CO})_4\text{L}_2$ complexes (A = A' SC_6H_5 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$; A = SC_6H_5 , A' z.dbnd; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; L z.dbnd; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{CH}_3)_n$):. III. Experimental study of the influence of the A and A' bridges on the basicity of the metal—metal bond, *Organomet. Chem.* **1979**, *177*(1), 199-209; (b) Fauvel K., Mathieu R., Poilblanc R., Protonation of the metal-metal bond in $[\mu\text{-(SCH}_3\text{)Fe(CO)}_2\text{L}]_2$ complexes (L= $\text{P}(\text{CH}_3)_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_5)_x$). Experimental evidence of the variation of nucleophilicity of the metal-metal bond with donor properties of phosphorous ligands, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*(4), 976-978.
 56. Nataro C., Angelici R., Protonation of Metal-Metal Bonds in $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ and $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*(12), 2975-2983.
 57. (a) Amara P., Volbeda A., Fontecilla-Camps J.C., Field M.J., A Hybrid Density Functional Theory/Molecular Mechanics Study of Nickel-Iron Hydrogenase: Investigation of the Active Site Redox States, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(18), 4468-4477; (b) De Gioia L., Fantucci P., Guigliarelli B., Bertrand P., Ni-Fe Hydrogenases: A Density Functional Theory Study of Active Site Models, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*(11), 2658-2662; (c) Niu S.Q., Thomson L.M., Hall M.B., Theoretical Characterization of the Reaction Intermediates in a Model of the Nickel-Iron Hydrogenase of *Desulfovibrio gigas*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(16), 4000-4007; (d) Pavlov M., Siegbahn P.E.M., Blomberg M.R.A.,

- Crabtree R.H., Mechanism of H-H Activation by Nickel-Iron Hydrogenase, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(3), 548-555.
58. Clark R.J.H., Franks M.L., Resonance Raman spectrum of $K_4Mo_2Cl_8$, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1974**, *9*, 316-317.
59. Katovic V., McCarley R.E., Preparation of the new heteronuclear hydride-bridged anion $MoWCl_8H^{3-}$ and determination of the metal-hydrogen bond distance in $Mo_2X_8H^{3-}$ (X = chlorine, bromine) by infrared spectroscopy, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*(5), 1268-1270.
60. Miller S.S., Haim A., Kinetic studies of metal-metal bonded species: protonation of octachlorodimolybdate (4-) ion and hydrogen evolution from octachlorohydrodimolybdate(3-) ion, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(17), 5624-5626.
61. Mertis C.C., Chorianopoulou M., Koinis S., Psaroudakis N., Homogeneous Catalytic hydrogen formation using dinuclear multiply bonded complexes of Molybdenum (III) and Tungsten (III) and low valency metal ions M=Cr(II), V(II) in aqueous acidic solutions. In *Properties and Chemistry of Biomolecular Systems*, al, N. R. e., Ed. Kluwer academic press: **1994**, 321-329.
62. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A.

D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.