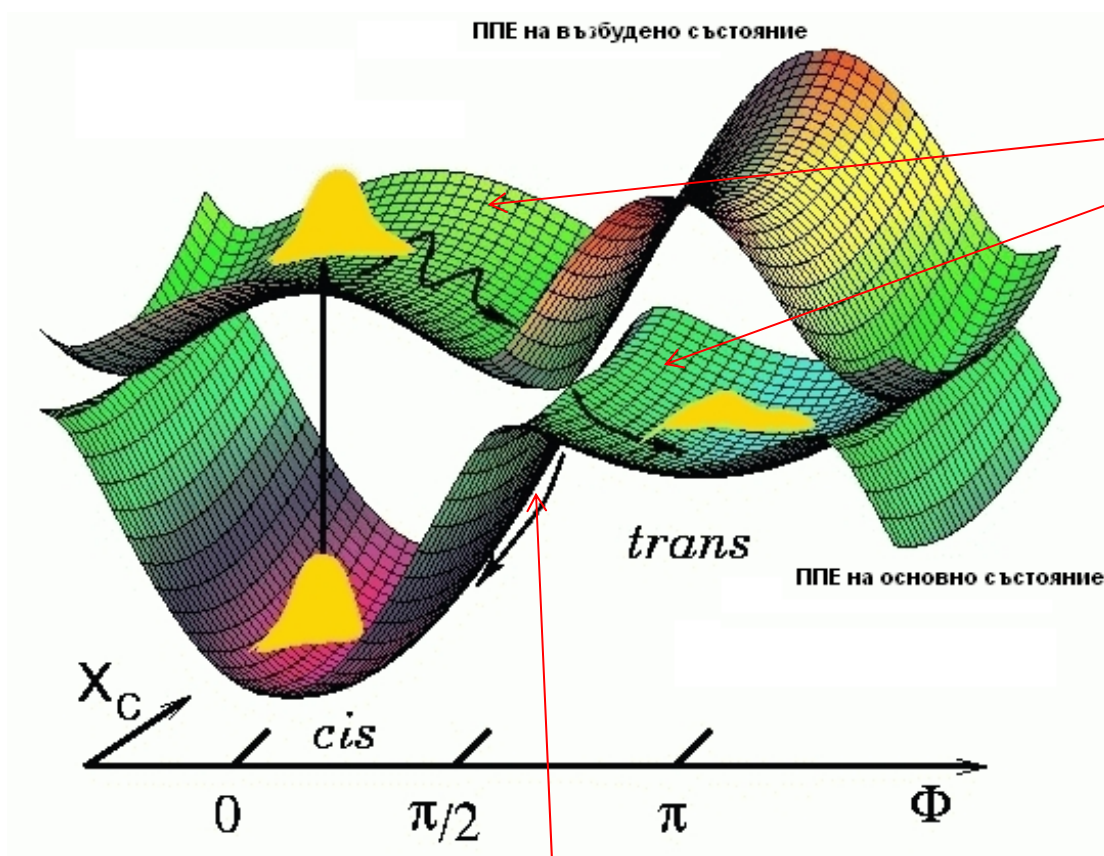


Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 21

Фотохимични реакции. Диаграма на Яблонски. Конични сечения. Понятие за активно пространство.



фотохимична
реакция

При изследване на фотохимични реакции е необходимо да се изучи не само ППЕ на основното състояние, но и тези на възбудените състояния (поне на първото възбудено състояние).

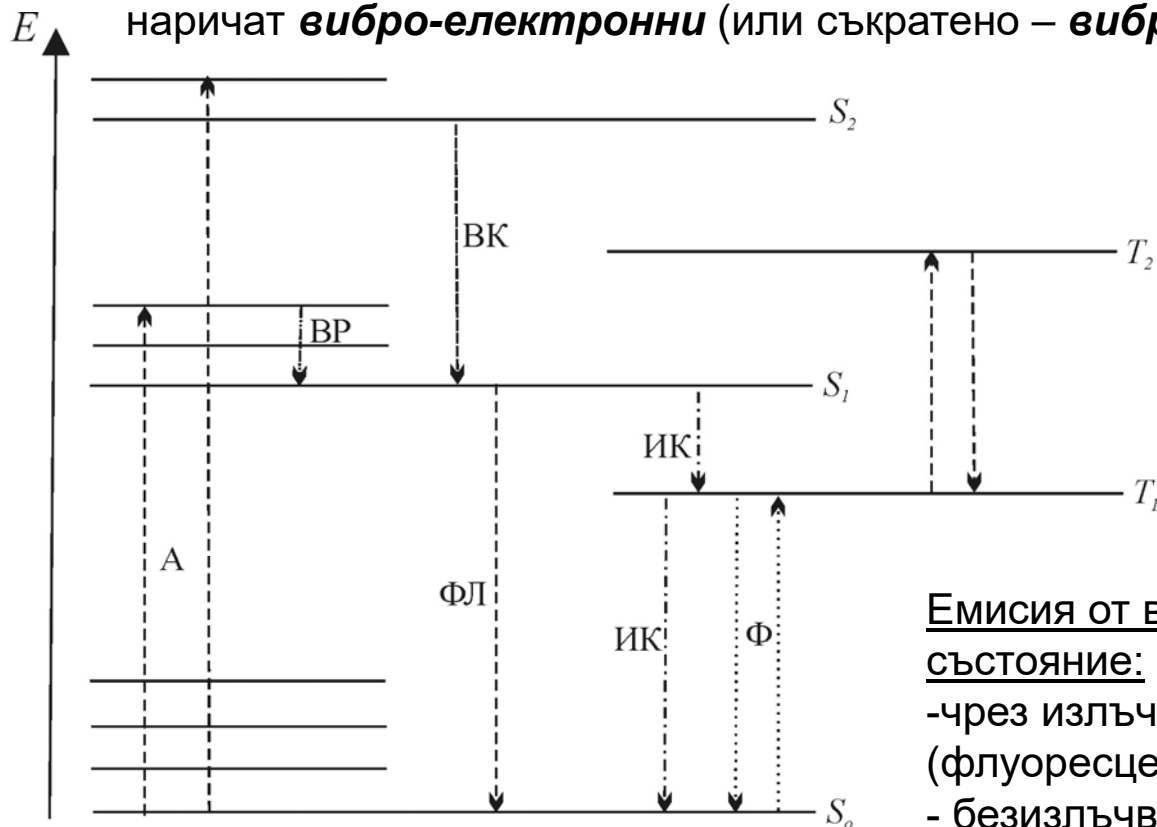
термична реакция

Синглетните и триплетните електронни състояния се означават съответно с буквите S и T.

Квантовохимични методи

Диаграма на Яблонски

Електронните преходи се извършват заедно с вибрационни ($E_{el} \gg E_{vib}$), за това те се наричат **вибро-електронни** (или съкратено – **вибронни**).



Преходите от вида $S_0 \rightarrow S_i$ ($i=1,2$) се извършват без промяна на електронния спин, а преходите $S_0 \rightarrow T_i$ ($i=1,2$) са съпроводени с промяната му.

Емисия от възбудено на основно състояние:

- чрез излъчване на квант светлина (флуоресценция, ФЛ)
- безизлъчвателно (неоптично – вътрешна конверсия, ВК).

Вибрационна релаксация (ВР) -

безизлъчвателен преход от по-високо вибрационно състояние на по-ниско в рамките на едно електронно състояние

Интеркомбинация (ИК) - безизлъчвателен процес между две електронни състояния ($T_1 \rightarrow S_0$) с различна спинова мултиплетност (спинът се променя).

Спиново-забранени преходи - времето на живот във възб. състояние е доста дълго (10^{-2} - 10^4 s).

Електронният спин не се променя!

Квантовохимични методи

Видове абсорбционни електронни преходи:

1) От вътрешните електронни слоеве на атома върху свободна МО.

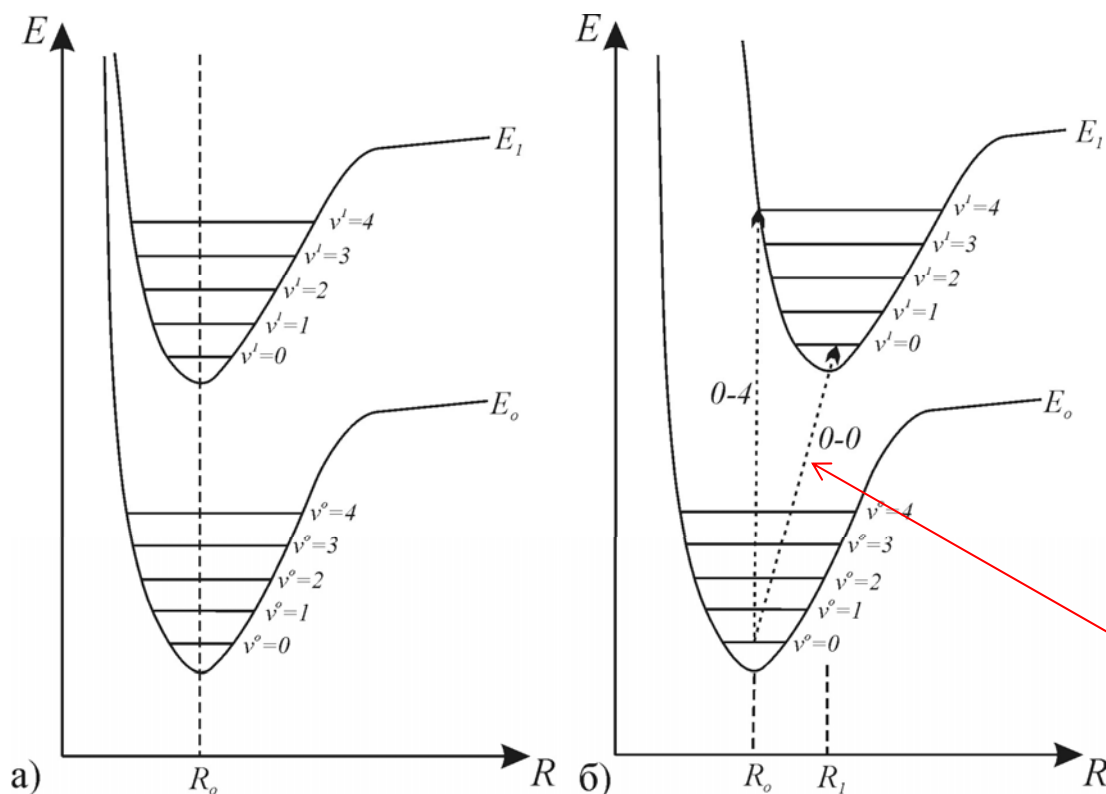
В този случай възбуденият електрон влияе върху здравината на химичната връзка. Ако той се разполага на свързваща МО, здравината на връзката нараства, и обратно – ако се разполага на антисвързваща МО – здравината намалява.

2) Електронен преход от по-вътрешните АО на един атом на по-външни - *Ридбергови преходи*.

3) Електрон от вътрешните слоеве на даден атом поглъща достатъчно голямо количество енергия, за да напусне молекулата – йонизация на молекулата.

Преходите между МО или АО на различни атоми са свързани с пренос на отрицателен заряд в молекулата, за това те се наричат *преходи с пренос на заряда*.

Квантовохимични методи



а) Криви на потенциални енергии за основно и възбудено състояние при еднакви междуйдрени разстояния в една двуатомна молекула
 б) Криви на потенциални енергии за основно и възбудено състояние при различни междуйдрени разстояния в една двуатомна молекула

Енергията на една молекула:

$$E = E_{el} + E_{vibr}$$

или при преход:

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vibr}$$

- без промяна на вибр.

квантово число:

$$\Delta E = \Delta E_{el}$$

Преходите са: $0 \rightarrow 0$

$$v^o = n \rightarrow v^l = n \quad 1 \rightarrow 1$$

$$2 \rightarrow 2$$

Преходът $0 \rightarrow 0$ изисква изменение на междуйдреното разстояние на двуатомната молекула (забранен преход).

Принцип на Франк – Кондон – разрешени са само “вертикалните преходи”, които се извършват при постоянно междуйдрено разстояние. С други думи, възбудането на електрон се извършва при неизменна конфигурация на ядрата.

Квантовохимични методи

Вероятността за електронен преход се оценява количествено със *силата на осцилатора, f*:

$$f = 1,085 \cdot 10^{-5} \cdot g \cdot \Delta E \cdot D$$

израждане на основното и възбуденото състояние

енергия на прехода (cm⁻¹)

$$D = Q^2$$

електричен диполен момент на прехода

$$Q = \int \psi_o^*(\Sigma q_i) \psi_j d\tau \quad (1)$$

вълнови функции на основно и възбудено състояние

Сумирането се извършва по координатите на електроните.

f ≠ 0, когато Q ≠ 0, това е така, когато:

- 1) преходът се извършва без промяна на спина
- 2) подинтегралната функция в уравн. (1) е напълно симетрична
- 3) четността на вълновите функции на основното и възбуденото състояние е различна

$$Q = \int \psi_o^*(\Sigma q_i) \psi_j d\tau \int \chi_o \chi_j ds \quad \left| \begin{array}{l} = 0 \text{ ако } \chi_o \neq \chi_j \\ = 1 \text{ ако } \chi_o = \chi_j \end{array} \right.$$

спинови функции

ψ_o^*	g	u	u	g
ψ_j	g	u	g	u
Q	=0	=0	≠0	≠0
преход:	забранен	забранен	разрешен	разрешен

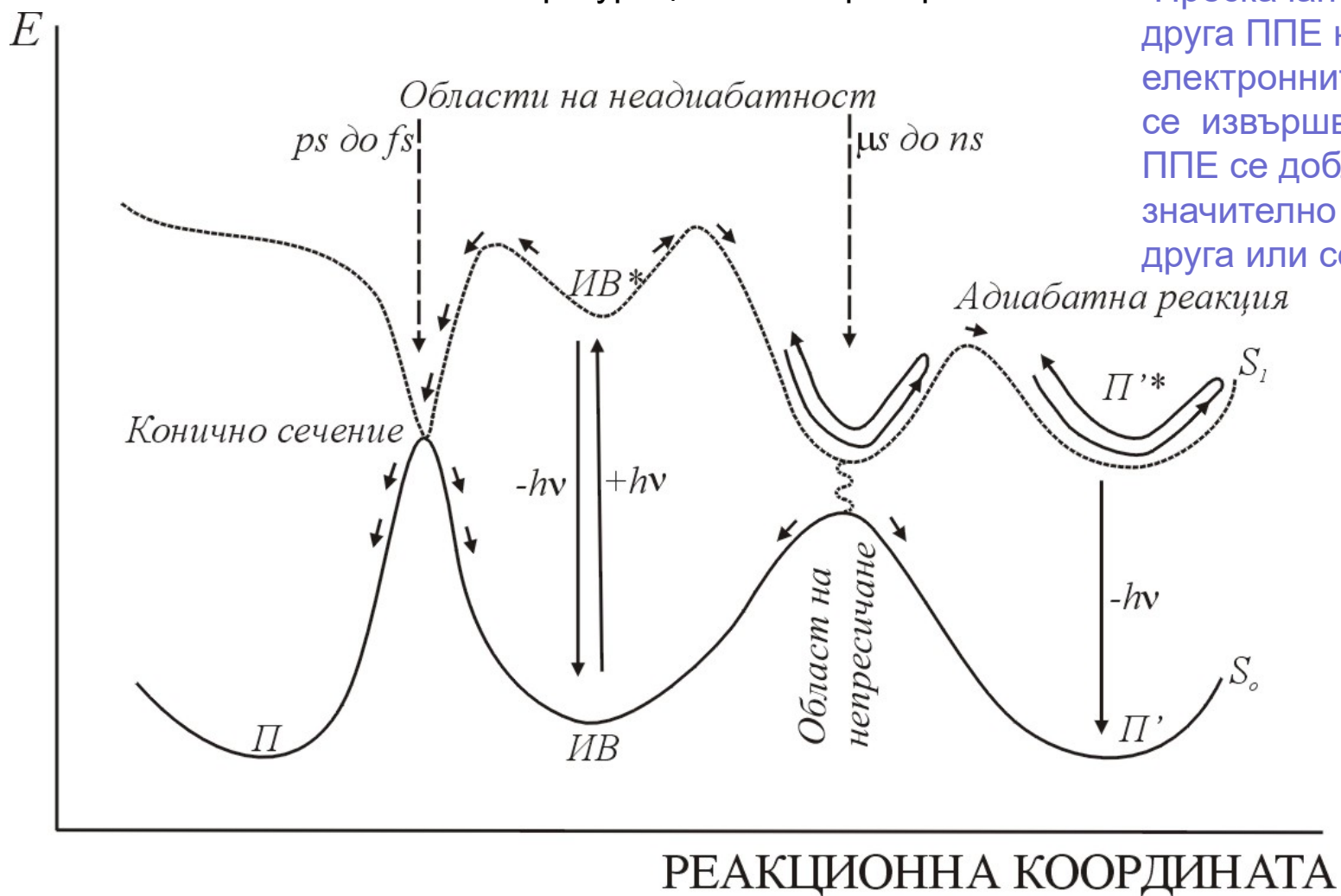
ПРАВИЛА НА ЛАПОРТ

Квантовохимични методи

Неадиабатни реакции

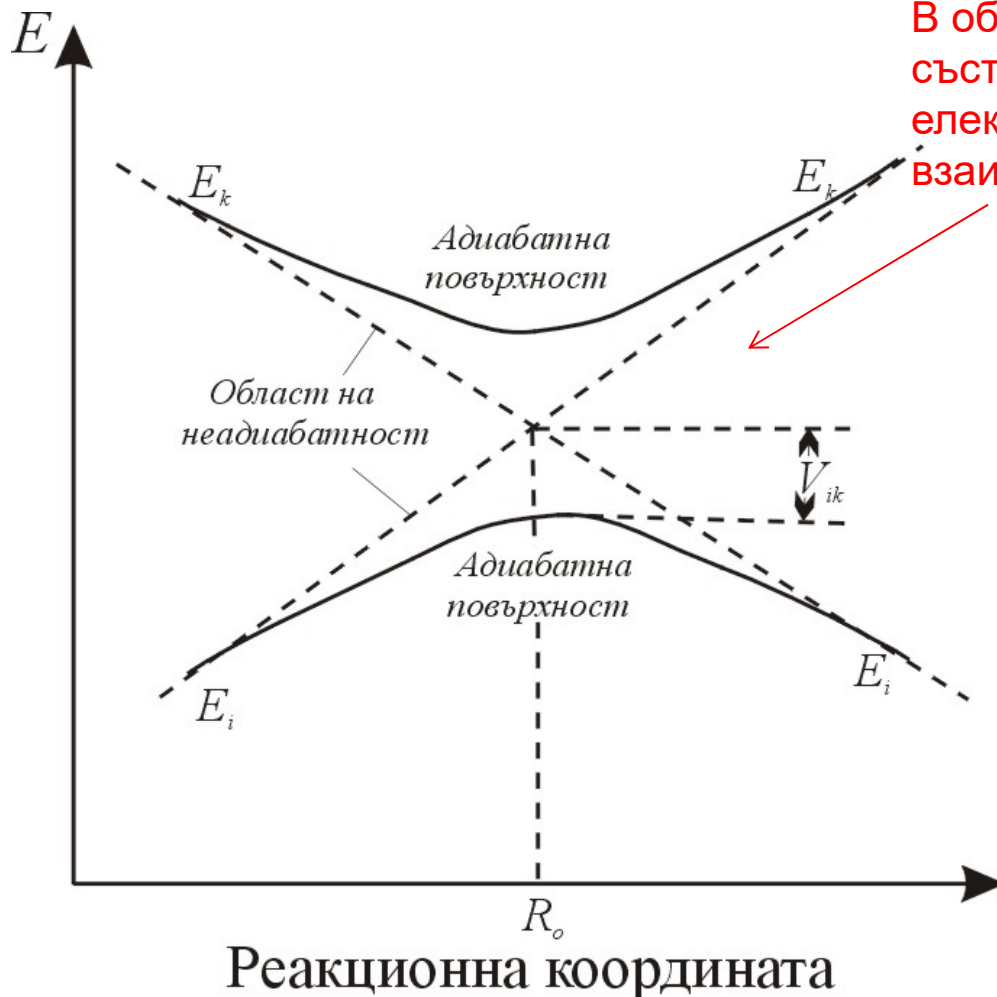
Неадиабатни реакции: реакциите, в чиито ход се променя електронното състояние – извършват се електронни преходи между различни ППЕ в малки участъци от конфигурационното пространство.

“Прескачане” от една на друга ППЕ на електронните състояния се извършва там, където ППЕ се доближават значително една към друга или се пресичат.



Квантовохимични методи

Приближението на Борн – Опенхаймер не се спазва при пресичане или приближаване (когато енергетичната разлика стане съизмерима с вибрационния квант $h\nu$) на две ППЕ, описващи различни електронни състояния.



В областта на смесване на електронните състояния - силно взаимодействие между електронното и ядреното движение (вибронно взаимодействие).



Не трябва да се пренебрегват операторите на кинетична енергия на ядрата в уравнението на Шрьодингер.

Вероятност на прехода от една на друга ППЕ:

$$P_{ik} = e^{-\frac{4\pi^2 V_{ik}^2}{h\nu(l_i - l_k)}}$$

тангенси, сключени с оста на реакционната координата

$$V_{ik} = \langle \psi_i | V(t) | \psi_k \rangle$$

член на потенциалната енергия в Хамилтониана, зависещ от времето при движение по реакционната координата

Квантовохимични методи

Количествено описание на коничните сечения

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

↑ ↑
вълнови функции на двете
електронни състояния

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

← от секулярните уравнение на ММО

↑
енергии на двете
електронни състояния

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

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

За да са налице решения с еднаква енергия (в точката на коничното сечение) трябва да са изпълнени условията:

$$H_{11} = H_{22}$$

$$H_{12} = H_{21} = 0$$

Квантовохимични методи

При многоатомните системи (с N броя атоми) за сечение:

- Подбират се две подходящи независими променливи (координати) - x_1 и x_2 .
- Другите $n-2$ степени свобода се променят свободно без да заемат стойности, извън областта на неадиабатност.

$$H_{11} = H_{22} = W$$

$$H_{12} = H_{21} = 0$$

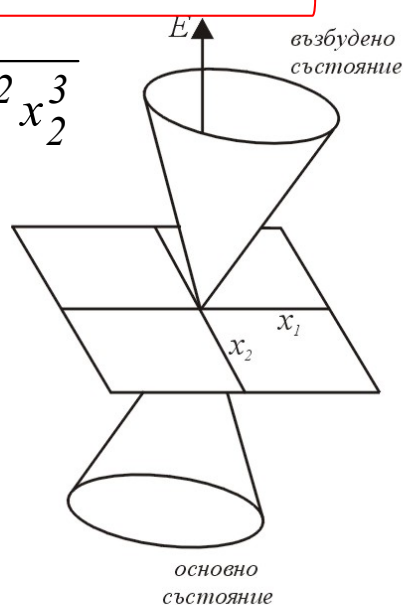
Ако $H_{12} = H_{21} \neq 0$
 $E_1 = H_{11} - H_{12}$ $E_2 = H_{11} + H_{12}$

$$\begin{pmatrix} W + (m+k)x_1 - E & lx_2 \\ lx_2 & W + (m-k)x_1 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

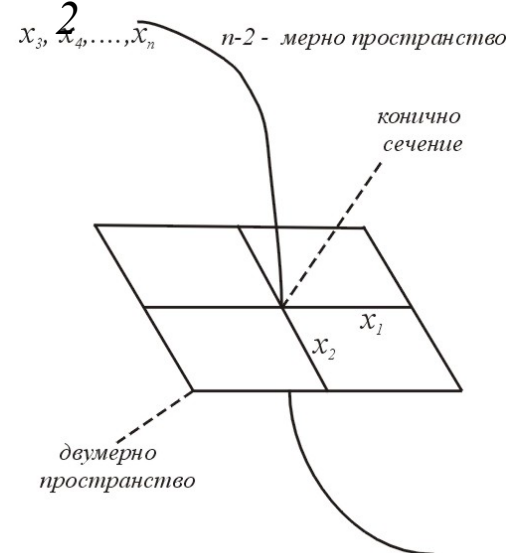
$$m = \frac{h_1 + h_2}{2}$$

$$k = \frac{h_1 - h_2}{2}$$

$$E = W + mx_1 \pm \sqrt{k^2 x_1^2 + l^2 x_2^2}$$



а)

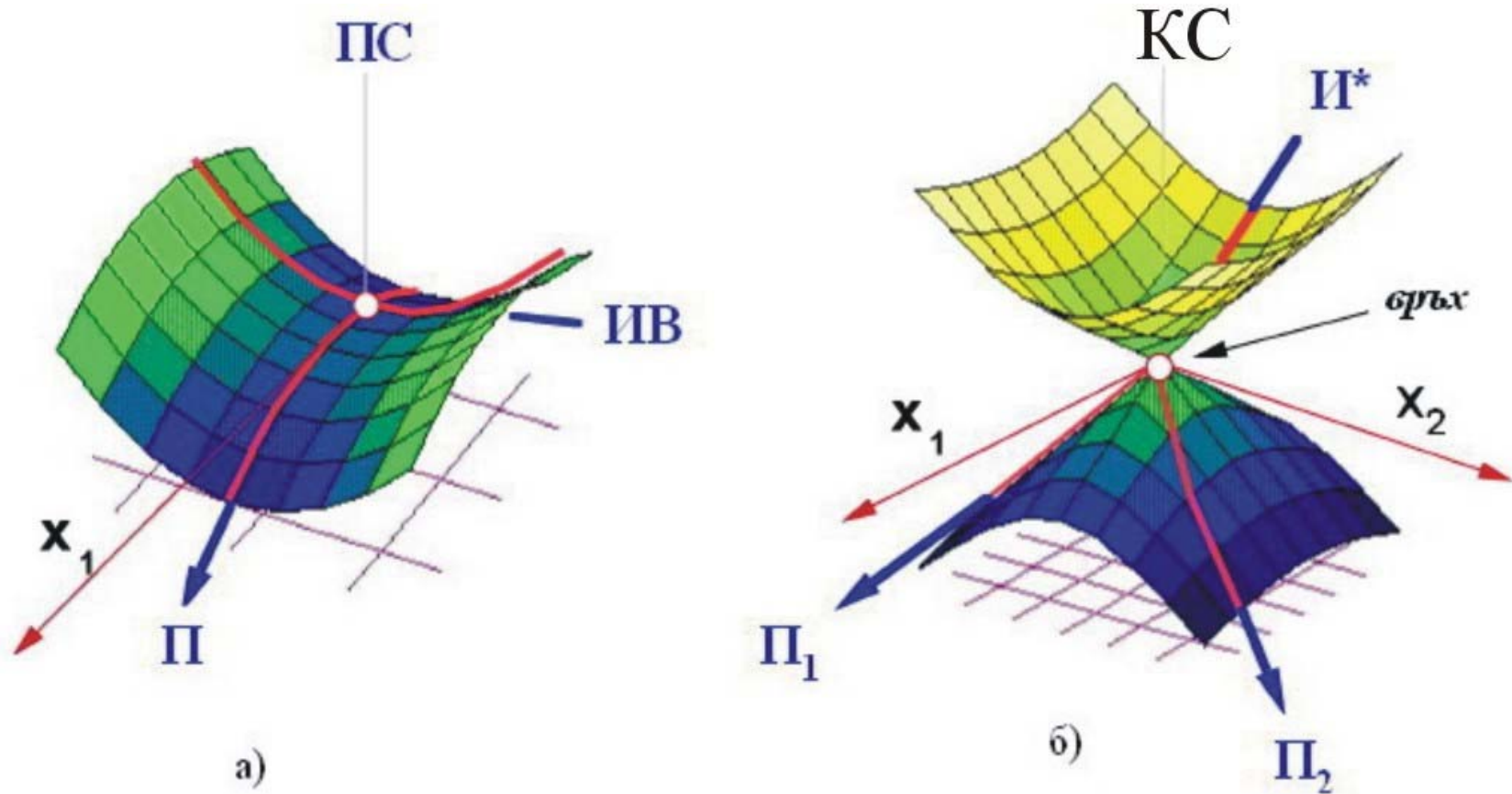


б)

За кръгови конуси трябва да е изпълнено $k=l$.

Квантовохимични методи

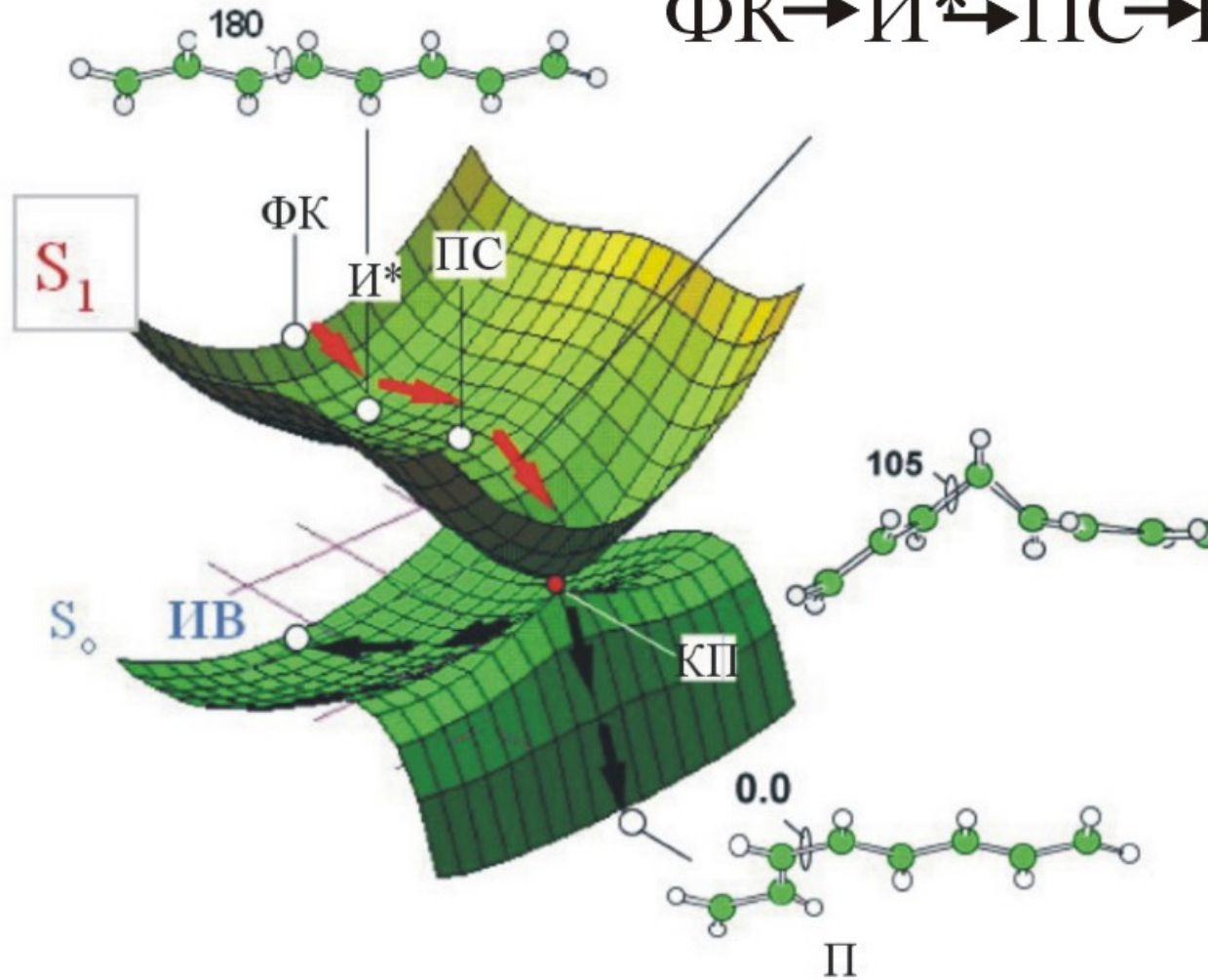
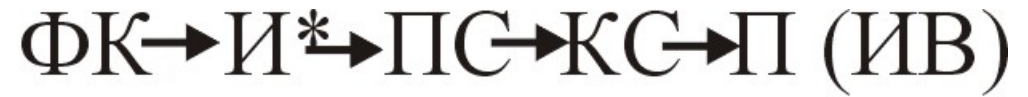
Сравнение между термични (в ППЕ на основно състояние) и фотохимични реакции:



а) преходното състояние (ПС) при термичните реакции
б) коничното сечение (КС) при фотохимичните

Квантовохимични методи

Пример: изомеризацията *транс*→*цис*-октатетраен



Квантовохимични методи

Мултиконфигурационното приближение - орбиталите се разделят на три групи:

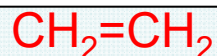
неактивни, активни и вторични.

винаги са заети с два електрона за всички конфигурации - не участват в процесите на електронно възбуждане

съставляват *активното пространство* (active space) - участват в прегрупирането на електроните така, че да се реализират всички възможни електронни конфигурации

винаги са свободни (незаети) за коя да е от електронните конфигурации

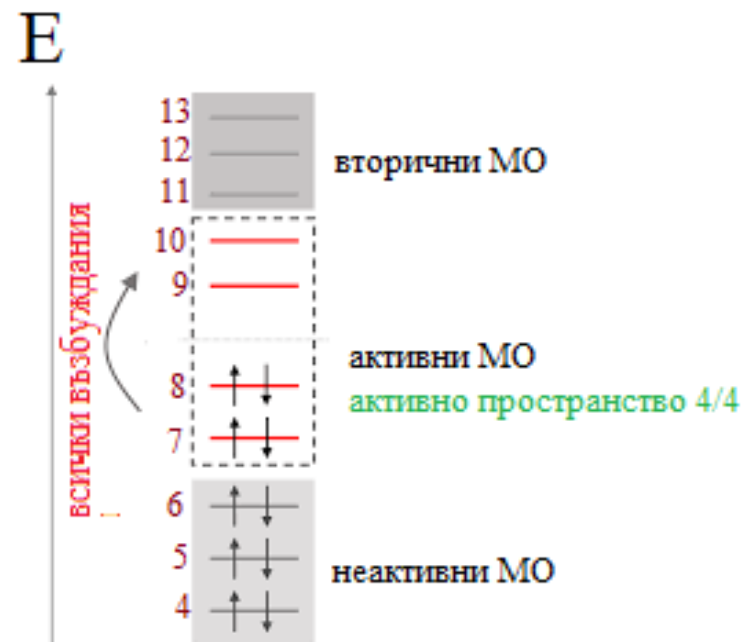
CASSCF (complete active space self-consistent field) методът:



$\text{C}^{\text{A}} \rightarrow 1s^{\text{A}}, 2s^{\text{A}}, 2p_x^{\text{A}}, 2p_y^{\text{A}} \text{ и } 2p_z^{\text{A}}$ – шест електрона
 $\text{C}^{\text{B}} \rightarrow 1s^{\text{B}}, 2s^{\text{B}}, 2p_x^{\text{B}}, 2p_y^{\text{B}} \text{ и } 2p_z^{\text{B}}$ – шест електрона
 $\text{H}^{\text{C}} \rightarrow 1s^{\text{C}}$ – един електрон
 $\text{H}^{\text{D}} \rightarrow 1s^{\text{D}}$ – един електрон
 $\text{H}^{\text{E}} \rightarrow 1s^{\text{E}}$ – един електрон
 $\text{H}^{\text{F}} \rightarrow 1s^{\text{F}}$ – един електрон

Линейните комбинации на 14 АО водят до образуване на 14 МО, които трябва да бъдат населени с 16 електрона.

НОМО и LUMO орбиталите са осма и деветата МО.



Квантовохимични методи

Входен файл на MOLPRO:

```
***, Eth ← заглавие
memory,90,m
file,2,eth.wfu,new;
↑ файлт, в който ще бъде записана оптимизираната
  вълнова функция

gdirect

gprint,basis,orbital,civector;

geometry={Angstroms;nosym;
C
C,1,B1
H,1,B2,2,A1
H,2,B3,1,A2,3,D1
H,1,B4,2,A3,4,D2
H,2,B5,1,A4,5,D3
}

B1=1.50
B2=1.0
B3=1.0
B4=1.0
B5=1.0
A1=120.0
A2=120.0
A3=120.0
A4=120.0
D1=180.0
D2=0.0
D3=180.0

basis=6-31G*
{hf;
wf,16,1,0;}
↑ общ брой електрони в етилена
{multi;
cpmcscf,grad,state=1.1;
closed,6; ← брой неактивни МО
occ,10; ← общ брой заети с електрони МО
wf,16,1,0;}

optg
{multi;
start,2100.2;
closed,6;
occ,10;
wf,16,1,0;
state,4; ← изчисляване на 4 състояния – основно и три възбудени синглетни
}

put,molden,eth.molden; ← генериране на MOLDEN файл за
  визуализация

---;
```

Квантовохимични методи

Изходен файл на MOLPRO:

Results for state 1.1

=====

```
!MCSCF STATE 1.1 ENERGY -78.051423323413 ← енергия на
Nuclear energy 33.19423354 основното
Kinetic energy 78.13004345 състояние
One electron energy -169.95607464 (S0)
Two electron energy 58.71041778
Virial ratio 1.99899373.
```

Results for state 2.1

=====

```
!MCSCF STATE 2.1 ENERGY -77.673912852617 ← енергия на
Nuclear energy 33.19423354 първото
Kinetic energy 78.27273308 възбудено
One electron energy -169.35382674 състояние
Two electron energy 58.48568035 (S1)
Virial ratio 1.99234957.
```

Results for state 3.1

=====

```
!MCSCF STATE 3.1 ENERGY -77.668002621213 ← енергия
Nuclear energy 33.19423354 на
Kinetic energy 78.01610165 второто
One electron energy -167.63466659 възбудено
Two electron energy 56.77243043 състояние
Virial ratio 1.99553811. (S2)
```

Results for state 4.1

=====

```
!MCSCF STATE 4.1 ENERGY -77.664454168747 ← енергия
Nuclear energy 33.19423354 на
Kinetic energy 78.16844214 третото
One electron energy -169.90282930 възбудено
Two electron energy 59.04414160 състояние
Virial ratio 1.99355254. (S3)
```

CI vector

=====

```
2200 0.9786575 -0.0000002 0.0000000 0.0000000
b2a0 0.0000000 0.0000000 -0.0000065 -0.7070782
a2b0 0.0000000 0.0000000 0.0000065 0.7070782
2ba0 -0.0000002 -0.7070388 0.0000000 0.0000000
2ab0 0.0000002 0.7070388 0.0000000 0.0000000
2b0a 0.0000000 0.0000000 -0.7070292 0.0000065
2a0b 0.0000000 0.0000000 0.7070292 -0.0000065
2020 -0.2046139 0.0000003 0.0000000 0.0000000
```

Първата колона от числа са коефициентите за всяка една конфигурация за основното състояние (S₀). Например, вълновата функция за него можем да запишем като:

$$\Psi(S_0) = 0,979\psi_{2200} - 0,205\psi_{2020}$$

МО	2200	b2a0	a2b0	2ba0	2ab0	2b0a	2a0b	2020
10	□	□	□	□	□	↑	↓	□
9	□	↑	↓	↑	↓	□	□	↑↓
8	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑	↓	↑	□
7	↑↓	↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Електронни конфигурации на етилена – активно пространство 4/4