

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

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 544.222.3(043)

**BĂLAN IOLANTA**

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

**144.01 – CHIMIE FIZICĂ**

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

**CHIȘINĂU, 2019**

Teza a fost elaborată la Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică USM, Departamentul de Chimie și în Laboratorul Chimie Cuantică, Cataliză și Metode Fizice al Institutului de Chimie.

**Conducător științific:**

**OGURȚOV Ivan**

doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova

**Consultant științific:**

**GORINCIOI Natalia**

doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie

**Referenți oficiali:**

**POVAR Igor**

doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Institutul de Chimie

**ARSENE Ion**

doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol

**Componența Consiliului Științific Specializat:**

- 1. GUȚANU Vasile** președinte, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar;
- 2. TUTOVAN Elena** secretar științific, doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
- 3. LUPAȘCU Tudor** doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, academician;
- 4. NASTAS Raisa** doctor în științe chimice, conferențiar cercetător;
- 5. GERU Ion** doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, m.c.;
- 6. BAERLE Alexei** doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
- 7. NICA Denis** doctor habilitat în științe fizice, conferențiar cercetător.

Sușinerea va avea loc la 13 decembrie 2019, ora 14<sup>00</sup> în ședința Consiliului Științific Specializat D 144.01-111 din cadrul Universității de Stat din Moldova, or. Chișinău, str. A. Mateevici 60, blocul 4, bir. 213-a.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova și la pagina web a ANACEC ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la 7 noiembrie 2019.

**Secretar științific** al Consiliului Științific Specializat, dr. în științe chimice



**Tutovan Elena**

**Consultant științific** dr. în științe chimice, conf. cerc.



**Gorincioi Natalia**

**Autor**



**Bălan Iolanta**

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

### Actualitatea și importanța problemei abordate

Descrierea numerică a proprietăților sistemelor moleculare sau a proceselor chimice obținută cu ajutorul tehnicii de calcul are o importanță deosebită în cercetare prin explicarea și prezicerea structurii, proprietăților și fenomenelor. Mult mai utile sunt cercetările consecințelor experimentale a unor proprietăți sau trăsături specifice calitative ale sistemului molecular care pot determina comportarea lui deosebită manifestată în diverse efecte (fenomene). O astfel de trăsătură prezintă degenerarea sau pseudodegenerarea nivelelor electronice cărora li se datorează Efectul Jahn-Teller (EJT) și Pseudo Efectul Jahn-Teller (PEJT) (numite și efecte vibronice), ce formează o abordare modernă la soluționarea problemelor pentru sistemele moleculare și cristaline cu mai multe progrese recente în spectroscopia moleculară, geometrie, dinamică, mecanismele reacțiilor chimice, supraconductivitate la temperaturi înalte, magnetorezistență, etc. Una din realizările recente importante a teoriei vibronice a fost demonstrarea că orice distorsiune a configurației nucleare înalt simetrice este de origine JT sau PJT și este controlată prin configurația electronică a sistemului molecular în rezultatul proceselor chimice (așa procese ca coordinarea, redox, etc.). Acest lucru ne permite să formulăm condițiile necesare pentru apariția sau dispariția EJT sau PEJT și obținerea sistemelor cu structură geometrică dorită (de ex. piramidalizarea sau planarea structurilor geometrice a sistemelor trigonale de tip  $AH_3$  în procesele redox). Ca urmare toate sistemele poliatomice pot fi supuse efectelor vibronice, și oricare dintre denaturările lor spontane este de origine JT sau PJT.

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

### Obiectivele cercetării:

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

### **Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute:**

- Pentru prima dată au fost calculate valorile momentelor multipol și a polarizabilității pentru sistemele de tip Jahn-Teller (sisteme moleculare cu stări electronice degenerate).
- Pentru prima dată s-a stabilit că descompunerea aqua-clusterilor protonați cu  $n(\text{H}_2\text{O})=2\div 6$  până la cationul de dihidroniu și transferul protonului în el se datorează PEJT.
- S-a arătat că schimbările structurale ale moleculelor de tip  $\text{AH}_3$  ( $\text{A} = \text{N}, \text{C}$ ) și  $\text{X}_2\text{CE}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ ;  $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) în procesele redox sunt cauzate de schimbările PEJT.
- Activarea moleculei tetraedrice de fosfor alb  $\text{P}_4$  indusă de EJT.

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

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

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

**Baza metodologică a cercetărilor științifice:** Programul PC GAMESS a fost utilizat pentru calculul structurii electronice a moleculelor, determinarea stărilor fundamentale și excitate, calculul proprietăților electrice ale moleculelor ca: momentele dipolare, cuadropolare și polarizabilitatea, determinarea frecvențelor imaginare ale oscilațiilor vibronice. Programul include diverse metode de calcul, inclusiv metode *ab initio* și metoda DFT și pot fi folosite pentru calculul unei game variate de proprietăți moleculare.

### **Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:**

- Studiul teoretic al efectelor vibronice (EJT și PEJT) într-o serie de sisteme moleculare, așa ca: trifluorurile  $\text{MF}_3$ , aqua-clusterii protonați, alchenele  $\text{C}_n\text{H}_4$ , radicalul și cationul de hidroniu.
- Calculul numeric al momentului dipolar, cuadropolar și a polarizabilității pentru sistemele plan-trigonale  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ),  $\text{M}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) și radicalul  $\text{C}_3\text{H}_3$  în stare fundamentală degenerată.

- Studiul teoretic al stabilității sau instabilității structurale ale sistemelor moleculare în procesele redox (moleculele și formele redox de tip  $AH_3$ , unde  $A=N, C$  și anionii de tip  $X_2CE^-$ , unde  $X=H, F$ , iar  $E=O, S, Se$ ) și de coordinare (molecula  $P_4$ ) induse de EJT sau PEJT.

**Implementarea rezultatelor științifice:** Unele rezultate servesc ca material didactic în prezentarea cursului "Chimie computațională" în cadrul Departamentului de Chimie al Universității de Stat din Moldova (Actul de implementare este anexat la teza de doctor).

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

**Aprobarea rezultatelor lucrării.** Rezultatele principale ale tezei au fost prezentate sub formă de comunicări orale și postere la următoarele conferințe: Third Symposium on Molecular Structure (Austin, USA, 2002); The XIV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular chemistry" (Chisinau, Moldova, 2002); Conferința corpului didactico-științific „Bilanțul activității științifice a USM în anii 2000-2002” (Chișinău, Moldova, 2003); Second Humboldt Conference on Computational Chemistry (Nessebar, Bulgaria, 2004); Physics of Liquid Matter: Modern Problems – PLMMP (Kiev, Ucraina, 2010); RomPhysChem-14 (Bucuresti, Romania, 2010); National Conference on Theoretical Physics – NCTP (Iași, Romania, 2010); The 20<sup>th</sup> International Symposium on the Jahn-Teller Effect (Fribourg, Elveția, 2010); XVth QAMTS International Workshop (Darmstadt, Germania, 2010); International Symposium on the Jahn-Teller Effect (Tsukuba, Japonia, 2012).

**Sumarul compartimentelor tezei:** Teza este expusă pe 121 pagini dactilografiate (106 de bază) și este alcătuită din lista tabelor, lista figurilor, lista abrevierilor, introducere, analiza literaturii, descrierea metodelor de calcul, discuția rezultatelor și concluzii generale și recomandări. Bibliografia include 155 surse. Sunt prezentate adnotări în limbile română, engleză și rusă. Lucrarea include, 54 de ecuații, 47 figuri și 21 tabele.

**Cuvinte-cheie:** *ab initio*, Efectul Jahn-Teller, Pseudo-Efectul Jahn-Teller, degenerare, pseudodegenerare, interacțiuni vibronice, constante vibronice, energia de stabilizare Jahn-Teller.

**Domeniu de studiu:** 144.01 - Chimie Fizică

## CONȚINUTUL TEZEI

**Introducerea** descrie actualitatea temei abordate, scopul și obiectivele tezei, noutatea științifică a rezultatelor obținute, semnificația teoretică și valoarea aplicativă, aprobarea rezultatelor, structura și conținutul lucrării. Tot odată, sunt prezentate recunoașterea rezultatelor cercetărilor tezei de doctorat prin citarea publicațiilor respective.

### 1. ASPECTELE GENERALE ALE EFECTELOR VIBRONICE

Primul capitol este dedicat istoriei apariției și formulării Efectului și Pseudo Efectului Jahn-Teller, precum și dezvoltarea sa în cei 80 ani de la descoperire. După descoperirea sa în anul 1937 de către Hermann Jahn și Edward Teller [1-2]: „*Configurația nucleară a oricărui sistem poliatomic neliniar în stare electronică degenerată este instabilă la deplasarea nucleelor, fapt ce conduce la reducerea simetriei și înlăturarea degenerării*”.

Sunt descrise metodele cuanto-chimice contemporane folosite în procesul de studiu și programul de calcul PC GAMESS, cu ajutorul căruia au fost efectuate calculele structurii electronice ale sistemelor moleculare studiate și modelarea reacției de coordonare a fosforului alb. Se face o trecere în revistă a surselor bibliografice curente în domeniu de cercetare a tezei, precum și o analiză succintă a unor rezultate referitoare la sistemele și procesele studiate în teză.

Deasemenea este menționat aportul “Școlii Jahn-Teller” din Chișinău în evaluarea efectelor vibronice la nivel internațional și faptul că Laboratorul Chimie Cuantică (Institutului de Chimie) și Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Chimie (USM) au fost printre primele instituții care au abordat programele computaționale de calcul în studiul teoretic al diferitelor sisteme și procese, cum ar fi activarea oxigenului, azotului și fosforului alb. Capitolul se încheie cu concluzii.

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

În **Capitolul II** sunt prezentate studiile cuanto-chimice ale structurilor electronice ale diferitor sisteme, reeșind din care se fac concluzii referitor la stabilitatea sau instabilitatea lor.

#### 2.1. Instabilitatea Jahn-Teller în seria trifluorurilor $MF_3$ ( $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )

Cele mai simple sisteme trigonale de tip  $AX_3$  (trifluorurile metalelor din primul rând de tranziție –  $MF_3$ , unde  $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) și  $X_3$  (clusterii triatomici sau trimerii alcalini –  $M_3$ , unde  $M = Li, Na$  și  $K$ ) sunt considerate ca un prototip de sisteme Jahn-Teller [2]. Prima caracteristică a acestor sisteme este aceea, că posedă starea electronică fundamentală degenerată de tip E în configurația triunghiulară regulată. A doua caracteristică distinctă constă în faptul că moleculele cu simetrie  $D_{3h}$ , aflate în stări degenerate pot avea - contrar teoriei clasice -

momente electrice dipolare diferite de zero. Valoarea nenulă a momentului electric dipolar se manifestă experimental prin apariția spectrelor de rotație și dependența de temperatură a momentului dipolar.

Trifluorurile  $MF_3$  au trei atomi de fluor identici și posedă simetria plan-trigonală  $D_{3h}$  (Figura 2.1), cu excepția moleculelor  $CrF_3$  (piramidală –  $C_{3v}$ ) și  $NiF_3$  (cvasiplanară).

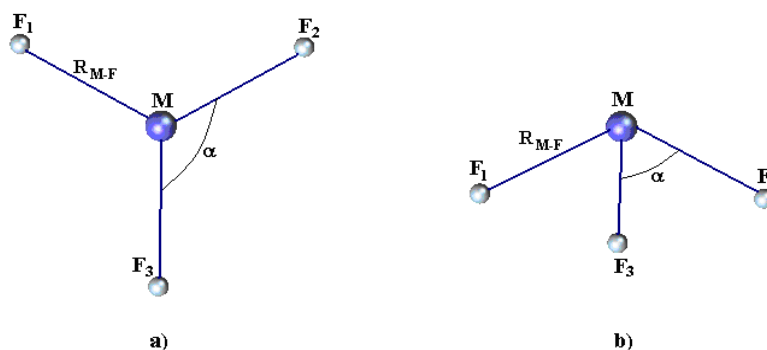


Fig. 2.1. Reprezentarea grafică a moleculelor  $MF_3$  (de tip  $AX_3$ )

În scopul determinării stării fundamentale  $M\Gamma$  (unde  $M$  este multiplicitatea) s-a efectuat calcule *ab initio* prin metoda SCF-CI a structurii electronice pentru tot șirul de trifluoruri folosind diverse seturi de baze pentru orbitalii atomici (OA) și variind distanța interatomică metal-fluor ( $R_{M-F}$ ), iar cele mai reușite rezultate au fost extrase și comparate cu datele (însemnate cu \*) din sursele bibliografice [3-5] calculate folosind setul de baze HDV (Tabelul 2.1). Din analiza rezultatelor acestui studiu, s-a dedus dependența teoretică a stării fundamentale de metoda folosită (setul de bază) și de distanța  $R_{M-F}$ .

Tabelul 2.1. Rezultatele optimizării neempirice ale moleculelor  $MF_3$  în simetria  $D_{3h}$ .

	Baza	$M\Gamma$	$E_{min}$ (u.a.e.)	$R_{M-F}$ (Å)		Baza	$M\Gamma$	$E_{min}$ (u.a.e.)	$R_{M-F}$ (Å)
<b>ScF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^1A'_1$	-1054,3618	1,715	<b>MnF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^5E'$	<b>-1448,8211</b>	2,000
	TZV	$^1A'_1$	<b>-1058,4368</b>	1,873		TZV	$^3A'_1$	-1448,1446	1,716
	HDV*	$^1A'_1^*$	-1058,4461*	1,860*		HDV*	$^5E'^*$	-1448,3150*	1,754*
<b>TiF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^2A'_1$	-1142,6045	1,631	<b>FeF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^4E'$	-1556,8288	1,415
	TZV	$^2A'_1$	<b>-1147,0488</b>	1,818		TZV	$^6A'_2$	<b>-1560,9704</b>	1,777
	HDV*	$^2A'_1^*$	-1147,0640*	1,798*		HDV*	$^6A'_2^*$	-1560,9633*	1,765*
<b>VF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^3E''$	<b>-1242,8813</b>	1,7937	<b>CoF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^3E'$	-1674,7625	1,456
	TZV	$^3A'_1$	-1241,4671	1,797		TZV	$^5A'_1$	<b>-1679,8574</b>	1,742
	HDV*	$^3A'_2^*$	-1241,4776*	1,777*		HDV*	$^5A'_2^*$	-1679,8497*	1,732*
<b>CrF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^2E''$	<b>-1343,3447</b>	1,65	<b>NiF<sub>3</sub></b>	STO-6G	$^6E''$	-1803,7448	1,406
	TZV	$^4A'_1$	-1341,8281	1,78		TZV	$^4A'_2$	<b>-1805,2553</b>	1,726
	HDV*	$^4A'_2^*$	-1341,8312*	1,739*		HDV*	$^4A'_2^*$	-1805,2492*	1,713*

Notă: În tabelul 2.1 și cele ce urmează ca unități de măsură pentru energiile totale sunt folosite unitățile atomice de energie (hartree).

Din punctul de vedere al principiului variațional, stările fundamentale degenerate (Tabelul 2.1.) s-au găsit pentru moleculele  $\text{VF}_3$ ,  $\text{MnF}_3$  și  $\text{CrF}_3$  (starea  $\mathbf{E}$  este mai joasă energetic decât starea  $\mathbf{A}$ ), aceasta fiind o dovadă în plus că aceste molecule cu stările multielectronice degenerate sunt considerate sisteme JT. Pentru restul moleculelor –  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{NiF}_3$  – caracteristic este starea fundamentală nedegenerată de tip  ${}^M\mathbf{A}'_1$  sau  ${}^M\mathbf{A}'_2$ .

Dependența stării fundamentale de distanța  $R_{M-F}$  a fost studiată pentru fiecare moleculă în parte și pentru un interval de valori al distanței interatomice determinat atât din datele din literatură, cât și din calculele efectuate. Astfel s-a observat, că pentru  $\text{ScF}_3$  starea nedegenerată singlet  ${}^1\mathbf{A}'_1$  este stabilă pe tot intervalul de distanțe interatomice studiat (Figura 2.2), aproximativ la fel este și cazul moleculei de  $\text{TiF}_3$  – starea  ${}^2\mathbf{A}'_1$ .

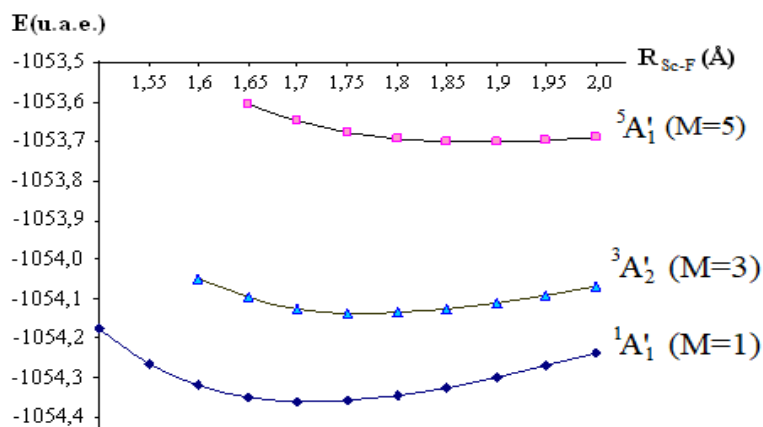


Fig. 2.2. Dependența energiilor stărilor multielectronice ale moleculei  $\text{ScF}_3$  de distanța  $R_{\text{Sc-F}}$ .

La molecula  $\text{VF}_3$  starea multielectronică fundamentală, determinată prin metodele UHF și ROHF-CI, este  ${}^3\mathbf{E}''$ , iar la distanțe  $R_{V-F}$  mai mari de 1,7937 Å energia totală crește brusc cu aproximativ 6 u.a.e. și corespunde stării  ${}^3\mathbf{A}'_1$  (Figura 2.3).

În Figura 2.3 se observă că pentru distanțe  $R_{V-F}$  aflate în intervalul 1,55 – 1,8 Å are loc o inversare a termenilor  ${}^3\mathbf{A}'_1$  și  ${}^3\mathbf{E}''$ , care se datorează instabilității stării  ${}^3\mathbf{A}'_1$ . Originea acestei instabilități rezultă din analiza dependenței energiei stărilor monoelectronice de distanța  $R_{V-F}$  și este determinată de inversarea ordinii stărilor monoelectronice  $e''$  și  $a_1'$ , respectiv (Figura 2.4).

Calcululele *ab initio* ale moleculelor  $\text{CrF}_3$  și  $\text{MnF}_3$  cu simetria  $D_{3h}$  la diferite valori ale distanței metal–fluor și diferite valori ale spinului au demonstrat stabilitatea stării degenerate respective  ${}^2\mathbf{E}''$  - pentru  $\text{CrF}_3$  (Figura 2.5) și  ${}^5\mathbf{E}'$  – pentru  $\text{MnF}_3$  (Figura 2.6) pe întreg intervalul studiat.



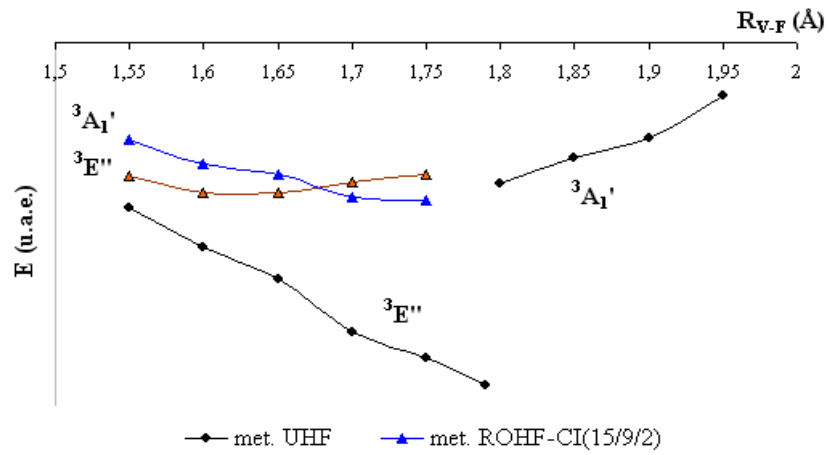


Fig. 2.3. Dependența energiilor stărilor multielectronice ( $M=3$ ) ale moleculei  $VF_3$  de distanța  $R_{V-F}$ .

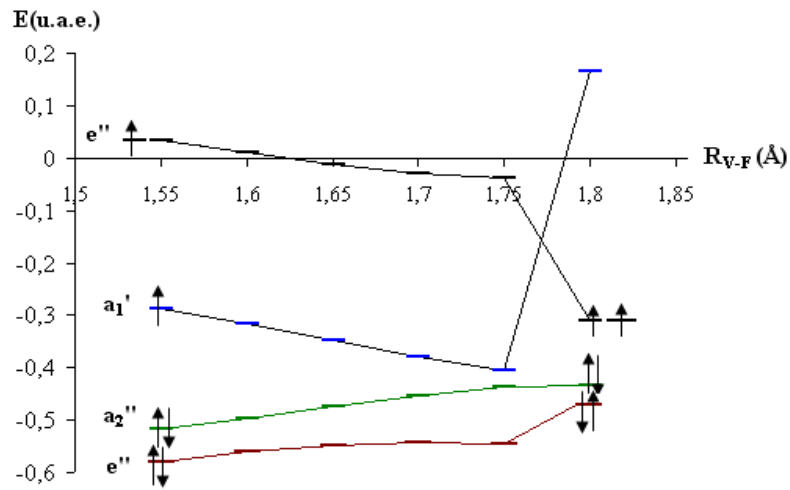


Fig. 2.4. Dependența energiilor OM ale moleculei  $VF_3$  în starea triplet de distanța  $R_{M-F}$ .

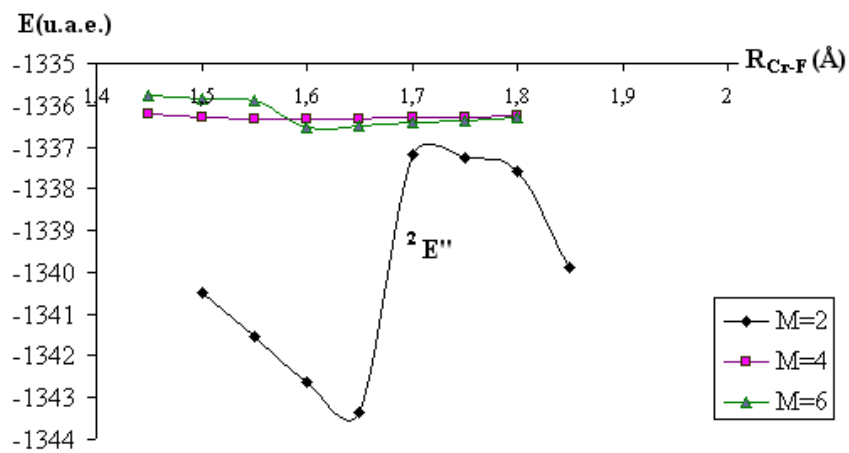


Fig. 2.5. Dependența energiilor stărilor multielectronice ale moleculei  $CrF_3$  de  $R_{Cr-F}$ .

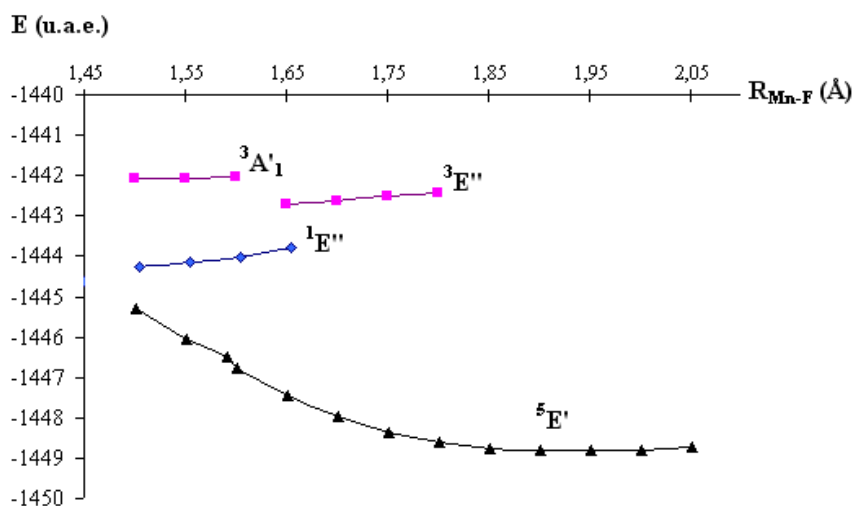


Fig. 2.6. Dependența energiilor stărilor multielectronice cu spin diferit ale moleculei  $\text{MnF}_3$  de distanța  $R_{\text{Mn-F}}$ .

Cazuri cu stări fundamentale degenerate pe un interval de la 1,5 - 2,0 Å, asemănătoare cu cazul moleculei de  $\text{MnF}_3$ , obținute în baza STO-6G, se mai depistează la  $\text{FeF}_3$  ( ${}^4\text{E}'$ ),  $\text{CoF}_3$  ( ${}^3\text{E}'$ ) și  $\text{NiF}_3$  ( ${}^6\text{E}''$ ). Însă valorile acestor stări sunt mai înalte în comparație cu energiile stărilor de tip A' obținute în baza TZV.

## 2.2. Momentele multipolare și polarizabilitatea sistemelor $\text{MF}_3$ , $\text{M}_3$ și $\text{C}_3\text{H}_3$ .

Proprietățile electrice – momentele electrice multipolare (dipolare și cuadrupolare) și polarizabilitatea au fost studiate pentru următoarele sisteme moleculare: a) unele trifluoruri  $\text{MF}_3$  (în particular,  $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ) și pentru comparație  $\text{ScF}_3$  (stare nedegenerată  ${}^1\text{A}_1'$ ); b) clusterii triatomici  $\text{M}_3$  (unde  $\text{M} = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$  și  $\text{K}$ ) și c) radicalul  $\text{C}_3\text{H}_3$ , care au configurația nucleară plan-trigonală  $\text{D}_{3h}$  și stări electronice cu degenerare orbitală de tip E' sau E'', obținute prin popularea cu un singur electron a orbitalilor atomici ( $e_x'$ ,  $e_y'$ ) sau ( $e_x''$ ,  $e_y''$ ) (Tabelul 2.2).

Tabelul 2.2. Configurația electronică a moleculelor cercetate.

Molecula	St.f.	Configurația electronică	Molecula	St.f.	Configurația electronică
$\text{C}_3\text{H}_3$	${}^2\text{E}''$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_2'')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$	$\text{ScF}_3$	${}^1\text{A}_1'$	$[\dots(e')^4(a_2')^2]$
$\text{Li}_3$	${}^2\text{E}'$	$[\dots(e')^4(a_1')^2(e_x'\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_1')^2(e_y'\uparrow)^1]$	$\text{VF}_3$	${}^3\text{E}''$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1'\uparrow)^1(e_{yz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1'\uparrow)^1(e_{xz}''\uparrow)^1]$
$\text{Na}_3$	${}^2\text{E}'$	$[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$	$\text{CrF}_3$	${}^2\text{E}''$	$[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_1')^2(a_2'')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$
$\text{K}_3$	${}^2\text{E}'$	$[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^2(e_{xz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^2(e_{yz}''\uparrow)^1]$	$\text{MnF}_3$	${}^5\text{E}'$	$[\dots(e''\uparrow)^2(a_1'\uparrow)^1\dots(e_{yz}''\uparrow)^1]$ $[\dots(e''\uparrow)^2(a_1'\uparrow)^1\dots(e_{xz}''\uparrow)^1]$

Notă: Săgețile  $\uparrow$  indică spinii neâmperecheați, iar  $\uparrow\uparrow$  indică spinii neâmperecheți pe OM dublu degenerat.

În sistemele cu stare fundamentală degenerată simetria subsistemului electronic este mai joasă decât simetria configurației nucleare. Din punct de vedere matematic, aceasta înseamnă că pentru stările electronice degenerate  $|\Gamma\gamma\rangle$  elementele matricei reduse  $\langle\Gamma|\hat{F}_\Gamma|\Gamma\rangle$  a momentelor dipolare ( $\hat{F}_{E'\bar{\gamma}} = \{\hat{d}_x, \hat{d}_y\}$ ), polarizabilității ( $\hat{F}_{E'\bar{\gamma}} = \{\hat{\alpha}_{x^2-y^2}, \hat{\alpha}_{xy}\}$ ) și momentelor cuadрупolare ( $\hat{F}_{E'\bar{\gamma}} = \{\hat{Q}_{x^2-y^2}, \hat{Q}_{xy}\}$ ) au valori non-zero (Tabelul 2.3).

Tabelul 2.3. Valorile calculate *ab initio* ale momentului dipolar(d), cuadрупolar (Q) și polarizabilităților ( $\alpha$   $\beta$ ) ale moleculelor C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, M<sub>3</sub> și MF<sub>3</sub>.

Molecula (St.fundamentală $^{2S+1}\Gamma$ )	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ( $^2E''$ )	Li <sub>3</sub> ( $^2E'$ )	Na <sub>3</sub> ( $^2E'$ )	K <sub>3</sub> ( $^2E'$ )
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{d}_{E'} \Gamma\rangle$ (Debye)	2,05	2,47	4,69	4,59
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{Q}_{E'} \Gamma\rangle$ (Buckingham)	3,48	-17,18	-20,13	-50,26
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{\alpha}_{E'} \Gamma\rangle 10^{-6}$ (u.a.)	-7,82	2,41	9,03	13,9
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{\beta}_{E'} \Gamma\rangle$ (u.a.)	7,76	1406,2	904,5	184,88
Molecula (St.fundamentală $^{2S+1}\Gamma$ )	ScF <sub>3</sub> ( $^1A_1$ )	VF <sub>3</sub> ( $^3E''$ )	CrF <sub>3</sub> ( $^2E''$ )	MnF <sub>3</sub> ( $^5E'$ )
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{d}_{E'} \Gamma\rangle$ (Debye)	0,00	3,63	3,49	4,27
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{Q}_{E'} \Gamma\rangle$ (Buckingham)	0,00	10,00	8,78	11,69
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{\alpha}_{E'} \Gamma\rangle 10^{-6}$ (u.a.)	0,00	-16,15	-1,32	-17,02
$\langle^{2S+1}\Gamma \hat{\beta}_{E'} \Gamma\rangle$ (u.a.)	0,00	22,21	29,37	-1931,20

Valoarea momentului electric dipolar pentru radicalul C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> este comparabilă cu cea calculată numeric de I. Oguștov [6] în 1978, estimându-se a fi 2 Debye, și cu valorile teoretice obținute de Chipman și Miller [7] pentru momentul dipolar  $d=1,54$  Debye și cuadрупolar  $Q=3,8$  Buckingham. În seria triflorurilor, prezentată aici, proprietățile electrice sunt nule doar în cazul molecule ScF<sub>3</sub>, starea fundamentală a căreia este nedegenerată  $^1A_1$  (Tabelul 2.3).

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

Protonul în apa lichidă interacționează cu moleculele de apă și formează clusteri moleculari de tipul H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> de la n=1 și până la n=60. Acești clusteri se mai numesc hidrați protonați (*protonated hydrates* [8]) și se găsesc în gaze, lichide, faze condensate, solide și cu procentaj

predominant în atmosferă până la 82,5 km înălțime [8]. Importanța acestor specii protonate în reactivitatea atmosferică a motivat creșterea interesului față de cercetările experimentale și teoretice legate de structura, stabilitatea, proprietățile termodinamice și spectrele IR ale astfel de sisteme. Un alt interes față de acești clusteri este studiul transferului de protoni în apa lichidă [9] strâns legat de legăturile de hidrogen și problema de solvatare.

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

A fost studiată stabilitatea sau instabilitatea clusterilor  $H^+(H_2O)_n$  (unde  $n=6, 5, 4, 3$  și  $2$ ) în ceea ce privește distorsiunile de tip  $e_g$ ,  $e$  și  $e'$  a configurației lor înalt-simetrice (redate prin săgeți în Figura 2.7), caracteristice reacției de descompunere cu formarea cationului de dihidroniu  $H_5O_2^+$ :

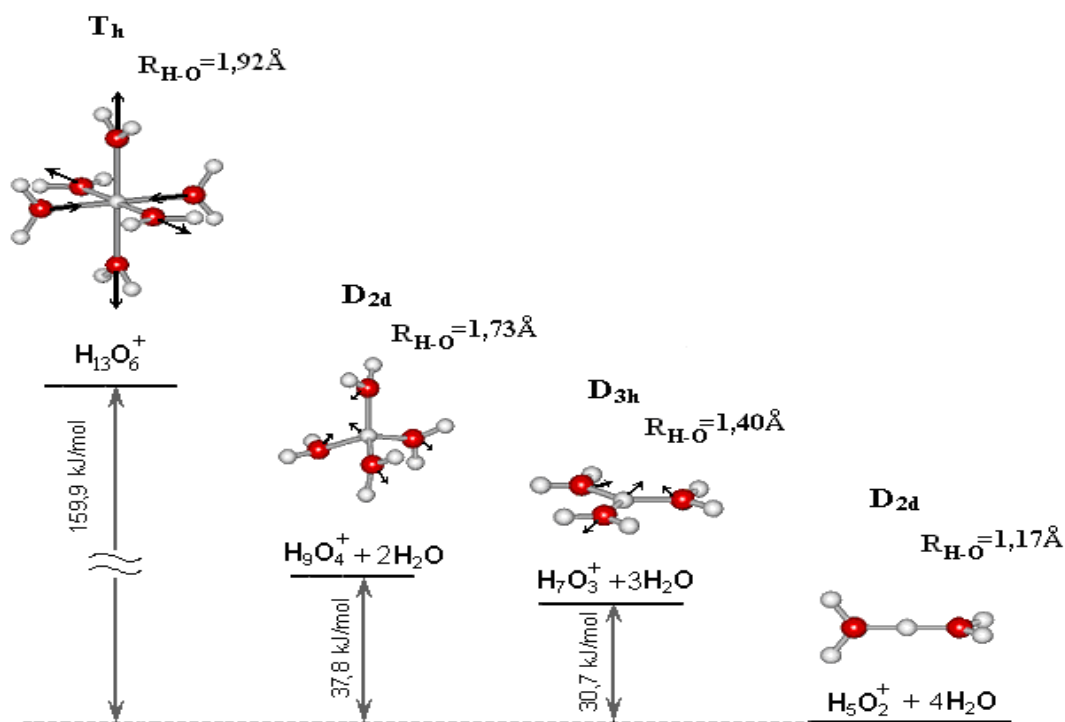
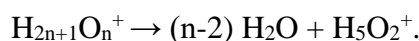


Fig. 2.7. Structurile înalt-simetrice ale clusterilor  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=6, 4, 3$ ), distorsiunile lor structurale ( $e_g$  pentru  $n=6$ ,  $e$  pentru  $n=4$  și  $e'$  pentru  $n=3$ ) și energiile de stabilizare PJT.

Conform diagramei energetice a acestui proces (Figura 2.7), cationii  $H_{13}O_6^+$ ,  $H_9O_4^+$  și  $H_7O_3^+$  s-au dovedit a fi specii instabile, care ușor se descompun în cationul de dihidroniu  $H_5O_2^+$  și molecule de apă, procese care decurg cu câștig de energie. În toate cazurile, originea instabilității este datorată cuplajului PJT între stările electronice fundamentale și excitate de simetrie corespunzătoare. Astfel, asemenea clusteri pot exista în apă doar ca sisteme cu timp de viață scurt care nu afectează proprietățile apei.

## Pseudo Efectul Jahn-Teller în clusterii $\text{H}_5\text{O}_2^+$ și $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$

Cel mai simplu model de transfer de proton este cationul de dihidroniu, în care protonul vibrează între două molecule de apă. Studiile teoretice asupra clusterului  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [10] au arătat dependența potențialului transferului protonului de distanța O-O, precum și de metodele de calcul.

Scopul propus în acest subcapitol este analiza instabilității configurației nucleare cu simetria  $D_{2d}$  a cationului de dihidroniu  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (cation Zundel) și a clusterului  $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ , care include primul inveliș de solvatare a  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , cu privire la transferul de protoni de la o moleculă de apă la alta.

Calcululele *ab initio* arată că structurile  $D_{2d}$  au mai joase în energii în raport cu configurațiile  $D_{2h}$  cu valorile de 1,7 eV pentru  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  și 0,2 eV pentru  $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ . Funcțiile de undă ale stărilor fundamentale ale ambelor sisteme aparțin reprezentării ireductibile  $^1A_1$  a grupului punctual de simetrie  $D_{2d}$ , corespunzând configurației electronice cu înveliș închis. În această geometrie, deplasarea din centru a protonului atomului de hidrogen central către unul dintre atomii de oxigen este o distorsiune de tip  $b_2$  (Figura 2.8). Acest lucru înseamnă că numai stările excitate de simetrie  $^1B_2$  contribuie la instabilitatea configurațiilor  $D_{2d}$  cu privire la această distorsiune:  $^1A_1 \otimes ^1B_2 = ^1B_2$ . Calcululele energiei totale a  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ca funcție de deplasare a protonului atomului central de hidrogen (de la structura  $D_{2d}$  optimizată  $R_{\text{O-O}} = 2,34 \text{ \AA}$ ) demonstrează un potențial adiabatic (PA) cu un singur minim (Figura 2.8). Acest lucru înseamnă că protonul comun al atomului de hidrogen este situat la mijlocul distanței O-O, în conformitate cu datele experimentale raportate [11] și cu calcululele *ab initio* de nivel înalt [12].

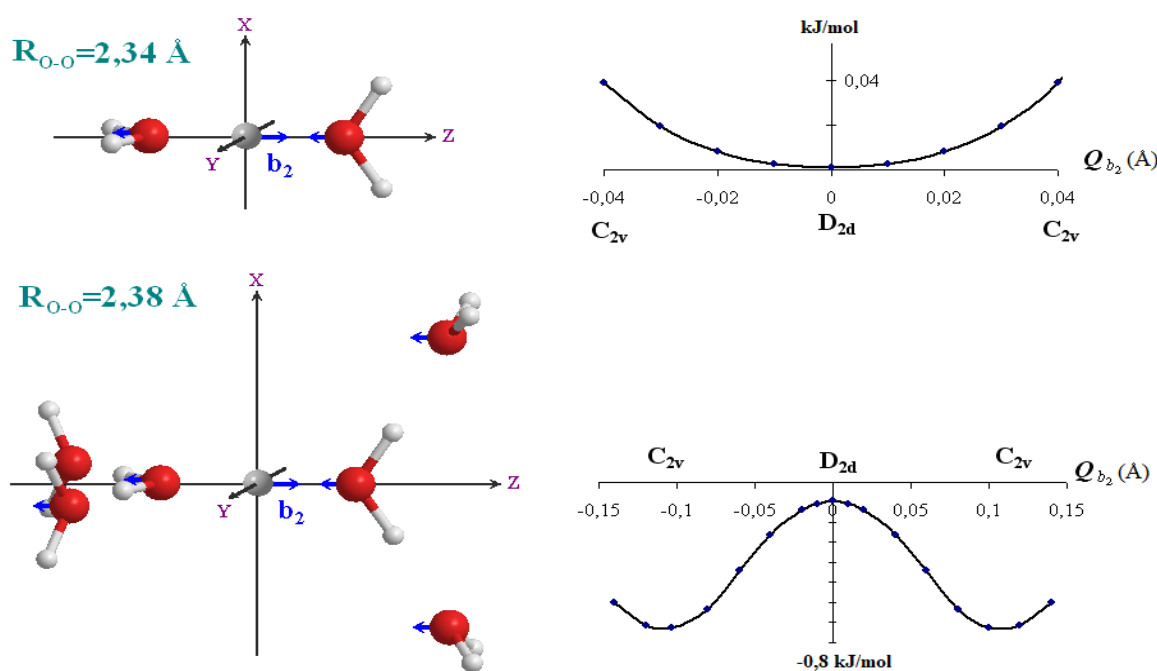


Fig. 2.8. Structurile  $D_{2d}$  ale  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  și  $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$ , deformarea de tip  $b_2$  și curba PA de-a lungul coordonatei  $Q_{b_2}$

Configurația nucleară de înaltă simetrie  $D_{2d}$  a clusterului  $H_5O_2^+(H_2O)_4$  este instabilă în ceea ce privește deplasarea din centru a protonului de hidrogen ( $b_2$ ), ducând la configurația nucleară stabilă de simetria  $C_{2v}$  care este, de asemenea, confirmată prin calculele *ab initio* ale acestui cluster. O dată cu creșterea distanței O-O în cationul  $H_5O_2^+$ , PA devine dublu-curbat cu două minime (Figura 2.9). Ca coordonată  $Q_{b_2}$  folosim deplasarea protonului atomului de hidrogen din centrul distanțelor O-O.

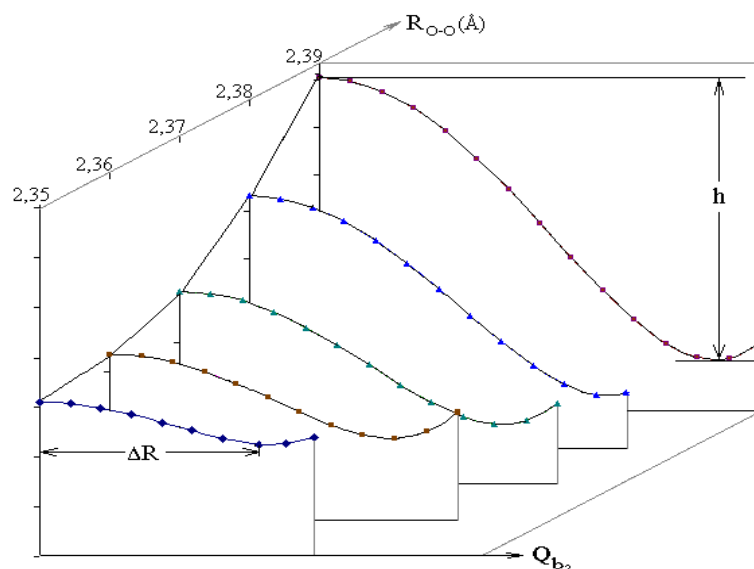


Fig. 2.9. Secțiunea transversală a PA a  $H_5O_2^+$  de-a lungul coordonatei  $b_2$  pentru diferite distanțe O-O.

Originea vibronică a barierei energetice a transferului de protoni în acest sistem este relevată prin rezolvarea problemei PJT  $(A_1+B_2) \otimes b_2$  și determinarea parametrilor vibronici (Tabelul 2.4):  $2\Delta$  – golurile energetice dintre termeni  $^1A_1$  și  $^1B_2$ ,  $K_0$  – constanta primară de forță,  $V$  – constanta de cuplare vibronică și valorile rezultate ale curburii –  $K = K_0 \cdot V^2 / \Delta$  (prin fitarea curbelor PA calculate la formula analitică). Valorile calculate ale parametrilor PEJT în cazul clusterului  $H_5O_2^+(H_2O)_4$  sunt:  $K_0 = 55,3 \text{ eV/\AA}^2$ ,  $V = 17,7 \text{ eV/\AA}$  și curbura rezultantă a PA  $K = -2,7 \text{ eV/\AA}^2$ .

Tabelul 2.4. Valorile parametrilor vibronici la diferite distanțe O-O pentru clusterul  $H_5O_2^+$ .

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

Deși valorile  $K_0$  și  $V$  se reduc odată cu extinderea clusterului, contribuția vibronică  $K_v$  la curbura PA este substanțial de suficientă pentru a satisface condiția instabilității  $|K_v| > K_0$ .

### Structura electronică și stabilitatea energetică ale sistemelor $\text{H}_3\text{O}^\bullet$ și $\text{H}_3\text{O}^+$

Reieșind din obiectivele principale ale tezei de doctor și pentru soluționarea problemei JT de tip  $(A_1' + A_2'' + E')$  ( $a_2'' + e' + e'$ ), se va studia și explica originea vibronică a stabilității sau instabilității energetice a sistemelor  $\text{H}_3\text{O}^+$  și  $\text{H}_3\text{O}^\bullet$  în configurațiile sale nucleare planară  $D_{3h}$  și piramidală  $C_{3v}$  ( $Q_{a_2''}$  – coordonata de deformare a simetriei  $D_{3h}$  în  $C_{3v}$ , Figura 2.10 cazul b) și barierele disocierii după coordonata  $Q_{e'}$  (Figura 2.10 cazul a și c) din ambele configurații.

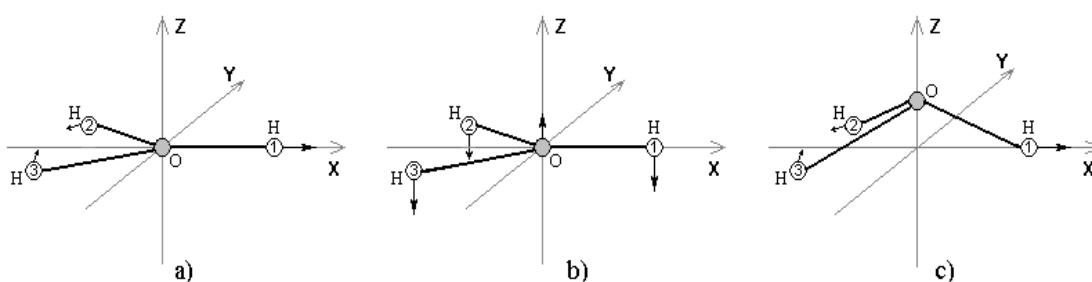


Fig. 2.10. Ilustrarea schematică a deplasărilor active în EJT și PEJT: a) de tipul  $e'$  și b) de tip  $a_2''$  în configurația  $D_{3h}$ , și c) modul  $e$  în configurația  $C_{3v}$ .

Se vor lua în considerație trei secțiuni transversale a SEPA a radicalului de hidroniu  $\text{H}_3\text{O}^\bullet$  de-a lungul:

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

Analiza grafică (Figura 2.11) a stărilor multielectronice (metoda ROHF-CI) în dependență de coordonata de deformare  $Q_{e'}$  spre disociere arată că energia stării fundamentale pentru radicalul de hidroniu ( $^2A_1'$ ) scade, iar pentru cationul de hidroniu ( $^1A_1'$ ) crește. Energia stării excitate are un comportament invers:  $^2E'$  pentru  $\text{H}_3\text{O}^\bullet$  crește, iar  $^1E'$  pentru  $\text{H}_3\text{O}^+$  scade. De asemenea, se schimbă și  $\Delta E$  - intervalul dintre energia stării fundamentale  $A_1'$  și a celei excitate  $E'$  în moleculele date, iar odată cu el și interacțiunea vibronică între aceste stări.

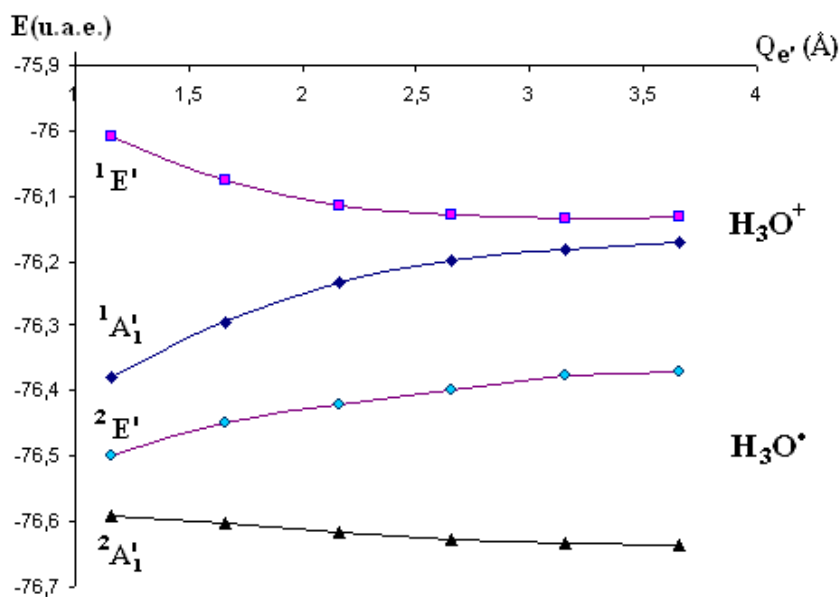


Fig. 2.11. Dependența energiei sistemelor  $H_3O$  și  $H_3O^+$  de coordonata  $Q_{e'}$ .

În cazul cationului de hidroniu devine evident faptul stabilității cationului de hidroniu în configurația nucleară de simetrie înaltă  $D_{3h}$  și la disocierea  $H_3O^+ \rightarrow H_2O + H^+$  după coordonata  $Q_{e'}$ . Același lucru rezultă și din graficul stării fundamentale în regiunea cu valori mici ale coordonatei  $Q_{e'}$  (Figura 2.12). Calculele arată disponibilitatea minimului local la  $Q_{e'} = 0$ .

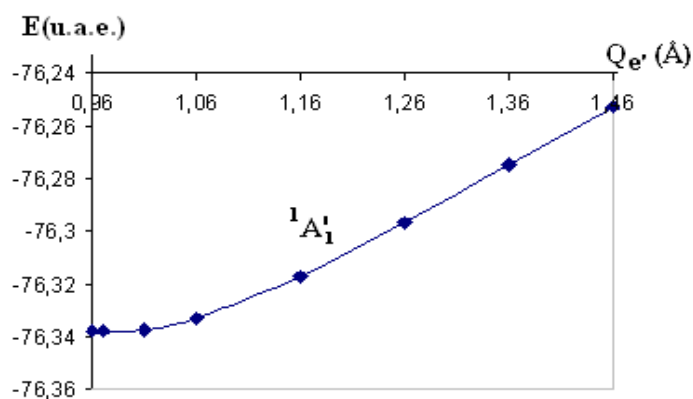


Fig. 2.12. Curba energiei potențiale pentru starea fundamentală  $A_1'$  a cationului  $H_3O^+$  în vecinătatea coordonatei  $Q_{e'} = 0$

În simetrie înaltă  $D_{3h}$  a configurației nucleare ( $Q_{e'} = 0$ ), astfel cum a fost menționat mai sus, starea electronică fundamentală este  $A_1'$  și există starea excitată  $E'$  la  $3\delta = 2,71$  eV. De-a lungul coordonatei  $Q_{e'} \neq 0$  simetria  $D_{3h}$  se reduce la simetria  $C_{2v}$ , dubletul  $E'$  se scindează și unul dintre componentele sale ( $A_1$ ) interacționează vibronic puternic cu starea fundamentală, rezultând instabilitatea cu privire la disocierea moleculei  $H_3O^+$  pînă la  $H_2O + H^+$ .



În Figura 2.13 sunt prezentate curbele dependenței energiei potențiale de coordonata de simetrie  $Q_{e'}$  pentru starea fundamentală  $A_1'$  și stările electronice excitate  $E'$  și  $A_2''$  ale radicalului  $H_3O^{\bullet}$  calculate minuțios, punct cu punct, de-a lungul acestei coordonate.

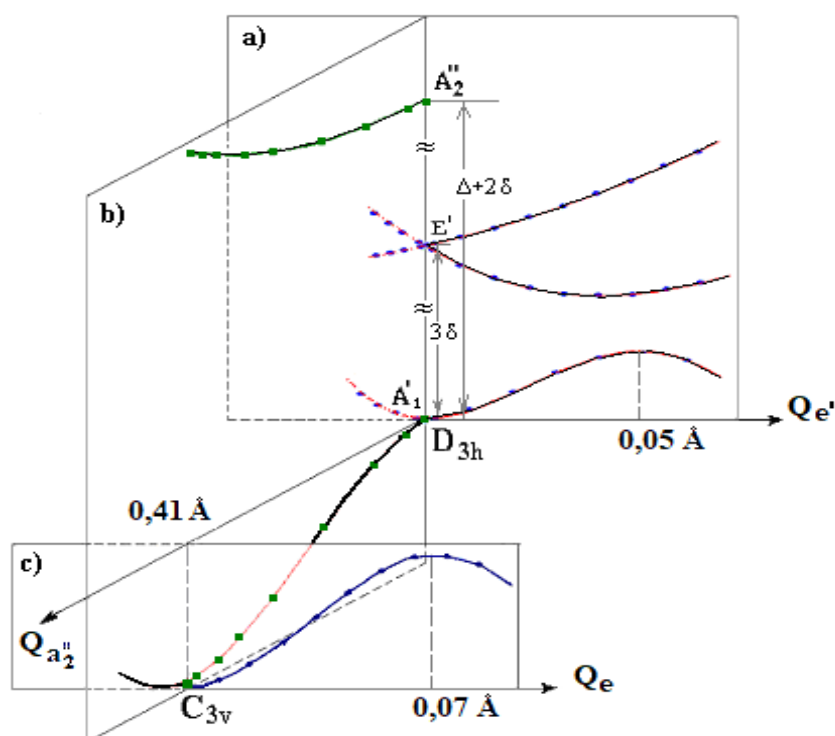


Fig. 2.13. Trei secțiuni transversale ale SEPA a radicalului de hidroniu de-a lungul coordonatelor: a)  $Q_{e'}$ , b)  $Q_{a_2''}$  și c)  $Q_e$ .

Calcululele au arătat disponibilitatea de minim local în configurația  $D_{3h}$  (Figura 2.13, planul (a)) și o mică barieră de disociere de  $0,17 \text{ kJ/mol}$  la  $Q_{e'} = 0,05 \text{ \AA}$ . În Figura 2.13, planul (b), secțiunea transversală a suprafeței PA de-a lungul coordonatei de tip  $Q_{a_2''}$  este indicată. În acest caz, ca urmare a interacțiunii PJT a stării multielectronice excitate  ${}^2A_2''$ , starea fundamentală  ${}^2A_1'$  devine instabilă cu privire la ieșirea din plan a atomului de oxigen. La  $d = 0,41 \text{ \AA}$  curba are un minim, energia de stabilizare fiind egală cu  $15,63 \text{ kJ/mol}$ . În cele din urmă, planul (c) în Figura 2.13 reprezintă secțiunea transversală a SEPA de-a lungul coordonatei  $Q_e$  începând de la configurația  $C_{3v}$ . Ca și în cazul (a), aici există un minim local la  $Q_e = 0,07 \text{ \AA}$ . Înălțimea barierei de disociere până la  $H_2O+H$  este de  $0,54 \text{ kJ/mol}$  și este mai mare decât cel pentru cazul (a).

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

Stabilitatea și instabilitatea configurațiilor nucleare  $D_{2h}$  și  $D_{2d}$  în seria de hidrocarburi cu număr par ( $C_2H_4$ ,  $C_4H_4$ ) și impar ( $C_3H_4$ ,  $C_5H_4$ ) de atomi de carbon este analizată din punct de vedere al teoriei vibronice. Notăm că două simetrii înalte  $D_{2h}$  și  $D_{2d}$  ale configurațiilor

nucleare ale moleculelor calculate pot fi transformate una în alta prin rotirea grupelor CH<sub>2</sub> terminale în jurul axei C-C, care în teoria vibronică sunt deformări simetrice de tip A<sub>u</sub> și B<sub>1</sub>. Astfel, contribuția vibronică în curbura suprafeței PA, care poate duce la instabilitate, este determinată de stările multielectronice, fundamentale  $\Gamma$  și excitate  $\Gamma'$ , pentru care produsul direct al reprezentărilor  $\Gamma$  și  $\Gamma'$  ( $\Gamma \otimes \Gamma'$ ) conține reprezentările A<sub>u</sub> și B<sub>1</sub>.

În Figura 2.14 sunt ilustrate graficele dependenței energiei pentru starea fundamentală și prima stare excitată (active în PEJT) în funcție de unghiul de rotire a grupei CH<sub>2</sub> terminale în jurul axei C-C pentru toate moleculele. Intervalul dintre starea fundamentală și excitată este mai mare în simetria D<sub>2h</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -14,8 eV și C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> - 11,2 eV), comparativ cu cel din simetria D<sub>2d</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - 6,0 eV și C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> - 6,5 eV) în cazul alchenelor cu număr par de atomi de carbon. Iar în cazul alchenelor cu număr impar al atomilor de carbon, intervalul energetic dintre aceleași stări este mai mare în simetria D<sub>2d</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> - 7,8 eV și C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> -7,7 eV), comparativ cu cel în simetria D<sub>2h</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> -1,3 eV și C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - 1,7 eV).

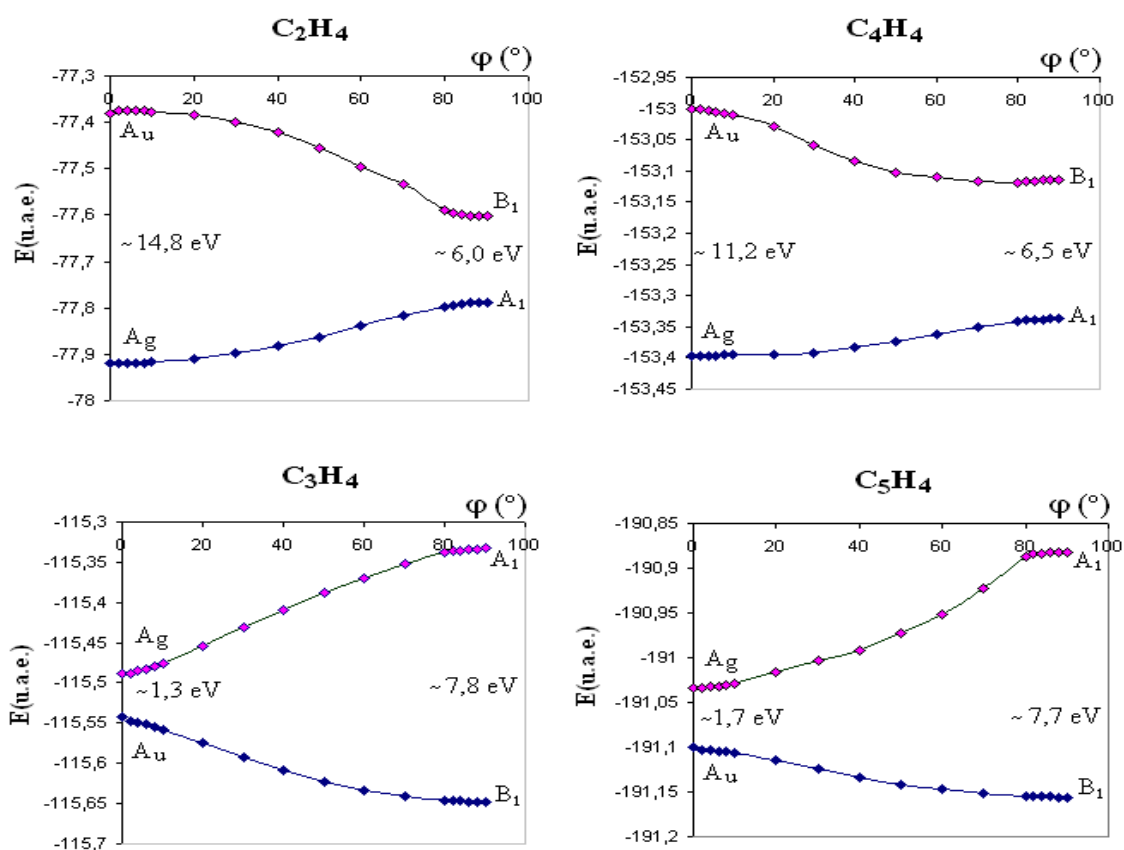


Fig. 2.14. Energia stărilor fundamentale și prima stare excitată activă în PEJT în funcție de unghiul de rotire a grupei terminale CH<sub>2</sub> în jurul axei C-C pentru moleculele C<sub>n</sub>H<sub>4</sub>.

Astfel, concluzii despre stabilitatea sau instabilitatea anumitei configurații nucleare de simetria respectivă pot fi făcute reieșindu-se din studiul teoretic al structurii electronice.

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

În acest capitol, Pseudo Efectul Jahn-Teller este folosit pentru raționalizarea modificărilor structurale ale moleculelor cauzate de transferul integral sau parțial de sarcină ca urmare a anumitor procese, cum ar fi procesele redox și procesele de complexare. Aceasta este o abordare nouă elaborată de Laboratorul nostru [13] și care pentru moment este în curs de extindere în aplicarea la procesele de coordinare a moleculelor simple la compușii metalelor de tranziție. Suprimarea sau amplificarea PEJT în rezultatul proceselor redox ne oferă un instrument de modificare a structurii geometrice a sistemelor moleculare.

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

În cazul sistemelor moleculare de tip  $AH_3$  ( $NH_3$ ,  $NH_3^+$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3^-$ ), ca și în cazul cationului și radicalului de hidroniu, configurația nucleară plan-trigonală a simetriei  $D_{3h}$  este cea inițială. Din cele șase grade de libertate vibraționale, ieșirii din plan a atomului central îi corespunde deformarea de tip  $a_2''$ , care transformă configurația planară  $D_{3h}$  în structura piramidală de simetrie  $C_{3v}$  (Figura 3.1) și este determinată de interacțiunea vibronică a stărilor multielectronice  $A_1'$  și  $A_2''$ .

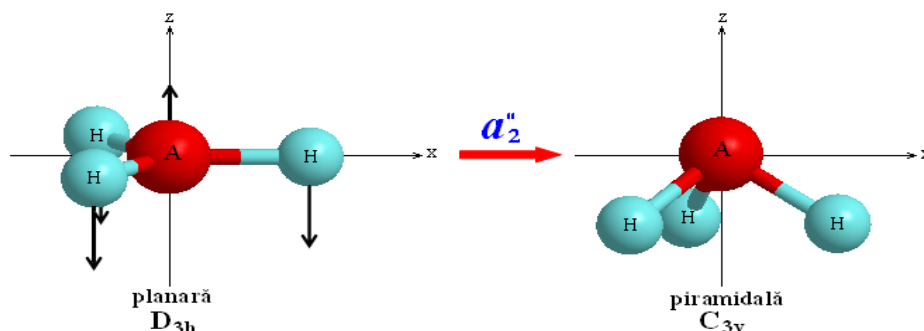


Fig. 3.1. Distorsiunea de tip  $a_2''$  (deplasările atomilor sunt indicate prin săgeți) pentru moleculele  $AH_3$  plane.

Studiul structurii electronice în configurația nucleară planară  $D_{3h}$ , arată că starea fundamentală pentru aceste molecule este nedegenerată:  $^1A_1'$  – moleculele  $NH_3$  și  $CH_3^-$  și  $^2A_2''$  – moleculele  $NH_3^+$  și  $CH_3$ . Stările multielectronice excitate respective se obțin prin excitațiile monoelectronice în spațiul orbitalilor moleculari (OM) de valență activi.

Au fost calculate profilele energetice ale stărilor fundamentale și excitate pentru molecula  $NH_3$  și pentru cationul  $NH_3^+$  de-a lungul coordonatei de instabilitate  $a_2''$  (Figura 3.2), a fost estimată energia de stabilizare PEJT și au fost calculate matematic constantele vibronice care controlează procesul de instabilitate (Tabelul 3.1).

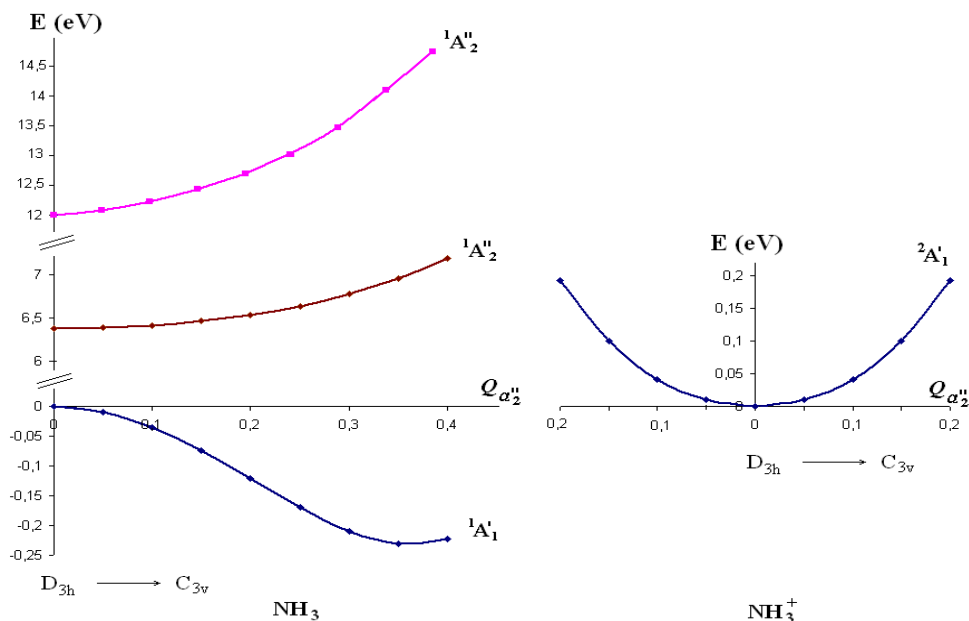


Fig. 3.4. Secțiunea transversală a SEPA a moleculelor  $\text{NH}_3$  și  $\text{NH}_3^+$  de-a lungul coordonatei de deformare  $Q_{a_2''}$ .

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

Prin fitarea curbelor la formulele analice din teoria PEJT se obțin valorile parametrilor vibronici (Tabelul 3.1), care cantitativ descriu instabilitatea sistemelor moleculare respective.

Tabelul 3.1. Parametrii vibronici calculați pentru sistemele moleculare  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^-$  și  $\text{CH}_3$ .

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

Din Tabelul 3.1 se observă că pentru molecula  $\text{NH}_3$  neutră  $K < 0$  adică ea este instabilă cu privire la piramidalizare. Când molecula  $\text{NH}_3$  se oxidează are loc îndepărtarea unui electron de pe orbitalul HOMO de tip  $a_2''$ , ceea ce reduce de două ori contribuția negativă a PEJT la curbura SEPA produsă de stările excitate  $A_2''$ :  $K_v(\text{NH}_3^+) = -5,94 \text{ eV}/\text{Å}^2$ . În plus, oxidarea mărește și valoarea lui  $K_0$  și în comparație cu molecula neutră  $\text{NH}_3$ , valoarea lui este  $K_0(\text{NH}_3^+) = 7,39 \text{ eV}/\text{Å}^2$ . Sumând  $K_0$  și  $K_v$  a cationului obținem valoarea rezultantă a curburii PA pentru  $\text{NH}_3^+$ , care este pozitivă și egală cu  $K = 1,45 \text{ eV}/\text{Å}^2$ . Aceasta înseamnă că cationul  $\text{NH}_3^+$  este stabil în configurația nucleară cu simetrie înaltă  $D_{3h}$ .

În cazul radicalului  $\text{CH}_3$  și a anionului  $\text{CH}_3^-$  situația este inversă: forma neutră este stabilă în configurația planară, iar în procesul de reducere, odată cu anexarea unui electron, configurația planară este instabilă și devine piramidală. Acest fapt este demonstrat calitativ, ca și în cazul amoniului, prin forma curbelor dependenței stărilor fundamentale de coordonata de deformare  $a_2''$  și cantitativ prin valoarea calculată a constantei  $K$ :  $K(\text{CH}_3) = 0,59 \text{ eV}/\text{Å}^2$  și  $K(\text{CH}_3^-) = -6,92 \text{ eV}/\text{Å}^2$ . Grupa metil în orice compus are configurația piramidală datorită transferului de sarcină orbitală pe OA  $p$  perpendicular planului moleculei, situația devenind similară cu cea a anionul de metil.

### 3.2. Pseudo Efectul Jahn-Teller în formele redox ale moleculelor tetraatomice de tip $\text{X}_2\text{CE}$

Cum s-a arătat în publicațiile anterioare [14], moleculele tetraatomice de tip  $\text{X}_2\text{CE}$  (unde  $\text{X} = \text{H}, \text{F}$  și  $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) în stările lor fundamentale sunt stabile și au configurația nucleară planară de simetria  $\text{C}_{2v}$  (Figura 3.3 cazul a). Stările excitate sunt instabile prin distorsiunea  $b_1$ , ceea ce este echivalent cu ieșirea din planul  $xy$  al atomului E din grupa  $\text{C}=\text{E}$  (Figura 3.3 cazul b), iar unghiul de deformare  $\alpha$  pentru stările triplet este mai mari decât cel pentru stările singlet.

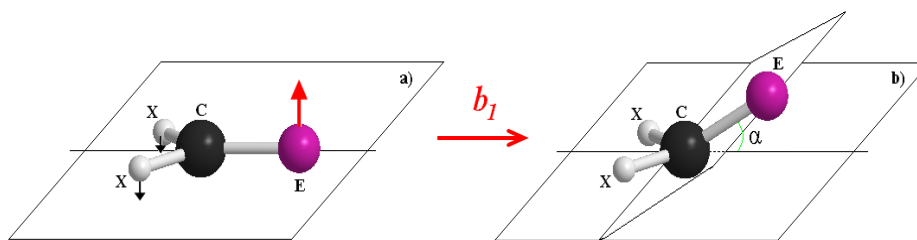


Fig. 3.3. Configurația nucleară planară (a) și deformarea  $b_1$  cu trecerea în configurația piramidală (b) pentru anionii  $\text{X}_2\text{CE}^-$ .

Modificarea structurii geometrice a moleculelor de tip  $\text{X}_2\text{CE}$  se datorează populării orbitalilor de antilegătură prin excitarea electronilor de pe nivelele HOMO sau prin adăugarea electronilor liberi. Astfel, anionii carbonilici de tip  $\text{X}_2\text{CE}^-$  posedă configurație nucleară de simetrie  $\text{C}_s$ , similară cu configurația pentru stările excitate ale moleculelor neutre  $\text{X}_2\text{CE}$  respective. Pe de altă parte, conform teoriei vibronice, deformarea de tip  $b_1$  pentru anionii tetraatomici  $\text{X}_2\text{CE}^-$  este determinată și caracterizată de interacțiunea stărilor multielectronice ( $\text{B}_1 \otimes \text{A}_1$ ) produsul cărora conține deformația cu simetria  $b_1$ .

Din diagramele OM s-a determinat starea fundamentală  ${}^2\text{B}_1$  a anionilor de acest tip prin popularea cu un singur electron a orbitalului HOMO  $b_1$ , iar excitarea unui singur electron de pe HOMO  $b_1$  pe LUMO  $a_1$  determină formarea primei stări excitate  ${}^2\text{A}_1$ . Dependența energetică a PA a stării fundamentale  $\text{B}_1$  și stării excitate  $\text{A}_1$  în funcție de coordonata de deformare  $Q_{b_1}$  este reprezentată în Figurile 3.4 a și b de mai jos.

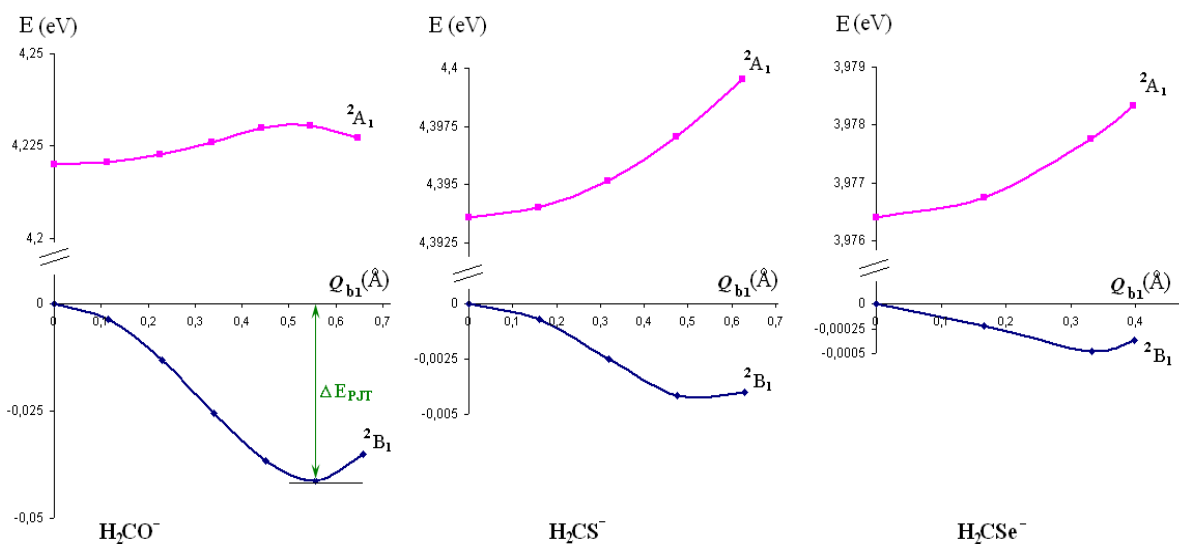


Fig. 3.4a. Secțiunea transversală a PA a stării fundamentale  ${}^2B_1$  și primei stări excitate  ${}^2A_1$  de-a lungul coordonatei  $Q_{b1}$  pentru anionii de tip  $H_2CE^-$ .

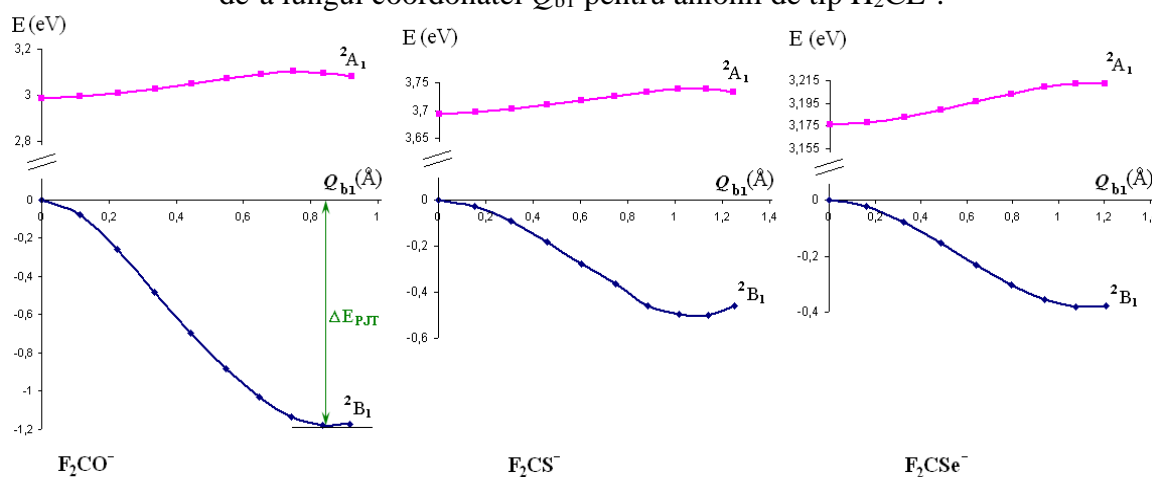


Fig. 3.4.b. Secțiunea transversală a PA a stării fundamentale  ${}^2B_1$  și primei stări excitate  ${}^2A_1$  de-a lungul coordonatei  $Q_{b1}$  pentru anionii de tip  $F_2CE^-$ .

Din Figura 3.4 se poate determina energia de stabilizare PJT ( $\Delta E_{PJT}$ ), de exemplu:  $\Delta E_{PJT}(H_2CO^-) = 4,34 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta E_{PJT}(F_2CO^-) = 115,8 \text{ kJ/mol}$ .

Prin fitarea datelor calculate a curbelor la ecuația din teoria vibronică pentru interacțiunea  $B_1 \otimes A_1$ , obținem parametrii vibronici (Tabelul 3.2) a anionilor dați.

Tabel 3.2. Parametrii cuplajului PJT pentru anionii de tip  $X_2CE^-$ .

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

Așa cum se arată în tabelul 3.2, valorile  $V$  și  $K_0$  ale anionilor sunt diferite de zero în comparație cu moleculele neutre, ceea ce demonstrează că procesul de reducere mărește parametrii vibronici și scade stabilitatea anionilor în comparație cu moleculele neutre respective.

### 3.3. Activarea fosforului alb indusă de Efectul Jahn-Teller

În ultimul secol, chimia compușilor organofosforici a devenit foarte importantă în multe sectoare ale industriei și în viața de zi cu zi. Fosforul este prezent în majoritatea îngrășămintelor, insecticidelor, detergenților, alimentelor și produselor farmaceutice, sub formă de fosfați anorganici și organici. Fosforul alb,  $P_4$ , alotropul cel mai reactiv al elementului, este materia primă din care se sintetizează majoritatea compușilor organofosforici produși în întreaga lume. Experimental au fost descoperiți numeroși compuși complecși ai metalelor de tranziție care activează molecula  $P_4$  prin oxidare sau reducere, cu ruperea ulterioară a unor legături în molecula de fosfor, pregătindu-l pentru mai multe transformări chimice. Ca un exemplu al funcționalizării moleculei  $P_4$  poate servi reacția complexului trihidrid [(triphos)MH<sub>3</sub>] (unde triphos = 1,1,1-tri(difenilfosfanilmetil)etan; M = Rh, Ir) cu fosforul alb, care rezultă în fosfină și complexul [(triphos)MP<sub>3</sub>] și decurge după schema (Figura 3.5) determinată experimental [15].

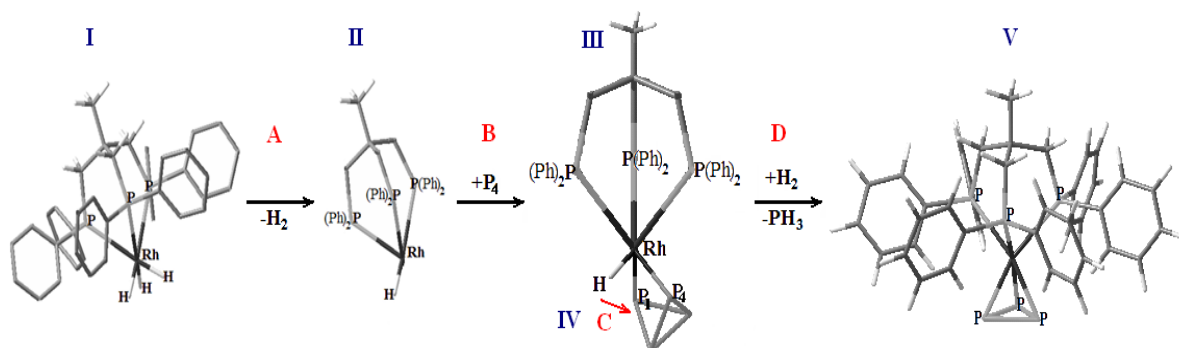


Fig.3.5. Schema reacției fosforului alb cu complexul [(triphos)RhH<sub>3</sub>].

Complexul [(triphos)RhH( $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>)] (**III**) prezintă interes în explicarea geometriei de „fluture” a moleculei coordonate P<sub>4</sub> datorate EJT indus de Transferul Orbital de Sarcină (TOS) [13].

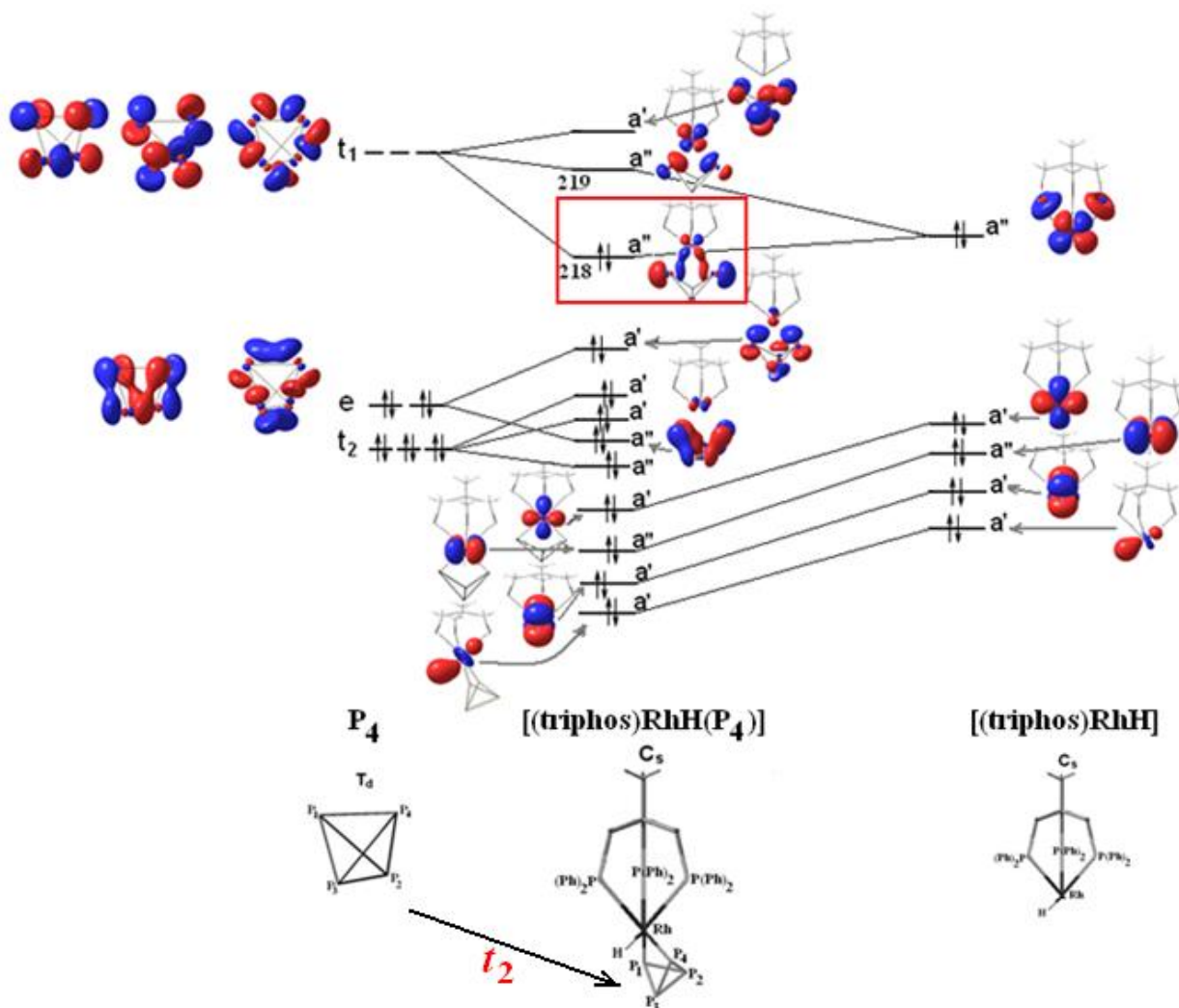


Fig. 3.6. Diagrama OM pentru molecula  $P_4$  liberă, complexul  $[(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2\text{-}P_4)]$  și complexul  $[(\text{triphos})\text{RhH}]$ .

Când  $P_4$  este coordonat, în complexul  $[(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2\text{-}P_4)]$  se formează legături Rh- $P_4$  prin formarea OM de legătură 218 (Figura 3.6) prin transfer orbital de sarcină de pe OM al complexului  $[(\text{triphos})\text{RhH}]$  ocupat (care la rândul său este format din OA  $4d_{xz}$  al atomului de Rh) pe unul dintre orbitalii  $t_1$  neocupați ai termenului  $T_1$  triplu degenerat ai  $P_4$  (the  $\pi$ -type back donation). OM 218 de legătură al complexului  $[(\text{triphos})\text{RhH}(\eta^1:\eta^2\text{-}P_4)]$  este necompensat de OM 219 de antilegătură al complexului dat, deci, conform definiției, apare o legătură monoorbitală complex-ligand. Transferul TSO de  $\Delta q = 0,68\bar{e}$  este destul de semnificativ și declanșează EJT prin distorsiuni de tip  $t_2$  [13], care reprezintă geometria “fluture” a moleculei  $P_4$ .



#### 4. CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. A fost studiată stabilitatea și instabilitatea configurațională a unui șir de sisteme moleculare în baza calculelor cuanto-chimice și teoriei vibronice.
2. Un rezultat absolut nou este obținerea valorilor momentului electric dipolar, cuadripolar și a polarizabilității pentru sistemele plan-trigonale cu stare fundamentală degenerată. Aceste rezultate confirm posibilitatea observării experimentale a fenomenelor și proprietăților caracteristice sistemelor cu degenerare electronică a nivelelor energetice.
3. S-a arătat cum procesele redox contribuie la mărirea sau suprimarea PEJT, care conduce la schimbări structurale ale moleculelor.
4. Activarea moleculelor mici prin coordinare se datorează efectului JT sau PJT indus de transferul orbital de sarcină.

##### **Recomandări:**

Explorarea acestui studiu deschide direcții noi de cercetare și aplicare în domeniile legate de chimie, fizică și biologie. Acestea includ, în primul rând, coordonarea grupurilor moleculare la centrele de metal, cataliza omogenă și eterogenă, diferite procese redox, adsorbția moleculelor pe suprafețe solide, etc. Prin urmare, există o mare necesitate în studierea teoretică a astfel de situații.

## BIBLIOGRAFIE

1. Jahn H.A., Teller E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I-Orbital Degeneracy. In: *Proceedings of the Royal Society, ser. A*, 1937, 161 (905), p. 220-235.
2. Bersuker I.B. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, 2006, 616 p.
3. Соломоник В.Г., Слизнёв В.В., Балабанов Н.Б. Неэмпирическое исследование строения, силовых полей и колебательных спектров молекул трифторидов d- металлов MF<sub>3</sub> (M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni). В: *Журнал неорганической химии*, 1997, 42 (3), p. 496-501.
4. Solomonik V.G., Sliznev V.V., Balabanov N.B. *Ab initio* Study of the Jahn-Teller Effect in MnF<sub>3</sub>. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1997, 200, p. 77-82.
5. Solomonik V.G., Boggs J.E., Stanton J.F. Jahn-Teller Effect in VF<sub>3</sub>. In: *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103 (7), p. 838-840.
6. Огурцов И., Шапарев Ю., Берсукер И. Вращательное комбинационное рассеяние света молекулами-сферическими волчками в электронно-вырожденном или псевдо-вырожденном состоянии. В: *Оптика и Спектроскопия*, 1978, 45 (4), p. 672-678.
7. Chipman D., Miller K. Theoretical study of the cyclopropenyl radical. In: *Journal of American Chemical Society*, 1984, 106, p. 6236-6242.
8. Kelterbaum R., Kochanski E. Behavior and Evolution of the First 28 Protonated Hydrates from Monte Carlo Studies. In: *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, p. 12493-12500.
9. Roberts S.T., et al. Observation of a Zundel-like transition state during proton transfer in aqueous hydroxide solutions. In: *PNAS (Proceedings of the National Academy of Science of the USA)*, 2009, 106 (36), p. 15154-15159.
10. Alagona G., Cimiraglia R., Lamanna U. Theoretical investigations on the solvation process III. STO double-zeta SCF calculations on the hydrated proton H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. In: *Theoretical Chimica Acta*, 1973, 29, p. 93-96.
11. James T., Wales D.J. Protonated water clusters described by an empirical valence bond potential. In: *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122 (13), p. 134306(1-11).
12. Diken E.G., et al. Fundamental excitations of the shared proton in the H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> and H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> complexes. In: *The Journal of Physical Chemistry A, Letters*, 2005, 109 (8), p. 1487-1490.
13. Gorinchoy N., Balan I., Bersuker I. Jahn-Teller, Pseudo Jahn-Teller and Renner-Teller effects in systems with fractional charges. In: *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 976 (1-3), p. 113-119.
14. Ogurtsov I.Ya., et al. Pseudo Jahn-Teller origin of formaldehyde molecular geometry in excited states. In: *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2001, 541, p. 141-148.
15. Peruzzini M., Ramirez J., Vizza F. Hydrogenation of white phosphorus to phosphane with Rhodium and Iridium trihydrides. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37, p. 2255-2256.

## LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

### • Articole în reviste de circulație internațională cu IF și SCOPUS:

1. Ogurtsov I., **Balan I.**, Munteanu G. Multipole moments and polarizability of molecular systems with  $D_{3h}$  symmetry in orbitally degenerate states. In: *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, vol. 106, nr. 6, p. 1413-1418. DOI: 10.1002/qua.20899, ISSN: 1097-461X, **IF: 2,184**.
2. Ogurtsov I., Gorinchoy N., **Balan I.** Vibronic origin of the  $H_3O^+$  metastability. In: *Journal of Molecular Structure*, 2007, vol. 838, nr. 1-3, p. 107-111. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.01.065, ISSN: 0022-2860. **IF: 1,780**.
3. Gorinchoy N., **Balan I.**, Bersuker I. Jahn-Teller, pseudo Jahn-Teller, and Renner-Teller effects in systems with fractional charges. In: *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 976, nr. 1-3, p. 113-119. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.08.013, ISSN: 2210-271X. **IF: 1,403**.
4. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.** Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water cluster. In: *Ukrainian Journal of Physics*, 2012, vol. 57, nr. 11, p. 1149-1155. ISSN: 0372-400X/2071-0186/2071-0194. **IF: 0,181**.

### • Articole în reviste internaționale:

1. Ogurtsov I., Gorinchoy N., **Balan I.**, Munteanu G. The  $D_{2h}$  versus  $D_{2d}$  nuclear symmetry competition in the  $C_nH_4$  molecules ( $n=2,3,4,5$ ). Pseudo Jahn-Teller approach. In: *Annals of West University of Timisoara, Series of Chemistry*, 2003, vol. 12, nr. 3, p. 1233-1242. ISSN: 1224-9513/1584-1286/1584-1294. Cat.: B+.

### • Articole în reviste naționale categoria A:

1. **Balan I.**, Gorinchoy N. *Ab initio* study of chemical activation and hydrogenation of white phosphorus in reaction with rhodium trihydride complex. În: *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, vol. 6, nr. 2, p. 84-90. ISSN: 1857-1727/2345-1688, cat. A.

### • Articole în reviste naționale categoria B,C:

1. Ogurtsov I., **Balan I.**, Munteanu G. Structura electronică și momentele dipol ale moleculelor  $VF_3$  și  $MnF_3$ . În: *Anale științifice ale Universității de Stat din Moldova*, Seria Șt. Bio-chim, 2002, p.375-378.
2. **Balan I.** Studiu *ab initio* al structurii electronice al moleculelor  $MF_3$  ( $M=Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni$ ). În: *Cercetări în domeniul chimiei* (culegeri), Vol. II, AȘ RM, Institutul de Chimie, 2003, p. 78-83, ISSN 9975-67-369-4.
3. Ogurtsov I., Gorinchoy N., **Balan I.**, Munteanu G. Comparative *ab initio* study of the pseudo Jahn-Teller instability of planar  $D_{3h}$  configuration of  $H_3O^+$  radical and  $H_3O^+$  cation. În: *Anale științifice ale Universității de Stat din Moldova*, Seria Șt. Bio-chim, 2003, p. 366-371.
4. **Balan I.** Schimbările structurale în moleculele de tip  $AH_3$  în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2017, nr. 6 (106), p. 86-92. ISSN 1814-3237. **IF: 1,16**.

**Rezumate:**

1. Ogurtsov I., Munteanu G., **Balan I.** Electronic structure and dipole moments of the  $\text{VF}_3$  and  $\text{MnF}_3$  molecules. *Third Symposium on Molecular Structure*, March 3-5, 2002, University of TEXAS at Austin, Austin, USA, S28, p.95;
2. Ogurtsov I., **Balan I.**, Peruzzini M. Quantum-chemical study of the direct hydrogenation of white phosphorous promoted by rhodium trihydrides. *The XIV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular chemistry"*, Chisinau, Moldova, September 9-12, 2002, P66, p.150;
3. **Bălan I.** Structura electronică și stabilitatea energetică a sistemelor  $\text{H}_3\text{O}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . *Conferința corpului didactico-științific „Bilanțul activității științifice a USM în anii 2000-2002”*, Chemistry Faculty of the State university of Moldova, 30 sept-6Oct, 2003, Chișinău, Republic of Moldova, p. 15-16;
4. Ogurtsov I., **Balan I.**, Munteanu, G. Multipol moments and polarizability of  $\text{MF}_3$  (M=Sc, Cr, V, Mn) molecules. *Second Humboldt Conference on Computational Chemistry*, September 1-5, 2004, Nessebar, Bulgaria, p.62-63;
5. Ogurtsov I., **Balan I.**, Peruzzini M. Activation and hydrogenation of white phosphorus by rhodium trihydride complex. Insight from *ab initio* calculations. *International Conferences dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS)*, Moskow, 30 May - 4 June, 2004, P88;
6. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.**, Baleca E. Proton tunneling in water clusters: ab initio and quantum-mechanical studies. *XVth QAMTS International Workshop*, Darmstadt, Germania, September 5-9, 2010, p. 57.
7. Gorinchoy N., **Balan I.**, Bersuker I. Jahn-Teller, pseudo Jahn-Teller and Renner-Teller effects in systems with fractional charges. *20th International Symposium on the Jahn-Teller Effect*, JT 2010, Elveția, August 16-20, 2010, P7, p. 54.
8. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.** Pseudo Jahn-Teller instability of the high-symmetry protonated water clusters. *National Conference on Theoretical Physics – NCTP 2010*, Iași, Romania, June 23-25, 2010, Poster O10.
9. Geru I., Gorinchoy N., **Balan I.** Symmetry lowering at exothermic transformations of protonated water clusters. *International Conference of Physical Chemistry, RomPhysChem-14*, Bucharest, Romania, June 2-4, 2010, S1-Poster, p.28.
10. **Balan I.**, Gorinchoy N. Pseudo Jahn-Teller Effect in excited states of tetraatomic molecules  $\text{X}_2\text{CE}$  (X=H, F, Cl; E=O, S). *XXI International Symposium on the Jahn-Teller Effect*, Tsukuba, Japan, 2012, P03, p.63.
11. **Balan I.**, Gorinchoy N. Pseudo Jahn-Teller origin of the out-of-plane distorsion in free excited and coordinated tetraatomic molecules  $\text{X}_2\text{CE}$  (X=H, F, Cl; E=O, S). *XVII International Conferince Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chișinău, RM, 2012, P5, p.61

## ADNOTARE

**Bălan Iolanta „Studiul *ab initio* al efectelor vibronice în molecule și procese chimice”**, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2019. Teza constă din introducere, patru capitole în care sunt prezentate noțiuni teoretice și contribuții proprii ce constau din rezultate obținute prin calcule *ab initio*, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 152 surse, 118 pagini (104 pagini textul de bază), 46 figuri, 21 tabele și 54 de ecuații. Rezultatele obținute sunt publicate în 21 lucrări științifice (10 articole și 11 rezumate la conferințe internaționale și naționale).

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

**Domeniu de studiu:** 144.01 - Chimie Fizică

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

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

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

**Problema științifică soluționată** constă în stabilirea originii vibronice a instabilității configurației nucleare înalt-simetrice în sistemele moleculare considerate în baza calculelor *ab initio* și efectelor vibronice (JT și PJT).

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

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

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

**Implementarea rezultatelor științifice.** Unele rezultate servesc ca material didactic în prezentarea cursului ”Chimie computațională” în cadrul Departamentului de Chimie al Universității de Stat din Moldova (Actul de implementare este anexat la teza de doctor).

## ANNOTATION

**Bălan Iolanta "Ab initio study of vibronic effects in molecules and chemical processes"**, thesis for Ph.D. in chemical sciences, Chisinau, 2019. The thesis consists of introduction, four chapters containing theoretical concepts and personal contributions of results obtained by *ab initio* calculations, general conclusions and recommendations, bibliography with 152 sources, 118 pages (104 pages of main text), 46 figures, 21 tables and 54 equations. The obtained results were published in 21 scientific publications (10 articles and 11 theses at international and national conferences).

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

**The field of study:** 144.01 - Physical Chemistry

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

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

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

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

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

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

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

**Implementation of scientific results.** Some results serve as a teaching material in the "Computational Chemistry" course at the Department of Chemistry of Moldova State University (the implementing act is annexed to the thesis).

## АННОТАЦИЯ

**Бэлан Иоланта «Неэмпирические исследование вибронных эффектов в молекулах и химических процессах»**, диссертация на степень доктора химических наук, Кишинев, 2019. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 152 источников, 118 страниц (104 страниц основного текста), 46 рисунков, 21 таблицы и 54 уравнения. Полученные результаты опубликованы в 21 научных работах (10 статей и 11 абстрактов международных и национальных конференций).

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

**Специальность:** 144.01 - Физическая химия

**Целью диссертации** является изучение электронной структуры и вибронных эффектов в различных молекулярных системах и химических процессов на основе квантово-химических расчетов.

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

**Научная новизна и оригинальность.** Впервые были рассчитаны значения мультипольных электрических моментов и поляризуемости для ян-теллеровских систем (молекулярных систем с вырожденным электронным состоянием). Впервые было установлено что разложение больших протонированных аквакластеров до катиона дигидрония и перенос протона в нём обязано ПЭЯТ. Определены структурные изменения в молекулах типа  $\text{AH}_3$  ( $\text{A}=\text{N}, \text{C}$ ) и  $\text{X}_2\text{CE}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}$ ;  $\text{E}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) в окислительно-восстановительных процессах вызванные изменениями ПЭЯТ.

**Решенная научная задача** состоит в выявлении вибронного происхождения структурной неустойчивости высокосимметричных конфигураций рассмотренных молекулярных систем на основе квантово-химических расчётов и эффектов и псевдоэффектов ЯТ.

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

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

**Внедрение научных результатов:** Некоторые результаты служат учебным материалом в презентации курса «Вычислительная химия» на Химическом Факультете Молдавского Государственного Университета (Исполнительный акт приложен к диссертации).

**BĂLAN IOLANTA**

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

**144.01 – CHIMIE FIZICĂ**

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

---

Aprobat spre tipar: 31.10.19

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 60 ex.

Coli de tipar: 2,0

Comanda nr. 108/19

---

Centrul Editorial-Poligrafic al USM  
str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009