

روشی برای بررسی اثر زاویه پیوند هیدروژنی متقارن بر بسامدهای ارتعاشی کششی و تونل زنی

سید فرامرزی طیاری

بخش شیمی- دانشگاه فردوسی مشهد

پتانسیل جفت کمینه متقارن باید مقدار K_s منفی و K_{ss} مثبت باشد. جمله X^2Y ساده ترین برهمکنشی است که با سیستم مورد نظر سازگاری باشد. در این تابع پتانسیل هیچ گونه تأثیری از کشش متقارن $O-H...O$ (v_s) منظور نشده است. برای انتخاب پارامترهای این پتانسیل می توان به روش زیر عمل کرد؛ در دو کمینه $X = \pm X_{min}$ و $Y = Y_{min}$ است، بنا بر این داریم؛

$$\frac{\partial V}{\partial X} = 0 = K_s X_{min} + 2K_{ss} X_{min}^2 + K_{ssb} X_{min} Y_{min} \quad (2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial Y} = 0 = K_b Y_{min} + \frac{1}{4} K_{ssb} X_{min}^2 \quad (3)$$

سد پتانسیل، V_m ، نسبت به دو کمینه C و C' (شکل ۱) را می توان با رابطه زیر محاسبه کرد:

$$V_m = V' - 1/2 K_b Y_{min}^2 = 1/2 [K_s X_{min}^2 + K_{ss} X_{min}^4 + K_{ssb} X_{min}^2 Y_{min}] \quad (4)$$

V_m در شکل ۱ نشان داده شده است و V' اختلاف انرژی بین نقطه زینی ($0,0$) و کمینه های C و C' می باشد و آن را سد پتانسیل نسبت به مبدأ مختصات می نامیم. V_m را می توان با ضرب کردن رابطه (۲) در $1/2 X_{min}$ و کم کردن از رابطه (۴) به دست آورد

$$V_m = -\frac{1}{2} K_{ss} X_{min}^2 \quad (5)$$

مشتق دوم نسبت به X و Y در دو کمینه، انحنای رادرمختصات مربوط تعیین می کند. اگر انحنای در هر یک از دو چاه پتانسیل تقریباً سهمی باشد، می توان نتایج نوسانگر هماهنگ را به کار برد، بنا بر این داریم

$$\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} = K_s + 6K_{ss} X_{min}^2 + K_{ssb} Y_{min} = 4\pi^2 \nu_x^2 \mu \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} = K_b = 4\pi^2 \nu_y^2 \mu \quad (7)$$

چکیده

بر اساس نظریه اختلال، روشی برای تعیین اثر زاویه پیوند هیدروژنی بر بسامدهای ارتعاشی کششی، ν_{ss} ، و تونل زنی، ν_r ، در یک سیستم پیوند هیدروژنی خمیده متقارن گزارش می شود. نتیجه محاسبات نشان می دهد که افزایش بسامد ارتعاش خمشی، δ ، منجر به افزایش ν_r ، کاهش ارتفاع سد پتانسیل، شکافتگی بیشتر ترازهای انرژی و در نتیجه پهن شدن شکاف بیشتر نوار ارتعاشی ν_{ss} می شود.

مقدمه

مطالعات طیف ستی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (۱ تا ۵) نشان می دهند که با وجود فاصله بسیار کم $O...O$ (۶ تا ۱۲) بسامد ν_r با پهنای بسیار زیادی در ناحیه نسبتاً بالایی قرار دارد. مثلاً طیف IR استیل استون، پهنای ν_{ss} را در نیم ارتفاع ($\bar{\nu}_{1/2}$) بیش از 900 cm^{-1} نشان می دهد که مرکز آن در حوالی 2700 cm^{-1} قرار دارد (۱). محل این بسامد فاصله $O...O$ را تقریباً معادل 277 \AA پیش بینی می کند (۱۳ و ۱۴)، ولی مطالعات پراش الکترونی و اشعه X یک پیوند خمیده با دو نوع اکسیژن به فاصله $282 \pm 5 \text{ \AA}$ را نشان می دهند (۶ تا ۱۲). بنا بر این وجود تابع پتانسیل تک کمینه برای یک چنین سیستمی متغی به نظر می رسد.

محاسبه کامپیوتری تابع پتانسیل جفت کمینه ای دوبعدی

به منظور درک رفتار غیرعادی در این سیستمها، اثر جفت شدگی ارتعاشهای کششی و خمشی در صفحه با استفاده از یک تابع پتانسیل جفت کمینه متقارن مطالعه گردید.

تابع پتانسیل و انتخاب پارامترهای آن

تابع پتانسیل به کار رفته عبارت است از؛

$$2V = K_{ss} X^4 + K_s X^2 + K_b Y^2 + K_{ssb} X^2 Y \quad (1)$$

که در آن X و Y به ترتیب راستهای کشش و خمشانند. در تابع

نقطه زینی در وسط $O...O$ قرار دارد، گرچه ممکن است در عمل چنین نباشد ولی انتخاب نقطه زینی در خارج از محور X مشکلاتی ایجاد می کند. بنابراین بادر دست داشتن θ ، r و R می توان X_{min} و Y_{min} را محاسبه کرد.

$$X_{min} = R/2 - r \cos \theta \quad \text{و} \quad Y_{min} = r \sin \theta \quad (9)$$

مقدار R با استفاده از مقادیر تجربی (۱۱ و ۱۲) برابر 2.54 \AA و مقدار r نیز با توجه به ترکیبات شناخته شده (۷) برابر 0.98 \AA انتخاب شده است. به منظور بررسی تأثیر خمیدگی پیوند برسامد ارتعاشی، فقط زاویه θ تغییر داده می شود.

جرم کاهش یافته نیز بر اساس مقادیر Laane (۱۵) 0.96 برای سیستم پروتون و 1.82 واحد جرم اتمی برای سیستم دوتریم انتخاب شده است.

انتخاب K_{ss}

با توجه به رابطه (۸) $K_{ss} X_{min}^2$ به طور تقریب مقدار ν_{OH} یا ν_{OD} را معین می سازد. این پارامتری انتخاب شد که ν_{OD} را در حدود مقدار تجربی سیستم مورد نظر (حدود 2000 cm^{-1}) تعیین کند. بنابراین مقدار $K_{ss} X_{min}^2 = 1.4 \text{ m dyn / \AA}$ انتخاب شد. این مقدار در کلیه محاسبات ثابت است.

انتخاب K_b

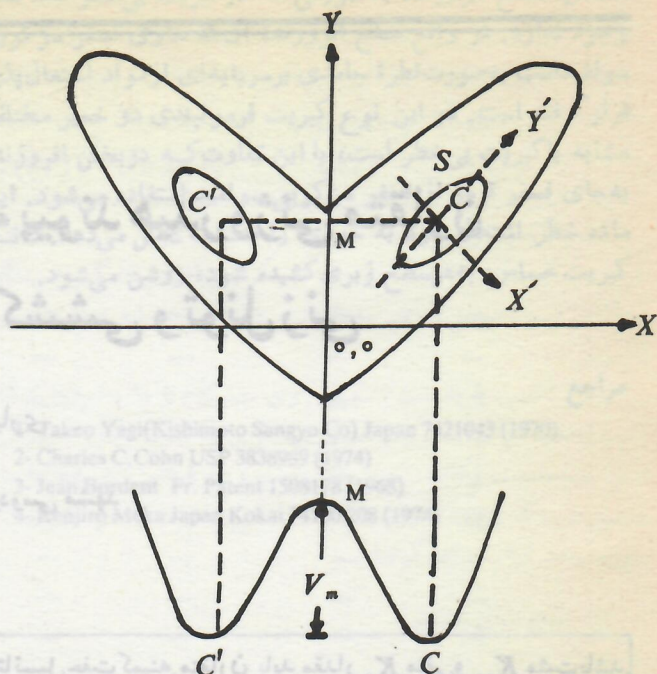
از لحاظ نظری K_b را می توان با در اختیار داشتن مدخمش در صفحه، δ ، تعیین کرد (رابطه ۷)، ولی چنانکه خواهیم دید برای یک δ معین به شدت به زاویه θ بستگی دارد و به همین دلیل مقدار X_b در گستره وسیعی آزمایش می شود.

نمادگذاری برای ترازهای انرژی

برای توصیف ترازهای انرژی از نماد $|m, n\rangle_{\pm}$ استفاده می شود. m و n به ترتیب اعداد کوانتومی در مختصات X و Y اند. \pm تقارن تابع موج را نسبت به انعکاس در $X=0$ نشان می دهد. در سیستم پیوندهای هیدروژنی خمیده، قاعده گزینش ایجاد می کند که کلیه انتقالها مجاز باشند. مهمترین انتقالها عبارتند از $|0, 0\rangle_{-} \rightarrow |0, 0\rangle_{+}$ ، $|0, 0\rangle_{+} \rightarrow |0, 1\rangle_{\pm}$ و $|0, 0\rangle_{\pm} \rightarrow |1, 0\rangle_{\pm}$ و سایر انتقالها عبارتند از بالاترها و نوارهای ترکیبی که مورد نظر نیستند.

نتایج و بحث

اثر K_b بر بسامدهای ارتعاشی: شکل ۳ تغییرات چند بسامد مهم با K_b را برای سیستم H نشان می دهد. در به دست آوردن این نتایج θ برابر 15° و ثابت در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود که افزایش K_b باعث افزایش بسامد تونلی شده و بسامد خمشی در صفحه نیز ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. تغییرات بسامد کششی، $|0, 0\rangle_{+} \rightarrow |1, 0\rangle_{+}$ ، به اندازه تغییرات بسامد خمشی نیست و بسامد این انتقال ابتدا کم و سپس زیاد می شود، ولی شکافتگی شدیدی بین این انتقال و انتقال $|0, 0\rangle_{+} \rightarrow |1, 0\rangle_{-}$



شکل ۱. برشی عرضی از تابع پتانسیل به کار رفته

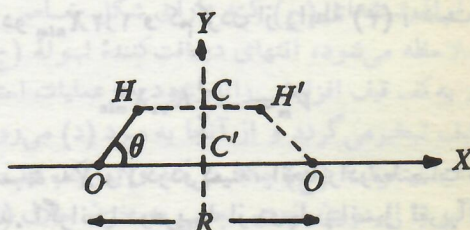
که در آن μ جرم کاهش یافته سیستم است. با تقسیم رابطه (۲) بر X_{min} و کم کردن آن از رابطه (۶)، داریم

$$K_{ss} = \pi^2 \nu_x^2 \mu / X_{min}^2 \quad (8)$$

اکنون با دانستن مقادیر ν_x و ν_y می توان مقادیر K_{ss} و K_b را تعیین کرد. با در دست داشتن Y_{min} نیز می توان با استفاده از رابطه (۳)، K_{ss} و سپس با استفاده از رابطه (۲)، K_b را مشخص کرد.

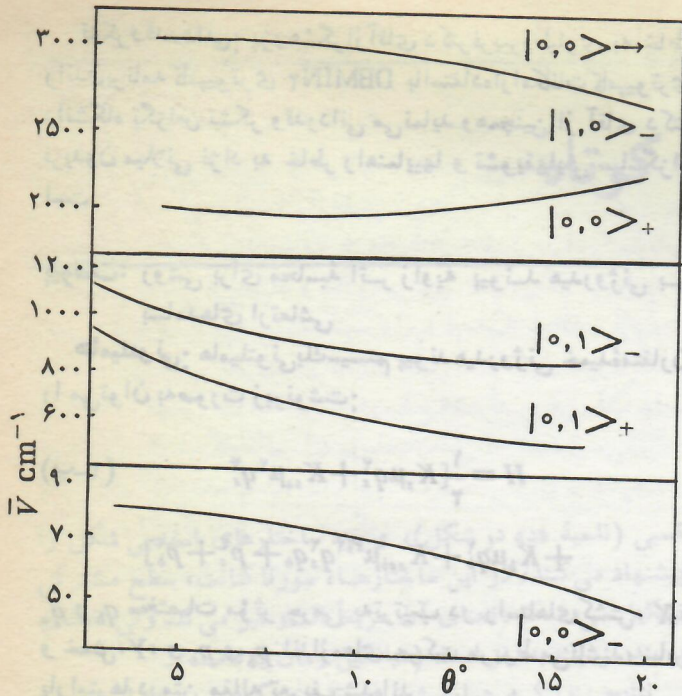
انتخاب X_{min} و Y_{min}

ساختار هندسی یک پیوند هیدروژنی متقارن خمیده را می توان با سه پارامتر مشخص کرد (شکل ۲). این پارامترها عبارتند از فاصله $O...O$ ، R ، فاصله $O-H$ (r) و زاویه HOO (θ). در الگوی به کار رفته محور X برخطی که دو اتم O را بهم وصل می کند منطبق است و مبدأ مختصات در وسط این دو اتم قرار دارد، C' .

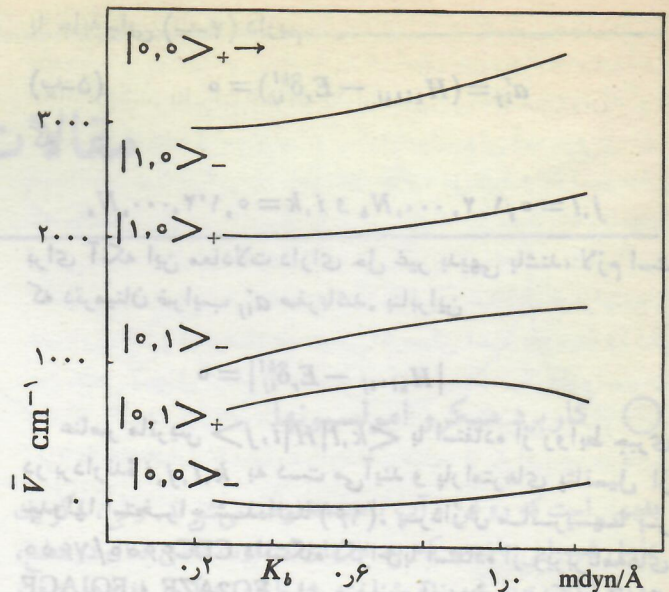


شکل ۲. ساختار هندسی یک پیوند هیدروژنی خمیده متقارن

H و H' وضعیتهای تعادلی را نشان می دهند. فرض بر آن است که پروتون از طریق C از یک چاه به چاه دیگر تونل می زند. بنابراین X_{min} برابر CH و Y_{min} برابر CC' است. در این الگو



شکل ۴. اثر زاویه پیوندی بر بسامدهای ارتعاشی



شکل ۳. اثر K_b بر بسامدهای ارتعاشی

افزایش θ باعث کاهش ν_p ، δ و نیز انتقال $|1,0\rangle_- \rightarrow |0,0\rangle_+$ و افزایش $|1,0\rangle_+ \rightarrow |0,0\rangle_+$ می‌شود. مهمترین نکته در این مجموعه از محاسبات آن است که با وجود کاهش ν_p ، شکافتگی دو تراز انرژی خمشی افزایش می‌یابد. این امر نتیجه برهمکنش است، یعنی اگر $K_{ssb} = 0$ باشد شکافتگی حاصل از تونل زنی در دو تراز انرژی $|0,1\rangle_+$ و $|0,1\rangle_-$ منحصر آ برابر ν_p خواهد بود. رفتار بسامدهای انتقالی را می‌توان با توجه به شکل ۱ توضیح داد: افزایش θ باعث افزایش پهنا در راستای Y' (شکل ۱) می‌شود. بنابراین با وجود ثابت بودن K_b ، بسامدهای انتقالی Y' ارتعاش دارد و K_b پهنا را فقط در راستای Y تعیین می‌کند. کاهش ν_p با افزایش θ از سد پتانسیل بزرگتر، V_m ناشی می‌شود. در بحث رابطه بین ν_p و ارتفاع سد باید به خاطر داشت که ارتفاع سد نسبت به مبدأ مختصات عامل بسیار مهمی است. با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود که افزایش V_m بیش‌تر از کاهش V' است. بنابراین ارتفاع متوسط سد پتانسیل افزایش می‌یابد که به کاهش ν_p منجر می‌شود. شکافتگی کمتر بین ترازهای انرژی $|1,0\rangle_+$ و $|1,0\rangle_-$ با افزایش θ نیز از افزایش سد پتانسیل (سد متوسط) ناشی می‌شود.

جدول ۱. مقدار سدهای پتانسیل در زوایای مختلف

θ°	۰	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
$V_m \text{ cm}^{-1}$	-۳۰۴۰	-۳۲۷۶	-۳۶۸۵	-۴۲۹۲	-۵۱۳۷
$V' \text{ cm}^{-1}$	-۲۹۰۲	-۲۷۲۹	-۲۴۷۱	-۲۱۷۲	-۱۸۹۹

مشاهده می‌شود که می‌تواند دلیل عمده‌ای برای پهن شدگی شدید بسامد ν_{ss} و بالا بودن مقدار آن در پیوندهای هیدروژنی خمیده متقارن باشد و این امر از جفت شدگی ارتعاشات خمشی و کششی ناشی می‌شود. این نتیجه دقیقاً همان رفتاری است که در تجربه مشاهده می‌شود. رفتار بسامدهای انتقالی را می‌توان با توجه به یک برش عرضی از پتانسیل (شکل ۱) توضیح داد. با توجه به شکل ۱ درمی‌یابیم که افزایش K_b باعث نزدیک‌تر شدن دیواره‌های پتانسیل در راستای Y می‌گردد، پهناهای دیواره‌ها در راستای Y' که راستای ارتعاش خمشی است نیز کاهش می‌یابد. این اثر بسامد δ را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر افزایش K_b به افزایش $|K_{ssb}|$ ، جمله مربوط به جفت شدن حرکت خمشی و کششی، و در نتیجه به کاهش $|K_s|$ نیز منجر می‌شود (رابطه‌های ۲ و ۳).

بنابراین شیب دیواره‌ها کاهش یافته و منحنی تراز S (شکل ۱) حول کمینه C می‌چرخد. این کاهش شیب به افزایش ν_p و شکافتگی بیشتر ترازهای دیگر منتهی می‌شود. نتیجه چرخش منحنی تراز S پهن شدن دیواره در راستای Y' و کاهش بسامد خمشی است. کاهش اولیه اندک ν_{ss} نیز از کمینه‌های کم شیب‌تر ناشی می‌شود. با آنکه در این مجموعه از نتایج سد پتانسیل نسبت به کمینه‌ها ثابت است ($V_m = -۳۶۸۶ \text{ cm}^{-1}$) ولی با افزایش K_b ، سد پتانسیل نسبت به مبدأ مختصات، V' ، کاهش می‌یابد. بنابراین ارتفاع متوسط سد کم می‌شود. از طرف دیگر افزایش K_b پهناهای دیواره‌ها را در راستای X' که راستای ارتعاش کششی است کاهش می‌دهد، این امر موجب افزایش ν_{ss} می‌شود.

اثر θ بر بسامدهای انتقال: شکل ۴ چگونگی تغییرات چند بسامد انتقالی مهم با θ را برای سیستم H نشان می‌دهد. در بدست آوردن این مجموعه از نتایج K_b ثابت و برابر ۷۵ m dyn/A انتخاب شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که

با جابه جایی (پ-۴) داریم

$$a_{ij}^r = (H_{kl,ij} - E_r \delta_{ij}^{kl}) = 0 \quad (\text{پ-۵})$$

که

$$j, l = 0, 1, 2, \dots, N_b \text{ و } i, k = 0, 1, 2, \dots, N_s$$

برای آنکه این معادلات دارای حل غیر بدیهی باشند، لازم است که دترمینان ضرایب a_{ij}^r صفر باشد. بنابراین

$$|H_{kl,ij} - E_r \delta_{ij}^{kl}| = 0$$

عناصر ماتریس $\langle k, l | H | i, j \rangle$ با استفاده از روابط جبری در بردارنده k, l, j, i به دست می آیند و پارامترهای پتانسیل از جدولها استخراج شده اند (۱۶). پردازش ماتریسها بر CDC ۶۶۰۰/۷۶۰۰ دانشگاه تگزاس با استفاده از زیربرنامه های FO2AZF و FOIAGF برای به دست آوردن ویژه کمیتها انجام گرفته است. برنامه نوشته شده برای این محاسبات به زبان فورترن IV است که در صورت تقاضا از پژوهشگر در اختیار قرار خواهد گرفت.

مراجع

- 1) S.F. Tayyari, et al, Spectrochim Acta 35A, 1265 (1979), S.F. Tayyari, et al, Ibid 35A, 1289 (1979).
- 2) Ernstbrunner, E.E., J. Chem. Soc. A, 1558 (1970).
- 3) Musso, H. and Junge, H., Chem. Ber., 101, 801 (1968).
- 4) Ogoshi, H., and Nakamoto, K., J. Chem. Phys., 45, 3113 (1966).
- 5) Bellamy, L.J. and Branch, R., J. Chem. Soc., 4491 (1954).
- 6) Williams, D.E., Acta Crystal., 21, 340 (1966).
- 7) Jones, R.D.G., Ibid, B32, 1807 (1976).
- 8) Jones, R.D.G., Ibid, B32, 2133 (1976).
- 9) Semmings, D., Acta Chem. Scand., 26, 143 (1972).
- 10) Schaefer, J.P. and Wheatley, P.G., J. Chem. Soc. (A), 528 (1966).
- 11) Anderssen, et al, J. Mol. Struct., 12, 381 (1972).
- 12) Anderssen, et al, J.A.C.S., 93, 1148 (1971).
- 13) Hamilton, W.C. et al, "Hydrogen bonding in Solids", 1968 (Pergamon Press, London, N.Y.).
- 14) Novak, A., Struct. and Bond., 18, 177 (1974).
- 15) Laane, J., Ph.D. Thesis, MIT, (1967).
- 16) Wilson, E.G., Decius, J.C. and Cross, P.C., "Molecular Vibrations", Mc Graw Hill (1955).

تشکر و قدردانی: پژوهشگر از آقای دکتر فریدون میهنی به خاطر راندن برنامه کامپیوتری DBMIN ۲ با استفاده از امکانات کامپیوتری دانشگاه تگزاس تشکر و قدردانی می نماید و همچنین از آقای دکتر فریدون میلانی نژاد به خاطر راهنماییها و تشویقهایش سپاسگزار است.

پیوست: روشی برای محاسبه اثر زاویه پیوند هیدروژنی بر بسامدهای ارتعاشی

هامیلتونی: هامیلتونی یک سیستم پیوند هیدروژنی خمیده متقارن را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = \frac{1}{2} [K_s \mu q_s^2 + K_{ss} \mu^2 q_s^2] \quad (\text{پ-۱})$$

$$+ K_b \mu q_b^2 + K_{sb} \mu^{3/2} q_s q_b + p_s^2 + p_b^2]$$

q_s و q_b مختصات مؤثر جرمی به ترتیب در راستاهای کشش، X و خمش، Y ، و p_s و p_b اندازه های حرکت مربوط می باشند، سایر پارامترها در متن مقاله تعریف شده اند.

بسط ماتریسی: معادله موج برای یک ویژه کمیت و ویژه تابع آن را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H \psi_r = E_r \psi_r \quad (\text{پ-۲})$$

ψ_r را می توان بر حسب ضربهای دوتایی از توابع موج راست بهنجار نوسانگر هماهنگ بیان کرد

$$\psi_r = \sum_{j=0}^{N_b} \sum_{i=0}^{N_s} a_{ij}^r \phi_i(q_s) \phi_j(q_b) \quad (\text{پ-۳})$$

که a_{ij}^r ضریب بهنجارش است. با قرار دادن ψ_r از رابطه (پ-۳) در رابطه (پ-۲) داریم

$$\sum_i \sum_j a_{ij}^r H_{kl,ij} = E_r a_{kl}^r \quad (\text{پ-۴})$$

که

$$H_{kl,ij} =$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_k(q_s) \phi_l(q_b) H \phi_i(q_s) \phi_j(q_b) dq_s dq_b$$

$$= \langle k, l | H | i, j \rangle$$

