

Het Ammoniak Dimeer: complexe dynamica met een dynamisch complex

Harold Linnartz, Annemieke Kips*, W. Leo Meerts

Vakgroep Molecuul en Laserfysica, Universiteit van Nijmegen
Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen

en

Martina Havenith

Institut für Angewandte Physik der Universität Bonn
Wegelerstraße 8, 53115 Bonn, Duitsland

Inleiding

Chemisch zwakke bindingen spelen een belangrijke rol in tal van biologische en chemische systemen. Daarom is de afgelopen jaren een groot aantal zwak gebonden moleculaire complexen onderzocht ten einde een beter inzicht te krijgen in de complexe dynamica van zwakke intermoleculaire interacties. In het geval van een star complex is het goed mogelijk te spreken van een evenwichtsstructuur. Maar hoe zit dat met niet starre complexen, waarin tal van bewegingen min of meer ongestoord plaats kunnen vinden? Deze complexen kennen hun eigen intermoleculaire dynamica, die in de spectra haar weerspiegeling vindt. Een bekend voorbeeld van een dynamisch proces in een molecuul is de NH_3 inversie beweging. In het geval van molecuul complexen komen naast inversie nog interne rotaties aan de orde, die bij hoge barrières meer op vibraties lijken met niet verwaarloosbare tunnel waarschijnlijkheid tussen de verschillende potentiaal minima. Daarbij is het goed mogelijk, dat een inversie of interne rotatie, die karakteristiek is voor de moleculen waaruit het complex is opgebouwd, in het complex zelf geheel of gedeeltelijk wordt onderdrukt.

Een van de bindingen, waarmee een groot aantal complexen samen wordt gehouden, is de waterstofbinding. Onder een dergelijke binding wordt een bijna lineaire D-H...A structuur verstaan, die wordt aangegaan door een proton donor (D) en een proton acceptor (A) molecuul. Nog zwakkere krachten, die veelal onder de noemer Van der Waals krachten worden verzameld, worden verondersteld onafhankelijk van de richting te zijn en een grotere actieradius te hebben. In dit artikel zullen we ons beperken tot waterstofbindingen en in detail ingaan op wat een

simpel prototype van een typisch waterstofgebonden star complex *lijkt*: het ammoniak dimeer.

Het ammoniak molecuul, met een vrij paar elektronen, is een goede proton acceptor. Lange tijd werd zonder meer aangenomen, dat het ook een goede proton donor zou zijn. Daarom lag de evenwichtsstructuur van het ammoniak dimeer voor de hand: een lineair waterstofgebonden configuratie (zie figuur 1), waarin een van de H-atomen van een NH_3 monomeer een lineaire brug vormt naar het N-atoom van het andere monomeer. Ammoniak in een binding met zichzelf zal in deze opzet als waterstof acceptor en als waterstof donor functioneren. Dit was ook de conclusie van een groot aantal *ab initio* berekeningen [1, 2]. Zover niets nieuws.

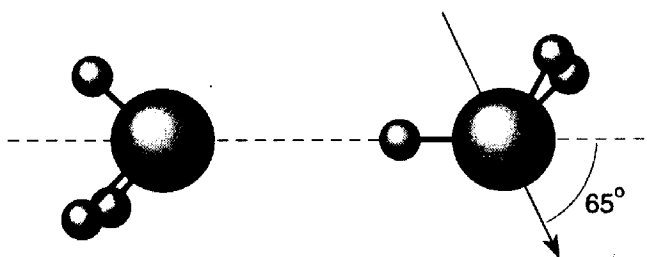


Fig. 1. De klassieke, waterstofgebonden structuur voor het $(\text{NH}_3)_2$.

In 1984 werden de eerste hoog opgeloste microgolfmetingen aan het $(\text{NH}_3)_2$ verricht door Nelson, Fraser en Klempner [3, 4, 5]. Uit het gemeten rotatie spectrum konden zij de afstand langs de intermoleculaire as tussen de twee monomeer eenheden bepalen ($R_{cm} = 3.34 \text{ \AA}$), de projectie van het

*Huidig adres: Vrije Universiteit van Amsterdam, De Boelelaan 1081, 1081 HV Amsterdam

electrisch dipoolmoment op deze as ($\mu = 0.74$ D) en de diagonale component van de quadrupool koppelingstensor langs de a traagheidsas. Onder de aanname dat het $(\text{NH}_3)_2$ een star complex is, kan uit deze waarden de orientatie van de twee NH_3 monomeer eenheden in het complex worden afgeleid. Uit het gemeten spectrum berekenden Nelson *et al* een evenwichtsstructuur waarin beide NH_3 monomeren bijna anti-parallel staan en polaire hoeken met de intermoleculaire as maken van 49° en 65° (zie figuur 2). Zij sloten een lineaire H-N...H binding, waarvoor een veel groter dipoolmoment (2.4 D) wordt verwacht, derhalve uit. Nelson en medewerkers [6] concludeerden hieruit dat ammoniak inderdaad een goede proton acceptor, maar een slechte proton donor is, hetgeen resulteert in de onverwachte evenwichtsstructuur voor het $(\text{NH}_3)_2$.

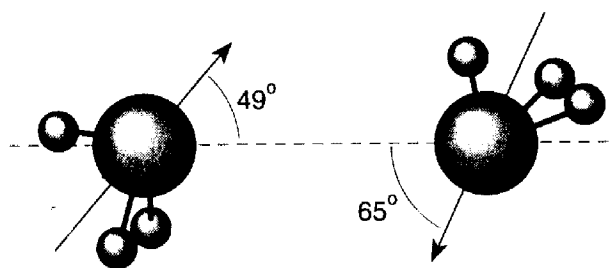


Fig. 2. De anti-parallelle (cyclische) structuur voor het $(\text{NH}_3)_2$.

Groepentheorie

In de discussie, die daarop volgde, werd vooral de aanname onderzocht of $(\text{NH}_3)_2$ als een star complex mag worden beschouwd. In het geval van een niet star complex, dat wil zeggen wanneer interne bewegingen mogelijk zijn, geeft de structuur afgeleid uit de Nelson experimenten alleen een vibrationeel gemiddelde structuur weer, die niet overeen hoeft te komen met de evenwichtsstructuur.

Het ammoniak dimeer kan meerdere van deze zogenaamde *tunnel*bewegingen ondergaan, dat wil zeggen overgangen tussen niet onderscheidbare configuraties. Het is een welbekende methode om deze configuraties in zwak gebonden complexen te beschrijven met behulp van groepentheorie. Onder de operaties van de grootst mogelijke groep, de zogenaamde CNPI (complete nuclear permutation and inversion) groep, is de Hamiltoniaan invariant. De-

ze groep is echter onnodig groot voor een molecuul waarin equivalente evenwichtsstructuren zijn gescheiden door niet doortunnelbare potentiaal barrières. Ten einde een symmetrie aanduiding te krijgen, die op het probleem is toegesneden, dat wil zeggen op energieniveaus die experimenteel meetbaar zijn, volstaat het om een subgroep van de CPNI te kiezen. Dit is de zogenaamde moleculaire symmetrie groep. Voor $(\text{NH}_3)_2$ zou de CPNI groep 2880 elementen kennen. Maar als we ieder element uitsluiten dat correspondeert met onwaarschijnlijk geachte bewegingen, zoals bewegingen die het openbreken van de N-H binding impliceren of de NH_3 paraplu inversie, dan blijven slechts 36 permutatie-inversie bewegingen over. Deze 36 bewegingen vormen de moleculaire symmetriegroep G_{36} : de permutatie van de waterstofkernen rond iedere C_3 as [(123) en (456)], de uitwisseling van alle kernen op het ene NH_3 molecuul met die van het andere [(14)(25)(36)(78)] en de producten van al deze bewegingen bij elkaar. Uitgaande van een vlak van symmetrie zal in G_{36} ieder rotationeel niveau opsplitsen in 8 tunneltoestanden: 2A, 2G en 4E toestanden. Deze toestanden corresponderen in het limiet geval van vrij roterende NH_3 eenheden met verschillende combinaties van intern roterende monomeren. Voor A toestanden bestaat het dimeer uit twee ortho (kernspin $\frac{3}{2}$) monomeren, voor E toestanden uit twee para (kernspin $\frac{1}{2}$) monomeren en voor G toestanden uit een ortho en een para monomeer. We beschouwen daarbij alleen de laagste rotationele quanta, omdat alleen deze onder de experimentele condities - expansie in een moleculaire jet - worden bevolkt. De G-toestanden zijn hierbij bijzonder. Omdat het complex is samengesteld uit een ortho en een para monomeer zijn de nucleaire spins verschillend, zodat de uitwisselingsbeweging hier niet is toegestaan.

Deze tunneldynamica vindt zijn weerslag in het energie niveau schema. De metingen van Nelson *et al* beperken zich tot een klein gedeelte van dit schema; $G:|K|=0$ toestanden, waar K de projectie van het impulsmoment op de moleculaire as is. Hiermee wordt ook maar een beperkt gedeelte van de intermoleculaire potentiaal onderzocht en uitgesproken over het al dan niet star zijn van een complex liggen daarmee moeilijk.

In de afgelopen jaren kwamen de resultaten van infrarood (IR) [7, 8, 9], ver infrarood (FIR) [10,

11, 12, 13], IR-FIR [12], microgolf (MW) [13] en IR-MW [16] metingen beschikbaar. Deze metingen leidden tot nieuwe inzichten in de tunnel dynamica. Met FIR absorptie spectroscopie ($3 - 100 \text{ cm}^{-1}$) werden verschillende andere vibratie-rotatie-tunnel (VRT) overgangen gevonden en uit recente metingen van Havenith *et al* [12], Loeser *et al* [13] en berekeningen van Van Bladel *et al* [14] bleek dat de NH_3 paraplu inversie slechts gehinderd maar niet volledig onderdrukt wordt in het complex. Dit was een onverwacht resultaat, omdat de paraplu inversie in vrijwel alle ammoniak houdende complexen volledig onderdrukt is. Alleen het Ar-NH_3 [15] complex kent een configuratie waarin inversie vrijwel ongehinderd plaats kan vinden. Ten gevolge van deze extra tunnel beweging neemt het aantal equivalente posities in het complex toe van 36 naar 144. Een nieuwe groeptheoretische studie (G_{144}) [12, 13] maakte het vervolgens mogelijk alle voorgaande en de nieuwe MW en FIR data toe te kennen. De analyse van deze gegevens leidde tot het inzicht dat het ammoniak dimeer een sterk dynamisch complex is. De opsplitsing bijvoorbeeld die wordt gevonden voor de uitwisselingsbeweging is behoorlijk groot (ongeveer 20 cm^{-1}), waaruit volgt dat de intermoleculaire barriere voor deze beweging klein is en dus gemakkelijk plaats kan vinden.

Maar ondanks al deze studies was het nog steeds niet mogelijk om structurele informatie te verkrijgen. Dit gaf aanleiding tot nieuwe speculaties of het ammoniak dimeer paradigma slechts een artifact was of niet. Het verschil van de resultaten van Nelson met de theoretische voorspellingen werd geïnterpreteerd als een vibrationeel middelings effect. Her en der verschenen in de literatuur voorstanders voor de lineaire waterstofgebonden structuur [17]. Ten einde tot een definitief antwoord te komen werd voorgesteld om een multi dimensionaal intermoleculair potentiaal oppervlak te construeren, dat de structuur van het complex weergeeft en de gemeten VRT overgangen kan verklaren [18]. Tot nu toe is dat niet gelukt met een potentiaal gebaseerd op een waterstofgebonden structuur.

Stark metingen

Toch is het mogelijk om op een relatief eenvoudige manier ook voor andere tunnel toestanden structurele informatie te verkrijgen [19]. Aan de basis van

deze methode liggen Stark metingen aan het complex, geïnterpreteerd in G_{144} in plaats van in G_{36} . We verwachten een eerste orde Stark effect wanneer twee energetisch ontaarde toestanden ϕ_1 en ϕ_2 met verschillende pariteit een Stark matrix element $\langle \phi_1 | \mu E | \phi_2 \rangle$ ongelijk nul hebben. Dit is het geval voor $|K|=1$ in de G en twee van de vier E toestanden [14]. Op grond van de gevonden FIR waarden voor de grootte van de tunnel opsplitsingen in deze toestanden kan worden aangetoond (zie ref. [19]), dat er voor een toekenning in G_{36} geen waarneembaar Stark effect wordt verwacht. Nemen we de paraplu inversie van de monomeer eenheden expliciet mee, dan is ieder rotationeel niveau van deze toestanden opgesplitst in twee componenten met verschillende symmetrie in G_{144} . Dit betekent dat er matrix elementen ongelijk nul worden verkregen tussen de inversie componenten van de G toestanden en de twee inversie componenten van de E toestanden. (We zullen ons hier beperken tot de G toestanden.) Wanneer nu de nulveld opsplitsing groot is vergeleken met de term die de Stark interactie beschrijft, zal een elektrisch veld quadratisch Stark effect induceren. Dit effect hangt onder andere af van de grootte van de inversie opsplitsing. Ieder J niveau zal in de aanwezigheid van het veld in $(J+1)$, $|M|$ -componenten opsplitsen, waarbij in ons experiment alleen $\Delta M=0$ overgangen zijn toegestaan, omdat de polarisatie van de FIR straling parallel is gekozen aan die van het elektrische veld.

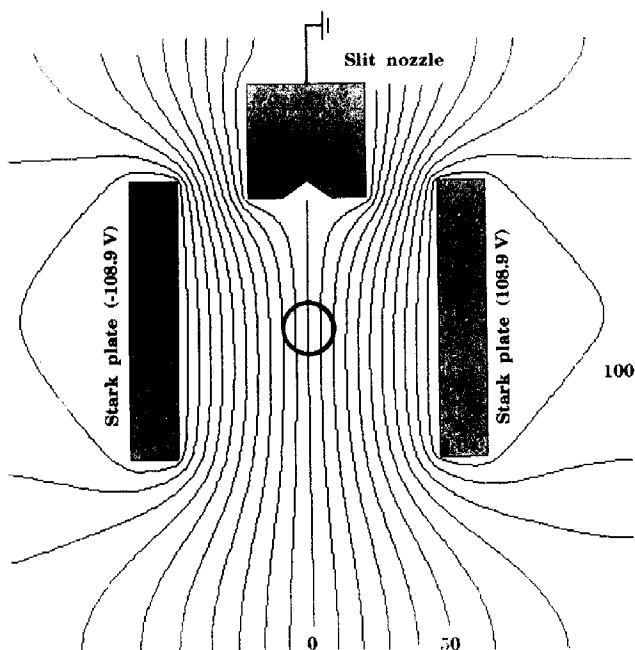


Fig. 3. De absorptie zone met spleetnozzle, Stark platen en veldlijnen.

De $(\text{NH}_3)_2$ complexen worden gevormd in een continue 2-dimensionale ($4\text{cm} \times 75 \mu$) supersone jet expansie van 2 % NH_3 in Ar. De FIR straling ($6 - 20 \text{ cm}^{-1}$) wordt gemaakt door hogere harmonische generatie van klystron straling in een Schottky barrier diode of ($15-100 \text{ cm}^{-1}$) door zijband generatie van een IR gepompte FIR laser met klystron straling, eveneens in een Schottky barrier diode [20]. De FIR straling wordt door de moleculaire bundel geleid en op een InSb bolometer gefocuseerd. Voor het Stark veld worden twee metalen platen gebruikt, die aan weerszijden parallel aan de nozzle zijn gemonteerd.

Resultaten en structurele gevolgen

Door voor verschillende J niveaus en verschillende veldsterkten de verschuivingen en opsplitsingen te meten in de VRT overgangen, vinden we een absolute waarde van het elektrisch dipool moment voor de $G:|K|=1$ toestanden van $(0.10 \pm 0.01) \text{ D}$.

Wat zijn de structurele gevolgen van een dergelijk klein dipoolmoment? Het dipool moment van het complex kan worden berekend uitgaande van

$$\mu_a = \mu_a^{\text{ind}} + \mu^{\text{NH}_3} < \cos \theta_1 + \cos \theta_2 >$$

waar θ_1 en θ_2 de hoeken vormen tussen de C_3 as en de a traagheidsas van het complex.

Een dipoolmoment van 0.1 D impliceert dat de projecties van de C_3 assen van de NH_3 monomeren op de a as ongeveer gelijk van grootte zijn, maar tegengesteld in richting. Dit betekent dat θ_1 en $(180^\circ - \theta_2)$ bijna complementaire hoeken vormen. Zonder kennis van de hyperfijn opsplitsingen, die met de resolutie in dit FIR experiment (100 kHz) in tegenstelling tot de MW metingen van Nelson *et al* niet kunnen worden opgelost, is het niet mogelijk de hoeken onafhankelijk van elkaar te bepalen. Toch is het mogelijk uit deze waarde structurele conclusies te trekken, waarbij in het achterhoofd gehouden moet worden dat vibrationele middelings effecten een belangrijke rol spelen.

Daartoe vergelijken we het hier verkregen dipoolmoment met de waarden die worden verwacht voor de twee configuraties die in de literatuur zijn besproken: de lineaire waterstofgebonden structuur en de cyclische (antiparallele) structuur.

Voor de waterstofgebonden structuur, waarin een

van de ammoniak monomeren als proton donor en het ander als proton acceptor fungeert, is $\theta_1 = 0^\circ$ en $\theta_2 = 68^\circ$. (Voor de cyclische structuur ($G:K=0$) bedragen deze waarden respectievelijk 49° en 65°) Het dipoolmoment voor een star waterstofgebonden ammoniak dimeer bedraagt 2.4 D . Van Bladel *et al* [14] hebben deze waarde nogmaals berekend onder de expliciete aanname van sterke vibrationele middelings effecten met als resultaat een waarde van 1.6 D . De waarden zoals die zijn gevonden voor de $G:K=0$ en vooral voor de $G:|K|=1$ toestanden zijn derhalve aanzienlijk te klein om met een waterstofgebonden structuur verklaard te kunnen worden. Wanneer verder de waarde van het elektrisch dipoolmoment van de $G:K=0$ (0.74 D) met de waarde voor de $G:|K|=1$ toestand wordt vergeleken, valt een sterke K afhankelijkheid op. Hoewel het voor de $G:|K|=1$ toestand niet mogelijk is θ_1 en θ_2 afzonderlijk te berekenen, mag worden geconcludeerd dat de vibrationeel gemiddelde structuur voor de beide G toestanden niet gelijk zal zijn. Het kan dus goed mogelijk zijn, dat de evenwichtsstructuur - de structuur die de potentiaal minima reflecteert - voor beide toestanden gelijk is, maar dat ten gevolge van de interne dynamica dit niet in de spectra gereflecteerd wordt. Dit toont aan dat vibrationele effecten een belangrijke rol spelen.

Samenvatting

Hoewel de constanten die het trio Nelson, Fraser en Klemperer hebben afgeleid, sterk beïnvloed worden door interne bewegingen, is hun belangrijkste conclusie, dat NH_3 alleen als proton acceptor en niet als proton donor fungeert, correct. Dit resulteert in een gemiddelde structuur voor het $(\text{NH}_3)_2$ waarin beide NH_3 monomeren anti-parallel aan elkaar staan.

Hier moet aan worden toegevoegd, dat de nieuwe resultaten voor de $G:|K|=1$ toestanden wederom alleen betrekking hebben op een beperkt gedeelte van het potentiaal oppervlak. Nieuwe metingen aan de E toestanden, waarbij de hyperfijn opsplitsingen wel opgelost kunnen worden, zowel in het MW als FIR, zijn onlangs in Kiel [21] en Nijmegen [22] verricht en de eerste voorlopige conclusies bevestigen het beeld van een niet waterstofgebonden structuur. Verder is er ook van de theoretische kant van het verhaal steeds meer houvast voor de anti-parallelle structuur [23]. Recente berekeningen, gebaseerd

op de cyclische structuur, kunnen de gemeten VRT overgangen voor een belangrijk deel reproduceren evenals de gemeten waarden voor de dipool momenten.

Dankwoord

Graag willen we op deze plaats "onze burens" Ad van der Avoird, Paul Wormer en Edgar Olthof van de afdeling Theoretische Chemie bedanken voor de waardevolle adviezen en de vele uren nuttige discussie.

Referenties

- [1] Z. Latajka and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 407
- [2] Z. Latajka and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 341 en referenties hierin.
- [3] D.D. Nelson Jr., G.T. Fraser and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 6201
- [4] D.D. Nelson Jr., W. Klemperer, G.T. Fraser, F.J. Lovas, and R.D. Suenram, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6365
- [5] D.D. Nelson Jr. and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 139
- [6] D.D. Nelson Jr., G.T. Fraser and W. Klemperer, *Science* 238 (1988) 1670
- [7] M. Snels, R. Fantoni, R. Sanders and W.L. Meerts, *Chem. Phys.* 115 (1987) 79
- [8] B. Heijmen, A. Bizzari, S. Stolte and J. Reuss, *Chem. Phys.* 126 (1988) 201
- [9] F. Huisken and T. Pertsch, *Chem. Phys.* 126 (1988) 213
- [10] M. Havenith, R.C. Cohen, K.L. Busarow, D.H. Gwo, Y.T. Lee and R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 4776
- [11] E. Zwart. Ph.D. Thesis, University of Nijmegen (1991)
- [12] M. Havenith, H. Linnartz, E. Zwart, A. Kips, J.J. ter Meulen and W.L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.* 193 (1992) 261
- [13] J. Loeser, C.A. Schmuttenmaer, R.C. Cohen, M.J. Elrod, D.W. Steyert, R.J. Saykally, R.E. Bumgarner and G.A. Blake, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 4727
- [14] J.W.I. van Bladel, A. van der Avoird and P.E. Wormer, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 4750
- [15] E. Zwart, H. Linnartz, W.L. Meerts, G.T. Fraser, D.D. Nelson Jr. and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 95 (1990) 793
- [16] G.T. Fraser, D.D. Nelson Jr., A. Charo and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2535
- [17] R.M. Baum, *C & EN*, oktober 1992, 20
- [18] R.J. Saykally and G.A. Blake, *Science* 259 (1993) 1570
- [19] H. Linnartz, A. Kips, W.L. Meerts, M. Havenith, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 2449
- [20] P. Verhoeve, E. Zwart, M. Versluis, M. Drabfels, J.J. ter Meulen, W.L. Meerts, A. Dymannus and D.B. McClay, *Rev. Sci. Instr.* 61 (1990) 1612
- [21] N. Heineking, W. Stahl, M. Havenith, *Chem. Phys. Lett.*, publicatie in voorbereiding
- [22] M. Havenith, H. Linnartz, W.L. Meerts, N. Heineking and W. Stahl, *J. Chem. Phys.*, publicatie in voorbereiding
- [23] A. van der Avoird, persoonlijk overleg