

Het ammoniakdimeer: complexe dynamica met een dynamisch complex

Harold Linnartz, W. Leo Meerts, Martina Havenith

In de afgelopen jaren is een groot aantal zwak gebonden moleculaire complexen onderzocht om een beter inzicht te krijgen in de complexe dynamica van zwakke intermoleculaire interacties. Bij een star complex met goed gedefinieerde potentiaalminima kan men van een structuur te spreken. Maar hoe zit dat met niet-starre complexen, waarin tal van bewegingen tussen de verschillende lokale minima plaats kunnen vinden?

In het geval van het $(\text{NH}_3)_2$, dat jarenlang gezien werd als *het* prototype van een typisch waterstofgebonden complex, heeft deze vraag tot een controverse discussie geleid, die pas onlangs kon worden beëindigd.

Het ammoniakdimeer leek lange tijd een schoolvoorbeeld van een waterstofgebonden complex. Bij een waterstofbinding fungeert een proton H als brug tussen een donormolecuul D en een acceptormolecuul A. Op grond van sterke dipoolwisselwerkingen wordt het resulterende $\text{DH}\cdots\text{A}$ complex verondersteld een vrijwel lineaire structuur te vertonen. Waterstofgebonden systemen, met typische bindingsenergieën van een paar duizend cm^{-1} , liggen qua bindingssterkte tussen de Van der Waalscomplexen en covalente chemische bindingen in. Bij kamertemperatuur zijn veel waterstofbindingen quasistabiel. De gemiddelde thermische energie is dan van dezelfde orde van grootte als de bindingsenergie en de binding kan dus gemakkelijk geopend en gesloten worden. Hiervan wordt onder andere gebruik gemaakt tijdens de celdeling bij de DNA-replicatie, door zwakke $-\text{COOH}$ en $-\text{NH}$ bindingen open te breken en weer te sluiten. In vergelijking tot de 'echte' chemische bindingen, vertonen Van der Waals- en waterstofgebonden complexen aanzienlijk grotere interatomaire afstanden. In het algemeen geldt, dat de intermoleculaire afstand in het complex groter is dan de som van de afzonderlijke molecuulstralen. In combinatie met de toch al geringe bindingsenergie maakt dit de weg voor interne bewegingen vrij.

Recente spectroscopische experimenten aan het ammoniakdimeer

toonden echter aan dat er met de waterstofgebonden structuur van het $(\text{NH}_3)_2$ iets bijzonders aan de hand is.

Het ammoniakdimeer

Het ammoniakmolecuul is met zijn vrije paar elektronen een goede protonenacceptor en lange tijd werd aangenomen dat het ook een goede pro-

tonendonor zou zijn. Daarom lag de structuur van het $(\text{NH}_3)_2$ voor de hand: een lineaire waterstofgebonden configuratie, waarin een van de H-atomen van een NH_3 -monomeer een brug vormt naar het N-atoom van het andere monomeer (figuur 1a). Dit volgde ook uit een aantal *ab initio* berekeningen. Voor het elektrisch dipoolmoment van het dimeer kan men dan de volgende schatting maken:

$$\mu(\text{NH}_3)_2 \approx \mu(\text{NH}_3) \langle \cos(\theta_1) - \cos(\theta_2) \rangle$$

Uit de bekende waarde $\mu(\text{NH}_3) = 1,47$ debye ($1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) van het monomeer en de veronderstelde hoeken θ_1 (0°) en θ_2 (112°) tussen de

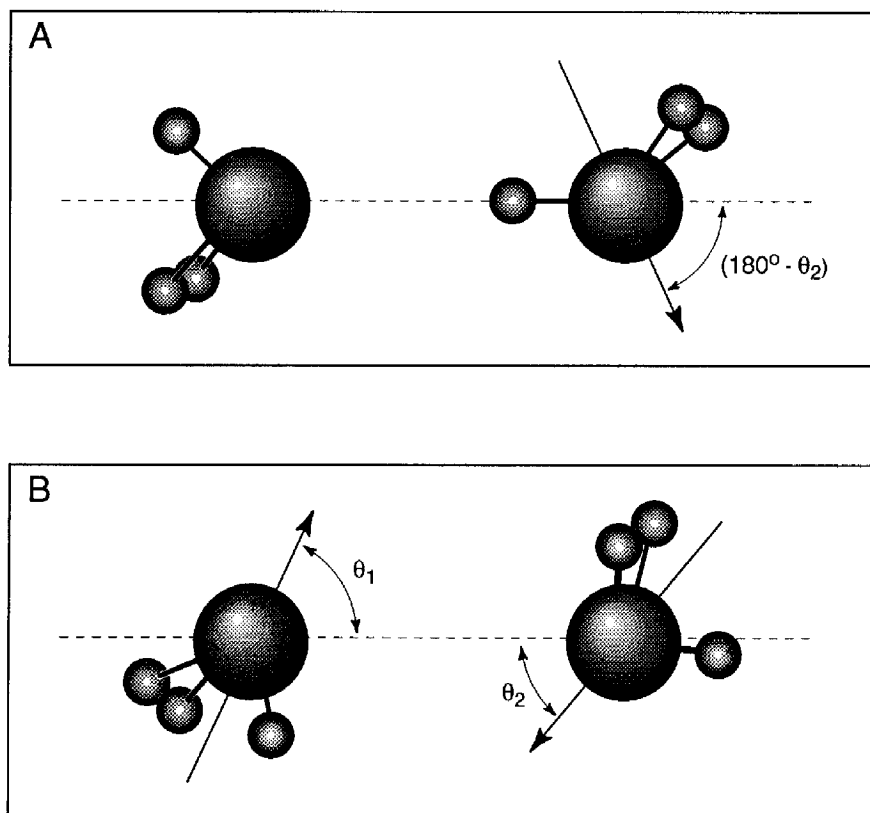


Fig. 1. Het ammoniakdimeer. In figuur A de 'klassieke' waterstofgebonden structuur, in figuur B de anti-parallele structuur.

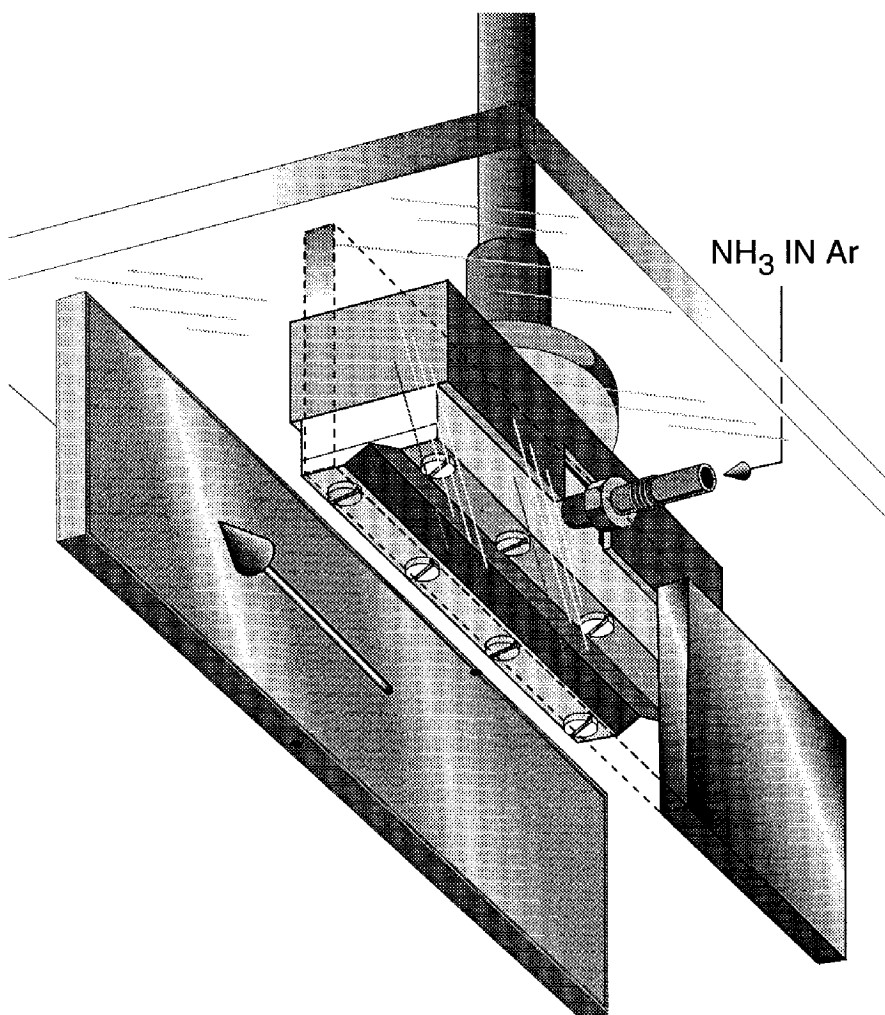


Fig. 2. De Starkopstelling in combinatie met een jetexpansie.

symmetrie-assen van de monomeren en de intermoleculaire as volgt dan $\mu(\text{NH}_3)_2 \approx 2 \text{ D}$. Deze schatting is echter in strijd met de veel lagere waarde van $0,74 \text{ D}$ die in 1985 uit nauwkeurige microgolfmetingen werd bepaald [1]. Deze metingen gaven voor de hoeken $\theta_1 = 49^\circ$ en $\theta_2 = 65^\circ$ (zie figuur 1b), zodat de dipoolmomenten van de monomeren bijna antiparallel staan en hun som een kleinere waarde heeft. Het waterstofgebonden karakter van het ammoniakdimeer leek dus onjuist.

Door de metingen aan het gedeuterde ammoniakdimeer, $(\text{ND}_3)_2$, te herhalen, werd onderzocht of het dimeer als een star complex mag worden beschouwd. Als interne bewegingen mogelijk zijn, dan is de structuur afgeleid uit de experimentele data alleen een gemiddelde tussen de diverse minimum energieconfiguraties, die niet overeen hoeft te komen met de structuur in het poten-

tiaalminimum. Het experiment geeft in dat geval ook geen uitsluitsel over de aard van de binding. Uit de metingen [2] volgde echter dat het dipoolmoment voor $(\text{ND}_3)_2$ met $0,57 \text{ D}$ ongeveer $0,17 \text{ D}$ kleiner is dan de experimentele waarde van $\mu(\text{NH}_3)_2$. Deze waarneming lijkt in tegenspraak met het geval waarin vibratoire middeling een rol speelt. Het $(\text{ND}_3)_2$ wordt op grond van zijn grotere massa minder beïnvloed door interne bewegingen en dus zou de gemiddelde structuur van $(\text{ND}_3)_2$ dichter bij die van de evenwichtsstructuur moeten liggen: $\mu(\text{ND}_3)_2$ zou groter moeten zijn dan $\mu(\text{NH}_3)_2$. Daarmee werd het raadsel rond het ammoniakdimeer geboren. Een op het eerste gezicht typisch waterstofgebonden complex neemt in een starre configuratie een typisch niet-waterstofgebonden structuur aan.

In de daarop volgende jaren kwa-

men de resultaten van gedetailleerde infrarood- en ver-infraroodmetingen [3] en van *ab initio* berekeningen [4] beschikbaar. Uit de infraroodmetingen bleek dat de dissociatie-energie van het complex tussen 520 en 950 cm^{-1} moest liggen, een typische waarde voor een zwak gebonden complex. De ver-infraroodmetingen karakteriseerden vooral de dynamica, het geheel van bewegingen, die zich in het dimeer voordoen. Deze bewegingen omvatten de rotatie van de monomeren om hun symmetrie-assen, de uitwisselingsbeweging, waarbij θ_1 en θ_2 als het ware omklappen en de rol van de beide monomeren wordt verwisseld en de monomeer-paraplu-inversie, waarbij het N-atoom door het waterstofvlak tunnelt (de paraplu klappt in feite om).

Dynamisch complex

Voor het plaatsvinden van de paraplu-inversie was een onverwacht resultaat, omdat deze beweging in vrijwel alle complexen met ammoniak volledig is onderdrukt. Dit betekent quantummechanisch dat de kans om door de barrière te tunnelen, die de configuraties scheidt, praktisch nul is en dat de corresponderende energieniveaus ontaard zijn. Voor het $(\text{NH}_3)_2$ zijn voor de genoemde bewegingen echter opsplitsingen gevonden, waarmee wordt aangetoond dat deze bewegingen plaatsvinden. Bovendien kunnen uit de grootte van de opsplitsing conclusies worden getrokken ten aanzien van het dynamisch karakter van het complex. In een niet-star complex zullen tunnelbewegingen gemakkelijker plaatsvinden dan in een star complex. In het eerste geval zullen de tunnelopsplitsingen groot zijn, in het laatste geval klein. Voor de inversiebeweging wordt zo een opsplitsing van een paar MHz gevonden, tegenover ongeveer 24 GHz in vrij NH_3 . Deze beweging is in het complex sterk onderdrukt. Voor de uitwisselingsbeweging daarentegen wordt een opsplitsing van 600 GHz gevonden. Dit resulteerde in de verrassende conclusie, dat het $(\text{NH}_3)_2$ een uitermate niet-star complex is.

Vanuit *dynamisch* standpunt gezien, begon duidelijk te worden wat er met het $(\text{NH}_3)_2$ aan de hand was. Blijkbaar kunnen interne bewe-

gingen optreden die een vertekend beeld opleveren. Maar het was nog steeds niet mogelijk om eenduidige *structurele* informatie te verkrijgen – en daarmee informatie over het al dan niet waterstofgebonden zijn van het complex – waarmee het mogelijk zou zijn ook de $(\text{ND}_3)_2$ resultaten tegen de achtergrond van een niet-star complex te verklaren. Meer structurele informatie werd dringend gewenst.

Experiment

De tunnelbewegingen komen overeen met energiever verschillen die typisch in het ver-infrarode deel van het elektromagnetische spectrum ($3 - 100 \text{ cm}^{-1}$) liggen. In ons laboratorium in Nijmegen wordt deze straling gegenereerd door de straling van een optisch gepompte niet-afstembare ver-infraroodlaser te mengen op een Schottky-diode met afstembare microgolfstraling. De zijbanden die in dit niet-lineaire element worden verkregen zijn afstembaar en worden gebruikt voor directe absorptiespectroscopie. De ammoniakdimeren worden gevormd in een moleculaire jetexpansie door NH_3 en Ar onder hoge druk door een spleet in een vacuümkamer te laten expanderen. Als gevolg van botsingskoeling worden complexen gevormd, die op grond van de lage temperaturen in de expansie stabiel zijn. De ver-infraroodstraling wordt in de moleculaire bundel gefocusseerd en met een gevoelige stralingsdetector kunnen vermogensverliezen tot 10^{-9} W nog worden geregistreerd. Door twee metalen platen, waartussen een elektrisch veld wordt aangelegd, om het expansievolumen te plaatsen (figuur 2), kunnen Starkopsplitsingen en -verschuivingen in het absorptiespectrum worden gemeten.

Voor twee andere gemeten toestanden zijn zo dipoolmomenten van 0,10 [5] en 0,73 D [6] gevonden. Dergelijk kleine dipoolmomenten impliceren dat de anti-parallele structuur ook voor andere delen van het intermoleculaire potentiaaloppervlak waarschijnlijker is dan de lineaire structuur. Dit betekent dat het complex gedurende het merendeel van de tijd een anti-parallele structuur toont, als een soort gemiddelde tussen de verschillende tunnelbewegingen.

$(\text{ND}_3)_2$ en de theorie

Als gevolg van bewegingen zowel van de monomeren intern als tussen de monomeren onderling vertoont het complex een niet-star karakter. Waar de theoretische berekeningen zich vooral toespitsen op het vinden van de minima in het intermoleculaire potentiaaloppervlak levert het experiment alleen vibrationeel gemiddelde informatie. Daarom is een vergelijking tussen theorie en experiment moeilijk. Onlangs is het echter mogelijk gebleken op dit punt verder te komen. Voor verschillende semi-empirische modelpotentialen is een aantal experimenteel meetbare grootheden berekend [7]. De potentiaal die een zeer goede overeenkomst toont met de experimentele data – waaronder de elektrische dipoolmomenten – heeft een zeer lage barrière voor de uitwisselingsbeweging (7 cm^{-1}), een niet geheel lineaire maar waterstofgebonden evenwichtsstructuur en een bewegingsgemiddelde grondtoestand die anti-parallel is. Daarmee kon voor de eerste keer een deel van het ammoniakdimeerdilemma kwantitatief worden weerlegd: het complex is waterstofgebonden, maar gedraagt zich op grond van zijn dynamisch karakter niet zo. Waterstofbindingen vertonen normaal een sterk richtingsgeoriënteerd gedrag maar dat is voor $(\text{NH}_3)_2$ duidelijk niet het geval.

Blijft het probleem met het tegen deze achtergrond vreemde gedrag van $(\text{ND}_3)_2$. Met de genoemde potentiaal is het echter in termen van gelocaliseerde golf functies ook mogelijk gebleken de afname van $\mu(\text{ND}_3)_2$ te verklaren zonder expliciet uit te gaan van een star complex [7], zoals in de oorspronkelijke interpretatie [2] het geval was.

Daarmee lijkt een einde gekomen te zijn aan de discussie of het ammoniakdimeer wel of niet waterstofgebonden is. Het $(\text{NH}_3)_2$ heeft een waterstofgebonden evenwichtsstructuur. Als gevolg van de bijzonder lage barrières voor interne bewegingen geven echter alle gemeten waarden een gemiddelde structuur weer, die bijna anti-parallel is en die het $(\text{NH}_3)_2$ het merendeel van de tijd inneemt. Het gedrag van het ammoniakdimeer is een consequentie van het dynamisch karakter van het complex.



Harold Linnartz (1965) behaalde het doctoraal experimentele natuurkunde aan de KU Nijmegen. Vervolgens was hij een jaar werkzaam bij het Max Planck Institut für Strömungsforschung in Göttingen. Zijn promotieonderzoek verrichtte hij in de vakgroep Molecuul en Laser Fysica te Nijmegen. Sinds zijn promotie in 1994 is hij als NWO-stipendiaat werkzaam in het Institut für Angewandte Physik te Bonn. Zijn belangstelling gaat vooral uit naar infrarood- en ver-infraroodspectroscopie aan zwak gebonden moleculaire complexen en niet-stabiele moleculen. Binnenkort start hij als 'habilitant' aan de Universiteit van Basel.



Martina Havenith (1963) studeerde en promoveerde aan de Universiteit van Bonn. Haar promotieonderzoek verrichtte ze in Berkeley, Bonn en Nijmegen. Sinds 1991 is ze in Bonn als wetenschappelijk medewerkster werkzaam, waar ze een experiment voor infraroodspectroscopie aan Van der Waalscomplexen heeft opgebouwd. Haar interesses gaan voornamelijk uit naar intra- en intermoleculaire wisselwerkingen in radicalen en Van der Waalscomplexen.



Leo Meerts (1948) studeerde en promoveerde in Nijmegen. Daarna trad hij in dienst van de KU Nijmegen en is sindsdien werkzaam in de vakgroep Molecuul en Laser Fysica. Zijn onderzoeksbelangstelling ligt op het gebied van interacties tussen licht en moleculen, conversie en redistributie van optische energie in moleculen na laserexcitatie en moleculaire dynamica en structuur van zwak gebonden clusters.

Referenties

1. D.D. Nelson, G.T. Fraser, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 6201.
2. D.D. Nelson, G.T. Fraser en W. Klemperer, *Science* **238** (1988) 1670.
3. M. Havenith, H. Linnartz, E. Zwart, A. Kips, J.J. ter Meulen, W.L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.* **193** (1992) 261; J. Loeser, C.A. Schmuttenmaer, R.C. Cohen, M.J. Elrod, D.W. Steyert, R.J. Saykally, R.E. Bumgarner, G.A. Blake, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 4727; M. Snels, R. Fantoni, R. Sanders, W.L. Meerts, *Chem. Phys.* **115** (1987) 79.
4. J.W.I. van Bladel, A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 4750.
5. H. Linnartz, A. Kips, W.L. Meerts, M. Havenith, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 2449.
6. G. Cotti, H. Linnartz, W.L. Meerts, A. van der Avoird, E.H.T. Olthof, *J. Chem. Phys.*, geaccepteerd.
7. E.H.T. Olthof, A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, J. Loeser, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 8430.