

CZU:678.048:641.882

ORIGINEA PSEUDO JAHN-TELLER A BARIEREI DE ENERGIE A TRANSFERULUI DE PROTON ÎN DIMERII PROTONAȚI

¹BALAN Iolanta, ¹GORBACHEV Mikhail, ¹GORINCHOY Natalia,
^{1,2}ARSENE Ion

¹Institutul de Chimie, Chisinau, Republic of Moldova

²Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republic of Moldova

Rezumat: Originea Pseudo Jahn-Teller a barierei energetice a transferului protonului în dimerii protonați MHM^+ este dezvăluită prin calculele ab initio ale structurilor lor electronice și ale curbelor de energie a potențialului adiabetic. Parametrii vibronici din această abordare au fost estimați prin fitarea curbelor potențialului adiabetic calculate ab initio la expresia analitică. S-a demonstrat, de asemenea, că configurațiile nucleare înalt-simetrice ale dimerilor studiați sunt instabile în raport cu deplasarea protonului din poziția centrală către una din moleculele dimerului. Motivul acestei instabilități este cuplarea PJT dintre stările electronice fundamentale și excitate respective.

Cuvinte-cheie: Pseudo Efectul Jahn-Teller, transfer de proton, coordonată de instabilitate, dimeri protonați.

PSEUDO JAHN-TELLER ORIGIN OF THE PROTON-TRANSFER ENERGY BARRIER IN THE PROTON-BOUND DIMERS

Abstract: The Pseudo Jahn-Teller origin of the proton transfer energy barrier in MHM^+ proton-bound dimers is revealed by ab initio calculations of their electronic structures and energy curves of the adiabatic potential. The vibronic parameters in this approach were estimated by fitting of the ab initio calculated adiabatic potential to its analytical expression. It has also been shown that the high-symmetry nuclear configurations of the studied dimers are unstable with respect to the displacement of the proton from the central position to one of the dimer molecules. The reason for this instability is the PJT coupling between those fundamental and excited electronic states.

Keywords: Pseudo Jahn-Teller Effect, proton transfer, coordinate of instability, protonated dimers.

Introducere

Procesul de transfer de protoni stă la baza multor reacții chimice importante, cum ar fi interacțiunile de oxido-reducere, mobilitatea protonilor în soluții apoase, difuzia protonilor prin membrane etc., care joacă un rol crucial în unele fenomene ce apar în atmosferă și în sistemele vii [1, 2]. Un număr mare de lucrări experimentale și teoretice sunt dedicate studiului sistemelor moleculare legate de proton, dintre care cele mai

răspândite sunt aqua-clusterii protonați de tipul $H^+(H_2O)_n$ sau $H_3O^+(H_2O)_n$, unde n poate ajunge până la 200 molecule de apă [3, 4].

În soluțiile apoase a unor molecule M (unde M =piridina, butanona, ș.a.) are loc transferul protonului de la cationul de hidroniu la molecula M cu formarea cationului MH^+ hidratat, iar în exces de M se formează dimeri protonați de tip MHM^+ și chiar trimeri protonați. Ultimii nu sunt stabili și au o durată de viață scurtă. Mulți cercetători au raportat că dimerii legați de proton sunt rar hidratați sau hidratarea distruge acești dimeri [5,6]. Acești dimerii legați de proton sunt, de asemenea, observați în studiile privind mobilitatea ionică și spectrometria de masă.

În această lucrare, a fost studiat transferul protonului în dimerii protonați ai piridinei și butanonei prin abordarea Pseudo Efectului Jahn-Teller (PEJT).

Metode și materiale aplicate

O semnificație aparte o are determinarea naturii procesului de transfer a protonului în soluții apoase. Teoretic acest proces poate fi descris ca mișcarea protonului prin suprafața energetică a potențialului adiabetic (SEPA) dublu-curbată de-a lungul coordonatei legăturii de hidrogen [3, 7].

În abordarea PEJT [8, 9] problema stabilității sau instabilității configurației nucleare moleculare se reduce la estimarea curburii K a SEPA a sistemului în direcția Q de la configurația înalt-simetrică Q_0 pentru care derivatele prime sunt zero. În teoria perturbației de ordinul doi în ceea ce privește deplasările nucleare mici Q , expresia pentru K a oricărui sistem molecular în starea sa fundamentală $|\Psi_0\rangle$ poate fi scrisă ca

$$K = K_0 + K_v. \quad (1)$$

Primul termen din Ecuația (1),

$$K_0 = \langle \Psi_0 | (\partial^2 H / \partial Q^2)_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (2)$$

este așa-numita constantă primară de forță, care determină forța de restabilire ce apare atunci când nucleele sunt deplasate în raport cu distribuția electronică „înghețată”.

Al doilea termen, K_v , care este întotdeauna negativ, este contribuția vibronică la curbura K a potențialului adiabetic rezultat din amestecarea stărilor electronice fundamentale $|\Psi_0\rangle$ și excitate $|\Psi_n\rangle$:

$$K_v = -2 \sum_n \frac{F_{0n}^2}{E_n - E_0} = -2 \sum_n \frac{\left| \langle \Psi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 | \Psi_n \rangle \right|^2}{E_n - E_0}. \quad (3)$$

În ecuațiile (2) și (3) H este hamiltonianul electronic adiabetic al sistemului care include toate interacțiunile Coulombiene între electroni și nuclee, $|\Psi_i\rangle$ și E_i sunt,

respectiv, funcțiile de undă electronice și energiile totale ale stărilor fundamentale și excitate determinate pentru configurația nucleară înalt-simetrică. Funcția $F_{0n} = \langle \Psi_0 | (\partial H / \partial Q)_0 | \Psi_n \rangle$ în ecuația (3) sunt constantele cuplajului vibronic al stării fundamentale Ψ_0 și excitate Ψ_n . Ele sunt nenule numai dacă produsul reprezentărilor ireductibile ale funcțiilor de undă Ψ_0 și Ψ_n conține reprezentarea ireductibilă a deplasării Q .

S-a dovedit analitic și confirmat printr-o serie de calcule numerice [7-9] că pentru orice sistem molecular $K_0 > 0$. Prin urmare, o curbura negativă K și, prin urmare, instabilitățile și distorsiunile structurale pot fi realizate numai datorită componente de cuplare vibronică negativă K_v și numai dacă $|K_v| > K_0$. Astfel, valoarea lui K_0 , decalajele de energie $\Delta_{0n} = E_n - E_0$ dintre stările ce interacționează, și constantele de cuplare vibronică F_{0n} sunt principalii parametri ai PEJT.

În lucrarea de față, valorile parametrilor PEJT au fost estimate prin fitarea profilurilor energetice calculate *ab initio* ale sistemelor de tip MHM^+ de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonului central către o moleculă M) la formula generală, obținută din teoria vibronică. În cel mai simplu caz al problemei PEJT cu două niveluri, când doar o stare excitată joasă contribuie în esență la instabilitatea stării fundamentale în configurația de referință, rădăcinile ecuației seculare corespunzătoare sunt:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} + K_{02})Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - K_{02})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \quad (4)$$

unde K_{01} și K_{02} sunt constantele de forță primară în starea fundamentală și, respectiv, starea excitată activă, iar Δ_{12} este decalajul de energie dintre stările mixate vibronic, $\Delta_{12} = E_2 - E_1$.

Optimizarea geometriei și calculele structurii electronice ale dimerilor protonați de tipul MHM^+ (unde M=piridina, butanone) în configurațiile lor nucleare înalt-simetrice: D_{2d} , D_{2h} – pentru piridină și C_{2h} – pentru butanonă, protonul fiind în centrul, la mijlocul distanței M-M, au fost efectuate în cadrul metodei RHF SCF folosind setul de bază 6-311G(p) [10]. Curbele de energie potențială de-a lungul deplasării protonilor în afara centrului au fost calculate luând în considerare interacțiunea configurațională (CI). Spațiul activ al CI includea patru orbitali moleculari ocupați și cinci inferiori neocupați. Toate calculele au fost efectuate utilizând versiunea PC GAMESS [11] a pachetului QC GAMESS (US).

Rezultate și discuții

În cadrul acestui studiu au fost determinate așa sisteme ca $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$, în care atomul de hidrogen migrează între atomii electronegativi de azot și oxigen. Optimizarea structurii geometrice și electronice ale configurațiilor nucleare înalt-simetrice prin metoda SCF-HF/6-311G(p) au indicat o frecvență imaginară negativă ω în ambele cazuri, datele sunt prezentate în Tabelele 1 și 2 de mai jos.

Tabelul 1. Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemul piridinei $(C_5H_5N)_2H^+$

	D_{2h}	D_{2d}
R _{H-N} (Å)	1,282	1,276
R _{N-N} (Å)	2,565	2,552
q _H	0,688	0,714
q _N	-0,289	-0,335
ω (cm ⁻¹)	1512,80 (b_{1u})	1451,09 (b₂)
E (u.a.)	-493,9016	-493,9058

Tabelul 2. Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemul butanonei $(C_3H_8CO)_2H^+$

	C_{2h}	C₁
R _{H-O} (Å)	1,183	0,998
R _{O-O} (Å)	2,365	2,527
q _H	0,898	0,769
q _O	-0,523	-0,514 / -0,412
ω (cm ⁻¹)	1055,43 (b_u)	-
E (u.a.)	-462,4968	-462,5007

Aceste frecvențe ω determină structurile simetrice a acestor dimeri protonați ca stări de tranziție și corespund migrării protonului de hidrogen central la una din moleculele din dimer, iar coordonata acestei deplasări este **b₂** pentru dimerul protonat al piridinei – $(C_5H_5N)_2H^+$ (Figura 1) și **b_u** pentru dimerul protonat al butanonei – $(C_3H_8CO)_2H^+$ (Figura 2).

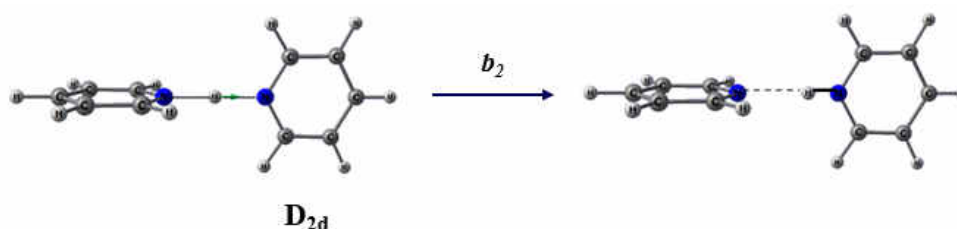


Fig. 1. Reprezentarea deformării **b₂** a configurației înalt-simetrice **D_{2d}** a sistemului $(C_5H_5N)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$

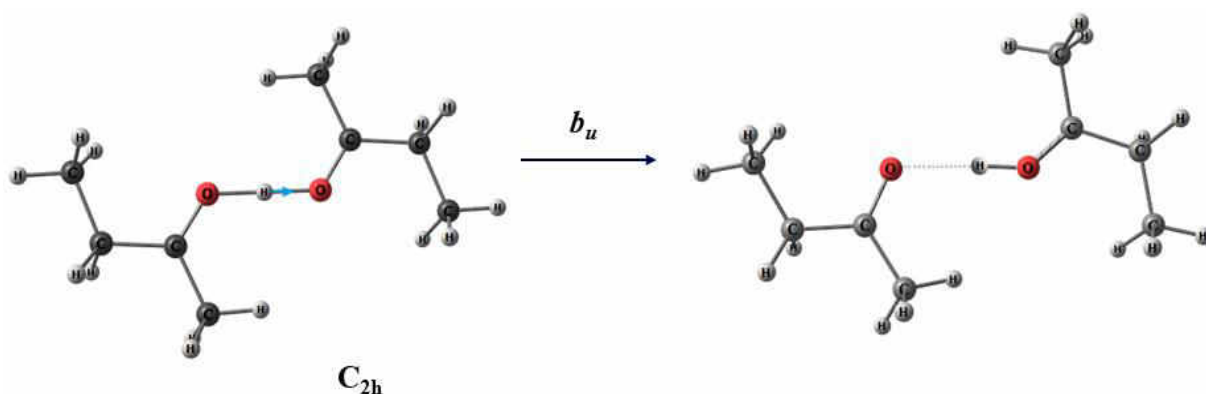


Fig. 2. Reprezentarea deformării b_u a configurației înalt-simetrice C_{2h} a sistemului $(C_3H_8CO)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_g+B_u)\otimes b_u$

Calcululele *ab initio* au demonstrat că SEPA stării fundamentale descrește în direcția deplasării atomului de hidrogen din poziția centrală, cu minimumul pentru sistemul $(C_5H_5N)_2H^+$ la 0,125 Å, iar pentru sistemul $(C_3H_8CO)_2H^+$ la 0,075 Å, ceea ce determină stabilizarea dimerilor protonați atunci când protonul central este deplasat către una din moleculele dimerului.

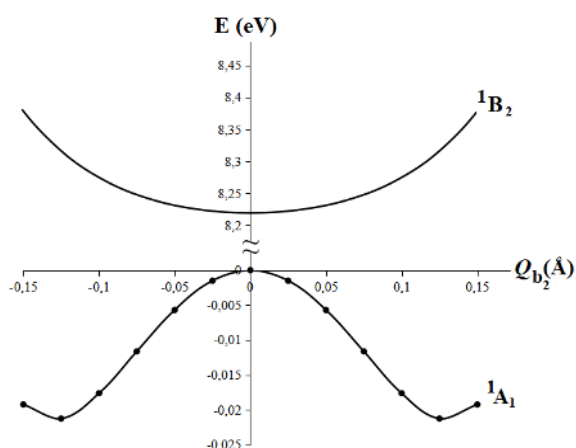


Fig. 3. Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul $(C_5H_5N)_2H^+$.

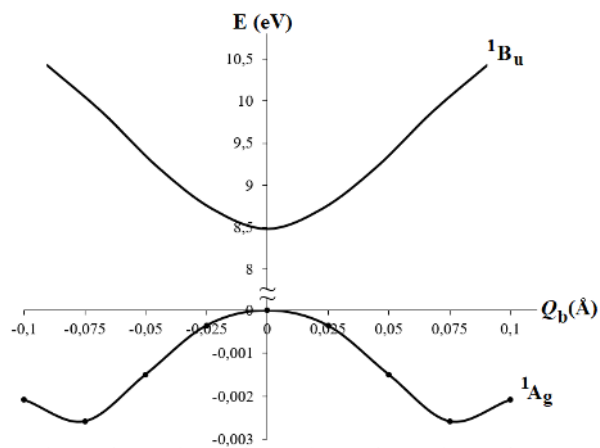


Fig. 4. Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul $(C_3H_8CO)_2H^+$

Pentru a explica transferul protonului în starea de tranziție a dimerilor studiați, din punct de vedere a teoriei vibronice, vor fi analizate interacțiunile stării fundamentale cu stările excitate respective, B_2 și B_u , obținute prin excitații monoelectronice, și se vor soluționa problemele PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$ pentru dimerul protonat al piridinei și $(A_g+B_u)\otimes b_u$ pentru dimerul protonat al butanonei. În ambele cazuri au fost estimați parametrii vibronici (Tabelul 3) prin fitarea curbelor SEPA calculate la formula generală din teoria vibronică (ecuația 4).

Tabelul 3. Valorile parametrilor vibronici: Constantele de cuplare PEJT F_{12} , decalajele de energie Δ , constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constantele de forță rezultate $-K_{gr}$ în configurațiile de referință D_{2d} —pentru piridină și C_{2h} —pentru butanonă

Parametrii vibronici	$(A_1+B_2) \otimes b_2$	$(A_g+B_u) \otimes b_u$
K_{01} (eV/Å ²)	17,593	18,652
K_{02} (eV/Å ²)	131,412	99,53
F (eV/Å)	9,689	9,253
Δ (eV)	8,219	8,478
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å ²)	-5,251	-1,546

Din Tabelul 3 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă în ambele cazuri, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective.

Concluzii

În această lucrare transferul de proton în toate sistemele considerate poate fi descris în cadrul Pseudo Efectului Jahn-Teller. Toate curbele de energie potențială calculate de-a lungul deplasărilor protonilor din centrul simetric coincid în întregime cu cele prezise prin teoria vibronică.

Astfel, dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de instabilitate $\varepsilon(Q)$ care rezultă din teoria PEJT, cu parametrii estimați folosind calcule cuanto-chimice poate servi ca model analitic parametrizat al potențialului adiabetic. Acest model analitic poate fi utilizat pentru a simula procesul transferului de proton în astfel de sisteme.

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare (nr.: 20.80009.5007.27) „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Bibliografie

1. JACQUEMIN D., ZUNIGA J., REQUENA A., CERON-CARRASCO J.P. Assessing the importance of proton transfer reactions in DNA. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, pp. 2467–2474.
2. CHEN CH., SHI T., CHANG W., ZHAO J. Essential roles of proton transfer in photocatalytic redox reactions. *ChemCatChem. The European Society Journal for Catalysis*, 2015, 7(5), pp. 724-731. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402880>
3. GERU I.I., GORINCHOY N.N., BALAN I.I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water clusters. *Ukrainian Journal of Physics*, 2012, 57(11), pp. 1149-1155. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ukjourph_2012_57_11_9

4. KONIG S., FALES H.M. Formation and decomposition of water clusters as observed in triple quadrupole mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1998, 9, pp. 814–822.
5. VALADBEIGI Y., ILBEIGI V., MICHALCZUK B., SABO M., MATEJCIK S. Effect of Basicity and Structure on the Hydration of Protonated Molecules, Proton-Bound Dimer and Cluster Formation: An Ion Mobility-Time of Flight Mass Spectrometry and Theoretical Study. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2019, 30, pp. 1242-1253. DOI: [10.1007/s13361-019-02180-z](https://doi.org/10.1007/s13361-019-02180-z)
6. VALADBEIGI Y., FARROKHPOUR H., TABRIZCHI M. Effect of hydration on the kinetics of proton-bound dimer formation: experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.*, 2014, 118, pp. 7663–7671.
7. GORINCHOY N., BALAN I., POLINGER V., BERSUKER I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the hydrogen-bonded [FHF]⁻ system. *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, 16(1), pp. 115-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.834>
8. BERSUKER I.B. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 2006, 616 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524769>
9. BERSUKER I.B., GORINCHOY N.N., POLINGER V.Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. *Theoretica Chimica Acta*, 1984, 66, pp. 161-172. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00549666>
10. HEHRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; POPLER, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(5), pp. 2257-2261. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
11. GRANOVSKY, A.A. GAMESS - computational chemistry program. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>