بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

مطالعه و محاسبه ی طول موج های ارتعاشات طیف رامان با استفاده از نظریه تابعی چگالی

احسان طالبیان و رسول ملک فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، صندوق پستی: ۱۷۵-۱۴۱۱۵

چکیده – پارامترهایی نظیر طول موج های ارتعاشی رامان و شدت ها برای نمونه تک بلور اسید فنیل سوسینیک با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی محاسبه شده و با نتایج تجربی حاصل از کار فردی به نام ساجان و همکاران مقایسه شده است. مطالعات بر روی طیف ارتعاشی چرخه های دی مرها در بلور با گروه های کربوکسیل از هر مولکول اسید نشان داد که باعث بوجود آمدن مرزهای هیدروژنی برای مولکول های مجاور میگردد. هدف از این مقاله یک بررسی جهت امکان شبیه سازی مقادیر تجربی بود و مقادیر بدست آمده نیز بر صحت و تطبیق بالای نتایج گرفته شده از محاسبات تاکید داشت.

کلید واژه- طیف رامان، اسید فنیل سوسینیک، نظریه تابعی چگالی.

The calculation and investigation of Raman vibrational spectra wavenumbers via DFT

Ehsan Talebian, Rasoul Malekfar

Atomic and Molecular Physics group, Physics Department, Faculty of Basic Science, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O. Box: 14115-175, I.R. Iran

Abstract- Parameters such Raman vibrational wavenumbers and the intensities for single crystal Phenylsuccinic acid with use of density functional theory (DFT) have been calculated and compared with results by Sajan et al. The investigations on the vibrational spectra of cycle dymers in crystal with carboxyl groups from each acid molecule create hydrogen bounds for near molecules. The aim of this paper is an investigation of experimentally values and the obtained values confirmed our calculations process.

Keywords: Raman spectra, Phenylsuccinic acid, density functional theory (DFT)

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

نظریه تابعی چگالی (DFT) یکی از روش های بسیار خوب و قدرتمند محاسباتی برای ساختارهای الکترونیکی می باشد[۱و۲و۳]. نتایج متعددی سابق بر این توسط افرادی مطالعه شده و حاکی از موفقیت آن ها در استفاده از این روش بوده است [۴و۵و۶]. این نظریه یکی از روش های خوب در جهت شبیه سازی مقادیر اعداد موجی ارتعاشی، ساختار مولکولی و همچنین انرژی کل می تواند باشد. برای شروع بهتر است به نتایج محاسبه شده با روش نظریه تابعی چگالی که با شیوه B3LYP بدست آمده و همچنین در مراجع [۷و۸و۹] ارائه شده توجه شود. شایان ذکر است که محاسبات در پایه 6-311+G(d, 2p) با در نظر داشتن یک درجه ی اختلال کوانتومی و همچنین اثرات قطبیت اوربیتال های 2d در اندرکنش انجام شده است.

۲- جزئیات محاسبات انجام شده

تمامی محاسبات اوربیتال مولکولی بر پایه ab با استفاده از نرم افزار گوسین انجام گرفته است [۱۰]. در فرآیند این محاسبات، ساختار مولکول اسید فنیل سوسینیک بهینه سازی شده و اعداد موجی رامان با استفاده از پایه B3LYP/6-311G (d,2p) محاسبه شده است. تمامی ساختارهای بهینه سازی شده با انرژی کمینه تطبیق داده شده اند. اعداد موجی ارتعاشی هماهنگ با استفاده از مشتق درجه دوم برای تطبیق همگرایی به بهترین وجه بر روی سطح پتانسیل و برای ارزیابی انرژی های ارتعاشی نقطه صفر محاسبه شده اند. در ساختارهای بهینه که در این پژوهش در نظر گرفته شده اند، مدهای فرکانسی مجازی مشاهده نمی شوند، که نشان دهنده انتخاب صحیح سطح انرژی پتانسیلی حداقلی می باشد. هندسه ی بهینه توسط حداقل سازی انرژی نسبت به تمامی کمیت های هندسی بدون تحمیل هیچ گونه قیدی بر تقارن مولکولی محاسبه شده است. محاسبات نیز با استفاده از برنامه گوسین ۰۳ بوده که در محیط ویندوز انجام شده است. در این محاسبه سعی بر حداکثر بهینه سازی ساختار مورد مطالعه با استفاده از نظریه تابعی چگالی و با در نظر گرفتن روش گرادیانی و پایه انتخابی 6-311G (d,2p) شده است. محاسبات نظریه تابعی چگالی با تابع B3LYP انجام یافته است که در آن تابع های غیر کانونی Becke [۱۰و۱۱] و تابع های همبستگی Lee-Yang-Parr به کار برده شده است. پس از تکمیل فرآیند بهینه سازی، هسین که همان مشتق درجه دوم انرژی به عنوان یک تابعی از مختصات هسته است محاسبه شده و برای ارزیابی اینکه ساختار بطور صحیحی کمینه شده باشد مورد بررسی واقع می شود [۱۲و۱۳]. فرکانس های ارتعاشی که از آن برای شبیه سازی طیف های ارائه شده در این مقاله استفاده شده است از همین مشتقات مرتبه دوم استخراج شده است. تمامی محاسبات انجام شده نیز بر پایه ی دمای اتاق که ۳۰۰ درجه کلوین بوده می باشد.

۳- تحلیل ارتعاشات

تحلیل طیف ارتعاشی اسید فنیل سوسینیک بر پایه شبیه سازی نظری و طیف تجربی FTIR و طیف تجربی رامان با استفاده از نظریه تابعی چگالی در تراز B3LYP/6-311G (d,2p) انجام شده است. مدهای ارتعاشات متیلن، اسید کربوکسیل و حلقه ی فنیل بطور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته است. اعداد موجی ارتعاشی محاسبه شده، مکان های نوار رامان اندازه گیری شده در جدول ۱ ارائه شده اند.

۳-۱- ارتعاشات حلقه فنیل

ارتعاشات کششی (stretching) C-H در تک جانشینی حلقه های بنزن بطور معمول در ناحیه ی ۳۰۰۰ - ۳۱۰۰cm^{-1} مشاهده می شود. نوارهای با شدت ضعیف رامان در ۳۰۶۲ و cm^{-1} ۳۰۲۵ می باشند. مد کششی C-C [۱۴و۱۵و۱۶] یک مد قوی رامان در cm^{-1} ۱۰۶۴ می باشد. نوار ضعیف رامان همچنین در cm^{-1} ۱۵۰۱ مشاهده می شود. مد خمشی (bending) CH به عنوان مدی ضعیف در cm^{-1} ۱۲۵۵، cm^{-1} ۱۰۷۷ و نواری قوی در cm^{-1} ۱۱۸۲ در طیف رامان ظاهر می شود. در ناحیه cm^{-1} ۱۱۰۰ - cm^{-1} ۱۰۰۰ نیز بطور قابل ملاحظه ای رامان فعال می باشد که cm^{-1} ۱۰۳۲ نشان دهنده ی همین موضوع است.

۳-۲- ارتعاشات گروه متیلن

مد کششی پاد متقارن C-H گروه متیلن در ناحیه حول cm^{-1} ۲۹۴۰ و مد متقارن آن در حوالی cm^{-1} ۲۸۶۰ مورد انتظار است [۱۱و۱۲و۱۳و۱۴و۱۵]. مد کششی پادمتقارن CH_2 در اسید فنیل سوسینیک دارای مدی در

حد میانه در طیف رامان در حوالی $2955\ cm^{-1}$ و $2965\ cm^{-1}$ می باشند. در حالتی که این مد متقارن باشد نیز در حوالی $2930\ cm^{-1}$ و بصورت تیز خواهد بود. اعداد موجی محاسبه شده مدهای بالا برای مدهای کششی متقارن و پادمتقارن متیلن به ترتیب برابر با $2950\ cm^{-1}$ و $2922\ cm^{-1}$ می باشند.

ارتعاشات برشی CH_2 بطور معمول در ناحیه ی ۱۴۵۱ - $1432\ cm^{-1}$ ظاهر می شود که اغلب در برگیرنده نوارهای متوسط گونه هستند [۱۴و۱۵]. نوارهای ضعیف در $1440\ cm^{-1}$ مربوط به مد برشی CH_2 (scissoring) مربوط به طیف رامان است. ارتعاشات جنبانه ای متیلن بطور معمول در حوالی $1320\ cm^{-1}$ می باشند. در ماده تحت مطالعه در این مقاله نیز این ارتعاشات در $1279\ cm^{-1}$ می باشند که با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی بدست آمد. ارتعاشات رقاصکی (twisting) و نوسانی (rocking) CH_2 در بررسی طیف رامان در $1070\ cm^{-1}$ و $734\ cm^{-1}$ ظاهر می شوند که با نتایج گزارش شده در مراجع [۶و۱۴و۱۵] که به ترتیب برابر ۱۰۷۸ و $730\ cm^{-1}$ می باشند مطابقت بسیار خوبی دارند.

۳-۳- ارتعاشات گروه کربونیل

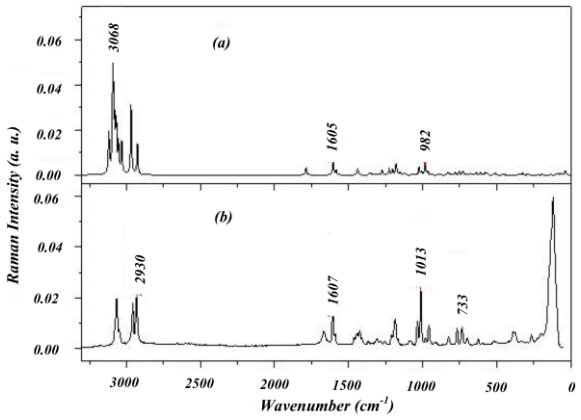
در یک گروه کربوکسیل غیر یونیزه (COOH)، ارتعاشات کششی کربونیل [C=O] اغلب در ناحیه موجی از ۱۷۵۵ - $1750 cm^{-1}$ ظاهر می گردد. اگر دی مر را به عنوان یک جزء دست نخورده در نظر بگیریم، آنگاه دو ارتعاش کششی کربونیل در طیف رامان در محدوده $1680\ cm^{-1}$ - $1640 cm^{-1}$ برای کشش متقارن خواهیم داشت [۱۴و۱۵]. در این مقاله ارتعاش کششی مد کربونیل در $1666\ cm^{-1}$ است که دارای مقداری در حد میانه می باشد.

۳-۴- ارتعاشات گروه هیدروکسیل

نوارهای کششی و خمشی هیدروکسیل می توانند توسط عرض و شدت نوار شناسایی شوند که آن نیز به طول پیوند هیدروژن وابسته است. در فرم دی مری پیوند هیدروژن، نوار کششی O-H یک پیک رامان بسیار قوی در نقطه ی $1296\ cm^{-1}$ دارد که به علت مد هم صفحه ی دگردیسی است. مد خارج از صفحه گروه O-H به عنوان مد بسیار قوی یک پیک در $980\ cm^{-1}$ مربوط به طیف رامان به ما خواهد داد. مد کششی C-O (H) به عنوان یک نوار میانی در طیف رامان در $1186\ cm^{-1}$ ظاهر می شود.

۳-۵- مدهای خارجی

ارتعاشات شبکه معمولا در ناحیه ای در حوالی ۰ - $300\ cm^{-1}$ می باشند. این مدها ناشی از ارتعاشات چرخشی و انتقالی مولکول ها و ارتعاشات می باشند و در برگیرنده پیوند هیدروژنی هستند. نوارهای با اعداد موجی کم ارتعاشات پیوند هیدروژن در طیف رامان بطور غالب ضعیف، پهن و نامتقارن هستند. ارتعاشات شبکه ی نوع چرخشی اغلب قوی تر از نوع انتقالی هستند [۱۶]. ارتعاشات درون مولکولی با اعداد موجی کم در بردارنده ی دو نوار OH…O دی مر در ۵۴، ۱۲۵ و $174\ cm^{-1}$ به یک حرکت پیچشی از دو مولکول در بردارنده ی چرخش درون صفحه ای مولکول ها در برابر همدیگر نسبت داده می شود.



شکل ۱: (a) طیف رامان شبیه سازی شده اسید فنیل سوسینیک با محاسبات B3LYP/6-311 G(d,2p). (b) طیف تجربی نزدیک زیر قرمز تبدیل فوریه رامان اسید فنیل سوسینیک.

۴- نتیجه‌گیری

محاسبات نظریه تابعی چگالی با استفاده از تراز B3LYP/6–311G (d, 2p) برای بدست آوردن اعداد موجی ارتعاشی و شدت ها در تک بلور اسید فنیل سوسینیک مورد استفاده قرار گرفت. بررسی و رسیدگی طیف ارتعاشی شکل یافتن چرخه ی دی مرها را در بلور مورد مطالعه با گروه های کربوکسیل از هر مولکول

هیدروژن اسید حفاظت شده به آن مولکول های مجاور تصدیق می کند. طیف ارتعاشی محاسبه شده که با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی بدست آمد در تظابق بالایی با مقادیر تجربی ثبت شده می باشند که حاکی از موفقیت شبیه سازی در این زمینه می باشد. نتایج بدست آمده بر صحت بالای نتایج بدست آمده از محاسبات نظری از طریق تطابق آن با مقادیر تجربی ثبت شده قبلی حکایت دارد.

مراجع

[1] Ying Zhang, Y. Luo, X. Xu, Basis set dependence of the doubly hybrid XYG3 functional, J. Chem. Phys. 133 (2010) 104105–104116.

[2] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.

[3] E. Talebian,M. Talebian, A comparative DFT study on the differences between normal modes of polyethylene and polyethylene glycol via B3LYP Hamiltonian and the Hartree–Fock method in multiple bases, Optik 125 (2014) 228 231

[4] W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemists Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Berlin, 2001.

[5] R. Zeller, Density functional theory and linear scaling, in: J. Grotendorst, N. Attig, S. Blugel, D. Marx (Eds.), Multiscale Simulation Methods in Molecular Sciences, vol. 42, Julich Supercomputing Centre, Forschungszentrum Julich, NIC Series, Germany, 2009, pp. 121–144, See website: http://juwel.fzjuelich.de:8080/dspace/bitstream/2128/3590/1/nic-series-volume42.pdf <http://juwel.fz-juelich.de:8080/dspace/bitstream/2128/3590/1/nic-seriesvolume42.pdf>.

[6] M. Talebian, E. Talebian, A. Abdi, The calculation of active Raman modes of quartz crystal via density functional theory based on B3LYP Hamiltonian in 6–311+G (2d) basis set, Pramana-J. Phys. 5 (2012) 803–810.

[7] D. Sajan, V. Bena Jothy, TH. Kuruvilla, I. Hubert JOE, NIR–FT Raman, FT–IR and surface-enhanced Raman scattering and DFT based theoretical studies on the adsorption behaviour of (S)-Phenylsuccinic acid on silver nanoparticles, J. Chem. Sci., 122, No. 4, (2010) 511–519.

[8] J. B. Foresman, A. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods (2nd edn). Gaussian Incorporated: Pittsburgh, PA (1996).

[9] T. Rasheed and Sh. Ahmad; "Computational studies of vibrational spectra and molecular properties of 6-methyluracil using HF, DFT and MP2 methods"; Indian J. Phys. 85, (2011) 239-260.

[10] Tao, Zhiming, and Yan Fang. "An experimental and theoretical study on the adsorption behaviors of MHBA ions on silver nano-particles." *Journal of molecular structure* 797.1 (2006) 40-43.

[11] Colthup N B, Daly L H and Wiberley S E 1990 Introduction to infrared and Raman spectroscopy (New York: Academic Press)

[12] Socrates G 1980 Infrared characteristic group frequencies (Wiley Interscience Publication)

[13] Varsanyi G 1969 Vibrational spectra of benzene derivatives (New York: Academic Press)

[14] Dollish F R, Fateley W G and Bentley F F 1997 Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds (New York: John Wiley and Sons)

[15] Smith B C 1996 Infrared spectral interpretation (Boca Raton: CRC Press)

[16] Nibbering, Erik TJ, and Thomas Elsaesser. "Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase." *Chemical reviews* 104.4 (2004) 1887-1914.