

## NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT HÓA HỌC LƯỢNG TỬ LIÊN KẾT HIĐRÔ CHUYỂN DỜI XANH CỦA PHỨC GIỮA $\text{CHF}_3$ VỚI $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ TRONG PHA KHÍ

Đến Tòa soạn 5-01-2007

NGUYỄN TIẾN TRUNG<sup>1</sup>, TRẦN THÀNH HUẾ<sup>2</sup>, NGUYỄN MINH THỌ<sup>3</sup>,  
NGUYỄN PHI HÙNG<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hoá học, Đại học Qui Nhơn

<sup>2</sup>Khoa Hoá Học, Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Hoá học, Đại học Leuven, Vương Quốc Bỉ

### SUMMARY

All calculations were performed at the different high level of theory by using both the two methods MP2, B3LYP and the basis sets 6-31+G(d,p), 6-31++G(2d,2p). The interaction energies are corrected with ZPE and BSSE, about -0.16 and -1.40 kcal.mol<sup>-1</sup>. The blue-shifts have obtained in all the examined complexes. The electric field of the H-acceptor is the fundamental condition for the blue-shifting hydrogen bond. The C-H bond length upon complex formation is controlled by a balance of two main factors acting in opposite directions. This is rehybridization of C atom and strongly hyperconjugative interaction in complex. The NBO analysis indicates that the H-index is not major reason for physical origin of improper blue-shifting hydrogen bond but the EDT is also reason for the contraction. The  $R_E$  energy index is also a discriminative factor for the blue-shift and the red-shift in the stretching frequency.

### I - GIỚI THIỆU

Trong nửa thập kỉ gần đây liên kết hiđrô chuyển dời xanh kiểu X-H...Y (X: C, Si, P, N, O) là một mô hình được nghiên cứu rộng khắp trên thế giới [5 - 7] cả về lý thuyết và thực nghiệm nhằm mục đích tìm hiểu bản chất và luôn đặt câu hỏi: hai loại liên kết này có bản chất khác nhau hay không và nếu có thì khác nhau như thế nào?. Những đặc trưng nổi bật của kiểu liên kết hiđrô chuyển dời xanh khác so với liên kết hiđrô chuyển dời đỏ cổ điển là sự rút ngắn liên kết, chuyển dời xanh của tần số dao động hóa trị X-H và giảm của cường độ hồng ngoại. Nhiều cách tiếp cận về mặt lý thuyết để giải thích cho kiểu liên kết hiđrô chuyển dời xanh: phân tích NBO dựa vào sự chuyển điện tích, ảnh hưởng

cân bằng của siêu liên hợp và tái lai hóa [1], mô hình phân li năng lượng, tương tác đẩy Pauli, và cuối cùng là mô hình về sự hình thành của liên kết hiđrô do điện trường đồng nhất [2, 4]. Tuy nhiên, cũng có nhiều tác giả cho rằng không có sự khác nhau cơ bản giữa liên kết hiđrô chuyển dời xanh và đỏ như Alabugin, Scheiner, Cubero. Tiếp nối bài báo trước [9], bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu mới của chúng tôi về bản chất thực sự của loại liên kết hiđrô chuyển xanh đồng thời có so sánh cụ thể với liên kết hiđrô chuyển dời đỏ cổ điển.

### II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

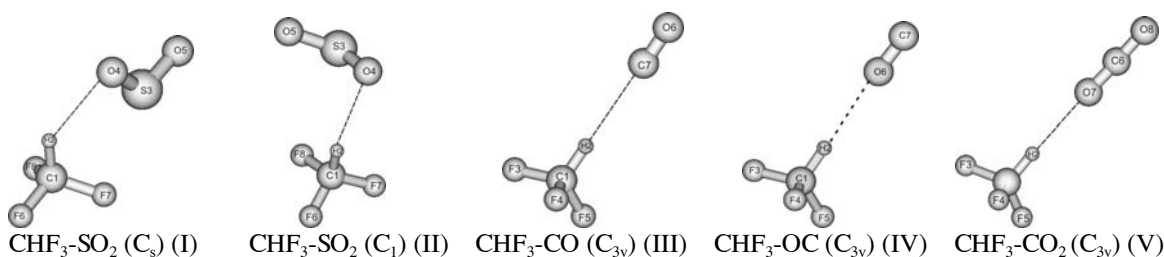
Hình học của các monome và phức được tối

u theo hai phương pháp B3LYP, MP2 với bộ hàm cơ sở 6-31+G(d,p) và 6-31++G(2d,2p). Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE và BSSE. Điện tích trên nguyên tử, mật độ electron trên orbital phân tử, hệ số orbital lai hoá được tính dựa vào mô hình sự chiếm orbital liên kết thuần túy NBO (natural bond orbital). Năng lượng tương tác siêu liên hợp được tính theo thuyết nhiễu loạn bậc hai. Chỉ số theo năng lượng  $R_E$  mà chúng tôi đã đưa ra [9] được tính

theo công thức:  $R_E = \frac{E_H^{(2)}}{E_{M \rightarrow C}^{(2)}}$ , Trong đó:

$$E_H^{(2)} = E^{(2)}[n(Y) \text{ và } \sigma(Y-U) \rightarrow \sigma^*(X-H)] \text{ và}$$

$$E_{M \rightarrow C}^{(2)} = E_{IM}^{(2)}[n(Z) \text{ và } \sigma(W-Z) \rightarrow \sigma^*(X-H)] - E_{IC}^{(2)}[n(Z) \text{ và } \sigma(W-Z) \rightarrow \sigma^*(X-H)]$$



Hình 1: Hình học của các phức giữa  $\text{CHF}_3$  và  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$

Nhìn vào bảng 1 thấy rằng tất cả các phức đều cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh. Ứng với phương pháp và bộ hàm cơ sở khác nhau, sự rút ngắn liên kết C-H khác nhau. Tuy nhiên mức độ khác biệt không lớn và không ảnh hưởng tới sự chuyển dời của phức. Do vậy có thể nói rằng phương pháp và bộ hàm cơ sở không ảnh hưởng tới sự chuyển dời xanh hay đỏ của phức. Gần liền với sự rút ngắn liên kết C1-H2 của phức là sự tăng tần số dao động hóa trị C1-H2 và sự giảm cường độ hồng ngoại tương ứng. Kết quả này phù hợp với mô hình điện trường của Hermansson [2, 4]. Tuy nhiên, trái ngược với phức của  $\text{CHCl}_3 \square \text{OSO}$  [8] mặc dù cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh nhưng cường độ hồng ngoại tăng. Điều này là do đạo hàm của mômen lưỡng cực theo tọa độ của 2 phân tử  $\text{CHF}_3$  và  $\text{CHCl}_3$  có trị số trái dấu nhau.

Giá trị liên kết C-H rút ngắn nhiều nhất trong phức I ( $C_s$ ) theo mức MP2/6-31++G(2d,2p) và rút ngắn nhỏ nhất trong phức

Với  $E_H^{(2)}$ ,  $E_{IM}^{(2)}$ ,  $E_{IC}^{(2)}$  lần lượt là tổng năng lượng siêu liên hợp của phức, tổng năng lượng tương tác chuyển  $\bar{e}$  đến  $\sigma^*(X-H)$  trong phân tử cho proton biệt lập và tổng năng lượng tương tác chuyển  $\bar{e}$  đến  $\sigma^*(X-H)$  của phân tử cho proton khi đã hình thành phức theo thuyết nhiễu loạn bậc 2. Tất cả các thông số trên đều được tính bằng phần mềm Gaussian 2003.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Hình học, tần số dao động hóa trị, năng lượng tương tác

Kết quả tối ưu hình học theo các mức lí thuyết thu được các phức có năng lượng cực tiểu trên bề mặt thế năng được chỉ ra như ở hình 1.

III ( $C_{3v}$ ) theo B3LYP/6-31++G(2d,2p). Khi phức được hình thành tất cả các độ dài liên kết C-F đều tăng, ngoại trừ liên kết C1F6 trong phức (I,II) bị rút ngắn. Kết quả từ bảng 1 cũng cho thấy liên kết S3-O4 (I,II), C7-O6 (IV), C6-O7 (V) đều kéo dài hơn, còn các liên kết S3-O5 (I,II), C6-O8 (V) rút ngắn. Kết quả này hoàn toàn bình thường khi phức có liên kết hiđrô. Tuy nhiên, có sự khác thường là liên kết C7-O6 trong phức (III) rút ngắn đáng kể, xin xem bảng 1. Điều này có thể khi hình thành phức mật độ electron đáng kể trong orbital phản liên kết của CO đã chuyển vào phân tử  $\text{CHF}_3$ , làm cho liên kết CO trở nên bền hơn. Năng lượng tương tác của các phức đã hiệu chỉnh ZPE, BSSE nằm trong khoảng -0,16 đến -0,40 kcal.mol<sup>-1</sup>. Trong đó bền nhất là phức giữa  $\text{CHF}_3$  với  $\text{SO}_2$  và kém bền nhất là phức  $\text{CHF}_3 \square \text{OC}$ . Năng lượng tương tác  $\text{CHF}_3$  và  $\text{SO}_2$  dương hơn so với phức giữa  $\text{CHCl}_3$  và  $\text{SO}_2$  [8, 9] vì độ phân cực của C-H trong  $\text{CHF}_3$  thấp hơn so với  $\text{CHCl}_3$  (entani pi của

quá trình tách proton lần lượt bằng 1577, 1494 phức theo phương pháp khác nhau được liệt kê kJ.mol<sup>-1</sup> [3]). Độ dài liên kết hiđrô trong các trong bảng 2.

Bảng 1: Thông số hình học, tần số và năng lượng tương tác các phức giữa CHF<sub>3</sub> với SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>

Phức	Độ lệch	MP2/6-31+G(d,p)	MP2/6-31++G(2d,2p)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-31++G(2d,2p)
(I), (II, trong ngoặc)	C1H2	-0,00139 (-0,00129)	-0,00156 (-0,00111)	-0,00181 (-0,00128)	-0,00145 (-0,00112)
	C1F6	-0,00120 (-0,00134)	-0,00151 (-0,00098)	-0,00114 (-0,00094)	-0,00077 (-0,00056)
	C1F7	0,00395 (0,00276)	0,00349 (-0,00112)	0,00405 (-0,00003)	0,00282 (0,00022)
	C1F8	0,00395 (0,00515)	0,00349 (0,00706)	0,00405 (0,00717)	0,00282 (0,00535)
	S3O4	0,00177 (0,00149)	0,00213 (0,00168)	0,00295 (0,00292)	0,00253 (0,0025)
	S3O5	-0,00056 (-0,00057)	0,00002 (-0,00066)	-0,00151 (-0,00160)	-0,00119 (-0,00137)
	<i>f</i> ̃	24,8 (23,0)	25,5 (19,7)	28,8 (23,1)	23,5 (20,7)
	<i>f</i> I	-13,6 (-13,6)	-11,6 (-10,6)	-14,6 (-16,6)	-11,3 (-13,5)
	$\Delta E^{BSSE}$	-1,34 (-1,40)	-1,27 (-1,30)	-1,18 (-1,17)	-1,03 (-1,02)
(III), (IV, trong ngoặc)	C1H2	-0,00068 (-0,00051)	-0,00098 (-0,00102)	-0,00054 (-0,00062)	-0,00042 (-0,00049)
	CF	0,00181 (0,00096)	0,00166 (0,00069)	0,00138 (0,00084)	0,00122 (0,0007)
	C7O6	-0,00115 (0,00061)	-0,00101 (0,00041)	-0,00147 (0,00101)	-0,0013 (0,0007)
	<i>f</i> ̃	17,0 (16,0)	21,1 (22,6)	12,6 (13,8)	11,25 (12,4)
	<i>f</i> I	-21,1 (-15,9)	-20,0 (-15,5)	-22,4 (-15,6)	-18,9 (-12,8)
	$\Delta E^{BSSE}$	-0,66 (-0,18)	-0,50 (-0,16)	-0,41 (-0,28)	-0,39 (-0,18)
(V)	C1H2	-0,00098	-0,00111	-0,00095	-0,00079
	CF	0,00171	0,00138	0,00159	0,00141
	C6O7	0,00131	0,00087	0,00166	0,00127
	C6O8	-0,00215	-0,00234	-0,0021	-0,00196
	<i>f</i> ̃	25,18	26,85	23,08	20,11
	I	-22,1	-20,7	-22,5	-19,0
	$\Delta E^{BSSE}$	-0,94	-0,76	-0,74	-0,66

Độ lệch *f*r theo (Å), tần số *v* theo (cm<sup>-1</sup>), cường độ hồng ngoại I theo (km.mol<sup>-1</sup>), năng lượng tương tác theo (kcal.mol<sup>-1</sup>).

Bảng 2: Độ dài liên kết hiđrô C-H...O(C) trong các phức

	MP2/6-31+G(d,p)	MP2/6-31++G(2d,2p)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-31++G(2d,2p)
(I)	2,55	2,59	2,57	2,65
(II)	2,47	2,56	2,50	2,57
(III)	2,68	2,64	2,74	2,80
(IV)	2,54	2,48	2,64	2,69
(V)	2,39	2,35	2,45	2,52

Độ dài liên kết hiđrô H...O(C) của các phức với các phương pháp và bộ hàm khác nhau không khác nhau nhiều, trong khoảng từ 2,35 - 2,80 Å. Dài nhất là trong phức III, có lẽ do C có độ âm điện nhỏ hơn so O. Nếu cùng bộ hàm, liên kết hiđrô theo MP2 cho kết quả ngắn hơn so với B3LYP. Khi cùng một phương pháp, bộ hàm 6-31+G(d,p) cho liên kết hiđrô ngắn hơn so với bộ hàm 6-31++G(2d,2p) trong B3LYP. Kết luận này cũng đúng trong các phức với SO<sub>2</sub> nhưng không còn đúng trong các phức với CO, CO<sub>2</sub> theo phương pháp MP2.

## 2. Phân tích NBO

Phân tích NBO đã được tiến hành theo mức lý thuyết MP2/6-31++G(2d,2p) cho tất cả các phức, kết quả đưa ra ở bảng 3. Alabugin và cộng sự cho rằng sự thay đổi độ dài liên kết X-H được xác định bằng sự cân bằng của những yếu tố: kéo dài nhờ tương tác siêu liên hợp  $n(Y) \rightarrow (\sigma^*X-H)$  mạnh và rút ngắn nhờ vào sự tái lai hóa của X trong X-H. Mặt khác, theo Hobza [7] ảnh hưởng sự tái phân bố mật độ electron có quan hệ với sự rút ngắn liên kết X-H. Tuy nhiên, chứng minh cụ thể cho mối liên hệ này chưa được đưa ra. Từ kết quả bảng 3, hầu hết mật độ electron ở  $\sigma^*(C-H)$  của phức đều giảm, ngoại trừ trong phức (III). Độ giảm nhiều nhất trong phức (I) và ít nhất trong phức (V), đồng thời có sự tăng %s của C trong khoảng 0,38 - 0,59%. Hai yếu tố này thuận lợi cho sự rút ngắn C1-H2 (bảng 1). Mật độ electron ở  $\sigma^*(C1-H2)$  trong phức (III) tăng đáng kể với giá trị 0,00593e, sẽ làm cho liên kết C1H2 kéo dài nhưng kết quả thu được liên kết C1H2 rút ngắn. Kết quả này được giải thích do sự tăng đáng kể mật độ electron trong orbital  $\sigma(C1-H2)$  và sự tăng %s bù vào sự tăng electron trong orbital  $\sigma^*(C1-H2)$  nên liên kết vẫn được rút ngắn. Liên kết C1H2 rút ngắn còn được ủng hộ bởi sự tăng điện tích âm của C và giảm điện tích âm trên H, tuân theo quy tắc Bent. Như vậy, yếu tố ảnh hưởng đến sự rút ngắn liên kết C1H2 là sự tái lai hóa và tái phân cực.

Liên kết C1F6 trong phức I, II rút ngắn do sự giảm mật độ electron đáng kể ở  $\sigma^*(C1-F6)$ , xấp xỉ 0,001e, mặc dù có sự giảm nhẹ ở  $\sigma(C1-F6)$ . Các liên kết CF trong phức III, IV, V

đều có giá trị mật độ electron ở  $\sigma^*(C-F)$  giảm và  $\sigma(C1-F6)$  tăng nhẹ. Hai yếu tố này đều thuận lợi cho sự rút ngắn liên kết. Tuy nhiên, kết quả tính cho thấy liên kết được kéo dài do %p của C trong C-F gia tăng trong khoảng 0,12 - 0,19%, yếu tố này quyết định sự kéo dài liên kết CF. Giải thích tương tự cho liên kết C1F7 trong phức I, II mặc dù có sự giảm mật độ electron ở  $\sigma^*(C1-F7)$ .

Độ dài liên kết S3O5 (I, II), C6O8 (V) ngắn lại vì mật độ electron giảm ở orbital phản liên kết và ngược lại mật độ electron ở orbital phản liên kết tăng làm cho liên kết S3O4 (I, II), O6C7 (IV), C6O7 (V) kéo dài ra (bảng 1). Sự chuyển mật độ electron tổng EDT là rất nhỏ, trị tuyệt đối nhỏ hơn giá trị 0,01e và tất cả các phức đều cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh. Chỉ số hiđrô H<sub>1</sub> trong khoảng 0,02 - 0,71 vẫn cho phức có liên kết chuyển dời xanh. Vì vậy, chỉ số H<sub>1</sub> nhỏ hơn 0,3 không còn là tiêu chí, tuy nhiên chỉ số EDT (theo Hobza) vẫn là yếu tố đáng được xem xét. Alabugin cho rằng năng lượng tương tác siêu liên hợp  $n(Y) \rightarrow \Delta\sigma^*(C-H)$  nhỏ hơn 5 kcal.mol<sup>-1</sup> và năng lượng liên kết nhỏ hơn 3 kcal.mol<sup>-1</sup> sẽ cho liên kết chuyển dời xanh. Kết luận này phù hợp với hệ chúng tôi đang xét, kết quả như ở bảng 3. Chỉ số theo năng lượng R<sub>E</sub> có giá trị đều nhỏ hơn 2,89 và các phức đều cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh. Chúng tôi muốn kiểm tra chỉ số R<sub>E</sub> và đồng thời muốn xem phân tử nhận proton ảnh hưởng như thế nào tới liên kết hiđrô chuyển dời xanh và đỏ, do vậy đã nghiên cứu phức giữa CHF<sub>3</sub> và X (F, Cl, Br, OH). Các thông số tiêu biểu được chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 4 cho thấy tất cả các phức đều cho liên kết hiđrô chuyển dời đỏ, với sự kéo dài liên kết C-H lớn nhất trong phức với F<sup>-</sup> và nhỏ nhất ở Br<sup>-</sup>. Tương ứng với sự tăng độ dài liên kết là sự giảm tần số và tăng cường độ hồng ngoại với giá trị rất lớn. Ở đây, mặc dù có sự tăng đồng thời %s của C, điện tích âm trên C, điện tích dương trên H nhưng liên kết C-H vẫn dài ra do độ tăng rất lớn mật độ electron ở  $\sigma^*(C-H)$ . Năng lượng siêu liên hợp lớn, trị EDT lớn hơn 0,03e nên cho chuyển dời đỏ, phù hợp quy tắc của Hobza. Tất cả các chỉ số năng lượng R<sub>E</sub> của các phức CHF<sub>3</sub>...X<sup>-</sup> (X: F, Cl, Br, OH) đều lớn hơn so với

Bảng 3: Phân tích NBO của các phức theo phương pháp MP2/6-31++G(2d,2p)

Phức	Liên kết	$\Delta\sigma(\text{C-X})$	$\Delta\sigma^*(\text{C-X})$	EDT(e)	$H_1$	$E_H$	$R_E$	$\Delta\%s(\text{C-H})$	$\Delta q \cdot 10^{-3} \text{ (e)}$	
		$\cdot 10^{-3} \text{ (e)}$	$\cdot 10^{-3} \text{ (e)}$					$\Delta\%p(\text{C-F})$	C	H
(I)	C1H2	-0,04	-1,21	-0,0020	0,61	1,25	0,56	0,54	-7,26	17,00
	C1F6	-0,04	-0,91					-0,01		
	C1F7	-0,24	-0,37					0,3		
	C1F8	-0,24	-0,37					0,3		
	S3O4	-0,37	0,13							
	S3O5	-0,07	-2,22							
(II)	C1H2	-0,26	-0,82	-0,0015	0,55	1,52	0,54	0,48	-5,55	15,85
	C1F6	-0,09	-1,01					0,02		
	C1F7	-0,20	-1,5					0,07		
	C1F8	-0,12	2,05					0,47		
	S3O4	-4,94	2,59							
	S3O5	-1,91	-0,86							
(III)	C1H2	0,54	5,93	-0,0083	0,71	5,48	2,89	0,53	-13,13	10,45
	CF	0,08	-0,65					0,19		
	C7O6	-0,01	0,00							
(IV)	C1H2	0,22	-0,32	-0,0030	0,11	1,84	1,30	0,38	-7,99	10,30
	CF	0,02	-0,43					0,12		
	O6C7	-0,002	0,03							
(V)	C1H2	0,25	-0,08	-0,0034	0,02	2,86	1,88	0,59	-10,33	15,51
	CF	0,01	-0,57					0,19		
	C6O7	-0,92	0,37							
	C6O8	0,24	-10,17							

$E_H$  (kcal.mol<sup>-1</sup>): năng lượng siêu liên hợp,  $R_E$ : chỉ số năng lượng,  $H_1$ : chỉ số hiđrô, EDT(e): sự chuyển mật độ electron tổng,  $\Delta\%s$ : độ lệch phần trăm đặc tính s,  $\Delta\%p$ : độ lệch phần trăm đặc tính p, q(e): điện tích.

Bảng 4: Các thông số của phức CHF<sub>3</sub>...X<sup>-</sup> (X: F, Cl, Br, OH) so với các monome tương ứng theo phương pháp MP2/6-31++G(2d,2p)

Phức	$f_r$ , Å	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$f_I$ , km.mol <sup>-1</sup>	$R_E$	EDT, e	$\Delta\sigma^*(\text{C-H})$ , $\cdot 10^{-3} \text{ (e)}$	$E_H$	$\Delta\%s$	$\Delta q_C$ , $\cdot 10^{-3} \text{ e}$	$\Delta q_H$ , $\cdot 10^{-3} \text{ e}$	$\Delta q_F$ , $\cdot 10^{-3} \text{ e}$
CHF <sub>3</sub> ...F <sup>-</sup>	0,0516	-723,9	943,0	5,47	-0,078	49,05	70,1	6,61	-98,2	160,9	-46,9
CHF <sub>3</sub> ...Cl <sup>-</sup>	0,0101	-140,0	258,4	3,93	-0,044	26,55	26,3	4,15	-50,3	85,9	-26,7
CHF <sub>3</sub> ...Br <sup>-</sup>	0,0059	-90,4	187,4	4,03	-0,042	24,72	22,9	3,67	-46,1	74,9	-23,6
CHF <sub>3</sub> ...OH <sup>-</sup>	0,0233	-330,8	577,1	3,42	-0,049	27,23	43,25	6,22	-67,7	143,9	-41,63

phức giữa  $\text{CHF}_3$  và  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ; như vậy chỉ số  $R_E$  có thể được dùng để phân loại liên kết hiđrô chuyển dời xanh hay đỏ.

Như vậy, với cùng một phân tử  $\text{CHF}_3$  nhưng với phân tử nhận proton khác nhau thu được đồng thời hai loại liên kết hiđrô. Vì vậy yếu tố quyết định chuyển dời xanh không chỉ do phân tử cho proton như bài báo [4] đã đề cập mà còn phụ thuộc vào phân tử nhận proton. Hay nói cách khác đạo hàm của momen lưỡng cực theo tọa độ X-H âm không phải là yếu tố cơ bản cho sự chuyển dời xanh của một phân tử mà còn phụ thuộc mạnh vào phân tử nhận proton. Khi khả năng cho electron của phân tử cho proton thấp, sự tái lai hóa của X trong X-H quyết định và liên kết ngắn lại; ngược lại khi năng lượng tương tác siêu liên hợp chiếm ưu thế so với tái lai hóa, liên kết dài ra. Như vậy, tùy thuộc vào yếu tố nào ảnh hưởng mạnh hơn sẽ quyết định đến sự chuyển dời xanh hay đỏ của phân tử.

#### IV - KẾT LUẬN

Thông qua tính lí thuyết với các bộ hàm và phương pháp khác nhau đã dự đoán được 5 cấu trúc bền của phức như ở hình 1, năng lượng liên kết đã hiệu chỉnh ZPE và BSSE trong khoảng 0,16 đến 1,40 kcal.mol<sup>-1</sup>, các phức đều cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh ứng với tần số dao động hóa trị gia tăng, cường độ hồng ngoại giảm. Chuyển dời xanh hay đỏ được quyết định bởi ảnh hưởng cân bằng của sự tái lai hóa và siêu liên hợp. Nếu ảnh hưởng tái lai hóa chiếm ưu thế, phân tử sẽ cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh và ngược lại tương tác siêu liên hợp chiếm ưu thế sẽ cho liên kết hiđrô chuyển dời đỏ.

Điện trường của phân tử nhận proton là cơ sở cho sự chuyển dời xanh hay đỏ. Tuy nhiên,

đạo hàm momen lưỡng cực âm của phân tử cho proton theo tọa độ X-H không là cơ sở cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh.

Từ việc phân tích NBO, thấy rằng mật độ electron tổng (EDT), chỉ số theo năng lượng ( $R_E$ ) là những yếu tố đáng được xem xét cho sự chuyển dời xanh và đỏ.

*Cảm ơn Hội đồng Khoa học Tự nhiên Quốc gia đã ủng hộ công trình này thông qua đề tài, mã số 5 020 06.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Igor V. Alabugin, et. Al. J. Am. Chem. Soc., 125, 5973 - 5987 (2003).
2. Eugene S. Kryachko, Alfred Karpfen. Chemical Physics, 329, 313 - 328 (2006).
3. Hue M. T. N, J. Peeters. Journal of Molecular Structure, 792 - 793, 16 - 22 (2006).
4. Kersti Hermansson. J. Phys. Chem. A, 106, 4695 - 4702 (2002).
5. S. J. Grabowski, A. J. Sadlej, W. A. Sokalski, J. Leszczynski. Chemical Physics, 327, 151 - 158 (2006).
6. E. S. Kryachko, T. Z. Huyskens. J. Phys. Chem. A., 106, 6832 - 6838 (2002).
7. Wiktor Zierkiewicz, Petr Jurecka, and Pavel Hobza. ChemPhysChem., 6, 609 - 617 (2005).
8. Susan Chung, Michael Hippler. J. Chem. Phys., 124, 214316 - 214321 (2006).
9. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Phi Hùng. Tạp chí Hóa học, T. 45 (6), 685 - 690 (2007).