

Н.А. Зверева

Комплексы с неорганическими гидридами (NH_3 , PH_3 , AsH_3)

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 27.12.2002 г.

Оптимальные структуры и гармонические колебательные частоты комплексов воды NH_3 , PH_3 , AsH_3 были определены с использованием ограниченного метода Хартри – Фока и теории возмущения Меллера–Плессета второго порядка (МП2) с расширенным корреляционно сбалансированным базисом aug-cc-pVDZ для $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{PH}_3\text{--H}_2\text{O}$ комплексов и с 6-31++G(d,p) для $\text{AsH}_3\text{--H}_2\text{O}$ комплекса. Теория возмущения МП2 дает достаточно точные результаты для структуры, дипольного момента и гармонических колебательных частот мономера воды. Анализ структурных тенденций показал, что расстояние между атомом кислорода и X (N, P, As) атомом увеличивается в ряду от N к As. Гармонические колебательные частоты, соответствующие OH_b (атом H водородного мостика) валентному колебанию, характеризуются большим красным смещением – 224 cm^{-1} для $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ комплекса, тогда как для $\text{PH}_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{AsH}_3\text{--H}_2\text{O}$ эти смещения около 20 cm^{-1} . Интенсивности, соответствующие валентному колебанию OH_b -связи, увеличиваются на несколько порядков при образовании водородной связи. Анализ изменения интенсивностей посредством рассмотрения перераспределения электронной плотности выявляет, что возрастание интенсивности частоты валентного колебания донора протона определяется главным образом увеличением переноса заряда при образовании H-связи.

Введение

Для обычной атмосферной химии наибольший интерес представляет аммиак. Такие гидриды, как PH_3 , AsH_3 , могут присутствовать в следовых количествах в атмосфере. Строение комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$ было впервые изучено методом вращательной спектроскопии в работах [1, 2]. Спектры в микроволновой и дальней ИК-областях (36–86 и 520–800 ГГц соответственно) комплекса вода–аммиак изучались в работе [3]. Экспериментально наблюдались почти свободное вращение молекулы NH_3 в комплексе с величиной барьера (10,5 ± 5,0) cm^{-1} , а также эффект туннелирования H_2O , приводящий к взаимообмену двух протонов в молекуле воды с барьером 700 cm^{-1} . Тонкие спектральные эффекты в области зонтичных колебаний NH_3 при 1021 cm^{-1} исследовались с помощью специального ИК-спектрометра в [4]. Наблюдаемая совокупность колебательно усредненных вращательных констант комплекса лучше описывается наличием «изогнутой» межмолекулярной водородной связи в комплексе (отклонение от линейности составляет 10°).

Комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$ в низкотемпературных матрицах изучался ИК спектроскопическим методом в области 4000–300 [5] и 4000–10 cm^{-1} [6]. Длинноволновый сдвиг $\Delta\nu_{\text{OH}}$ полос ν_1 и ν_2 воды в комплексе $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$, по сравнению с соответствующими значениями для свободной молекулы воды, примерно в два раза превышает таковые для димера воды [7]. Взяв за основу почти линейную зависимость между энтальпией образования комплекса ΔH_f

и величиной $\Delta\nu_{\text{OH}}$ для серии акцепторов протона при постоянном его доноре, можно полагать, что ΔH_f для этого комплекса будет приблизительно в два раза выше, чем для димера воды, т.е. (–5,2 ± 1,5) ккал·моль^{–1} [8]. В работе [6] основное внимание уделялось анализу низкочастотных полос межмолекулярных колебаний в комплексе, полоса при 19,5 cm^{-1} была отнесена к крутильному колебанию линейно (N...H–O) водородно-связанной молекулы воды вокруг оси симметрии комплекса, в то время как молекула аммиака остается неподвижной относительно матрицы. Авторы [3] с учетом результатов микроволновых и ИК спектроскопических исследований этого комплекса в газовой фазе отнесли эту полосу к вращательно-туннельным переходам воды, лежащим между 20 и 22 cm^{-1} . В работах [9, 10, 12–16] было проведено также квантово-химическое изучение потенциальной поверхности комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$ и его колебательного спектра.

Комплексы гидридов элементов VA группы нижележащих периодов (PH_3 , AsH_3) с водой в газовой фазе практически не изучались. В работе [11] проведен сравнительный расчет структуры и энергии комплексов $\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{O}\dots\text{PH}_3$ (табл. 1, где $R = |\text{O}\dots\text{N}|$; $r = |\text{O}\text{--}\text{H}|$; $\theta = \angle \text{H}\text{--}\text{O}\dots\text{X}$; ΔE – энергия связи с учетом электронной корреляции, вычисленной по методу МП2; ΔH^0 – энтальпия процесса образования). Прочность комплекса с участием фосфина в несколько раз меньше, чем комплекса с участием аммиака.

Таблица 1

Геометрические и энергетические параметры комплексов

Комплекс	Базис	R, Å	r, Å	θ, град	ΔE, МП2, ккал/моль	ΔH ⁰ , ккал/моль	Ссылка
$\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$	6-31G++(2d,2p)	3,039	0,955	2,3	–6,6	–4,7	[17]
	6-31G**+VP ^s (2d)	3,096	0,930	4,6	–6,48	–4,16	[18]
$\text{H}_2\text{O}\dots\text{PH}_3$	6-31G++(2d,2p)	3,918	0,949	3,0	–2,2	–0,8	[19]

В данной статье проведено теоретическое исследование комплексов NH₃ и PH₃ в более расширенном корреляционно сбалансированном базисе aug-cc-pVDZ, расчет структурных и энергетических характеристик комплекса AsH₃ проведен в 6-31G(d,p) и 6-31++G(d,p) базисах, получены также колебательные частоты рассматриваемых комплексов и проведен анализ основных спектроскопических проявлений при образовании водородной связи. Расчеты проведены с использованием Gaussian-98, методов ограниченного Хартри-Фока (ОХФ) и теории возмущения Меллера-Плессета второго порядка (МП2) [24].

Теория

Колебательный анализ в *ab initio* расчетах

Масс-взвешенный гессиан и диагонализация

Начнем с определения матрицы гессиана \mathbf{f}_{CART} , которая содержит вторые частные производные потенциала V по отношению к смещению атомов в декартовых координатах (CART):

$$f_{\text{CART}_y} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (1)$$

Это $3N \times 3N$ матрица (N – число атомов), где $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ используются для обозначения смещений в декартовых координатах, $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$. Обозначение $()_0$ относится к тому факту, что производные берутся в равновесном положении атомов и первые производные равны нулю. Далее эти силовые константы преобразуются к масс-взвешенным декартовым координатам:

$$f_{\text{MWC}_y} = \frac{f_{\text{CART}_y}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2)$$

где $q_1 = \sqrt{m_1} \xi_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1$, $q_2 = \sqrt{m_1} \xi_2 = \xi_1 \Delta y_1$ и т.д. – масс-взвешенные декартовы координаты. Матрица \mathbf{f}_{MWC} диагонализуется, и мы получаем $3N$ собственных векторов и $3N$ собственных значений. Собственные векторы, соответствующие нормальным модам, рассчитываются заново после отделения вращательных и трансляционных мод. Корни собственных значений – частоты молекулы, которые конвертируются в сантиметры в минус первой степени. В основном частоты вращательных и трансляционных мод должны быть близки к нулю. Если имеется переходное состояние или седловая точка более высокого порядка, то появляются некоторые отрицательные значения частот.

Определение главных осей инерции

Центр масс (\mathbf{R}_{COM}) находится обычным способом:

$$\mathbf{R}_{\text{COM}} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha}}, \quad (3)$$

где суммирование проводится по всем атомам α . Начало координат перемещается в центр масс $\mathbf{r}_{\text{COM}_\alpha} = \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\text{COM}}$. Затем мы должны рассчитать моменты инерции (диагональные элементы) и произведения моментов инерции (недиагональные элементы) тензора инерции (\mathbf{I}):

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} y_{\alpha}) - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} x_{\alpha}) \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} x_{\alpha}) - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} y_{\alpha}) \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix} \quad (4)$$

Симметричная матрица диагонализуется, получаем главные моменты (собственные значения \mathbf{I}') и 3×3 матрицу (\mathbf{X}), которая образована из нормализованных собственных векторов \mathbf{I} . Собственные векторы момента тензора инерции используются для получения векторов, соответствующих трансляционным и вращательным движениям молекулы.

Исключение вращательного и трансляционного движения

Рассмотрим получение преобразования \mathbf{D} масс-взвешенных координат к набору $3N$ координат, где вращение и трансляция молекулы отделены с оставшимися $3N - 6$ или $3N - 5$ модами для колебательного анализа.

Три вектора ($\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3$) длиной $3N$, соответствующие трансляционному движению, обычно записывают в декартовых координатах (соотношение Сейвитца) и находят $\sqrt{m_i}$ в соответствии с координатными осями. Например, для $m_{\text{H}} = 1$ и $m_{\text{O}} = 16$ трансляционные векторы записываются как

$$\mathbf{D}_1 = (1, 0, 0, 4, 0, 0, 1, 0, 0)^{\text{T}},$$

$$\mathbf{D}_2 = (0, 1, 0, 0, 4, 0, 0, 1, 0)^{\text{T}},$$

$$\mathbf{D}_3 = (0, 0, 1, 0, 0, 4, 0, 0, 1)^{\text{T}}.$$

Векторы, соответствующие вращательному движению атомов в декартовых координатах, записываются как

$$D_{4j,i} = [(P_y)_i X_{j,3} - (P_z)_i X_{j,2}] / (m_i)^{1/2},$$

$$D_{5j,i} = [(P_z)_i X_{j,1} - (P_x)_i X_{j,3}] / (m_i)^{1/2}, \quad (5)$$

$$D_{6j,i} = [(P_x)_i X_{j,2} - (P_y)_i X_{j,1}] / (m_i)^{1/2},$$

где $j = x, y, z$; i – все атомы и P – произведение \mathbf{R} (координат атомов по отношению к центру масс) и соответствующего ряда матрицы \mathbf{X} . Следующий шаг – нормализация этих векторов, с использованием обратной величины квадратного корня скалярного произведения.

Ортогонализация Шмидта используется для получения $N_{\text{vib}} = 3N - 6$ (или $3N - 5$) оставшихся векторов, которые ортогональны к пяти или шести вращательным и трансляционным векторам. Результат – матрица \mathbf{D} , которая преобразует масс-взвешенные декартовы координаты \mathbf{q} к внутренним координатам $\mathbf{S} = \mathbf{D} \mathbf{q}$, где вращение и трансляция отделены.

Трансформация гессиана к внутренним координатам и диагонализация

При преобразовании гессиана \mathbf{f}_{MWC} к внутренним координатам (INT) только N_{vib} координат будут диагонализированы, хотя все $3N$ координат используются для преобразования гессиана. Преобразование следующее:

$$\mathbf{f}_{\text{INT}} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{f}_{\text{MWC}} \mathbf{D}. \quad (6)$$

$N_{\text{vib}} \times N_{\text{vib}}$ – субматрица \mathbf{f}_{INT} , которая представляет силовые константы внутренних координат, диагонализует, образуя N_{vib} собственных значений $\lambda = 4\pi^2\nu$ и N_{vib} собственных векторов. Если мы обозначим матрицу преобразования, составленную из собственных векторов \mathbf{L} , то

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{f}_{\text{INT}} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}, \quad (7)$$

где $\mathbf{\Lambda}$ – диагональная матрица собственных значений λ_i .

Необходимо конвертировать далее полученные частоты к сантиметрам в минус первой степени. Перейдем от частот ν_i к волновым числам $\tilde{\nu}_i$ через соотношение $\nu_i = \tilde{\nu}_i c$, где c – скорость света. Решая $\lambda = 4\pi^2 \tilde{\nu}_i^2 c^2$ для $\tilde{\nu}_i^2$, получим

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\lambda_i / (4\pi^2 c^2)}. \quad (8)$$

Далее используются коэффициенты конверсии: от одной молекулы к моль, от атомных единиц к джоулям, от единиц атомных масс к килограммам.

Комбинируя уравнения (6) и (7), запишем

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{D}^\dagger \mathbf{f}_{\text{INT}} \mathbf{D} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} = \mathbf{I}_{\text{MWC}}^\dagger \mathbf{f}_{\text{MWC}} \mathbf{I}_{\text{MWC}}, \quad (9)$$

где $\mathbf{I} = \mathbf{D} \mathbf{L}$; \mathbf{I}_{MWC} определяется из расчета \mathbf{I}_{CART} . Элементы матрицы \mathbf{M} находятся из

$$M_{i,i} = 1/\sqrt{m_i}, \quad (10)$$

$i - x, y$ и z для каждого атома. Матричные элементы записываются как

$$\mathbf{I}_{\text{CART}_{kj}} = \sum_j \left(\frac{D_{kj} L_{ji}}{\sqrt{m_j}} \right). \quad (11)$$

Вектор-столбец из этих элементов, которые представляют собой нормальные моды в декартовых координатах, используется для расчета ряда спектроскопических свойств, включая ИК-интенсивности. Прежде всего, нормированные элементы – это смещения в декартовых координатах. Каждый из $3N$ элементов $\mathbf{I}_{\text{CART}_i}$ масштабируется коэффициентом нормировки N_i для каждой колебательной моды. Нормировка определяется как

$$N_i = \sqrt{\left(\sum_k \mathbf{I}_{\text{CART}_{k,i}}^2 \right)^{-1}}. \quad (12)$$

Приведенная масса μ_i для колебательной моды рассчитывается подобным образом:

$$\mu_i = \left(\sum_k \mathbf{I}_{\text{CART}_{k,i}}^2 \right)^{-1} = \left[\sum_k \left(\frac{I_{\text{MWC}_{k,i}}}{\sqrt{m_j}} \right)^2 \right]^{-1} = \left[\sum_k \left(\frac{I_{\text{MWC}_{k,i}}^2}{m_j} \right) \right]^{-1} = N_i^2. \quad (13)$$

Отметим, что так как \mathbf{D} ортонормирована, мы можем выбрать \mathbf{L} ортонормированной тоже, тогда \mathbf{I} также ортонормирована ($\mathbf{D}^\dagger \mathbf{D} = \mathbf{1}$, $\mathbf{L}^\dagger \mathbf{L} = \mathbf{1}$ и $\mathbf{I}^\dagger \mathbf{I} = (\mathbf{D} \mathbf{L})^\dagger \mathbf{D} \mathbf{L} = \mathbf{L}^\dagger \mathbf{1} \mathbf{L} = \mathbf{1}$).

Существует разница между приведенной массой, рассчитываемой в *ab initio* программе, и массой, полученной по формуле, используемой обычно для двухатомных молекул:

$$1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2. \quad (14)$$

Ab initio программы (типа GAUSSIAN) используют $I_{\text{MWC}_{k,i}}^2$ вместо 1. Использование элементов \mathbf{I}_{MWC} приводит к согласованным результатам для многоатомных молекул (при этом автоматически учитывается симметрия). Простое расширение формулы (14) $1/\mu = \sum 1/m_i$ привело бы к некорректному результату для каждой моды многоатомной молекулы.

Координаты, применяемые для расчета силовых констант, приведенные массы и декартовые смещения внутренне согласованы. Силовые константы k_i записываются как $k_i = 4\pi^2 \tilde{\nu}_i^2 \mu_i$, так как

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}.$$

Силовые константы конвертируются из атомных единиц в миллидин/ангстремы.

Обсуждение результатов

Энергетическая стабильность комплексов $\text{XH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($X = \text{N, P, As}$)

Геометрическая структура комплексов $\text{XH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($X = \text{N, P, As}$) (симметрия C_s) с энергией взаимодействия молекул мономеров (МП2/aug-cc-pVDZ): $\Delta E = -6,96$ ккал/моль ($X = \text{N}$); $\Delta E = -2,83$ ккал/моль ($X = \text{P}$) и (МП2/6-31++G(d,p): $\Delta E = -7,84$ ккал/моль ($X = \text{N}$); $\Delta E = -3,35$ ккал/моль ($X = \text{P}$); $\Delta E = -3,71$ ккал/моль ($X = \text{As}$), соответствующая на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) конфигурация абсолютного минимума, имеет изогнутую межмолекулярную водородную связь (для $X = \text{N, P}$ отклонение от линейности составляет $\sim 10^\circ$, что согласуется с данными работы [4]). В случае комплекса $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$ можно говорить практически о квазилинейной водородной связи ($\sim 2^\circ$). Комплексы элементов VA-группы нижележащих периодов ($\text{PH}_3, \text{AsH}_3$) по сравнению с комплексом с участием аммиака менее стабильны.

При образовании комплексов можно отметить следующие структурные изменения мономеров (табл. 2–4): для $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ внутримолекулярные параметры NH_3 остались без изменения, в то время как для молекулы воды характерны удлинение связи OH_b (принимаяющей участие в образовании водородного связывания) на $0,01 \text{ \AA}$ и увеличение величины валентного угла на $1,5^\circ$; для комплекса $\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются (табл. 2–4) незначительное удлинение ($0,003 \text{ \AA}$) связи PH и увеличение угла HPH на 1° , для моле-

кулы воды комплекса не происходит значительных изменений длин связей и валентных углов; для $\text{AsH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2, 5, 6) наблюдается увеличение валентного угла

HAsH на 1° , длина связи AsH практически остается без изменения, для молекулы воды изменяется только OH_b на $0,01 \text{ \AA}$.

Таблица 2

Геометрические и энергетические параметры H_2O

Метод	ОХФ/ 6-31++G(d,p)	ОХФ/ aug-cc-pVDZ	МП2/ 6-31++G(d,p)	МП2/ aug-cc-pVDZ
Параметр				
$-E$, а.е.	76,031309	76,041843	76,233376	76,260910
μ , Д	2,2259	1,9636	2,2774	2,0162
$R(\text{OH})$, \AA	0,943	0,944	0,963	0,966
$\angle\text{HOH}$, град	107,2	106,0	105,3	103,9

Примечание. $R(\text{OH}) = 0,957 \text{ \AA}$; $\angle\text{HOH} = 104,5^\circ$; $\mu = 1,854$ [23].

Таблица 3

Геометрические и энергетические параметры PH_3 NH_3

Метод	ОХФ/ aug-cc-pVDZ	МП2/ aug-cc-pVDZ	Метод	ОХФ/ aug-cc-pVDZ	МП2/ aug-cc-pVDZ
Параметр			Параметр		
	PH_3 (C_{3v})			NH_3 (C_{3v})	
$-E$, а.е.	342,472369	342,614054	$-E$, а.е.	56,205590	56,404890
μ , Д	0,7676	0,7125	μ , Д	1,5822	1,6413
$R(\text{PH})$, \AA	1,418	1,427	$R(\text{NH})$, \AA	1,004	1,020
$\angle\text{HPH}$, град	95,5	93,7	$\angle\text{HPH}$, град	107,5	106,3
$\angle\text{H}_1\text{H}_3\text{P}_2\text{H}_4$, град	96,17	94,0	$\angle\text{H}_1\text{H}_3\text{N}_2\text{H}_4$, град	115,6	113,0
$R(\text{PH})^{\text{экср}} = 1,412$, \AA			$R(\text{NH})^{\text{экср}} = 1,02$, \AA		
$\angle\text{HPH}^{\text{экср}} = 93,6^\circ$			$\angle\text{HPH}^{\text{экср}} = 107,3^\circ$		

Таблица 4

Геометрические и энергетические параметры комплексов $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Метод	ОХФ/ aug-cc-pVDZ	МП2/ aug-cc-pVDZ	Метод	ОХФ/ aug-cc-pVDZ	МП2/ aug-cc-pVDZ
Параметр			Параметр		
	$\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (C_s)			$\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (C_s)	
$-E$, а.е.	132,255238	132,676888	$-E$, а.е.	418,516763	418,879471
μ , Д	3,4456	3,8783	μ , Д	2,7326	2,6862
$R(\text{NH})$, \AA	1,004	1,02	$R(\text{PH})$, \AA	1,417	1,424
$\angle\text{HNN}$, град	107,4	106,4	$\angle\text{HPH}$, град	96,2	94,8
	105,4	106,3		96,0	94,7
	105,4	106,3		96,0	94,7
$\angle\text{HOH}$, град	106,1	104,5	$\angle\text{HOH}$, град	105,8	104,0
$R(\text{OH}_i)$, \AA	0,943	0,965	$R(\text{OH}_i)$, \AA	0,943	0,966
$R(\text{OH}_b)$, \AA	0,951	0,979	$R(\text{OH}_b)$, \AA	0,946	0,970
$R(\text{N}\dots\text{O})$, \AA	3,087	2,939	$R(\text{P}\dots\text{O})$, \AA	3,919	3,599
$\angle\text{HNN}_b$, град	120,8	120,5	$\angle\text{HPH}_b$, град	127,0	129,3
	106,6	108,2		117,3	116,1
	106,6	108,2		117,3	116,1
$\angle\text{NH}_b\text{O}$, град	172,7	170,7	$\angle\text{PH}_b\text{O}$, град	177,5	168,0
$\angle\text{H}_7\text{NOH}_f$, град	-123,3	123,4	$\angle\text{H}_7\text{POH}_f$, град	123,1	125,0

Примечание. $R(\text{N}\dots\text{H})^{\text{экср}} = 2,983 \text{ \AA}$ [21].

Таблица 5

Геометрические и энергетические параметры AsH_3

Метод	ОХФ/ 6-31G(d,p)	ОХФ/ 6-31++G(d,p)	МП2/ 6-31G(d,p)	МП2/ 6-31++G(d,p)
Параметр				
$-E$, а.е.	2233,718274	2233,734738	2233,718107	2233,854811
μ , Д	0,5571	0,5943	0,5035	0,5462
$R(\text{NH})$, \AA	1,501	1,491	1,505	1,494
$\angle\text{HNN}$, град	93,7	93,7	92,2	92,455
$\angle\text{H}_1\text{H}_3\text{As}_2\text{H}_4$, град	93,9	94,0	92,3	92,565

Примечание. $R(\text{NH}) = 1,511 \text{ \AA}$, $\angle\text{HNN} = 92,1^\circ$ [20].

Таблица 6

Геометрические и энергетические параметры комплекса AsH ₃ -H ₂ O					
Параметр	Метод	ОХФ/ 6-31G(d,p)	ОХФ/ 6-31++G(d,p)	МП2/ 6-31G(d,p)	МП2/ 6-31++G(d,p)
	-E, а.е.		2309,745989	2309,770621	2310,062612
μ, Д		2,6204	2,8194	2,3297	2,902
R(AsH), Å		1,499	1,489	1,501	1,492
∠HAsH, град		94,6	94,3	92,1	93,1
		94,9	94,7	93,2	93,5
		94,9	94,7	93,2	93,5
∠НОН, град		105,7	106,9	103,5	105,1
R(OH _i), Å		0,943	0,943	0,962	0,963
R(OH _b), Å		0,944	0,945	0,962	0,966
R(As...O), Å		4,037	3,960	3,902	3,781
∠HAsH _b , град		141,9	129,8016	175,0	130,8
		110,4	117,8	89,7	118,6
		110,4	117,8	89,7	118,6
∠AsH _b O, град		177,3	178,0	176,7	178,1
∠H ₇ AsOH ₆ , град		128,6	124,2	133,9	124,5

Межмолекулярные колебания комплексов ХН₃-H₂O

Из анализа нормальных колебаний комплекса NH₃ - H₂O следует, что наименьшую частоту колебаний 41 см⁻¹ (A'') можно отнести к торсионному колебанию NH₃-группы, а частоту 187 см⁻¹ (A'') к крутильному колебанию молекулы H₂O. Растяжению водородной связи (N...O) соответствует частота 176 см⁻¹ (A'). Частота колебания 201 см⁻¹ (A') определяется деформационным колебанием акцептора протона NH₃. К деформационным колебаниям донора протона H₂O могут быть отнесены частоты колебаний 447 (A') и 727 см⁻¹ (A'').

Анализ частот нормальных колебаний комплекса PH₃-H₂O показывает, что частоту колебаний 23 см⁻¹ (A'') можно отнести к торсионному колебанию молекулы H₂O, а частоту 78 см⁻¹ (A'') к крутильному колебанию PH₃-группы. Частота 93 см⁻¹ (A'') связана деформационным колебанием акцептора протона PH₃. Растяжению водородной связи (P...O) соответствует частота 106 см⁻¹ (A'). К деформационным колебаниям донора протона H₂O могут быть отнесены частоты колебаний 245 (A') и 397 см⁻¹ (A'').

Для комплекса AsH₃ - H₂O частоту колебаний 20 см⁻¹ (A'') можно отнести к торсионному колебанию группы AsH₃, а частоту 122 см⁻¹ (A'') - к крутильному колебанию молекулы воды. Растяжению водородной связи (As...O) соответствует частота 74 см⁻¹ (A'). К деформационным колебаниям

донора протона H₂O могут быть отнесены частоты колебаний 237 (A') и 419 см⁻¹ (A'').

Внутримолекулярные колебания комплексов ХН₃-H₂O

К внутримолекулярным деформационным колебаниям группы NH₃ комплекса NH₃-H₂O относятся частоты 1110 (A'), 1645 (A') и 1647 см⁻¹ (A''), а к валентным колебаниям 3476 (A'), 3627 (A'') и 3629 см⁻¹ (A'). К внутримолекулярным колебаниям молекулы воды можно отнести частоты 1662 (A', деформационное колебание) и 3579 см⁻¹ (A''); 3895 см⁻¹ (A') - валентные колебания ОН.

К внутримолекулярным деформационным колебаниям группы PH₃ комплекса PH₃-H₂O можно отнести частоты 1007 (A'), 1152 (A') и 1153 см⁻¹ (A''), а к валентным колебаниям 2465 (A'), 2483 (A') и 2486 см⁻¹ (A''). К внутримолекулярным колебаниям молекулы воды можно отнести частоты 1629 см⁻¹ (A', деформационное колебание) и 3751 см⁻¹ (A'); 3908 см⁻¹ (A') - валентные колебания ОН.

К внутримолекулярным деформационным колебаниям группы AsH₃ комплекса AsH₃-H₂O относятся частоты 1029 (A'); 1242 (A') и 1243 см⁻¹ (A''), а к валентным колебаниям 2454 (A'), 2477 (A') и 2459 см⁻¹ (A''). К внутримолекулярным колебаниям молекулы воды можно отнести частоты 1747 см⁻¹ (A'', деформационное колебание) и 4130 см⁻¹ (A'); 4253 см⁻¹ (A') - валентные колебания ОН.

Таблица 7

Колебательные частоты NH ₃ , PH ₃ , AsH ₃									
Молекула			ω, см ⁻¹ (A, км/моль)						
			NH ₃		PH ₃		AsH ₃		
Эксперимент [20]			ОХФ	МП2	ОХФ	МП2	ОХФ		
NH ₃	PH ₃	AsH ₃	aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVDZ		6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	
950	992	906	1104 (172)	1046 (131)	1091 (25)	1008 (18)	1022 (46)	1103 (47)	
1628	1122	999	1766 (18)	1649 (13)	1224 (17)	1152 (18)	1155 (21)	1241 (22)	
1628	1122	999	1767 (18)	1650 (13)	1224 (17)	1152 (13)	1155 (21)	1241 (22)	
3337	2323	2115	3686 (1)	3480 (5)	2525 (40)	2452 (34)	2428 (67)	2443 (156)	
3444	2328	2126	3816 (5)	3634 (5)	2528 (87)	2469 (59)	2431 (141)	2444 (156)	
3444	2328	2126	3820 (5)	3636 (5)	2528 (87)	2469 (59)	2431 (141)	2461 (85)	

Таблица 8

Гармонические колебательные частоты молекулы воды ω, см ⁻¹						
Симметрия	Метод	ОХФ/	ОХФ/	МП2/	МП2/	Эксперимент [20]
		/6-31++G(d,p)	/aug-cc-pVDZ	/6-31++G(d,p)	/aug-cc-pVDZ	
A ₁		1728 (114)	1744 (93)	1679 (78)	1622 (67)	1648
A ₁		4145 (20)	4130 (14)	3912 (4)	3803 (4)	3832
B ₂		4268 (90)	4237 (88)	4050 (34)	3938 (67)	3943

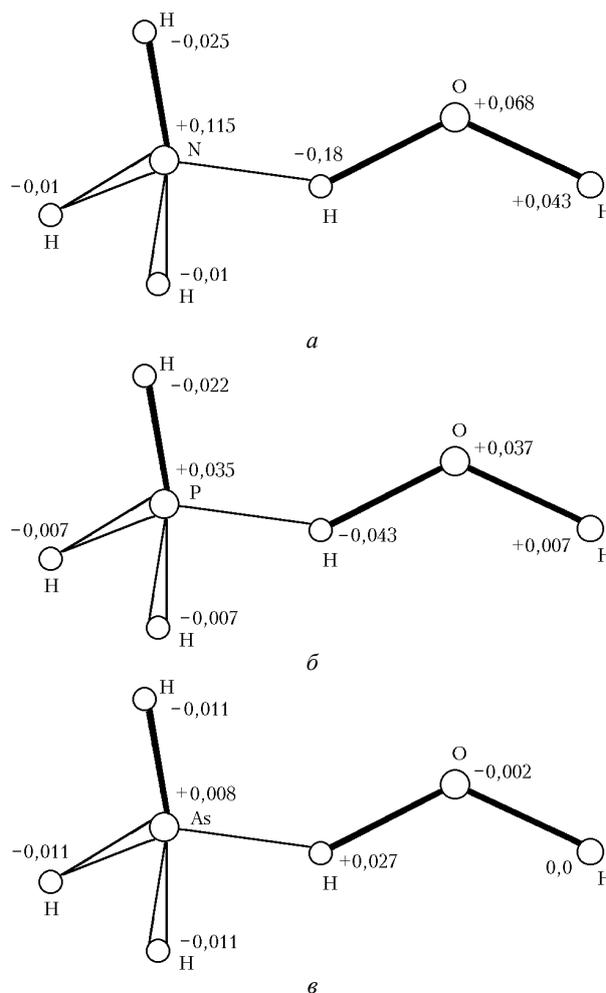
Колебательные частоты комплексов $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$

$\omega, \text{cm}^{-1} (A, \text{км/моль})$					
$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$		$\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$		$\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$	
ОХФ	МП2	ОХФ	МП2	ОХФ	
aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVDZ		6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
<i>Частоты межмолекулярных колебаний</i>					
50 (82)	41 (71)	20 (98)	23 (86)	15 (88)	20 (125)
150 (6)	176 (19)	67 (1)	78 (14)	47 (9)	74 (0)
172 (39)	187 (40)	88 (21)	93 (16)	61 (8)	103 (10)
176 (50)	202 (35)	93 (5)	106 (7)	72 (0)	122 (9)
404 (94)	447 (83)	209 (75)	245 (79)	176 (103)	237 (109)
642 (141)	727 (90)	332 (106)	397 (52)	294 (169)	419 (142)
<i>Частоты внутримолекулярных колебаний</i>					
1167 (183)	1110 (138)	1090 (35)	1007 (30)	1014 (58)	1029 (61)
1766 (20)	1645 (42)	1223 (15)	1152 (10)	1148 (19)	1243 (19)
1766 (50)	1647 (16)	1224 (17)	1153 (12)	1148 (23)	1243 (25)
1776 (38)	1662 (11)	1752 (67)	1629 (31)	1781 (85)	1747 (84)
3683 (0)	3476 (0)	2534 (41)	2465 (33)	2437 (76)	2454 (130)
3811 (10)	3579 (547)	2538 (69)	2483 (44)	2443 (107)	2459 (128)
3813 (9)	3627 (12)	2540 (70)	2486 (41)	2444 (119)	2477 (78)
4017 (332)	3629 (11)	4110 (87)	3751 (154)	4142 (51)	4130 (90)
4208 (111)	3895 (85)	4223 (154)	3908 (154)	4256 (112)	4253 (159)

Значительные изменения частот внутримолекулярных колебаний при образовании водородной связи наблюдались у донора протона, а именно связи OH_b ($\text{OH}_b - \text{X} \dots \text{O}-\text{H}_b$, $\text{O}-\text{H}_f$ – свободная валентная связь) молекулы воды – для $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ комплекса смещение $\Delta\omega = 224 \text{ cm}^{-1}$ со значительным увеличением интенсивности (см. табл. 7 – 9), с уменьшением энергии взаимодействия для $\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -комплексов эти смещения не так велики ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$), но наблюдается также увеличение интенсивности полос, хотя и не столь значительное, как у $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -комплекса.

Перераспределение электронной плотности при образовании водородной связи

Рассмотрение распределения электронной плотности при образовании комплексов (рисунок) показывает, что для $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ -комплекса наблюдается не только внутримолекулярное перераспределение (перенос заряда с атомов Н – $0,045e$ на атом N группы NH_3 , для молекулы воды) с атома H_b на атомы O и $\text{H}_f + 0,111e$, но и также межмолекулярный перенос заряда с NH_3 на H_2O $\Delta Q = 0,07e$. Для $\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ -комплекса межмолекулярный перенос заряда незначительный – $\Delta Q = 0,001e$, внутри группы PH_3 происходит следующее перераспределение: перенос заряда с атомов Н на атом P + $0,035e$, для молекулы воды – с атома H_b на атомы O и $\text{H}_f + 0,044e$. Комплекс $\text{AsH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется также меньшим по величине межмолекулярным переносом заряда по сравнению с $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ -комплексом – $\Delta Q = 0,025e$, перенос происходит с группы AsH_3 на H_2O , внутримолекулярное перераспределение заряда следующее: с атомов Н группы AsH_3 происходит перенос электронной плотности на атом As + $0,008e$ и с атома кислорода молекулы воды – $0,002e$ на атом H_b . Более значительный перенос заряда в комплексе $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ определяет и наибольшее увеличение интенсивности частоты колебания OH_b .



Геометрическая структура и изменения полных зарядов Q при образовании комплексов $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (a); $\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (б); $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (в)

Заключение

Гармонические колебательные частоты, соответствующие OH_b (атом Н водородного мостика) валентному колебанию, характеризуются большим красным смещением – 224 cm^{-1} для $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -комплекса, тогда как для $\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$ эти смещения около 20 cm^{-1} . Интенсивности, соответствующие валентному колебанию OH_b связи, увеличиваются на несколько порядков при образовании водородной связи. Анализ изменения интенсивностей посредством рассмотрения перераспределения электронной плотности выявляет, что возрастание интенсивности частоты валентного колебания донора протона определяется главным образом увеличением переноса заряда при образовании Н-связи.

1. *Fillery-Travis A.J., Legon A.C., Willoughby L.C.* The structure of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ // Proc. Roy. Soc. London. A. 1984. V. 396. P. 405–411.
2. *Herbine P., Hu T.A., Johnson G., Dyke T.R.* The structure of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S}$ and free internal rotational effects // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. Iss. 8. P. 5485–5495.
3. *Stockman P.A., Bumgarner R.E., Suzuki S., Blake G.A.* Microwave and tunable far-infrared laser spectroscopy of the ammonia-water dimer // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. Iss. 4. P. 2496–2510.
4. *Fraser G.T., Suenram R.D.* Perturbations in the infrared spectrum of the NH_3 umbrella mode of HOH-NH_3 // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. Iss. 10. P. 7287–7297.
5. *Engdahl A., Nelander B.* The intermolecular vibrations of the ammonia water complex. A matrix isolation study // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. Iss. 11. P. 6604–6612.
6. *Nelander B., Nord L.* Complex between Water and Ammonia // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 22. P. 4375–4379.
7. *Yeo G.A., Ford T.* // Struct. Chem. 1992. V. 3. P. 75–82.
8. *Pimentel G.C., McClellan A.L.* Study of Ammonia complex // Ann. Rev. Phys. Chem. 1971. V. 22. P. 349–353.
9. *Gebbie H.A., Burroughs W.J., Chamberlain J., Harries J.E., Jones R.G.* Dimers of the water molecule in the earth's atmosphere // Nature (Gr. Brit.). 1969. V. 221. P. 143–145.
10. *Latajka Z., Scheiner S.* Structures, Energetics, and Vibrational Spectrum of $\text{NH}_3\text{...HOH}$ // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 1. P. 217–227.
11. *Rzepa H.S., Min Yan Yi.* Ab initio study of $\text{H}_2\text{O...NH}_3$ and $\text{H}_2\text{O...PH}_3$ // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1990. P. 943–954.
12. *Dykstra C.S., Andrews L.* Structures, stabilities, and intermolecular vibration frequencies of small ammonia complex by molecular mechanics for clusters analysis // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. Iss. 10. P. 6043–6048.
13. *Coitino E.L., Ventura O.N., Sosa R.M.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 254. P. 315–320.
14. *Yeo G.A., Ford T.A.* Ab initio molecular orbital calculations of the infrared spectra of complexes of water, ammonia and hydroxylamine. Part 10. The intermolecular modes // J. Mol. Struct. 1992. V. 266. P. 183–204.
15. *Vauthier E.C., Barone V., Minichino C., Fliszar S.* // Can. J. Chem. 1990. V. 68. P. 1233–1239.
16. *Del Bene J.E.* Ab Initio Molecular Orbital Study of the Structure and Energetics of Neutral and Charged Biomolecular Hydrides AH_n (A = N, O, F, P, S, and Cl) // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 10. P. 2874–2880.
17. *Cohen R.C., Saykally R.J.* Extending the Collcation Method to Multidimensional Molecular Dynamics: Direct Determination of the Intermolecular Potential of $\text{Ar-H}_2\text{O}$ from Tunable Far-Infrared Laser Spectrum // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 20. P. 7991–8000.
18. *Novoa J.J., Tarron B., Myung-Hwan Whangbo L.M.* Interaction energies associated with short intermolecular contacts of C–H bonds. Ab initio computational study of the C–H...O contact interaction in $\text{CH}_4\text{...OH}_2$ // J. Chem. Chem. 1991. V. 95. Iss. 7. P. 5179–5186.
19. *Novoa J., Mota F.* Substituent effects in intermolecular $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H...O}(\text{sp}^3)$ contacts: how strong can a $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H...O}(\text{sp}^3)$ hydrogen bond be? // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 266. Iss. 1–2. P. 23–30.
20. *Молекулярные постоянные неорганических соединений* / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 446 с.
21. *Herbine P., Dyke T.R.* Rotational spectra and structure of the ammonia-water complex // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 8. P. 3768–3774.
22. *Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1139–1143.
23. *Xantheas S.S., Dunning T.H.* Ab initio studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1\text{--}6$. I. Optimal structures and vibrational spectra // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. N 11. P. 8774–8792.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A.* Gaussian 98, Revision A.3. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

N.A. Zvereva. Complexes with the inorganic hydrides (NH_3 , PH_3 , AsH_3).

The optimal structures and harmonic vibrational frequencies of water with NH_3 , PH_3 , AsH_3 complexes have been determined by the Restricted Hartee-Fock (RHF) and second order Möller-Plesset perturbation theory (MP2) with augmented correlation consistent double zeta basis set for $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$ complexes and 6-31++G(d,p) basis set for $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$. At the MP2 level, this basis set yields very accurate results for structure, dipole moment and harmonic vibrational frequencies of water monomer. Analysis of the structural trends reveals that the separation between neighboring oxygen atom and X (N, P, As) atom increases in the row from N to As. The harmonic vibrational frequencies corresponding to OH_b («bridge» hydrogen) stretches show large red shift by 224 cm^{-1} for $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex, but for $\text{PH}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{AsH}_3\text{-H}_2\text{O}$ these shifts are about 20 cm^{-1} . The intensities corresponding to the OH_b stretches increase by several orders of magnitude as a result of H bonding. The intensity patterns are analyzed by means of electronic density redistribution, which reveals that intensification of the proton donor stretch is chiefly due to increasing charge flux associated with H-bond formation.