

Н.А. Зверева, Ю.С. Господарева, Ю.Н. Пономарев

База данных по структурно-энергетическим и спектральным характеристикам комплексов $(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}_n$ в газовой фазе*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 1.09.2004 г.

Рассмотрена первая версия базы данных по структурным, энергетическим и спектральным характеристикам комплексов H_2O с двухатомными молекулами типа HX , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$, а число молекул в комплексе варьируется от двух до шести.

Введение

Оперативный контроль за газовыми выбросами промышленных предприятий в настоящее время осуществляется методами дистанционного зондирования с использованием лазеров ИК-диапазона [1]. Для их эффективного использования, а также для разработки физических основ новых методов диагностики требуется систематизированная информация о структуре, физико-химических и оптических характеристиках таких компонентов газовых выбросов, как молекулы и молекулярные комплексы. Химически активные молекулы антропогенного происхождения (фториды, гидриды и др.), взаимодействуя с водяным паром, образуют комплексы типа $(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}_n$, где $m, n \geq 1$.

Кроме продуктов газофазных химических реакций, вероятность протекания которых велика при относительно высокой концентрации реагирующих молекул, в атмосфере возможно образование устойчивых молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа с энергиями связей от нескольких десятков калорий до нескольких килокалорий [2, 3]. Оптическая активность таких комплексов может быть достаточно велика, чтобы обнаруживать их наличие в атмосфере дистанционными методами. Такие комплексы, как правило, характеризуются несколькими видами движений ядер с большой амплитудой [3–6], что приводит к трансформации колебательных спектров составляющих их молекул и появлению новых полос поглощения, отвечающих межмолекулярным колебаниям.

Характеристики оптических спектров отдельных молекул содержатся в систематизированном виде в таких базах данных, как, например, HITRAN [7]. Для многомолекулярных комплексов такая систематизация отсутствует, хотя практическая потребность в ней велика.

В настоящей статье рассматриваются структуры базы данных, построенных по аналогии с [7],

для комплексов H_2O с двухатомными молекулами $(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}_n$, где $1 \leq m, n \leq 6$.

Характеристики комплексов $(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}_n$

Рассмотрим совокупность характеристик комплексов и их спектров, которые должны быть включены в базу данных и определяют ее структуру, на примере комплекса $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{HF})_n$. Для самого простого комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ имеется достаточно подробная информация [7, 8] по структурным, энергетическим и спектральным характеристикам.

Возрастание объема информации, необходимой для включения в базу данных, для этого комплекса иллюстрируется табл. 1, 2 из [8] (рис. 1).

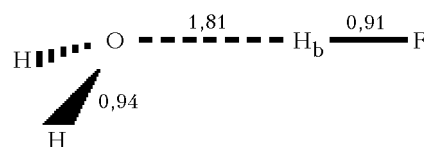


Рис. 1. Геометрическая структура комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ симметрии C_s , рассчитанная методом HFR/6-31G**;
 $E_{\text{tot}} = -176,0497$ а.е., угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 107° , угол $\text{O}-\text{H}_b-\text{F}$ 176° . Межъядерные расстояния даны в Å; H_b — мостиковый атом

При увеличении числа молекул, в комплексе до трех и более, комплекс может реализовываться в нескольких конфигурациях, для каждой из которых структурные, энергетические и спектральные характеристики могут значительно различаться. Так, для комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots (\text{HF})_2$ из различных возможных конфигураций (рис. 2) две являются устойчивыми. Они характеризуются энергиями связи 15 и 21 ккал/моль⁻¹, соответствующими открытой (рис. 2,а) и замкнутой (рис. 2,б) структурам.

Таблица 1

Геометрические и энергетические характеристики мономеров HF, H₂O и комплекса H₂O...HF, рассчитанные разными методами и полученные экспериментально^a

Молекула	Симметрия	Метод	ΔE , ккал·моль ⁻¹	R_c , Å			Угол, град		
				H _b -F	O-H	O-F	H-O-H	α	H _b -F-O
HF	C _{∞v}	HFR/6-31G** ^b	—	0,90	—	—	—	—	—
		Эксперимент [9]	—	0,92	—	—	—	—	—
H ₂ O	C _{2v}	HFR/6-31G** ^b	—	—	0,94	—	106	—	—
		Эксперимент [10]	—	—	0,96	—	105	—	—
H ₂ O...HF	C _s	HFR/6-31G** ^b	9	0,91	0,94	2,72	107	134	4
		MP2/6-31G** ^b	11	0,93	0,96	2,67	105	131	6
		MP2/6-311G** [11]	11	0,92	0,96 ^c	2,64	105 ^c	129	5
		MP3/6-311G** [11]	11	0,92	0,96 ^c	2,65	105 ^c	133	3
		Эксперимент [11, 12]	—	—	—	2,66	—	134	—
		MP4/6-311+G(2d,2p) [13]	9 ^d	0,92 ^d	—	2,72 ^d	—	—	5 ^d
		Эксперимент [14]	10	—	—	—	—	—	

^a Обозначения атомов в комплексе приведены на рис. 1; ΔE — энергия связи мономеров в комплексе; α — угол между осью O—F и биссектрисой угла H—O—H. ^b Расчет [6]. ^c В расчете [11] по теории возмущений Меллера—Плессета второго (MP2) и третьего (MP3) порядков геометрические параметры молекулы H₂O имели экспериментальные значения [10]. ^d Расчет по теории возмущений Меллера—Плессета четвертого порядка (MP4) при геометрических параметрах, оптимизированных методом HFR в базисе 6-31G*.

Таблица 2

Гармонические частоты (ω_i /см⁻¹) колебаний мономеров HF, H₂O и комплекса H₂O...HF

H ₂ O...HF			H ₂ O			HF		
Расчет ^a	Эксперимент [15]	Отнесение ^b	Расчет ^a	Эксперимент [10]	Отнесение ^b	Расчет	Эксперимент [9]	Отнесение ^b
4270	3608 ± 2	$\nu(\text{H}_b\text{F})$	4265 ^a	3939	$\nu^{\text{as}}(\text{OH})$	4493 ^a	4138	$\nu(\text{HF})$
4258	3756	$\nu^{\text{as}}(\text{OH})$	4052 ^c	—	—	4212 ^c	—	—
4142	3657	$\nu^{\text{s}}(\text{OH})$	4010 ^d	—	—	4119 ^d	—	—
1765	1595	$\delta(\text{HOH})$	4148 ^a	3835	$\nu^{\text{s}}(\text{OH})$	—	—	—
760	696 ± 30	$\delta_i(\text{OH}_b\text{F})$	3909 ^c	—	—	—	—	—
626	666 ± 30	$\delta_o(\text{OH}_b\text{F})$	3863 ^d	—	—	—	—	—
236	180 ± 30	$\nu(\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_b\text{F})$	1770 ^a	1648	$\delta(\text{HOH})$	—	—	—
206	145 ± 50	$\delta_o(\text{HOH}_b)$	1674 ^c	—	—	—	—	—
194	170 ± 50	$\delta_i(\text{HOH}_b)$	1620 ^d	—	—	—	—	—

^a Расчет [6]. ^b Для комплекса (см. рис. 1) приведены частоты (ν) [15] фундаментальных переходов. Обозначения: ν^{s} и ν^{as} — валентные симметричные и антисимметричные колебания соответственно; δ — деформационные колебания в плоскости (δ_i) и вне плоскости (δ_o) молекулы H₂O. ^c Расчет [6] методом MP2 в базисе 6-31G**. ^d Результаты расчета [16] методом MP2 в базисе 6-31++G**.

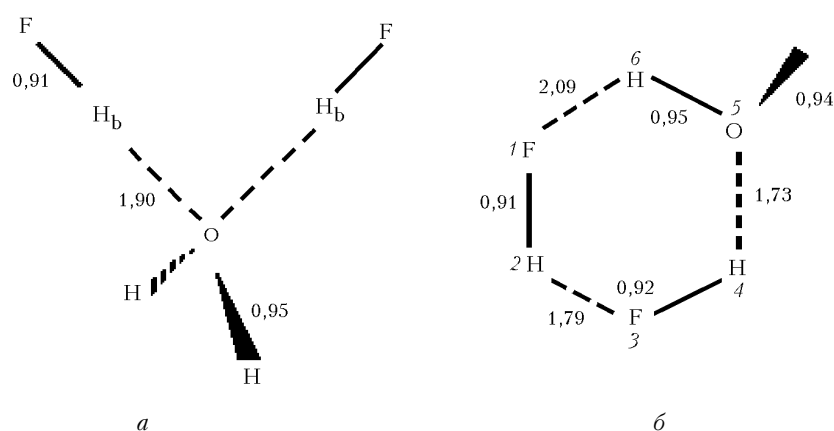


Рис. 2. Геометрическая структура комплексов H₂O—(HF) симметрии C_{2v} (а), H₂O—(HF)₂ симметрии C₁ (б), рассчитанная методом HFR/6-31G**. Межъядерные расстояния даны в Å, значения углов между связями и связями энергии приведены в табл. 1, 7

Замкнутая конфигурация комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots(\text{HF})_2$ более стабильна. Частоты и интенсивности внутримолекулярных колебаний для комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots(\text{HF})_2$ с незамкнутой и замкнутой структурами приведены в табл. 3 по данным из [8], а частоты и интенсивности межмолекулярных колебаний – в табл. 4.

Таблица 3

Частоты (ω_i ; см^{-1}) и интенсивности ИК-полос (S_i ; $\text{км} \cdot \text{моль}^{-1}$) колебаний комплексов $\text{H}_2\text{O}\dots(\text{HF})_2$ с незамкнутой (C_{2v}) и замкнутой (C_1) структурой

Комплекс (симметрия)	$\omega_i(S_i)$	Отнесение
$\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{HF})_2$ (C_{2v})	1765(121)	$\delta(\text{НОН}) (A_1)$
	4120(81)	$\nu(\text{ОН}) (A_1)$
	4230(152)	$\nu(\text{ОН}) (B_1)$
	4331 (839)	$\nu(\text{H}_b\text{F}) (B_2)$
	4357(142)	$\nu(\text{H}_b\text{F}) (A_1)$
$\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{HF})_2$ (C_1)	1777(112)	$\delta(\text{H}_6\text{O}_5\text{H}_7)$
	4024(555)	$\nu(\text{H}_4\text{F}_3)$
	4103(190)	$\nu(\text{O}_3\text{H}_6)$
	4228(154)	$\nu(\text{O}_5\text{H}_7)$
	4268 (544)	$\nu(\text{H}_2\text{F}_1)$

Таблица 4

Межмолекулярные гармонические колебательные частоты комплексов $\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{HF})_2$ (см^{-1}) и соответствующие интенсивности ИК-полос

Комплекс (симметрия)	$\omega_i(S_i)$
$\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{HF})_2$ (C_{2v})	691 (65)
	690 (349)
	647 (238)
	592 (362)
	250 (114)
	199 (23)
	175 (0)
	167 (3)
	100 (0)
	32 (12)
$\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{HF})_2$ (C_1)	1055 (121)
	805 (409)
	669 (378)
	548 (91)
	522 (240)
	334 (60)
	266 (6)
	236 (103)
223 (7)	
162 (11)	

Как видно из табл. 3–4, при комплексообразовании меняются частоты внутримолекулярных колебаний и появляются полосы, соответствующие низкочастотным межмолекулярным колебаниям.

Описание архитектуры базы данных по структурно-энергетическим и спектральным характеристикам комплексов

В создаваемой версии базы данных по характеристикам комплексов $(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}_n$ предусмотрены занесение и систематизация информации о следующих характеристиках комплексов:

- о геометрии комплекса в равновесном состоянии;
- энергии связей молекул в комплексе;
- частоте внутри- и межмолекулярных колебаний;
- интенсивности колебательных ИК-полос;
- электрооптических характеристиках комплекса (дипольный момент, поляризуемость);
- концентрации молекул мономеров, образующих комплекс, и комплексов в газовой среде (атмосфере);
- источниках информации (в каждом из столбцов).

В табл. 5 приведены обозначения, которые относятся в базу данных.

Таблица 5

Обозначения характеристик комплексов, включаемых в базу данных для комплексов типа $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{HX})_n$, где $X = \text{F}, \text{Cl}$

Обозначение	Характеристика
R_e	Равновесная длина связи
ΔE	Энергия связи мономеров в комплексе
α	Угол между осью O–F и биссектрисой $\angle\text{H–O–H}$
ω_i	Частоты колебательных полос
ν_s	Валентные симметричные колебания
ν_{as}	Валентные антисимметричные колебания
Δ	Деформационные колебания
δ_i	Деформационные колебания в плоскости молекулы H_2O
Δ_0	Деформационные колебания вне плоскости молекулы H_2O
N	Равновесная концентрация комплексов
A	Интенсивность полосы поглощения
a	Расчет по методу HFR/6-31G**
b	Расчет по методу MP2/6-31G**
c	Расчет по теории возмущений Меллера–Плессета MP2/6-311G**
d	Расчет MP3/6-311G**
e	Расчет MP4/6-311+G(2d,2p)
f	Расчет MP2/6-31++G**
g	Расчет HFR/6-31G**+VP ^s
h	Расчет HFR/6-31G**+VP ^s (2d) ^s
j	Расчет MP2/6-31G**+VP ^s (2d) ^s
μ, α	Дипольный момент и поляризуемость

Формат строки базы данных иллюстрируется табл. 6.

Таблица 6

Формат строки

Параметр	Ед. измерения
Тип комплекса	
Равновесная длина связей	Å
Углы между связями	град
Энергия связи мономеров в комплексе	ккал·моль ⁻¹
Частоты колебательных полос	см ⁻¹
Интенсивность колебательных полос	км·моль ⁻¹
Равновесная концентрация комплекса и молекул мономеров	м ⁻³
Дипольный момент	D

Структура строки базы данных на примере молекулярных комплексов H₂O...HF

Комплекс	Геометрическая структура											
	R, Å						Углы, град					
	H ₍₁₎ -F ₍₂₎		O ₍₁₎ -H ₍₁₎		O ₍₁₎ -F ₍₂₎		H ₍₁₎ -O ₍₁₎ -O ₍₁₎		α		H ₍₂₎ -F ₍₂₎ -O ₍₁₎	
Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	
H ₂ O...HF	0,91 ^a		0,94 ^a		2,72 ^a		107 ^a		134 ^a	134 [15]		4 ^a
	0,93 ^b		0,96 ^b		2,67 ^b		105 ^b		131 ^b			6 ^b
	0,92 ^c		0,96 ^c		2,64 ^c		105 ^c		129 ^c			5 ^c
	0,92 ^d		0,96 ^d		2,65 ^d		105 ^d		133 ^d			3 ^d
	0,92 ^e				2,72 ^e							

ΔE, ккал·моль ⁻¹	Частоты колебательных полос, см ⁻¹									
	HF			H ₂ O			H ₂ O...HF			
	Расч.	Эксп.	Отнес.	Расч.	Эксп.	Отнес.	Расч.	Эксп.	Отнес.	Отнес.
9 ^a	10	4493 ^a	4138 [9]	ν(HF)	4265 ^a	3939 [10]	ν _{as} (OH)	4270 ^a	3608±2 [15]	ν(H ₂ F ₍₂₎)
11 ^b		4212 ^b			4052 ^b			4258 ^a	3756 [15]	ν _{as} (O ₍₁₎ H ₍₁₎)
11 ^c		4119 ^f			4010 ^f			4142 ^a	3657 [15]	ν _s (O ₍₁₎ H ₍₁₎)
11 ^d					4148 ^a	3835 [10]	ν _s (OH)	1765 ^a	1595 [15]	δ(H ₍₁₎ O ₍₁₎ H ₍₁₎)
9 ^e					3909 ^b			760 ^a	696±30 [15]	δ _i (O ₍₁₎ H ₍₂₎ F ₍₂₎)
					3863 ^f			626 ^a	666±30 [15]	δ _o (O ₍₁₎ H ₍₂₎ F ₍₂₎)
					1770 ^a	1648 [10]	δ(НОН)	236 ^a	180±30 [15]	ν(H ₂ O...HF)
					1674 ^b			206 ^a	145±50 [15]	Δ _o (H ₍₁₎ O ₍₁₎ H ₍₂₎)
					1620 ^f			194 ^a	170±50 [15]	δ _i (H ₍₁₎ O ₍₁₎ H ₍₂₎)

A, км·моль ⁻¹		Равновесная концентрация, м ⁻³			μ, D	
Расчет	Эксп.	n(H ₂ O)		n(HF)		n(H ₂ O... HF)
		1,85·10 ¹⁹ [17, 18]		6,66·10 ²⁰ [17, 18]	10,03·10 ¹⁵ [17, 18]	4,03 ^a

Каждой строке соответствует один или несколько столбцов. В первом столбце приведена химическая формула комплекса. Раздел строки «геометрия комплекса в равновесном состоянии» включает в себя шесть столбцов, в которые внесены расчетные и экспериментальные значения величин: равновесных длин связи и углов между ними. В следующем столбце находятся расчетные и экспериментальные значения энергии взаимодействия молекул в комплексе. Раздел строки частоты внутри- и межмолекулярных колебаний содержит количество столбцов по числу основных типов колебаний (расчетные и экспериментальные значения), а также их отнесение. Следующий раздел строки «интенсивность колебательных полос» построен аналогично предыдущему, значения в нем, к сожалению, не приведены из-за отсутствия более точной информации. Строка «равновесная концентрация» включает три столбца, дающие информацию о концентрации молекул мономеров и комплексов, образованных ими, в газе при стандартных температуре и давлении. В последнем столбце приводятся данные о дипольном моменте и поляризуемости комплекса.

В табл. 7 приведен вид строки с данными для комплекса H₂O...HF.

Заключение

Предложена первая версия разрабатываемой базы данных по структурно-энергетическим и спектральным характеристикам молекулярных комплексов H₂O с двухатомными молекулами. База

данных в настоящее время содержит систематизированный материал о комплексах (H₂O)_m(HX)_n, где X = F, Cl при 1 ≤ m, n ≤ 2 по данным теоретических и экспериментальных исследований.

Предложенная база данных может быть использована для информационной поддержки разработок оптических дистанционных методов контроля газового состава атмосферы в промышленных центрах.

В перспективе планируется включить в базу данные о комплексах с m, n > 2, а также о комплексах воды с трехатомными молекулами естественного и антропогенного происхождения.

Работа выполнена при поддержке Программы ОФН РАН, проект 2.10, и РФФИ, грант № НШ-373.2003.5.

1. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Современные проблемы атмосферной оптики. 3. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 247 с.
2. Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. Спектрохимические аспекты дистанционного лазерного контроля аварийных выбросов на объектах ядерного топливного цикла // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274–1280.
3. Nabiev Sh.Sh., Sennikov P.G., and Ponomarev Yu.N. Structural peculiarities and vibrational spectra of gas-phase complexes in atmosphere: Abstrs // V Colloq. «Atmospheric Spectroscopy Applications». Reims, France, 1999. CP2.
4. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. Энергии вертикальных переходов S₀ → S₁ нижних электронных состояний оптически активных комплексов

- сов с водородной связью // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 843–846.
5. *Набиев Ш.Ш.* ИК-спектроскопия интергалогенидов XF_3 и XF_5 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 2. С. 123–132.
 6. *Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н., Сулханов Л.П.* Структурно нежесткие молекулярные комплексы $(\text{HF})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n + m \geq 2$) и их спектроскопические особенности // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 43–51.
 7. *Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M.R., Chance K., Clerbaux C., Dana V., Devi V.M., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Jucks K.W., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Nemtchinov V., Newnham D.A., Perrin A.* The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 Including Updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. N 1–4. P. 5–44.
 8. *Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. 140 с.
 9. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М.: Мир, 1984. 408 с. [K.P. Huber and G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, Toronto, 1979].
 10. *Молекулярные* постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
 11. *Szczesniak M.M., Scherer S., and Bouteiller Y.* Theoretical study of $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ – comparison with experiment // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. Iss. 11. P. 5024–5030.
 12. *Bevan W., Kisiel Z., Legon A.C., Millen D.J., and Rogers S.C.* Spectroscopic Investigations of Hydrogen Bonding Interactions in the Gas Phase. IV. The Heterodimer $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$: The Observation and Analysis of Its Microwave Rotational Spectrum and the Determination of Its Molecular Geometry and Electric Dipole Moment // Proc. Roy. Soc. London. A. 1980. V. 372. N 1750. P. 441–451.
 13. *Del Bene J.E.* Ab initio Molecular Orbital Study of the Structures and Energies of Neutral and Charged Bimolecular Complexes of H_2O with the Hydrides AH_3 ($A = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{P}, \text{S}, \text{and Cl}$) // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2874–2880.
 14. *Adebayo S.L.A., Legon A.C., and Millen D.J.* Thermodynamic properties of hydrogen-bonded dimers $\text{B}\dots\text{HF}$ from Spectroscopy – $B = \text{HCN}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{HC}_3\text{CN}, (\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ and H_2O // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. Iss. 3. P. 443–447.
 15. *Thomas R.K.* Hydrogen bonding in the vapour phase between water and hydrogen fluoride: the infrared spectrum of the 1:1 complex // Proc. Roy. Soc. London. A. 1975. V. 344. P. 579–592.
 16. *Rovira C., Constants P., Whangbo M.H., and Novoa J.J.* Theoretical study of the structure and vibrational spectra of the $(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HF}$ and $\text{H}_2\text{O}\dots(\text{HF})_2$ molecular complexes // Int. J. Quantum. Chem. 1994. V. 52. Iss. 1. P. 177–189.
 17. *Накамото К.* ИК-спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
 18. *Быков А.Д., Суница Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.

Zvereva N.A., Gospodareva Yu.S., Ponomarev Yu.N. **Database of structure-energy and spectral characteristics of $(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}_n$ complexes in gas phase.**

The first version of the database of structure-energy and spectral characteristics of H_2O complexes with diatomic HX molecules, where $X = \text{F}, \text{Cl}$, and the number of molecules in a complex varies from two to six, is considered.