

**DIMER
OF HYDROGEN
FLUORIDE –
THE SIMPLEST COMPLEX
WITH HYDROGEN BOND**

A. V. NEMUKHIN

Modern developments in the studies of the structure of chemical species are illustrated taking the hydrogen fluoride dimer as an example of one of the simple intermolecular hydrogen-bonded complexes, using both the experimental and quantum chemistry methods.

На примере одного из простых межмолекулярных комплексов с водородной связью – димера фторида водорода проиллюстрированы современные достижения в исследовании строения микрочастиц как экспериментальными методами, так и методами квантовой химии.

© Немухин А.В., 1998

ДИМЕР ФТОРИДА ВОДОРОДА. СТРОЕНИЕ ПРОСТЕЙШЕГО КОМПЛЕКСА С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

А. В. НЕМУХИН

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Статья посвящена единственному соединению, а именно межмолекулярному комплексу $(\text{HF})_2$, представляющему собой ассоциат двух молекул фторида водорода HF. На этом, казалось бы простом, примере (на самом деле весьма поучительном) проследим довольно широкий спектр современных взглядов на теорию строения химических частиц и методы исследования подобных соединений. Материал статьи можно рассматривать как дополнение и конкретную иллюстрацию к статьям Л.В. Вилкова [1] и Н.Ф. Степанова [2], опубликованным в “Соросовском Образовательном Журнале”.

ЧЕМ ИНТЕРЕСЕН КОМПЛЕКС $(\text{HF})_2$

Интерес к олигомерам фторида водорода (димеру, тримеру) в последнее десятилетие поистине велик. Объясняется это прежде всего той ролью, которую играет водородная связь при интерпретации, моделировании и прогнозировании свойств огромного класса веществ, представляющих непосредственный практический интерес (достаточно вспомнить о воде). Ассоциаты молекул фторида водорода рассматриваются как наиболее простые комплексы, компоненты которых удерживаются с помощью водородных связей, а димер $(\text{HF})_2$ стоит первым в этом ряду.

Сейчас много известно о структуре димера фторида водорода по результатам экспериментальных исследований методами молекулярной спектроскопии и в газовой фазе, и в инертных средах матриц благородных газов. В последнем случае используется прием, позволяющий отделить интересующее соединение от других молекул инертным растворителем, например аргоном, чтобы предотвратить химические реакции или комплексообразование с другими частицами. По результатам этих исследований и был сделан вывод о стабильности соединения $(\text{HF})_2$ и определены многие его параметры. Строение комплекса $(\text{HF})_2$ в настоящее время изучают и теоретически методами компьютерного моделирования, причем предсказания теории претендуют на точность, вполне сопоставимую с экспериментальной.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Теперь перейдем к методическим вопросам и подчеркнем особенности экспериментального и теоретического подхода к исследованию строения микрочастиц. И в том и в другом случае результат, то есть представления о структуре молекулы или межмолекулярного комплекса, формулируется как следствие применения определенных моделей, но модели при этом достаточно различны.

Применяя спектрометры для анализа вещества, исследователь наблюдает частоты линий с определенными положениями на шкале длин волн или частот и интенсивностями, то есть спектр, относимый к данному соединению. Перевести эту информацию на язык структурной химии и сказать, что с полученным спектром согласуется та или иная структура молекулы, можно лишь предложив на промежуточном этапе исследования определенную модель. Например, интерпретацию спектров в микроволновом диапазоне, где находятся линии, относящиеся к вращательному движению молекулы, можно проводить в предположении, что вращается молекула с жесткими связями между атомами. Говорят, что интерпретация спектра проводится в рамках модели жесткого волчка. Далее исходную модель можно уточнить и допустить, что вращается система, состоящая из колеблющихся атомов – атомов, связанных пружинками. При этом тот же набор спектральных линий можно интерпретировать в рамках модели полужесткого волчка и получить более богатую структурную информацию о молекуле.

Заключения о строении молекулы по результатам квантовых расчетов также основываются на модельных представлениях. На современном этапе исходная модель молекулы – это устойчивая система ядер и электронов, подчиняющаяся законам квантовой механики, численное же решение уравнений теории допускает четкую интерпретацию в терминах структурной химии. Если и экспериментальные и теоретические модели приводят к одинаковым в пределах разумных погрешностей результатам, то можно считать, что строение молекулы установлено. Димер фторида водорода представляет пример подобного успеха. По отношению к обычным молекулам, то есть к системам с отчетливо выраженными химическими связями и энергиями диссоциации порядка сотен кДж/моль, столь полная картина строения не вызывала бы особого удивления. Однако для межмолекулярных комплексов, то есть для “молекулярных соединений определенного состава, образование которых из более простых молекул не связано с возникновением новых электронных пар” [3] с энергиями диссоциации на составные молекулы порядка десятка кДж/моль, подобное надежное представление о структуре стало возможным лишь в последние годы.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ, КОЛЕБАНИЯ, ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

На рис. 1 изображена равновесная геометрическая конфигурация комплекса, одновременно и понятная и непредсказуемая. Все четыре атома располагаются в одной плоскости. Расстояния между атомами фтора и водорода, относящиеся к составным (мономерным) частям комплекса F_b-H_b и F_f-H_f , равны соответственно 0,922 и 0,920 Å и мало отличаются от равновесного расстояния 0,917 Å в молекуле HF. Расстояние между атомами $H_b...F_f$ равно 1,82 Å, что характерно для водородной связи. Расположение всех трех участников водородной связи $F_b-H_b...F_f$ близко к линейному. Это все предсказуемые черты межмолекулярного комплекса с водородной связью. Непредсказуемыми из простых принципов оказываются значения углов $\theta_1 = 7^\circ$ (между направлениями F_bF_f и F_fH_b) и $\theta_2 = 69^\circ$ (F_bF_f и F_fH_f). Используем здесь уже установившуюся систему обозначений, выделяя связанный, то есть в большей степени вовлеченный в образование водородной связи, F_b-H_b и свободный F_f-H_f мономерные фрагменты комплекса.

Обсудим, как эти результаты были получены. Олигомеры фторида водорода $(HF)_n$ образуются в распространяющейся со сверхзвуковой скоростью струе газа, истекающей из узкого сопла контейнера с веществом HF, находящегося при низких температурах. Контроль состава газа осуществляют масс-спектральными методами [1], что позволяет различить олигомеры с разными значениями n . Подбором условий можно добиться того, чтобы исследованию подвергались именно димерные комплексы $(HF)_2$.

В камере спектрометра молекулярный пучок подвергается действию электромагнитного излучения от источника определенного интервала длин волн (или частот) и фиксируется спектр исследуемой системы. Спектральные линии в микроволновом диапазоне, как сказано выше, несут информацию о вращении молекулы, и относительное расположение полос зависит от геометрической конфигурации системы. Интерпретация полос в диапазоне 19 300–19 340 МГц в рамках модели полужесткого волчка позволила установить соответствие спектра

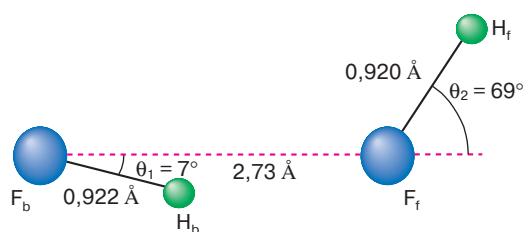


Рис. 1. Равновесная геометрическая конфигурация комплекса $(HF)_2$

структуре, показанной на рис. 1, с расстоянием между атомами фтора F_b-F_f , $2,72 \pm 0,03$ Å и углами $\theta_1 = 10 \pm 6^\circ$ и $\theta_2 = 63 \pm 6^\circ$. Близкие значения углов были независимо получены и в другой лаборатории: $\theta_1 = 7 \pm 3^\circ$ и $\theta_2 = 60 \pm 2^\circ$.

В следующих сериях экспериментов исследовали инфракрасный (ИК) диапазон спектра. Согласно основным моделям теории строения молекул, расположение спектральных линий в этой области несет информацию о колебаниях частиц молекулы около положения равновесия, в данном случае о небольших периодических смещениях атомов от позиций, показанных на рис. 1. Для каждой молекулы число таких колебаний однозначно определяется числом атомов и для комплекса $(HF)_2$ оно равно шести. В молекулярной спектроскопии принято выражать частоты колебаний в единицах, показывающих число полных волн данной длины, укладываемых на расстоянии в 1 см, и соответственно говорят о величинах частот, выраженных в обратных сантиметрах ($см^{-1}$), или, что то же самое, в волновых числах. Хотя в каждом колебании с данной частотой принимают участие в той или иной мере все атомы молекулы, опять-таки в рамках модельных представлений можно отнести колебание (и соответственно полосу в ИК-спектре) к выделенной группе атомов. Во многих случаях такому подразделению способствуют значительные различия в частотах колебаний, как в нашем примере $(HF)_2$.

Оцененные по измерениям спектральных полос в газовой фазе и инертных матрицах частоты колебаний димера фторида водорода явно разделяются на внутримолекулярные (имеются в виду колебания молекул, при ассоциации которых образовался комплекс) с величинами около 4000 $см^{-1}$ и межмолекулярные с величинами менее 500 $см^{-1}$. Высокие частоты относятся к колебаниям групп F_f-H_f (3931 $см^{-1}$) и F_b-H_b (3868 $см^{-1}$). Низкие частоты (475 , 395 , 161 и 125 $см^{-1}$) характеризуют колебания, меняющие относительную ориентацию фрагментов F_f-H_f и F_b-H_b , выход атомов из плоскости и изменения расстояния $F_b...F_f$.

Интенсивность ИК-линий можно связать (снова в рамках определенной модели молекулы) с такой важнейшей характеристикой комплекса, как энергия диссоциации на две мономерные молекулы. Эта же величина определяет энергию связи комплекса. По экспериментальным данным, она составляет $19,35 \pm 0,71$ кДж/моль. Таким образом, расшифровка спектров приводит к набору молекулярных постоянных – расстояниям между атомами, углам, частотам колебаний, энергиям, которые достаточно полно характеризуют строение молекулярной системы.

Обратимся теперь к теоретическому подходу. Все построения теперь основаны на модели, согласно которой комплекс $(HF)_2$ есть система четырех ядер (двух протонов и двух ядер F^{19}) и 20 электронов, то

есть точечных частиц, попарно взаимодействующих по закону Кулона. Больше никакой исходной информации в модель не закладывается, что и делает такие расчеты свойств молекул столь привлекательными. Для этой конкретной системы четырех ядер и 20 электронов методами вычислительной квантовой химии рассчитывают поверхность потенциальной энергии – зависимость энергии от координат ядер [2]. Конечно, необходим доступ к компьютерам и достаточно сложному программному обеспечению, однако сейчас для такой системы, как $(HF)_2$, очень хорошие результаты можно получить с персональным компьютером типа “Pentium” за вполне реальное время, хотя требуются терпение и определенные навыки.

Одним из результатов компьютерного расчета является массив точек: энергия как функция в данном случае шести внутренних координат комплекса $(HF)_2$ (число внутренних координат совпадает с числом колебательных степеней свободы молекулярной системы). Рельеф этой шестимерной поверхности достаточно сложный, с минимумами, максимумами, седловыми точками. Представление о двумерном сечении потенциальной поверхности основного электронного состояния в зависимости от угловых координат θ_1 и θ_2 дает рис. 2, причем все остальные геометрические переменные подстроены так, чтобы значения энергии для них были минимальными. На рис. 2 изображены рассчитанные контуры изоэнергетических линий, за нуль отсчета принята энергия разделенных молекул мономеров HF, синим цветом отмечены области отрицательных энергий, где комплекс $(HF)_2$ существует как

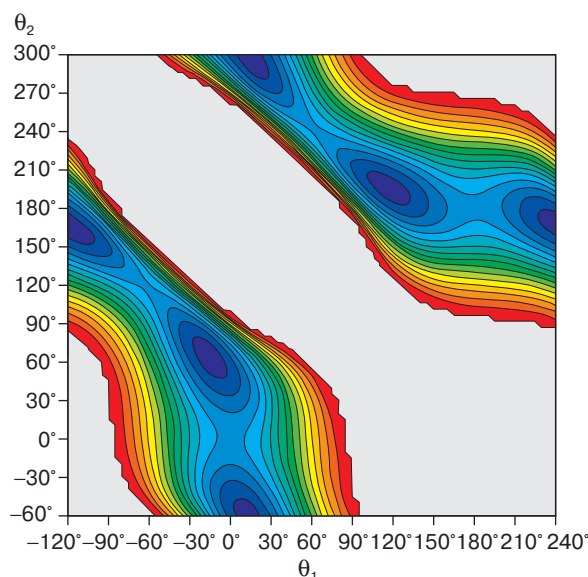
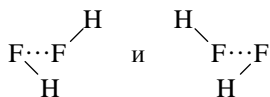


Рис. 2. Рельеф поверхности потенциальной энергии $(HF)_2$ в зависимости от углов θ_1 и θ_2 (см. рис. 1)

единое целое, красным — область положительных энергий. Изоэнергетические контуры сгущаются около стационарных точек — минимумов, седловых точек. Координаты точки наиболее глубокого минимума (темно-синий цвет на рис. 2 около $|\theta_1| = 7^\circ$, $\theta_2 = 69^\circ$) определяют равновесную геометрическую конфигурацию комплекса. Рис. 2 симметричен относительно диагонали поля графика, что отражает эквивалентность двух структур комплекса



На рис. 1 показаны те значения координат, которые были получены в наиболее совершенном в настоящее время квантово-химическом расчете. Выше приведены величины, определенные из экспериментов, и согласие результатов обоих подходов к исследованию комплекса $(\text{HF})_2$ можно считать великолепным. Из расчета определяются и энергия связи по разности энергий в равновесной геометрической конфигурации $(\text{HF})_2$ и энергии двух невзаимодействующих молекул HF. Наилучшее полученное значение (19,23 кДж/моль) также прекрасно согласуется с экспериментально определенной энергией ($19,35 \pm 0,71$ кДж/моль).

Еще одна серия экспериментальных данных позволила определить частоты колебаний комплекса. Решение колебательной задачи представляет следующий этап моделирования структуры молекул после построения поверхности потенциальной энергии. В простейшем приближении необходимо определить кривизну потенциальной поверхности по отношению ко всем внутренним координатам около положения минимума и оценить тем самым коэффициенты жесткости пружинки, моделирующих колебания вдоль связей и углов молекулы. Совокупность коэффициентов жесткости, рассчитываемых как вторые производные энергии по координатам, образует силовое поле молекулы. Далее по известным массам атомов, равновесным геометрическим параметрам и силовому полю без особого труда вычисляется набор частот колебаний. Для комплекса $(\text{HF})_2$ такая задача решалась неоднократно, и вычисленные частоты хорошо совпадают с экспериментальными.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Информация о строении молекул или межмолекулярных комплексов, получаемая при компьютерном моделировании из первых принципов, не исчерпывается сообщением совокупности чисел — молекулярных постоянных. Она позволяет делать и важные качественные заключения. Обсудим возможную интерпретацию решений квантово-химической задачи, позволяющей судить о распределении электронной плотности. В отличие от молекулярных постоянных подобные построения нельзя непо-

средственно проверить экспериментальными измерениями, однако существуют четкие корреляции между электронной структурой и экспериментально проверяемой реакционной способностью молекул [4]. Кроме того, анализ электронных распределений позволяет установить фундаментальные закономерности строения частиц в рамках общепринятых в химии представлений.

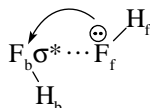
Выше уже приводилось определение межмолекулярного комплекса, намеренно заимствованное из не очень современного учебника химии [3]. Определение же звучит вполне современно и обращает внимание не на количественную сторону различий между молекулами и межмолекулярными комплексами (как, например, в [5], где предлагается проводить границу по энергиям связи и равновесным расстояниям), а на качественные аспекты электронного строения: образование комплекса из простых молекул не сопровождается возникновением новых электронных пар. Используем наш пример $(\text{HF})_2$ для иллюстрации высказанных утверждений.

С современными пакетами квантово-химических программ нетрудно представить результаты расчетов распределения электронной плотности в виде, полностью согласующемся с идеями Льюиса электронной теории строения химических частиц [6]. Замечательно, что вся картина заселения электронами основных орбиталей, связывающих орбиталей и орбиталей неподеленных пар возникает как результат рутинной работы компьютера без каких-либо дополнительных предположений о составе и интерпретации орбиталей.

Электронная структура молекулы HF достаточно проста: из 10 электронов системы два заселяют основную орбиталь $1s$ фтора, шесть — орбитали неподеленных пар фтора и два — связывающую орбиталь σ -типа, представляющую собой линейную комбинацию орбиталей водорода и фтора преимущественно s -типа. Еще раз подчеркнем, что получение этих результатов, включающих и все коэффициенты в формулах для орбиталей, можно полностью доверить компьютеру. Если поручить компьютеру выполнить тот же анализ для комплекса $(\text{HF})_2$, то есть для системы, которая в рамках основной модели теории строения рассматривается как совокупность четырех ядер и 20 электронов, то для равновесной геометрической конфигурации мы получим вполне ожидаемый результат: 20 электронов распределятся по орбиталям мономерных фрагментов $\text{H}_b\text{-F}_b$ и $\text{H}_f\text{-F}_f$, очень похожим на орбитали исходных молекул HF до комплексообразования. Распределение электронной плотности в комплексе не предполагает заселения электронами новых связывающих орбиталей или, другими словами, возникновения новых электронных пар.

Тем не менее определенные изменения в электронной плотности двух молекул HF в результате комплексообразования возникают. Слегка меняется

состав орбиталей, то есть соотношения коэффициентов между s - и p -функциями. Более существенно то, что возникает хоть и очень небольшой (порядка 0,01 единицы электронного заряда), но важный перенос заряда со свободного фрагмента на связанный. На орбитальном уровне это перераспределение заряда можно представить как частичный перенос электронной плотности с орбитали неподеленной пары F_f на антисвязывающую орбиталь $\sigma^*(H_b-F_b)$:



Подобный механизм ответствен за стабильность межмолекулярных комплексов с водородными связями. Чем больше величина переносимого заряда, тем больше энергия связи в комплексе. Димер фторида водорода с энергией связи около 20 кДж/моль в этом отношении представляет собой достаточно характерный пример.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, для одного из самых простых межмолекулярных комплексов, димера фторида водорода, известна достаточно подробная информация о его строении. Результаты экспериментальных и теоретических исследований очень близки, и сомнений в правильности наших представлений об этой системе нет. Важно подчеркнуть, что и экспериментальные и теоретические (расчетные) модели полностью базируются на принципах квантовой механики. Строение комплекса $(HF)_2$ нельзя понять не опираясь на эти принципы.

Несмотря на действительно большой объем доступной информации, относящейся к этой системе, ее исследования далеки от завершения. Данные спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, с одной стороны, позволяют судить о более тонких деталях потенциальной поверхности, в частности о рельефе, связывающем минимумы и седловые точки, с другой — стимулируют проведение все более точных и подробных квантово-химических расчетов.

Не на все вопросы можно найти убедительные ответы. Напомним, что предсказать теоретически значения углов θ_1 и θ_2 , определяющих взаимную ориентацию мономерных молекул в комплексе (см. рис. 1), не по результатам дорогостоящих вычислений, а в рамках какой-либо концепции, как это принято в теории геометрического строения обычных молекул, пока не удастся. Для подавляющего числа межмолекулярных комплексов и кластеров равновесные геометрические конфигурации выглядят достаточно непредсказуемо [5, 7]. Создание относительно простых и наглядных теоретических представлений о структурах межмолекулярных комплексов — задача, требующая решения в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 35–40.
2. Степанов Н.Ф. Потенциальные поверхности и химические реакции // Там же. № 10. С. 33–41.
3. Некрасов Б.В. Общая химия. М.: Госхимиздат, 1962. 973 с.
4. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. 285 с.
5. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 376 с.
6. Немухин А.В., Вейнхольд Ф. Концепция Льюиса в современной квантовой химии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1994. Т. 38. С. 5–11.
7. Немухин А.В. Многообразие кластеров // Там же. 1996. Т. 40. С. 48–56.

* * *

Александр Владимирович Немухин, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией химической кибернетики. Область научных интересов: теория строения молекул, квантовая химия, математическое моделирование строения и свойств веществ. Автор более 130 публикаций в научных изданиях.