

ELECTRIC FIELD GRADIENTS AT THE HYDROGEN AND ALUMINUM SITES IN ALUMINUM TRIHYDRIDE

V.P. Tarasov and Yu.B. Muravlev

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

The structure of α -AlH₃ and its deuterated analogue is a three-dimensional polymer bound by bridging hydrogen atoms. The AlHAl angle is 141.2°. Each aluminum atom has a slightly distorted octahedral environment of hydrogen atoms [1]. Quantum-chemical calculations show that the effective charges on aluminum and hydrogen atoms in monomeric AlH₃ are +1.895e and -0.385e, respectively [2]. The specific features of the charge distribution over the atoms in the -Al-H-Al- fragment are reflected in the electric field gradients (EFG) at the aluminum and hydrogen sites. In this respect, of crucial importance is the EFG at bridging hydrogen atoms.

In contrast to the terminal hydrogen atoms and those involved in H-bonds for which EFGs are always positive, bridging sites are predicted to have negative EFG values [3]. This prediction has not heretofore been supported experimentally. In this work, we studied polycrystalline samples of (AlH₃)_n and (AlD₃)_n by ²H and ²⁷Al NMR with an objective of measuring quadrupole coupling constants (QCCs) of ²H and ²⁷Al and analyzing the EFGs at the hydrogen and deuterium sites in terms of lattice and electron contributions. The experimental ²⁷Al NMR chemical shifts, QCCs, and EFG tensor asymmetry parameters at 295 and 120 K are summarized in the table.

²⁷Al NMR chemical shifts and ²H and ²⁷Al QCCs in (AlH₃)_n and (AlD₃)_n at 295 and 120 K

Compound	²⁷ Al NMR chemical shift, ppm* (295 K)	²⁷ Al QCC, kHz		² H QCC, kHz	
		295 K	120 K	295 K	120 K
(AlH ₃) _n	-15±2	260±5 η = 0.0	-	-	-
(AlD ₃) _n	-18±1	264±3 η = 0.0	231±3 η = 0.0	89±2 η = 0.08(2)	91±2 η = 0.17(2)

*Measured from a 0.1 M Al(NO₃)₃ aqueous solution.

In the principal axis system, the largest q_{zz} component of the EFG tensor at the aluminum and deuterium sites is represented by the sum of the positive lattice q_{zz}^{lat} and negative electron q_{zz}^{el} contributions and has the following form in au (1 au ²⁷Al EFG = 35.065 MHz; 1 au ²H EFG = 672 kHz):

$$q_{zz} = (1 - \gamma_{\infty}) \sum_n \xi_n \frac{(3Z_n^2 - R_n^2)}{R_n^5} - \left\langle \varphi^* \left| \sum_i \frac{(3Z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5} \right| \varphi \right\rangle, \quad (1)$$

where γ_{∞} is the Sternheimer factor, the subscript n denotes all atoms with charge ξ_n , the subscript i is related to valence electrons, R_n is the distance between a nucleus and charge ξ_n , r_i is the distance between an electron and a nucleus, and φ is the multielectron wavefunction of the ground state; in the first summand, summation is over all charges, and in the second summand, over valence electrons. Eq. (1) shows that the valence electrons and charges at short distances from the nucleus should make the largest contributions to the EFG. The total EFG at ²⁷Al nuclei depends on

the population of aluminum 3p orbitals and is negative. The QCC C_Q (in MHz) is converted into the EFG, taking into account that $Q(^{27}\text{Al}) = 0.149$ barn, by the following formula:

$$q_{zz} (^{27}\text{Al}) = 0,02873 \times 10^{24} C_Q / Q = (2) - 0,0509 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

The lattice contribution (first term in (1)) for the specified structure of (AlD₃)_n at $\gamma_{\infty} = -2.36$ is calculated by the formula [4]:

$$q_{zz}^{\text{lat}} = 3(1 - \gamma_{\infty}) / a^3 = (3) + 0,1145 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3},$$

where a is the lattice parameter at 295 K. Then, the electron contribution is determined by Eq. (1):

$$q_{zz}^{\text{el}} = -0,0509 \times 10^{24} - 0,1145 \times 10^{24} = -0,1654 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3},$$

which corresponds to $C_Q = -858$ kHz. This value of the electron contribution q_{zz}^{el} to the ^{27}Al EFG accounts for the anomalous decrease in $C_Q(^{27}\text{Al})$ with a decreasing temperature to 120 K. Indeed, the lattice contribution only can decrease with a decrease in temperature, while the electron contribution is temperature independent. At 120 K for $(\text{AlD}_3)_n$, $C_Q(^{27}\text{Al}) = 231$ kHz and should be negative, which corresponds to the total EFG $q_{zz}(^{27}\text{Al}) = -0.0445 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$. Then, the lattice contribution at 120 K is

$$q_{zz}^{lat} = -0.0445 \times 10^{24} + 0.1654 \times 10^{24} = 0.1209 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}.$$

From the ratio of the lattice contributions at 295 and 120 K, we determine the lattice parameter a of aluminum trideuteride at 120 K: $a(120 \text{ K}) = 4.369 \text{ \AA}$, which is 0.08 \AA smaller than at 295 K. This points to a noticeable compressibility of aluminum trideuteride and is consistent with direct compressibility measurements at high pressures. The ^2H EFG at the deuterium sites is also described by Eq. (1) at $\gamma_\infty = 0$ (hydrogen lacks inner shells). For known hydride compounds with terminal hydrogen atoms, the sign of the EFG at ^2H is always positive and is determined by the first term in Eq. (1). This fact is supported by the existence of a linear correlation between the force constant k of the X–H bond and $q_{zz}(^2\text{H})$:

$$k = 1.127q(^2\text{H}) - 0.001 \text{ (au)} \quad (4)$$

(1 au of force constant $k = 16.3 \text{ dyn/cm}^2$). It follows from Eq. (4) that the lattice contribution $q_{zz}^{lat}(^2\text{H}) = +0.0774 \text{ au}$ (52 kHz). Since the electron contribution is negative, the EFG measured at the bridging sites should be also negative; i.e., $q_{zz}(^2\text{H}) = -0.1324 \text{ au}$ (89 kHz). Hence, $q^{el} = q + q^{lat} = -0.2098 \text{ au}$ (141 kHz).

Therefore, the abnormally high $C_Q(^2\text{H})$ for the bridging positions in $(\text{AlD}_3)_n$ is due to the fact that the total EFG is dominated by the electron contribution.

(This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 03-03-32812).

REFERENCES

1. Turley, J.W. and Rinn, H.W., *Inorg. Chem.*, 1969, vol. 8, no. 1, p. 18.
2. Kato H., Yamaguchi, K., Yonezawa, T., and Fukui, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, vol. 38, p. 2144.
3. Snyder, L.C., *J. Chem. Phys.*, 1978, vol. 68, no. 1, p. 291.

Градиенты электрических полей в позициях водорода и алюминия в тригидриде алюминия

Тарасов В.П., Муравлев Ю.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва

Структура α - AlH_3 и его дейтероаналога α - AlD_3 представляет собой трехмерный полимер, связь в котором реализуется за счет мостиковых атомов водорода. Угол $\angle\text{Al-H-Al}$ составляет $141,2^\circ$. Каждый атом алюминия имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение из атомов водорода [1]. Согласно квантово-химическим расчетам для мономерного AlH_3 эффективный заряд на алюминии равен $+1,895e$, на атоме водорода $-0,385e$ [2]. Особенности зарядового распределения на атомах фрагмента ($-\text{Al-H-Al}$) отражаются в значениях градиентах электрических полей (ГЭП) в позициях алюминия и водорода. В этом отношении, принципиальным является вопрос формирования ГЭП на мостиковых атомах водорода. В отличие от концевых

атомов водорода, а также для атомов, участвующих в Н-связи, для которых ГЭП всегда имеет положительное значение, для мостиковых позиций теория предсказывает отрицательный знак ГЭП [3]. Это предсказание еще экспериментально не подтверждено. В настоящей работе представлены результаты измерения методом ЯМР ^2H и ^{27}Al констант квадрупольного взаимодействия (ККВ) ^2H , ^{27}Al в поликристаллических образцах $(\text{AlH}_3)_n$ и $(\text{AlD}_3)_n$ и анализ ГЭП в позициях водорода и дейтерия в рамках решеточных и электронных вкладов. Измеренные значения хим. сдвигов ЯМР ^{27}Al , констант квадрупольного взаимодействия и параметров асимметрии тензора ГЭП при 295К и 120К приведены в таблице.

Хим. сдвиги ЯМР ^{27}Al , ККВ ^2H , ^{27}Al в $(\text{AlH}_3)_n$ и $(\text{AlD}_3)_n$ при 295 и 120К

Соединени е	Хим. сдвиг ^{27}Al , м.д.* (295 К)	ККВ ^{27}Al , kHz		ККВ ^2H , кГц	
		295 К	120 К	295 К	120 К
$(\text{AlH}_3)_n$	-15 ± 2	260 ± 5 $\eta = 0.0$	–	–	–
$(\text{AlD}_3)_n$	-18 ± 1	264 ± 3 $\eta = 0.0$	231 ± 3 $\eta = 0.0$	89 ± 2 $\eta = 0.08(2)$	91 ± 2 $\eta = 0.17(2)$

*относительно водного раствора 0,1М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

В позициях алюминия и дейтерия наибольшая компонента q_{zz} тензора ГЭП в системе главных осей представляется как сумма положительного решеточного q_{zz}^{lat} и отрицательного электронного q_{zz}^{el} вкладов и имеет следующий вид в атомных единицах (1ат.ед. ГЭП $^{27}\text{Al} = 35,065$ МГц, 1ат.ед ГЭП $^2\text{H} = 672$ кГц):

$$q_{zz} = (1 - \gamma_\infty) \sum_n \xi_n (3Z_n^2 - R_n^2)/R_n^5 - \langle \varphi^* | \sum_i (3Z_i^2 - r_i^2)/r_i^5 | \varphi \rangle \quad (1)$$

где γ_∞ - фактор Штернхаймера, индекс "n" - обозначает все атомы с зарядом ξ_n , индекс "i" относится к валентным электронам, R_n - расстояние между ядром и зарядом ξ_n , r_i - расстояние между электроном и ядром, φ - волновая многоэлектронная функция основного состояния, в 1-ом слагаемом суммирование по всем зарядам, во 2-ом - по валентным электронам. Из формулы (1) следует, что наибольший вклад в ГЭП будут

давать валентные электроны и близко расположенные к ядру заряды.

Общий ГЭП ^{27}Al зависит от заселенности 3p-орбиталей алюминия и имеет отрицательное значение. Константа квадрупольного взаимодействия C_Q (в МГц) конвертируется в величину ГЭП по соотношению, где квадрупольный момент $Q(^{27}\text{Al}) = 0,149$ барн : $q_{zz}(^{27}\text{Al}) = 0,02873 \times 10^{24} \times C_Q/Q = -0,0509 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$ (2)

Вычисленное значение решеточного вклада (1-ый член в формуле (1)) по заданной структуре $(\text{AlD}_3)_n$ и при $\gamma_\infty = -2,36$ определяется формулой [4]

$$q_{zz}^{\text{lat}} = (1 - \gamma_\infty) 3/a^3 = +0,1145 \times 10^{24} \text{ см}^{-3} \quad (3)$$

где a- параметр решетки при 295К. Тогда, по формуле (1) определяем электронный вклад $q_{zz}^{\text{el}} = -0,0509 \times 10^{24} \text{ см}^{-3} - 0,1145 \times 10^{24} \text{ см}^{-3} = -0,1654 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$, что соответствует $C_Q = -858$ кГц. Теперь, зная электронный вклад q_{zz}^{el} в

ГЭП ^{27}Al , естественным образом объясняется аномальное уменьшение $C_Q(^{27}\text{Al})$ при понижении температуры до 120К. Действительно, при понижении температуры решеточный вклад может только уменьшаться, а электронный вклад не зависит от температуры. При 120К для $(\text{AlD}_3)_n$ величина $C_Q(^{27}\text{Al}) = 231$ кГц и имеет отрицательный знак, что соответствует суммарному ГЭП $q_{zz}(^{27}\text{Al}) = -0,0445 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Тогда значение решеточного вклада составляет при 120К: $q_{zz}^{\text{lat}} = -0,0445 \times 10^{24} \text{ см}^{-3} + 0,1654 \times 10^{24} \text{ см}^{-3} = 0,1209 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Из соотношения решеточных вкладов при 295К и 120К определяем параметр решетки “а” тридейтерида алюминия при 120К: $a(120\text{K}) = 4,369\text{Å}$, что на 0,08Å меньше, чем при 295К. Этот результат свидетельствует о заметной сжимаемости тридейтерида алюминия и согласуется с прямыми измерениями сжимаемости при высоких давлениях. В позициях дейтерия ГЭП ^2H также описывается формулой (1) при $\gamma_\infty = 0$, т.к. у водорода отсутствуют внутренние оболочки. Для известных гидридных соединений с концевыми атомами водорода знак ГЭП ^2H всегда положительный и определяется 1-ым членом формулы (1). Этот факт подтверждается существованием линейной

корреляции между силовой постоянной k связи X-H и $q_{zz}(^2\text{H})$: $k = 1,127 q(^2\text{H}) - 0,001$ (в ат.ед.) (4) (1 ат.ед. силовой постоянной $k = 16,3$ дин/см²). По известному значению k для тригидрида алюминия вычисляем по (4) решеточный вклад $q_{zz}^{\text{lat}}(^2\text{H}) = +0,0774$ ат.ед. (52 кГц). Т.к. электронный вклад имеет отрицательный знак, то с необходимостью следует, что измеренное значение ГЭП на мостиковых позициях также имеет отрицательный знак, т.е. $q_{zz}(^2\text{H}) = -0,1324$ ат.ед. (89 кГц). Тогда $q^{\text{el}} = q + q^{\text{lat}} = -0,2098$ ат.ед. (141 кГц). Таким образом, аномально высокое значение $C_Q(^2\text{H})$ для мостиковых позиций водорода в $(\text{AlD}_3)_n$ обусловлено доминированием электронного вклада в общий ГЭП. (Работа поддержана РФФИ, проект № 03-03-32812)

Литература

1. J.W.Turley, H.W.Rinn //Inorg.Chem. 1969, v.8, #1, p18
2. H.Kato, K.Yamaguchi, T.Yonezawa, K.Fukui //Bull.Chem.Soc.Japan, 1965, v.38,p2144
3. L.C.Snyder //J.Chem.Phys.1978, v.68, #1, p.291