

УДК 539.194

ИЗОМЕРИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
МОЛЕКУЛ ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2000 г. В. Г. Соломоник, А. В. Маренич

Ивановский государственный химико-технологический университет

Неэмпирическим методом Хартри–Фока и по теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка в расширенных базисах сгруппированных функций гауссова типа и с применением релятивистских эффективных остовных потенциалов рассчитаны равновесные геометрические параметры, энергии изомеризации, силовые поля, частоты колебаний и интенсивности в ИК-спектрах молекул M_2WO_4 ($M = Li, Na, K$). Найдено, что химическая связь в молекулах может быть приближенно описана схемой $(M^+)_2[WO_4]^{2-}$, где оксоанион WO_4^{2-} – тетраэдр, деформированный и поляризованный в поле двух катионов M^+ . Обнаружено, что молекулы M_2WO_4 существуют в двух изомерных формах. Основной изомер имеет симметрию D_{2d} и соответствует бис-бидентатной координации катионов M^+ анионом WO_4^{2-} . У другого изомера, имеющего симметрию C_s и также соответствующего бис-бидентатной координации катионов M^+ , последние прилежат к двум соседним ребрам O–O искаженного тетраэдра WO_4^{2-} . Показано, что степень деформации фрагмента WO_4^{2-} заметно меняется с изменением положения катионов M^+ относительно аниона и уменьшается при замене атомов M их более тяжелыми аналогами по подгруппе ($Li \rightarrow Na \rightarrow K$). Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными о строении и колебательных спектрах молекул M_2WO_4 .

Молекулы хроматов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов M_2XO_4 ($X = Cr, Mo, W$) были объектами исследований методом газовой электронографии [1, 2] и методами ИК- и КР-спектроскопии с применением техники матричной изоляции [3–7]. Результаты исследований не дали достаточно полного и ясного представления о строении этих молекул. Все опытные данные были интерпретированы в рамках лишь одной конфигурации ядер молекулы M_2XO_4 – бис-бидентатной симметрии D_{2d} , в которой атомы M прилежат к двум противоположным ребрам O–O искаженного тетраэдра XO_4 (см. рис. 1а). Возможность изомерии молекул M_2XO_4 ($X = Cr, Mo, W$) ранее не обсуждалась. Теоретические исследования молекул хроматов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов до сих пор не проводились.

В нашей публикации представлены результаты первого неэмпирического исследования молекул вольфраматов лития, натрия и калия. Цель исследования: определить геометрическое строение молекул M_2WO_4 ; выяснить особенности их силовых полей и колебательных спектров; установить закономерности изменения молекулярных параметров при замене атома M его более тяжелым аналогом по подгруппе периодической системы элементов ($Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow \dots$) с целью прогнозирования строения и спектров молекул вольфраматов рубидия и цезия. Свойства фраг-

ментов WO_4 молекул M_2WO_4 сопоставлены со свойствами свободного иона WO_4^{2-} , рассчитанными нами [8] в тех же теоретических приближениях, что были использованы для молекул M_2WO_4 .

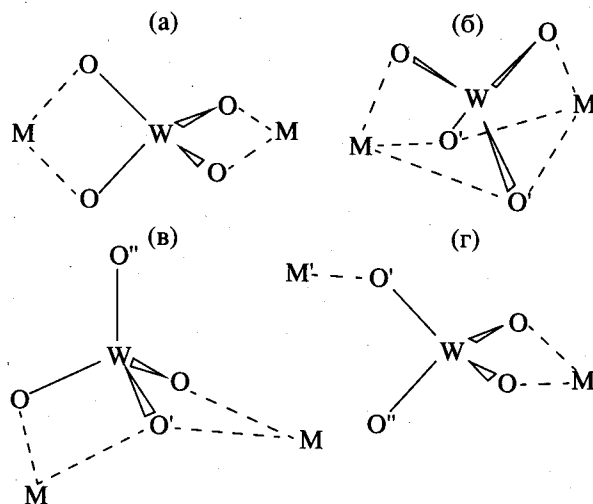


Рис. 1. Альтернативные конфигурации молекул M_2WO_4 : а – бис-бидентатная (bb) симметрии D_{2d} ; б – бис-тридентатная (tt) симметрии C_{2v} ; в – бис-бидентатная (bb') симметрии C_s ; г – моно-бидентатная (mb) симметрии C_s .

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены по программе GAMESS [9] с базисными наборами сгруппированных гауссовых функций для атомов лития ($9s3p1d/4s3p1d$), натрия ($12s8p1d/6s4p1d$) и калия ($14s11p3d/9s8p3d$). Подробное описание этих базисов приведено в работе [10]. Для атомов O и W использованы эффективные (для W – релятивистские) основные потенциалы Стивенса и др. [11, 12]. Валентные орбитали атома кислорода описаны базисом 31G [11], дополненным поляризационной d -функцией с экспонентой 0.8. Валентные орбитали атома вольфрама описаны базисом ($7s7p5d/4s4p3d$) [12].

Оптимизация геометрических параметров и расчет колебательных спектров молекул выполнены методом Хартри–Фока (HF). Относительные энергии альтернативных конфигураций молекул уточнены по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с использованием равновесных геометрических параметров, оптимизированных в приближении HF. В расчетах методом MP2 использовано приближение замороженных остовов: при построении волновой функции не учитывались возбуждения электронов с молекулярных орбиталей, соответствующих атомным орбиталам $1s$ (Na) и $1s, 2s, 2p$ (K).

Оптимизация геометрических параметров молекул M_2WO_4 проведена с использованием аналитически вычисленных градиентов. Расчеты силовых полей и производных дипольных моментов по нормальным координатам проведены численным методом с использованием методик и программ из работы [13].

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ M_2WO_4

Были рассмотрены четыре типа конфигураций ядер в молекулах M_2WO_4 . Конфигурация первого типа имеет симметрию D_{2d} и соответствует *бис*-бидентатной (bb) координации двух катионов M^+ анионом WO_4^{2-} (рис. 1а). Конфигурация второго типа имеет симметрию C_{2v} и отвечает *бис*-тридентатной (tt) координации (рис. 1б). Были также рассмотрены две конфигурации симметрии C_s , которые соответствуют *бис*-бидентатной (bb') (рис. 1в) и моно-бидентатной (mb) (рис. 1г) координациям двух катионов M^+ анионом WO_4^{2-} . Рассчитанные в приближении HF оптимальные геометрические параметры, заряды на атомах по Малликену, дипольные моменты и относительные энергии рассмотренных структур представлены в табл. 1.

Полная оптимизация геометрических параметров альтернативных конфигураций с последующим вычислением матриц силовых постоянных показали, что основной равновесной конфигура-

цией всех рассмотренных молекул M_2WO_4 ($M = Li, Na, K$) является *бис*-бидентатная симметрия D_{2d} . *Бис*-Бидентатные структуры bb' симметрии C_s соответствуют локальным минимумам на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) всех изученных молекул. Относительная энергия bb' структуры $h(bb') = E(bb') - E(bb)$ при учете электронной корреляции уменьшается на 5–6 кДж/моль, но остается весьма высокой: 21–22 кДж/моль. *Бис*-Тридентатные структуры tt еще менее стабильны и соответствуют седловым точкам первого, третьего и второго порядков на ППЭ молекул Li_2WO_4 , Na_2WO_4 и K_2WO_4 соответственно. Учет электронной корреляции приводит к понижению относительных энергий $h(tt) = E(tt) - E(bb)$ молекул Li_2WO_4 и K_2WO_4 на 15 и 24% соответственно и к возрастанию на 6% величины $h(tt)$ молекулы Na_2WO_4 . Структура mb молекулы Li_2WO_4 в приближении HF соответствует локальному минимуму на ППЭ, ее относительная энергия $h(mb) = E(mb) - E(bb) = 26$ кДж/моль. Результаты исследования внутримолекулярной перегруппировки $mb \rightarrow bb$ показали, что величина барьера, разделяющего локальный (mb) и глобальный (bb) минимумы, очень мала: 2 кДж/моль. Уточнение профиля минимального энергетического пути той же перегруппировки методом MP2 с использованием геометрических параметров, оптимизированных в приближении HF, показало, что структура mb не отвечает какой-либо особой точке на ППЭ молекулы Li_2WO_4 . Более того, величина $h(mb)$ при учете электронной корреляции повышается до 39 кДж/моль. У молекул Na_2WO_4 и K_2WO_4 структуры типа mb не отвечают каким-либо особым точкам ППЭ.

Величины малликеновских зарядов на атомах металлов $q(M)$ близки к +1, что свидетельствует о высокой полярности химических связей между фрагментом WO_4 и атомами металла в молекуле M_2WO_4 . Средние величины равновесных межъядерных расстояний $R_e(W-O)$ близки к $R_e(W-O) = 1.769$ Å в свободном ионе WO_4^{2-} (симметрии T_d) [8]. Значения валентных углов α_e, β_e и γ_e в структурах bb, bb' и tt отличаются от величины тетраэдрического угла ($109^\circ 28'$) на 1–24°. Следовательно, строение молекул M_2WO_4 может быть приближенно описано моделью $(M^+)_2[WO_4]^{2-}$, в которой фрагмент WO_4 молекулы M_2WO_4 представляет собой ион WO_4^{2-} , электронно поляризованный и геометрически деформированный в поле двух катионов M^+ . Степень и характер поляризации и деформации оксоаниона заметно меняется с изменением положения катионов относительно аниона. При переходе от bb -структуры к конфигу-

Таблица 1. Свойства молекул M_2WO_4

Свойство	Li_2WO_4	Na_2WO_4	K_2WO_4	Rb_2WO_4	Cs_2WO_4
	расчет ab initio			оценка	
структура bb					
$R_e(MO)$	1.910	2.270	2.592	2.72	2.84
$R_e(WO)$	1.763	1.763	1.763	1.763	1.763
$\alpha_e(OWO)$	96.5	101.0	102.5	104	105
$-E$	145.03141	453.80628	1328.42029		
$q(W)$	1.48	2.02	1.77		
$q(O)$	-0.93	-0.96	-0.97		
$q(M)$	1.11	0.90	1.05		
структура bb'					
$R_e(WO'')$	1.706	1.716	1.722	1.72	1.72
$R_e(WO')$	1.828	1.818	1.805	1.81	1.81
$R_e(WO)$	1.769	1.766	1.766	1.77	1.77
$R_e(MO')$	1.929	2.308	2.666	2.80	2.93
$R_e(MO)$	1.884	2.242	2.550	2.68	2.79
$\alpha_e(O'WO)$	95.4	100.5	102.4	104	106
$\beta_e(O'WO)$	115.0	113.1	112.4	112	112
$\gamma_e(O'WO')$	114.8	111.7	110.6	110	110
θ_e	173.2	168.1	165.7	165	165
μ_e	9.2	12.6	14.2		
$h(HF)$	26	26	28		
$h(MP2)$	21	21	22	22	22
структура tt					
$R_e(WO)$	1.714	1.794	-1.765		
$R_e(WO')$	1.833	1.732	1.760		
$R_e(MO)$	3.122	2.059	2.616		
$R_e(MO')$	1.978	3.887	3.145		
$\alpha_e(OWO)$	117.2	113.5	121.1		
$\beta_e(O'WO')$	85.4	108.1	101.8		
μ_e	10.6	0.7	9.5		
$h(HF)$	159	85	68		
$h(MP2)$	137	91	53	50	48

Примечание. Размерность величин межъядерных расстояний R_e – Å, валентных углов α_e , β_e , γ_e и двугранных углов θ_e – град., дипольных моментов μ_e – D, атомных зарядов по Малликену q – а. е., полных энергий E – а. е., относительных энергий $h(tt) = E(tt) - E(bb)$ и энергий изомеризации $h(bb') = E(bb') - E(bb)$ – кДж/моль; θ_e – двугранный угол, образованный плоскостями WO_2 и O_2M в цикле WO_2M (см. рис. 2).

рациям пониженной симметрии искажение фрагмента WO_4^{2-} возрастает (см. табл. 1).

Рассмотрим закономерности изменения молекулярных параметров вольфраматов щелочных металлов в ряду $Li_2WO_4 \rightarrow Na_2WO_4 \rightarrow K_2WO_4$. Расчеты показали, что высота энергетического барьера $h(tt)$ в этом ряду понижается, а величина энергии изомеризации $h(bb')$ остается приблизительно постоянной. Степень поляризации и деформации оксоаниона убывает при замене атома ме-

талла M его более тяжелым аналогом по подгруппе Периодической системы элементов, что может быть объяснено уменьшением поляризующей способности иона M^+ с ростом его ионного радиуса. Корреляция параметров Z молекул M_2WO_4 с радиусом R иона M^+ может быть описана уравнениями:

$$Z = a + bR, \quad (1)$$

$$Z = a + bR^{-1}. \quad (2)$$

Таблица 2. Частоты колебаний ω_i (см⁻¹), ИК-интенсивности A_i (км/моль) и распределения потенциальной энергии (РПЭ) колебаний молекул M_2WO_4 (структура *bb* симметрии D_{2d})

Тип	<i>i</i>	Li_2WO_4			Na_2WO_4			K_2WO_4		
		ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ
A_1	1	1027	—	1.00 <i>d</i>	1019	—	1.00 <i>d</i>	1022	—	1.00 <i>d</i>
	2	579	—	0.93 <i>r</i> + 0.07 α	435	—	0.41 <i>r</i> + 0.59 α	410	—	0.31 <i>r</i> + 0.68 α
	3	436	—	0.09 <i>r</i> + 0.89 α	264	—	0.70 <i>r</i> + 0.29 α	193	—	0.85 <i>r</i> + 0.13 α
B_2	4	924	614	0.99 <i>d</i>	908	647	0.99 <i>d</i>	906	682	0.99 <i>d</i>
	5	573	397	1.00 <i>r</i>	436	95	0.30 <i>r</i> + 0.70 α	413	103	0.22 <i>r</i> + 0.77 α
	6	472	83	0.22 <i>r</i> + 0.78 α	295	92	0.92 <i>r</i> + 0.08 α	224	82	0.98 <i>r</i>
B_1	7	308	—	1.00 ϕ	319	—	1.00 ϕ	324	—	1.00 ϕ
E	8	861	514	0.98 <i>d</i>	887	836	0.99 <i>d</i>	889	787	0.99 <i>d</i>
	9	386	138	0.17 <i>r</i> + 0.37 ϕ + 0.40 χ	346	87	0.08 <i>d</i> + 0.10 <i>r</i> + 0.66 ϕ + 0.16 χ	343	78	0.07 <i>r</i> + 0.73 ϕ + 0.12 χ + 0.07 <i>d</i>
	10	313	2	0.18 <i>d</i> + 0.69 <i>r</i> + 0.12 χ	218	0	0.84 <i>r</i> + 0.13 χ	177	1	0.84 <i>r</i> + 0.14 χ
	11	158	44	0.56 ϕ + 0.41 χ	72	77	0.32 ϕ + 0.62 χ	49	59	0.28 ϕ + 0.66 χ

При использовании величин ионных радиусов $R(M^+)$ из работы [14] (определены авторами [14] по экспериментальным данным о равновесных межъядерных расстояниях в молекулах галогенидов щелочных металлов) уравнение (1) с высокой точностью аппроксимирует вычисленные *ab initio* равновесные геометрические параметры $R_e(MO)$, $R_e(MO')$, $\alpha_e(O'WO)$, $\alpha_e(O'WO)$ изомеров *bb* и *bb'*, а уравнение (2) – величины относительных энергий $h(t)$ и параметры $\beta_e(O''WO)$, $\gamma_e(O''WO)$, θ_e изомера *bb'*. С использованием уравнений (1) и (2) и ионных радиусов $R(Rb^+) = 1.260 \text{ \AA}$, $R(Cs^+) = 1.375 \text{ \AA}$ [14] были оценены молекулярные параметры вольфрамовых рублидия и цезия (табл. 1).

О влиянии электронной корреляции на результаты неэмпирических расчетов свойств молекул M_2WO_4 мы можем косвенно судить по результатам расчетов свойств иона WO_4^{2-} , выполненных нами ранее [8] методом CISD+Q. Полагая корреляционные поправки к теоретическим значениям параметров фрагмента WO_4 молекул M_2WO_4 приблизительно равными таковым для свободного иона WO_4^{2-} , можно ожидать, что учет корреляции электронов в молекулах M_2WO_4 приведет к возрастанию расстояний $R_e(W-O)$ на 0.02 \AA и к уменьшению на 25% силовых постоянных f_{W-O} и f_{O-W-O} .

СИЛОВЫЕ ПОЛЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ M_2WO_4

Расчитанные нами частоты колебаний, ИК-интенсивности и распределения потенциальной энергии (РПЭ)¹ колебаний по колебательным ко-

¹ В табл. 2 и 3 даны вклады в РПЭ, превышающие 0.06 (6%).

ординатам молекул M_2WO_4 приведены в табл. 2 и 3. Использованные системы координат показаны на рис. 2а и 2б. Координата ϕ_{mn} изомера симметрии D_{2d} (рис. 2а) описывает изменение угла между связями d_m и d_n . Для описания неплоской деформации циклов WO_2M использованы коор-

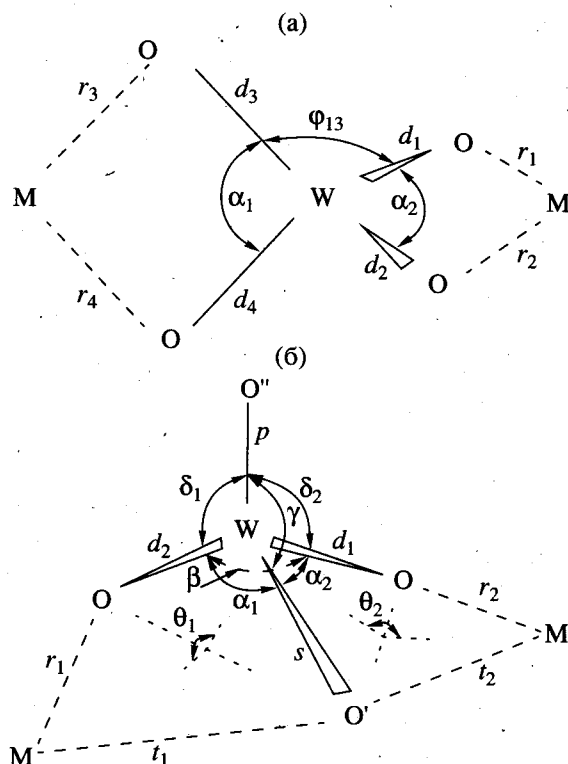


Рис. 2. Колебательные координаты молекул M_2WO_4 : а – координаты для изомера *bb* симметрии D_{2d} ; б – координаты для изомера *bb'* симметрии C_{2v} .

Таблица 3. Частоты колебаний ω_i (см⁻¹), ИК-интенсивности A_i (км/моль) и распределения потенциальной энергии (РПЭ) колебаний молекул M_2WO_4 (структура bb' симметрии C_s)

Тип	i	Li_2WO_4			Na_2WO_4			K_2WO_4		
		ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ
A'	1	1076	132	$0.08d + 0.90p$	1056	110	$0.14d + 0.83p$	1047	87	$0.20d + 0.76p$
	2	953	340	$0.76d + 0.18p$	944	368	$0.71d + 0.25p$	941	392	$0.63d + 0.32p$
	3	800	387	$0.84s + 0.12d$	796	417	$0.86s + 0.12d$	813	396	$0.84s + 0.14d$
	4	580	172	$0.63r + 0.31t$	405	78	$0.17r + 0.60\alpha + 0.10\delta$	386	62	$0.10r + 0.65\alpha + 0.09\gamma + 0.10\delta$
	5	445	57	$0.11r + 0.57\alpha + 0.13\delta + 0.13\theta$	350	43	$0.32r + 0.23\delta + 0.23\theta + 0.14\gamma$	343	39	$0.28r + 0.18\gamma + 0.21\delta + 0.18\theta$
	6	372	87	$0.34r + 0.20t + 0.23\theta$	320	11	$0.43\gamma + 0.50\delta$	326	14	$0.43\gamma + 0.54\delta$
	7	311	3	$0.12t + 0.11\alpha + 0.24\gamma + 0.43\delta$	278	24	$0.25r + 0.28t + 0.38\alpha$	209	24	$0.59r + 0.23t + 0.15\alpha$
	8	262	2	$0.10r + 0.41t + 0.22\alpha + 0.15\delta$	153	5	$0.28r + 0.55t$	109	5	$0.28r + 0.55t$
	9	174	28	$0.53\gamma + 0.33\theta$	88	24	$0.10\alpha + 0.18\gamma + 0.57\theta$	57	15	$0.14t + 0.13\alpha + 0.12\gamma + 0.53\theta$
A''	10	904	495	$0.99d$	897	541	$0.99d$	895	553	$0.99d$
	11	567	204	$0.56r + 0.34t + 0.09\alpha$	445	64	$0.11r + 0.21t + 0.67\alpha$	411	68	$0.09r + 0.15t + 0.75\alpha$
	12	479	24	$0.18t + 0.78\alpha$	350	2	$0.11t + 0.79\delta$	346	6	0.89δ
	13	362	25	$0.38r + 0.35t + 0.09\alpha + 0.10\delta$	277	39	$0.68r + 0.15\alpha + 0.16\delta$	218	25	$0.90r$
	14	331	3	$0.23r + 0.23t + 0.47\delta$	236	12	$0.32r + 0.63t$	181	24	$0.15r + 0.81t$
	15	193	7	$0.08\alpha + 0.17\delta + 0.71\theta$	92	1	$0.10\delta + 0.83\theta$	66	0	$0.11\delta + 0.83\theta$

Таблица 4. Корреляция частот в ИК-спектрах фрагмента WO_4^{2-} молекул M_2WO_4 и свободного иона WO_4^{2-}

Ион WO_4^{2-} в молекуле M_2WO_4 симметрии C_s (изомер bb')	Свободный ион WO_4^{2-} (T_d)	Ион WO_4^{2-} в молекуле M_2WO_4 симметрии D_{2d} (изомер bb)
$\omega_1(A')$	$\longleftrightarrow \omega_1(A_1) \longrightarrow$	$\omega_1(A_1)$
$\omega_5(A')$ для $M = Li$ $\omega_4(A')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_2(E) \searrow$	$\omega_3(A_1)$ для $M = Li$ $\omega_2(A_1)$ для $M = Na, K$
$\omega_{14}(A'')$ для $M = Li$ $\omega_{12}(A'')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_2(E) \searrow$	$\omega_7(B_1)$
$\omega_2(A')$	$\swarrow \omega_3(F_2) \searrow$	$\omega_4(B_2)$
$\omega_3(A')$ и $\omega_{10}(A'')$	$\swarrow \omega_3(F_2) \searrow$	$\omega_8(E)$
$\omega_7(A')$ для $M = Li$ $\omega_5(A')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_4(F_2) \searrow$	$\omega_6(B_2)$ для $M = Li$ $\omega_5(B_2)$ для $M = Na, K$
$\omega_8(A')$ и $\omega_{12}(A'')$ для $M = Li$ $\omega_6(A')$ и $\omega_{11}(A'')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_4(F_2) \searrow$	$\omega_9(E)$

динаты χ_i , соответствующие повороту двух связей в цикле относительно третьей.

Девять нормальных колебаний молекулы M_2WO_4 коррелируют с колебаниями иона WO_4^{2-} .

Остальные шесть колебаний соответствуют движению катионов M^+ относительно иона WO_4^{2-} .

Следует, конечно, помнить об условности такого разделения колебательных движений молекулы:

рассчитанные РПЭ колебаний показывают, что некоторые колебания являются существенно смешанными по форме и поэтому не поддаются однозначной интерпретации. Колебательное представление свободного тетраэдрического иона WO_4^{2-} :

$A_1 + E + 2F_2$. Ион WO_4^{2-} в изомере *bb* имеет колебательное представление $2A_1 + B_1 + 2B_2 + 2E$, а в изомере *bb'* – $6A' + 3A''$. Корреляции колебаний свободного вольфрамат-иона с колебаниями иона WO_4^{2-} в молекулах M_2WO_4 представлены в табл. 4. Наиболее интенсивны в ИК-спектрах молекул M_2WO_4 валентные колебания фрагмента WO_4^{2-} .

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Сравним результаты неэмпирических расчетов колебательных спектров изученных молекул с результатами исследований ИК- и КР-спектров продуктов испарения вольфраматов щелочных металлов, изолированных в инертных матрицах [3–7]. Интерпретация колебательных спектров была проведена авторами этих работ в предположении о бис-бидентатной структуре (D_{2d}) молекул M_2WO_4 . В спектрах комбинационного рассеяния молекул K_2WO_4 и Cs_2WO_4 , изолированных в неоновых матрицах [7], найдена частота полностью симметричного валентного колебания фрагмента WO_4^{2-} : $\nu_1(A_1) = 925 \text{ см}^{-1}$. В высокочастотной области ИК-спектров молекул M_2WO_4 [3–6] наблюдались по две близлежащие полосы приблизительно одинаковой интенсивности, которые были отнесены к валентным колебаниям фрагмента WO_4^{2-} симметрии B_2 и E : $834\text{--}841 \text{ см}^{-1}$ (B_2) и $827\text{--}830 \text{ см}^{-1}$ (E) (аргоновая матрица). В ИК-спектрах молекул Na_2WO_4 [3] и K_2WO_4 [5] были обнаружены полосы, отнесенные к деформационным колебаниям фрагмента WO_4^{2-} : $364\text{--}375 \text{ см}^{-1}$ (B_2) и $304\text{--}306 \text{ см}^{-1}$ (E) (аргоновая матрица). Результаты неэмпирического расчета подтверждают правильность такого отнесения наблюдаемых полос. В ИК-спектре молекул K_2WO_4 , изолированных в аргоновой матрице [5], наблюдалась полоса 218 см^{-1} , отнесенная авторами [5] к одному из колебаний связей К–О. Результаты наших расчетов показывают, что эта полоса может быть отнесена к валентному колебанию $\omega_6(B_2)$ связей К–О изомера D_{2d} молекулы K_2WO_4 (расчет: $\omega_6(B_2) = 224 \text{ см}^{-1}$). Какие-либо иные полосы, которые могли бы быть отнесены к колебаниям, соответствующим движению катионов M^+ относи-

тельно аниона WO_4^{2-} , в спектрах молекул M_2WO_4 [3–6] не были обнаружены, хотя, согласно нашим расчетам, ИК-интенсивность некоторых из этих полос должна быть достаточно велика (например, ИК-интенсивность A_5 у молекулы Li_2WO_4 достигает 60% от интенсивности наиболее сильной полосы в ИК-спектре, см. табл. 2).

Рассчитанные нами частоты колебаний молекул M_2WO_4 систематически завышены по сравнению с опытными величинами: частоты валентных колебаний – на 3–10%, деформационных – на 12–15%. Такое расхождение теории и эксперимента объясняется недостаточной полнотой использованного в наших расчетах набора базисных функций, неучетом электронной корреляции и пренебрежением эффектами ангармоничности и, с другой стороны, некоторым отличием частот колебаний молекул в матрицах от частот колебаний свободных молекул.

С целью уточнения рассчитанных силовых полей и более детального сопоставления теоретических и экспериментальных колебательных спектров молекул M_2WO_4 мы провели эмпирическое масштабирование вычисленных *ab initio* силовых полей основных изомеров молекул M_2WO_4 . Была использована общепринятая процедура масштабирования квантово-механических силовых полей [15]: рассчитанные по теоретическим силовым полям частоты колебаний подгонялись к наблюдаемым частотам путем варьирования методом наименьших квадратов коэффициентов, масштабирующих теоретические силовые постоянные молекулы. При варьировании двух коэффициентов (c_d и $c_\alpha = c_\phi$) среднее абсолютное отклонение частот, вычисленных с масштабированным квантово-механическим силовым полем, от наблюдаемых составило 23 см^{-1} для Li_2WO_4 , 4 см^{-1} для Na_2WO_4 и 7 см^{-1} для K_2WO_4 . Окончательная, точная подгонка теоретических частот к экспериментальным была проведена путем отдельного варьирования коэффициентов, масштабирующих силовые постоянные различных типов симметрии.

Полный набор частот колебаний молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 был рассчитан по силовому полю, перенесенному из молекулы K_2WO_4 и масштабированному по наблюдаемым частотам колебаний молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 . При этом были использованы оцененные нами величины равновесных геометрических параметров молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 . Используя величины коэффициентов, масштабирующих силовые поля основных изомеров M_2WO_4 , мы также уточнили силовые поля и частоты колебаний изомеров *bb'*. Частоты колебаний молекул M_2WO_4 , вычисленные с использованием масштабированных силовых полей, представлены в табл. 5.

Важной экспериментальной информацией, позволяющей проверить правильность предлагае-

Таблица 5. Частоты колебаний ν_i (см^{-1}) молекул M_2WO_4 , вычисленные с использованием масштабированных квантово-механических силовых полей^{а)}

Тип i		Li_2WO_4	Na_2WO_4	K_2WO_4	Rb_2WO_4	Cs_2WO_4
структура bb						
A_1	1	929	923	925^{г)}	925	925^{з)}
	2	574	388	362	358	357
	3	327	238	181	126	102
B_2	4	839^{б)}	836^{в)}	836^{д)}	836^{ж)}	835^{и)}
	5	564	376^{в)}	351^{п)}	349	349
	6	356	272	218^{е)}	167	150
B_1	7	236	264	276	276	277
E	8	830^{б)}	830^{в)}	831^{д)}	830^{ж)}	830^{и)}
	9	353	306^{в)}	306^{п)}	307	309
	10	304	211	172	163	161
	11	133	68	47	35	30
структура bb'						
A'	1	1012	983	965	969	969
	2	897	879	867	870	870
	3	754	740	749	752	753
	4	571	365	343	341	345
	5	382	315	308	304	298
	6	343	269	279	282	289
	7	245	247	196	147	128
	8	219	144	104	87	81
	9	143	83	55	40	32
A''	10	850	834	824	826	823
	11	564	396	362	360	357
	12	390	303	300	298	295
	13	325	250	206	184	179
	14	273	223	173	142	126
	15	177	90	65	62	61

^{а)} Жирным шрифтом выделены экспериментальные значения частот (использованы в процедуре масштабирования).

^{б)} ИКС МИ (N_2) [3], ^{в)} ИКС МИ (Ar) [3], ^{г)} СКР МИ (Ne) [7],

^{д)} ИКС МИ (N_2) [5], ^{е)} ИКС МИ (Ar) [5], ^{ж)} ИКС МИ (N_2) [6],

^{з)} СКР МИ (Ne) [7], ^{и)} ИКС МИ (N_2) [4].

мых спектральных отнесений и достоверность выводов о строении молекул M_2WO_4 , являются измеренные авторами работы [5] изотопические сдвиги частот двух валентных колебаний фрагмента WO_4^{2-} молекулы K_2WO_4 , полученные путем обогащения препарата вольфрамата калия изотопом ^{18}O . Частоты колебаний шести изотопомеров молекулы K_2WO_4 , рассчитанные нами по масштабированному квантово-механическому силовому полю, сопоставлены с наблюдаемыми в табл. 6. Результаты расчетов прекрасно согласуются с наблюдаемым спектром: среднее абсолютное отклонение вычисленных частот от экспериментальных составляет лишь 0.6 см^{-1} .

Интересно оценить, каково относительное содержание двух изомеров молекулы M_2WO_4 в газовой фазе вольфраматов щелочных металлов в условиях термодинамического равновесия. Термодинамические функции идеальных газов, содержащих изомеры bb и bb' молекул M_2WO_4 , были вычислены в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" по теоретическим молекулярным постоянным с использованием уточненных значений частот колебаний молекул из табл. 5. Отдельное рассмотрение каждого из двух изомеров в данном случае допустимо, так как наши расчеты показали, что энергетические барьеры, разделяющие изомеры bb и bb' молекул M_2WO_4 , достаточно велики: около 30 кДж/моль . Термодинамические функции идеальных газов $\text{M}_2\text{WO}_4(bb)$ и $\text{M}_2\text{WO}_4(bb')$ и величины относительных энергий $h(bb')$ (последние вычислены методом MP2 для $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ и оценены (см. табл. 1) для $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) были использованы нами для расчета относительного содержания двух изомеров молекул вольфраматов щелочных металлов в газовой фазе в условиях равновесия. Температуры, при которых проводили испарение вольфраматов щелочных металлов в работах [3–7], были равны 1470 K для Li_2WO_4 , Na_2WO_4 и K_2WO_4 , 1200 K для Rb_2WO_4 , 1070 K для Cs_2WO_4 . При таких темпера-

Таблица 6. Теоретические и наблюдаемые [5] частоты колебаний ν_i (см^{-1}) изотопических разновидностей изомера bb молекулы K_2WO_4

Изотопимер		ν_4			ν_8		
		симметрия	теория	опыт	симметрия	теория	опыт
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	D_{2d}	B_2	835.0	835.9	E	831.4	830.8
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	D_{2d}	B_2	793.4	792.3	E	789.4	790.1
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	C_{2v}	A_1	831.2	830.8	B_1	808.9	808.4
					B_2	789.6	790.1
					B	804.5	804.3
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	C_2	A	833.6	834.6	B	791.8	792.3
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	C_s	A'	834.5	834.6	A'	831.3	830.8
					A''	797.9	797.5
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	C_s	A'	816.4	815.8	A'	792.5	792.3
					A''	789.5	790.1

Таблица 7. Средние амплитуды колебаний l_{ij} (Å) молекул M_2WO_4

Тип l_{ij}	Li_2WO_4 1100 K	Na_2WO_4 1100 K	K_2WO_4 1100 K	Rb_2WO_4 1070 K		Cs_2WO_4 1170 K	
	теория	теория	теория	теория	опыт [2]	теория	опыт [1]
структура bb							
$l(W-O)$	0.056	0.053	0.053	0.053	0.052(7)	0.054	0.05(1)
$l(M-O)$	0.187	0.193	0.214	0.211	0.23(2)	0.220	0.22(3)
$l(W...M)$	0.121	0.134	0.141	0.136	0.27(2)	0.141	0.18(2)
$l(M...O)$	0.224	0.264	0.293	0.289	0.55(8)	0.304	0.38(4)
$l(M...M)$	0.171	0.188	0.197	0.191	—	0.198	0.45(5)
$l(O...O)^a)$	0.119	0.120	0.121	0.119	0.09(3)	0.124	—
$l(O...O)^b)$	0.160	0.148	0.143	0.142	0.12(3)	0.148	—
структура bb'							
$l(W-O'')$	0.045	0.047	0.048	0.048	—	0.049	—
$l(W-O')$	0.062	0.060	0.059	0.058	—	0.061	—
$l(W-O)$	0.053	0.053	0.053	0.053	—	0.055	—
$l(M-O')$	0.192	0.211	0.251	0.248	—	0.259	—
$l(M-O)$	0.171	0.181	0.200	0.197	—	0.206	—
$l(W...M)$	0.124	0.137	0.149	0.145	—	0.150	—
$l(M...M)$	0.299	0.355	0.428	0.427	—	0.465	—
$l(M...O)$	0.222	0.242	0.264	0.256	—	0.275	—
$l(M...O'')$	0.232	0.303	0.381	0.386	—	0.406	—
$l(O...O'')$	0.148	0.139	0.138	0.136	—	0.142	—
$l(O...O')$	0.127	0.127	0.127	0.124	—	0.128	—
$l(O...O)$	0.161	0.146	0.141	0.142	—	0.157	—

a) Атомы O находятся в одном цикле WO_2M , b) атомы O находятся в разных циклах WO_2M .

турах, согласно результатам наших расчетов, содержание изомера симметрии C_s (bb') составляет 39% (Li_2WO_4), 43% (Na_2WO_4), 46% (K_2WO_4), 37% (Rb_2WO_4) и 30% (Cs_2WO_4). С ростом температуры относительное содержание C_s -изомера увеличивается (см. рис. 3).

Возможность изомерии молекул M_2WO_4 авторы работ [3–7] не обсуждали. В ИК-спектрах молекул K_2WO_4 и Cs_2WO_4 , изолированных в азотных матрицах, были наблюдаемы полосы низкой интенсивности: 969, 910, 888, 859 и 785 cm^{-1} в спектре вольфрамата калия [5]; 908, 884, 767 cm^{-1} в спектре вольфрамата цезия [4]. Полосы были отнесены авторами работ [4, 5] к полимерным молекулам вольфрамов калия и цезия. Не исключено, что некоторые из этих полос относятся к валентным колебаниям фрагмента WO_4^{2-} в изомерах симметрии C_s (ср. с теоретическими частотами в табл. 5).

Методом газовой электронографии было изучено строение молекул Rb_2WO_4 [2] и Cs_2WO_4 [1]. Расшировка электронограмм была проведена в предположении о бис-бидентатной структуре этих молекул симметрии D_{2d} . Найдены следующие гео-

метрические параметры: $R_g(WO) = 1.798(9)$ Å, $R_g(RbO) = 2.69(2)$ Å, $\alpha(OWO) = 104(2)^\circ$ для молекулы Rb_2WO_4 [2]; $R_g(WO) = 1.82(2)$ Å, $R_g(CsO) = 2.78(4)$ Å, $\alpha(OWO) = 104(4)^\circ$ для молекулы

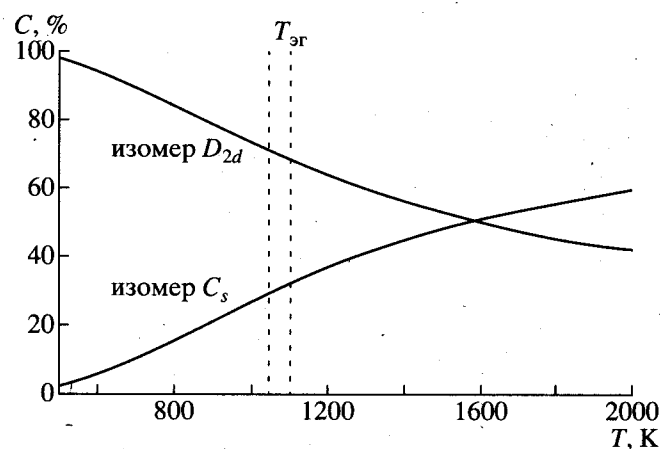


Рис. 3. Температурная зависимость относительного содержания в газовой фазе изомеров молекул Rb_2WO_4 симметрии $D_{2d}(bb)$ и $C_s(bb')$ в условиях термодинамического равновесия. Штриховыми линиями выделен интервал температур электронографического эксперимента [2].

Cs_2WO_4 [1]. Оцененные нами величины равновесных геометрических параметров основных изомеров *bb* молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 (см. табл. 1) согласуются с результатами электронографических исследований в пределах погрешностей эксперимента. Теоретические величины средних амплитуд l колебаний молекул вольфраматов щелочных металлов, представленные в табл. 7, рассчитаны по стандартной методике [16] с использованием масштабированных квантово-механических силовых полей. Там же приведены экспериментальные значения l для молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 . Теоретические величины средних амплитуд колебаний фрагмента WO_4^{2-} молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 близки к соответствующим опытным значениям, тогда как теоретические величины $l(\text{W}\dots\text{M})$, $l(\text{M}\dots\text{O})$, $l(\text{M}\dots\text{M})$ существенно ниже экспериментальных.

Наблюдаемое в дифракционных экспериментах [1, 2] увеличение ширины пиков на кривых радиального ядер-ядерного распределения, соответствующих расстояниям $\text{W}\dots\text{M}$, $\text{M}\dots\text{O}$ и $\text{M}\dots\text{M}$, можно объяснить наличием в исследованных газах наряду с основным изомером молекул M_2WO_4 (симметрии D_{2d}) заметных количеств второго изомера (симметрии C_s). Существенное различие величин межъядерных расстояний $\text{W}\dots\text{M}$, $\text{M}\dots\text{O}$ и $\text{M}\dots\text{M}$ в двух изомерах должно приводить к существенному уширению соответствующих пиков на кривой радиального распределения, и следовательно, к завышению эффективных (усредненных по двум изомерам) величин среднеквадратичных амплитуд колебаний этих пар ядер в том случае, когда расшифровка электронограмм проводится с применением теоретической модели, не учитывающей факт изомерии молекул M_2WO_4 .

Было бы полезно провести дополнительные дифракционные и спектроскопические исследования молекул вольфраматов щелочных металлов, выполнив интерпретацию их результатов с учетом особенностей строения этих молекул, выявленных в настоящей работе.

Работа поддержана Министерством образования Российской Федерации (Конкурсный центр фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете), грант № 97-0-9.1-262.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ugarov V.V., Ezhov Ju.S., Rambidi N.G. // J. Mol. Struct. 1975. V. 25. P. 357.
2. Ежов Ю.С., Сарвин А.П. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 5. С. 40.
3. Spoliti M. Matrix Isol. Spectrosc. Lect. and Discuss. NATO Adv. Study Inst. Montpellier. July 17–31. 1980 // Dordrecht e.a. 1981. P. 473–484.
4. Atkins R.M., Gingerich K.A. // High Temp. Sci. 1981. V. 14. № 2. P. 103.
5. Beattie I.R., Ogden J.S., Price D.D. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 3. P. 505.
6. Bencivenni L., Gingerich K.A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 53.
7. Nagarathna H.M., Bencivenni L., Gingerich K.A. // Ibid. 1984. V. 81. № 2. P. 591.
8. Соломоник В.Г., Маренич А.В. // Журн. неорганической химии. В печати.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
10. Слизнев В.В., Соломоник В.Г. // Координац. химия. 1996. Т. 22. № 9. С. 699.
11. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
12. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Canad. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 612.
13. Соломоник В.Г. Неэмпирические исследования силовых полей, колебательных спектров и строения неорганических молекул и ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1993. 519 с.
14. Dunbar J.H., MacLagan R.G.A.R., Parr R.G. // J. Mol. Struct. 1974. V. 23. № 1. P. 121.
15. Fogarasi G., Pulay P. // Vibrational Spectra and Structure. V. 14. Amsterdam etc., 1985. P. 125–219.
16. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. 488 с.