

Молекулярные спектры и строение оксидов бора и алюминия

А.В.Немухин, Л.В.Серебренников

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939-0126

Обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований строения молекул оксидов бора и алюминия X_2O_3 , X_2O_2 , X_2O , XO_2 ($X = B, Al$), выполненных прежде всего спектральными методами с использованием техники матричной изоляции, а также с помощью квантовомеханических расчетов.

Библиография – 70 ссылок.

Оглавление

I. Введение	566
II. Общая характеристика	566
III. Методы исследования	567
IV. Строение и спектры молекул X_mO_n	568
V. Заключение	577

I. Введение

В настоящем обзоре представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований строения молекул оксидов бора и алюминия X_mO_n ($X = B$ или Al , $m+n < 6$). Соединения X_mO_n представляют интерес как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Достаточно сослаться, например, на своего рода «таблицу о рангах» для химических элементов (всесфакторный учет важности химических элементов в природе, промышленности и химической науке),¹ где элементы O , B и Al занимают почетные позиции.

Литература по строению молекул оксидов бора и алюминия достаточно обширна и охватывает более чем 30-летний период. И хотя прежде временно утверждать, что все проблемы решены, наши представления о строении молекул X_mO_n в существенной степени сформировались. Они основаны прежде всего на результатах экспериментальных спектральных исследований и квантовохимических расчетов. Одна из задач настоящего обзора – показать, насколько можно верить заключениям и экспериментальных, и теоретических работ, которые во многом, хотя и не полностью, согласуются между собой.

Анализируя строение данных химических соединений, нельзя также обойти вопрос о сходстве и различии в строении оксидов бора и алюминия и о возможных объяснениях этого. Мы понимаем, что любое «объяснение закономерностей химического строения» довольно условно и прежде всего зависит от того, какой уровень теории считается базовым: достаточно ли свести анализ, например, к различиям в электроотрицательностях, размерах, поляризумостях атомов или в каких-либо других параметрах, или же надо учитывать совсем другие характеристики систем.

В основе теоретического анализа настоящего обзора лежит преимущественно орбитальная модель теории электронного строения молекул, при этом обращается внимание на интерпретацию локализованных молекулярных орбиталей и на такие характеристики, как эффективные заряды на атомах. Существенное значение будет придаваться анализу влияния эффектов электронной корреляции на строение молекул.

II. Общая характеристика

По каноническим правилам химии основным оксидом элемента X третьей группы является X_2O_3 . Однако первые же исследования состава пара над твердыми B_2O_3 и Al_2O_3 показали, что существуют молекулы оксидов и другой стехиометрии: XO , X_2O , XO_2 , X_2O_2 .² Позже, при выполнении квантовохимических расчетов было установлено, что все эти системы отвечают стабильным минимумам на поверхностях потенциальной энергии. Кроме того, для многих из них характерно наличие нескольких равновесных конфигураций ядер. Соответственно и экспериментальные спектры относят к разным изомерам молекул. Известны теоретические прогнозы о существовании более высоких оксидов состава B_3O_3 , Al_3O_3 , Al_2O_4 (см.^{3,4}) и даже экзотических образований типа Al_3O и Al_4O (см.⁵). Большое разнообразие состава – одна из особенностей молекул типа X_mO_n .

На рис. 1 сопоставлены геометрические конфигурации для наиболее стабильных изомеров молекул X_2O , XO_2 , X_2O_2 и X_2O_3 . Более подробное обсуждение особенностей геометрического строения каждой из молекул будет дано позже. Пока лишь можно отметить, что для молекул X_mO_n наряду с разнообразием состава характерно и разнообразие геометрических форм. Не всегда можно легко сделать окончательное заключение о геометрии молекулы, достаточно вспомнить оживленную дискуссию о форме B_2O_3 (см.⁶⁻⁹). До сих пор нельзя с уверенностью сказать, какой из изомеров Al_2O_2 – линейный или циклический – отвечает наиболее стабильной конфигурации.¹⁰ Данный класс соединений служит хорошим примером для иллюстрации одной из традиционных проблем структурной химии трех-пятиатомных молекул: какой конфигурации отдать предпочтение, – линейной или изогнутой (или

А.В.Немухин. Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета МГУ.
Л.В.Серебренников. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры, тел. 939-2286.

Дата поступления 17 февраля 1993 г.

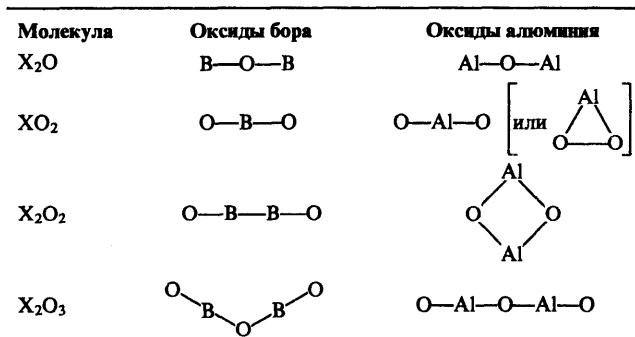


Рис. 1. Геометрические конфигурации основных изомеров многоатомных молекул X_mO_n

циклической). В общем случае для оксидов X_mO_n можно ожидать сочетания ионного и ковалентного характера связи, с явным преобладанием ионного для оксидов алюминия. Поэтому линейные структуры, в которых отталкивательные взаимодействия O^-O^- и X^+X^+ наименьшие, вообще говоря, не являются неожиданными. Однако в пользу изогнутых конфигураций могут свидетельствовать эффекты sp^2 -гибридизации атомов бора и кислорода.

Из результатов квантовохимических расчетов известно, что трудность выбора между линейными и изогнутыми конфигурациями молекул X_mO_n связана с пологим характером поверхностей потенциальной энергии вдоль деформационных координат.

Исходя из приведенных на рис. 1 структурных формул можно ожидать, что в колебательных спектрах молекул будут проявляться характерные полосы, которые можно отнести к группам $X-O$ (в разных позициях), $X-O-X$ и $O-X-O$. Определенные регулярности, проявляющиеся в колебательных спектрах, прежде всего в высокочастотной части спектра валентных колебаний, – еще одна особенность данного класса молекул.

III. Методы исследования

Как уже упоминалось во Введении, прежде всего будем полагаться на результаты экспериментальных исследований спектральными методами и на результаты квантовохимических расчетов. В этом разделе будут кратко обсуждены возможности таких подходов, в основном для того, чтобы понимать, насколько они надежны для предсказания строения молекул B_mO_n и Al_mO_n .

1. Экспериментальные методики

Трудности изучения многоатомных оксидов бора и алюминия связаны с тем обстоятельством, что в равновесном паре над соответствующими конденсированными фазами в количествах, достаточных для изучения нерезонансными спектральными методами, содержатся только молекулы B_2O_3 , B_2O_2 и Al_2O . В то же время резонансные методы, например лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ), хотя и позволяют исследовать продукты при низких концентрациях, однако, за редкими исключениями, не дают достаточно исходной информации для достоверных выводов о геометрии и колебательных постоянных многоатомных молекул. Поэтому данные, необходимые для интерпретации спектров и строения таких объектов, получены в основном с использованием методов спектроскопии термодинамически неравновесных систем – инертных матриц, в которых идут химические реакции, и газофазных потоков, получаемых неравновесным (чаще всего импульсным лазерным) испарением соответствующих мишеней. Здесь мы в основном будем

обсуждать данные матричных исследований, поскольку именно с их помощью получены почти все принципиальные экспериментальные результаты по оксидам бора и алюминия.

Общепринятая на сегодняшний день схема эксперимента выглядит следующим образом:

1. Создается неравновесная ситуация в системе, содержащей бор (или алюминий) и кислород. Это может быть матрица из инертного газа или азота, в которую добавляют атомы и кластеры металла, испаряемого из ячейки Кнудсена или с поверхности твердой мишени лазером, и молекулы окислителя (кислород, гемиоксид азота, пероксид водорода, озон и т.п.). В другом варианте, в матрицу осаждаются продукты неравновесного испарения окисной мишени.

2. Методами низкотемпературной колебательной спектроскопии регистрируют ИК- или КР-спектры полученного образца.

3. Матрицу подвергают внешним воздействиям – фотолизу, контролируемому нагреву («отжигу») или просто выдерживают длительное время при постоянной температуре, – после чего регистрируют изменения в спектрах.

4. При наличии у изучаемых элементов стабильных изотопов проводят весь цикл исследований с обогащенными изотопами образцами.

5. После этого пытаются найти внутренне непротиворечивое отнесение всех или хотя бы самых интенсивных полос во всех спектрах, связывая их с молекулами определенного состава.

6. Для тех молекул, существование которых декларировано на предыдущем этапе, по их экспериментальным частотам и измеренным изотопным сдвигам в рамках колебательной задачи в гармоническом приближении определяется симметрия равновесной конфигурации и делаются разного рода оценки для недостающих частот колебаний.

Таким образом, достоверность результатов экспериментальных работ в основном зависит от качества интерпретации наблюдаемых спектров. Сложность этой задачи определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, состав продуктов химических матричных реакций существенно зависит от температуры, материала матрицы и концентраций исходных компонентов, что приводит к плохой воспроизводимости результатов. Нередка ситуация, когда в работах разных авторов для одинаковых систем были получены весьма различающиеся спектры. Во-вторых, оптические свойства матриц, особенно металлокомплексов, весьма далеки от идеальных, что приводит к разного рода искажениям спектра – сдвигам и расщеплению полос, а главное, к существенно нелинейной зависимости интенсивности полос от концентрации соответствующих продуктов.

Мы не будем обсуждать эти проблемы (некоторые подробности можно найти в работе¹¹), а только сформулируем общее положение, которого и будем придерживаться в дальнейшем: отдельный конкретный результат экспериментальной работы может при проведении более широкого или более технически совершенного исследования оказаться неверным, однако общая картина для достаточно большого круга молекул, состоящих из одних и тех же атомов, полученная при систематическом изучении с широким варьированием условий и методов, по-видимому, может считаться достоверной. В соответствии с этим при рассмотрении конкретных молекул мы будем стараться выделить не разногласия разных авторов, которые, естественно, служат основным предметом обсуждения в экспериментальных и расчетных работах, а те знания, которые к настоящему времени можно считать устоявшимися.

2. Квантовохимические расчеты

По современным канонам, структурные результаты для молекул, построенных из небольшого числа атомов начала Периодической таблицы, должны быть получены в рамках неэмпирических подходов с учетом эффектов электронной корреляции. Практически для всех рассматриваемых здесь систем подобные расчеты были выполнены.^{3,4,10} Конечно, целесообразно обсудить и результаты других подходов.

Для проведения квантовохимических расчетов необходимо правильно выбрать базис атомных орбиталей (АО) и способ учета электронной корреляции. Затем для данного варианта расчета необходимо найти геометрические конфигурации, отвечающие стабильным минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы, оценить разности энергий различных минимумов (если их несколько), рассчитать частоты и интенсивности для нормальных колебаний, например, в гармоническом приближении. Известны упрощения подобной вычислительной схемы: пренебрежение корреляционными эффектами, т.е. ограничение приближением самосогласованного поля (ССП), введение псевдопотенциалов и исключение электронов оставов из явного рассмотрения, использование полузэмпирических схем.

При обсуждении теоретических результатов и при сопоставлении их с экспериментальными данными не всегда легко оценить последствия того или иного упрощения. Например, при вычислениях частот колебаний в рамках метода ССП с масштабированием, т.е. фактически с полуэмпирическими поправками, в ряде случаев можно получить лучшее согласие с положениями линий в экспериментальном спектре, чем при использовании некоторых корреляционных подходов.

В работах^{3,4} структурные характеристики молекул Al_mO_n и B_mO_n были вычислены с использованием базисов типа 6-31ГФ* (т.е. валентно-расщепленных наборов с добавлением поляризационных АО) в рамках методов ССП и теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка (МП2). Подобная методика (МП2/6-31ГФ*) считается в настоящее время общепринятой и позволяет надеяться на погрешности не более 2% для равновесных геометрических параметров и 5% для частот колебаний. Для относительных энергий изомеров, как и для любых других рассчитываемых разностей энергий, ситуация, вообще говоря, не столь благополучна, и верхний потолок погрешностей в худших случаях может быть существенно выше.

Значительным подспорьем при интерпретации результатов расчетов молекулярных свойств в приближении МО ЛКАО является анализ электронной структуры в терминах так называемых натуральных орбиталей связей.¹² Фактически речь идет о моделировании хорошо известных льюисовских структур, отражающих строение молекул с помощью связей и неподеленных пар, средствами квантовой химии. Мы будем активно использовать подобное представление при обсуждении свойств молекул оксидов бора и кислорода.

IV. Строение и спектры молекул X_mO_n

При обсуждении конкретных молекулярных систем X_mO_n будем придерживаться следующего порядка. Сначала рассматривается геометрическая конфигурация основного изомера и его колебательный спектр, а затем другие возможные геометрические конфигурации (по отдельности для борных и алюминиевых соединений). В каждом заключительном разделе будут сформулированы общие и отличительные детали строения оксидов B_mO_n и Al_mO_n преимущественно на основе анализа электронной структуры.

1. Молекулы X_2O_3

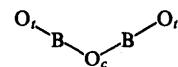
Начнем с основного оксида элементов третьей группы – X_2O_3 . Как видно из рис. 1, основные изомеры молекул B_2O_3 и Al_2O_3 характеризуются разными геометрическими конфигурациями – угловой для B_2O_3 и линейной для Al_2O_3 . Простым объяснением этого результата служит более ионный характер соединений алюминия, что способствует образованию линейных структур. Однако путь к такому заключению был довольно сложным, рассматривались и другие конфигурации, прежде всего тригональные бипирамиды, но всей совокупности экспериментальных и теоретических данных отвечают именно структуры, приведенные на рис. 1.

Первые литературные данные, относящиеся к исследованию ИК-спектров паров B_2O_3 , появились в середине 50-х годов, когда возник интерес к продуктам сгорания борных соединений. Однако основной прогресс в изучении строения молекулы B_2O_3 был достигнут с использованием спектральных матричных и электронографических методов.^{8,9,13-16} Первые работы были выполнены в начале 60-х годов,¹³⁻¹⁵ тогда же для установления строения B_2O_3 были привлечены квантовохимические расчеты.^{6,7,17-19} Пожалуй, это был один из первых примеров столь комплексного подхода к решению вопросов строения молекул.

С точки зрения ИК-спектроскопии матричной изоляции оксид бора является довольно удобным объектом. Единственная проблема в отнесении полос спектра к этой молекуле была связана с присутствием в паре над B_2O_3 борных кислот. Эта трудность была преодолена путем последовательного применения методики фракционного испарения.⁸ В настоящее время мы имеем полный ИК-спектр как природного оксида бора, так и всех изотопных модификаций молекулы с ^{10}B и ^{18}O (см.^{8,13}). Для молекул, получаемых с помощью матричных реакций, о такой степени достоверности отнесения частот ИК-спектра, которая в итоге была достигнута, можно только мечтать. Поэтому молекула B_2O_3 представляется идеальным «калибровочным» объектом для решения вопроса о том, какой степени согласованности результатов квантовохимических расчетов с экспериментальными данными ИК-спектроскопии и электронографии можно добиться на сегодняшний день.

Уже первые квантовохимические расчеты молекулы B_2O_3 неэмпирическим методом ССП с малым базисом АО¹⁷ и полузэмпирическим методом ЧПДП¹⁸ привели к геометрическим конфигурациям симметрии C_{2v} . В 1980–1981 гг. были опубликованы результаты нескольких независимых неэмпирических расчетов^{6,7,19} в приближении ССП с разными базисами АО, достаточно хорошо согласующиеся между собой. Насколько нам известно, последние неэмпирические исследования молекулы B_2O_3 были выполнены в 1992 г. (использовались методы ССП и теории возмущений МП2 с базисами 6-31ГФ*),⁴ и они не привели к новым качественным изменениям в прежних заключениях о равновесной геометрии молекулы, хотя в количественном отношении сдвиги в параметрах оказались достаточно заметными.

В табл. 1 сопоставлены результаты расчетов равновесных геометрических параметров молекулы конфигурации C_{2v}



с полученными с помощью электронографических исследований.⁹ Сравнение двух последних строк табл. 1 свидетельствует об очень хорошем количественном согласии экспериментальных и теоретических выводов. На этом примере мы можем оценить погрешности неэмпирических расчетов равновесных межъядерных расстояний для рас-

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные (по данным газовой электронографии) равновесные геометрические параметры молекулы B_2O_3 (расстояния R в Å, углы Φ в град.)

Метод	$R_{\text{O}_c-\text{B}}$	$R_{\text{B}-\text{O}_c}$	$\Phi(\text{B}-\text{O}_c-\text{B})$	$\Phi(\text{O}_c-\text{B}-\text{O}_c)$	Ссылки
CCP/ОСТ-3ГФ	1.363	1.237	137.5	176	6
CCP/4-21ГФ*	1.324	1.188	136.0	178.3	7
CCP/[4s2p1d]	1.330	1.191	137.1	178.8	7
CCP/6-31ГФ*	1.313	1.189	145.5	180	4
МП2/6-31ГФ*	1.334	1.221	136.1	177.6	4
Газовая электронография	1.323	1.219	137.5	173.4	9

Примечание. Экспериментальные погрешности составляют: $\Delta R_{\text{O}_c-\text{B}} = \pm 0.008$, $\Delta R_{\text{B}-\text{O}_c} = \pm 0.007$ Å, $\Delta\Phi(\text{B}-\text{O}_c-\text{B}) = \pm 6.3^\circ$, $\Delta\Phi(\text{O}_c-\text{B}-\text{O}_c) = \pm 4.4^\circ$.

сматриваемых здесь молекул в приближении МП2/6-31ГФ* в 0.01 Å (т.е. порядка 1%).

Следует, тем не менее, помнить, что путь к этим столь хорошо согласующимся результатам был очень непростым и потребовал больших усилий. Так, электронографические данные неоднократно уточнялись по мере выполнения новых измерений.^{9, 15, 20, 21} При проведении расчетов также встречались определенные трудности, в частности, подчеркивалось, что для получения нелинейной равновесной структуры необходимо включение в базис поляризационных AO.⁷

Частоты колебаний молекулы B_2O_3 для основного изотопомера ($^{11}\text{B}_2^{16}\text{O}_3$) приведены в табл. 2. Сопоставлены величины, рассчитанные в рамках гармонического приближения (CCP или МП2 с разными базисами), результаты спектральных исследований в низкотемпературных матрицах^{8, 16} и результаты совместной обработки данных газовой электронографии и молекулярной спектроскопии по оригинальной методике, дающей оценку частот.¹⁹

Вычисленные ИК-интенсивности колебаний и качественное описание мод молекулы B_2O_3 приведены в табл. 3. Положение наиболее интенсивной в ИК-спектре полосы ν_2 хорошо известно по результатам спектральных исследований B_2O_3 в инертных матрицах (2061 см⁻¹ (данные⁸) или 2062.3 см⁻¹ (данные¹⁶)). При изотопном замещении $^{11}\text{B} \rightarrow ^{10}\text{B}$ наблюдается сдвиг (2061 → 2128 или 2062.3 → 2130.5 с $R(10/11) = 1.033$), однако несколько загадочным остается отсутствие в спектре полосы, отвечающей смешанному составу $^{10}\text{B}^{11}\text{B}\text{O}_3$. По результатам расчетов⁴ методом МП2/6-31ГФ* изотопный сдвиг $^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ (2125 → 2197, $R(10/11) = 1.034$) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Оценки интенсивностей с рассчитанной в работе⁴ матрицей силовых постоянных

Таблица 3. Интенсивности (в км/моль) полос в ИК-спектрах и отнесение колебаний молекулы B_2O_3 (обозначения мод соответствуют табл. 2)

Мода	Интенсивности		Отнесение
	CCP/4-21ГФ*	МП2/6-31ГФ*	
ν_1	68.5	38.0	$\text{B}-\text{O}_c$ (симм. валентное)
ν_2	1263.6	963.7	$\text{B}-\text{O}_c$ (антисимм. валентное)
ν_3	102.5	108.8	$\text{B}-\text{O}_c$ (антисимм. валентное)
ν_4	24.0	13.8	$\text{B}-\text{O}_c$ (симм. валентное)
ν_5	131.6	75.1	Смешанное деформационное
ν_6	0	0	Антифазное неплоское
ν_7	16.7	100.6	Синфазное неплоское
ν_8	21.2	11.6	$\text{O}_c-\text{B}-\text{O}_c$ (деформационное)
ν_9	14.0	8.5	$\text{B}-\text{O}_c-\text{B}$ (деформационное)

показывают, что полоса смешанного изотопомера $^{10}\text{B}^{11}\text{B}\text{O}_3$ должна быть достаточно близка к полосе $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$, что может затруднить идентификацию. Однако это никак не объясняет отсутствие полосы смешанного изотопомера в спектре, несмотря на ожидаемую из теоретических расчетов высокую интенсивность. Изотопное замещение по кислороду $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$ для полосы ν_2 дает согласующуюся картину для эксперимента (2062.3 → 2024.1, $R(16/18) = 1.019$) и теории (МП2/6-31ГФ*, 2125 → 2089, $R(16/18) = 1.017$).

Для полосы ν_7 измеренный изотопный сдвиг $^{10}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{11}\text{B}_2\text{O}_3$ составляет⁸ 489 → 505 см⁻¹, $R(10/11) = 1.033$; теоретический (МП2/6-31ГФ*) сдвиг равен 488 → 504, $R(10/11) = 1.033$. Экспериментальный сдвиг по кислороду $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$ (489 → 480, $R(16/18) = 1.019$) также совпадает с расчетным (488 → 479, $R(16/18) = 1.019$).

Наконец, для полосы ν_5 экспериментальные⁸ сдвиги составляют: для $^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 518 → 538 см⁻¹, $R(10/11) = 1.039$; для $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$ 518 → 510 см⁻¹, $R(16/18) = 1.016$. Соответствующие теоретические оценки⁴ равны: для $^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 529 → 548, $R(10/11) = 1.036$, для $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$ 529 → 521, $R(16/18) = 1.015$.

Для оставшихся двух измеренных частот (ν_8 и ν_9) изотопные сдвиги не были получены.

Поскольку отнесение известных полос является достаточно надежным, то можно обсудить точность теоретических расчетов частот молекулы B_2O_3 . Целесообразно сравнивать величины, рассчитанные методами 4-21ГФ*, 6-31ГФ*, со спектральными экспериментальными данными (см. табл. 2). Расчеты с базисом ОСТ-3ГФ представляют больше исторический интерес, а частоты, оцененные по электронографическому эксперименту, не все достаточно разумны, видимо, из-за неудачного выбора опорных спектральных данных.

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные частоты колебаний молекулы B_2O_3 (см⁻¹)

Колебание	Симметрия	Расчетные данные			Эксперимент				
		ОСТ-3ГФ (данные ⁶)	4-21ГФ* (данные ⁴)	6-31ГФ* (данные ⁴)	ССП	ССП(0.9) ^a	МП2	Спектроскопия ⁸	Электронография ⁹
ν_1	A_1	2201	2314	2272	2045	2100		2057	
ν_2	B_1	2164	2293	2283	2055	2125	2061	2060	
ν_3	B_1	1258	1308	1356	1220	1227		1099	
ν_4	A_1	713	817	779	701	756		1050	
ν_5	A_1	462	597	583	525	529	518	566	
ν_6	A_2	429	462	508	457	466		288	
ν_7	B_2	415	518	552	497	488	489	273	
ν_8	B_1	378	491	501	451	456	462	512	
ν_9	A_1	99	108	79	71	87	73	102	

^a Здесь и далее в графе «ССП(0.9)» приведены частоты метода ССП/6-31ГФ*, полученные масштабированием с коэффициентом 0.9.

В рамках приближения ССП базисные эффекты (переход от 4-21ГФ* к 6-31ГФ*) достаточно типичны – частоты различаются в пределах 10%. Переход к корреляционной методике МП2 уменьшает частоты, и, как видно из сравнения данных, полученных с использованием МП2 и ССП(0.9), применение популярного масштабирующего множителя 0.9 для частот, вычисленных в приближении ССП, ответственного и за корреляционные, и за ангармонические поправки,^{22,23} приводит здесь к числам, очень близким к результатам метода МП2 (см. табл. 2). По крайней мере, особых преимуществ у приближения ССП с масштабированием перед МП2 в данном случае не видно, хотя частоты, вычисленные в приближении ССП с масштабированием, несколько ближе к экспериментальным для ν_2 , ν_5 и ν_9 .

Непосредственное сравнение вычисленных и измеренных частот, естественно, затруднено тем, что теоретические величины получены в рамках гармонической модели и относятся к свободной молекуле, а экспериментальные данные – к реальным колебаниям молекулы в матричном окружении. Обычно считается, что и ангармонические, и матричные эффекты невелики, поэтому сопоставление частот, полученных с использованием приближения МП2, со спектральными экспериментальными данными (табл. 2) вполне обосновано. Видно, что положения интенсивных линий ν_2 , ν_7 , ν_5 хорошо воспроизводятся при расчете по методу МП2/6-31ГФ* – отличия от экспериментальных частот не превышают 3% (следует отметить, что приведенное в работах^{6,9} отнесение экспериментальных⁸ частот 518 см⁻¹ к B_1 , а 462 см⁻¹ к A_1 неверно). В этих же пределах расходятся и значения частот ν_8 . Для самой низкой частоты ν_9 деформационного колебания $B-O_c-B$ наблюдаются несколько большие различия в экспериментальных и теоретических результатах, что и следовало ожидать.

С пологим характером ППЭ вдоль данной деформационной координаты (что дает основания рассматривать эту молекулу как квазилинейную) связаны и отмечавшиеся ранее трудности квантовохимических расчетов,^{4,6,7} и трудности интерпретации электронографических данных.^{9,15,20,21} По результатам расчетов^{6,7} барьер инверсии, т.е. разность между линейной и равновесной (C_{2v}) конфигурациями, не превышает 2.5 ккал/моль. В этих условиях определить значения равновесного валентного угла и частоты деформационного колебания достаточно трудно. Для колебания ν_9 можно ожидать и существенных поправок на ангармоничность.

Даже сильно расширяя возможный диапазон погрешностей для рассчитанных в приближении МП2/6-31ГФ* частот, например, до 10%, по расчетным данным не удается получить полосы в спектре КР в области 1062 см⁻¹, отнесенными в работе⁸ к молекуле B_2O_3 . Также невыясненными остаются вопросы, касающиеся отсутствия в экспериментальном ИК-спектре полосы ν_3 (теоретическая частота 1227 см⁻¹), которая должна быть достаточно интенсивной, и интенсивной полосы ν_2 смешанного изотопомерса $^{10}B^{11}BO_3$.

В работе⁴ был предпринят интенсивный поиск других стационарных точек на ППЭ основного состояния B_2O_3 , однако кроме конфигурации симметрии C_{2v} других структур найдено не было.

По данным расчетов методами ССП и ССП-Х_α РВ,⁶ возбужденные состояния B_2O_3 лежат достаточно высоко – вертикальные энергии возбуждения оцениваются в 6–7 эВ.

Таким образом, и расчет, и эксперимент дают в целом сходную картину строения и ИК-спектра молекулы B_2O_3 . По положению и интенсивности ряда спектральных полос можно говорить даже о количественном согласии. Однако имеются и отмеченные выше расхождения.

В отличие от B_2O_3 , экспериментальные данные для молекулы Al_2O_3 крайне немногочислены. В паре над твер-

Таблица 4. Равновесные межъядерные расстояния (Å) в линейной молекуле $O_c-Al-O_c-Al-O_c$

Метод расчета	R_{O_c-Al}	R_{Al-O_c}	Ссылки
ССП/(10s6p1d,7s3p)/[6s4p1d,4s2p]	1.641	1.561	31
ССП/(12s8p1d,9s5p1d)/[6s4p1d,4s2p1d]	1.657	1.565	31
ССП/6-31ГФ*	1.666	1.571	3
МП2/6-31ГФ*	1.691	1.626	3

дым оксидом алюминия свободные молекулы Al_2O_3 , по-видимому, отсутствуют.² При взаимодействии атомарного алюминия с кислородом в аргоновых и азотных матрицах образуется значительное количество продуктов.^{24–30} Известны попытки отнесения некоторых полос в ИК- и КР-спектрах последних к Al_2O_3 . Как показано в работах,^{26,27} характерной чертой ИК-спектров системы $Al+O_2$ в разбавленных азотных матрицах является дублет 1101, 1095 см⁻¹, в концентрированных матрицах – триплет 1101, 1095, 1092 см⁻¹. В этих же условиях зарегистрирован менее интенсивный дублет 502, 492 см⁻¹. Обе эти полосы предположительно отнесены к колебаниям линейной молекулы Al_2O_3 симметрии $D_{\infty h}$. К этой же линейной молекуле отнесена дублетная полоса 1031, 1024 см⁻¹ в спектре КР.

В недавней работе³⁰ молекуле $O-Al-O-Al-O$ приписана полоса при 1211.2 см⁻¹ в ИК-спектре продуктов реакции испаряемого лазером с твердого Al_2O_3 алюминия с кислородом в аргоновой матрице. Полоса 1101 см⁻¹ отнесена к молекуле состава AlO_3 , в которой два атома кислорода связаны между собой, а третий – концевой. Ранее тем же автором эта полоса относилась к несимметричной молекуле диоксида алюминия.

На основании полуэмпирических квантовохимических расчетов методом МНДП высказано предположение²⁶ о существовании ряда молекулярных изомеров состава Al_2O_3 , и одному из них, полностью несимметричному, приписана полоса 964 см⁻¹ в ИК-спектре.

По данным неэмпирических расчетов,^{3,31} основному минимуму на ППЭ Al_2O_3 отвечает линейная симметричная структура $D_{\infty h}$



В табл. 4 представлены результаты квантовохимических расчетов равновесных межъядерных расстояний $Al-O$ методами ССП и МП2. По опыту расчетов молекулы B_2O_3 и других сходных молекулярных систем можно ожидать, что вычисленные равновесные расстояния в приближении МП2/6-31ГФ* будут иметь погрешности порядка 0.01 Å.

Частоты и интенсивности колебаний линейной молекулы Al_2O_3 приведены в табл. 5. Видно, что результаты двух независимых расчетов методом ССП с сопоставимыми по качеству базисами^{3,31} практически совпадают. Процедура масштабирования частот, как и в случае B_2O_3 , дает величины, близкие к результатам, полученным в приближении МП2 с тем же базисом. Однако соотнесение рассчитанных частот с экспериментальными спектрами в данном случае не столь успешно, как в случае B_2O_3 .

В табл. 6 приведены частоты и соответствующие изотопные отношения $R(16/18)$ изотопомеров молекулы Al_2O_3 для тех полос в спектрах, к которым предположительно относятся экспериментальные данные. По-видимому, зарегистрированная в работе³⁰ полоса 1211.2 см⁻¹ действительно относится к колебанию $\nu_1(\Sigma_u)$ $O-Al-O-Al-O$. Совпадение изотопных отношений практически количественное, и экспериментально определенная частота ν_1 совпадает с частотой, вычисленной методом ССП с масштабированием, и с частотой, полученной по методу МП2/6-31ГФ*, в пределах 3%. Полосы 1101, 502 (ИК) и 1031 (КР), зафиксированные в работах,^{26,27} возможно, принадлежат другим соединениям или молекуле другого строения.

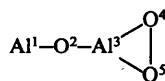
Таблица 5. Рассчитанные частоты (см^{-1}) и ИК-интенсивности (в фигурных скобках, в км/моль) колебаний линейной молекулы $\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$

Колебание	Симметрия	ССП (данные ³¹)	ССП/6-31ГФ* (данные ³)	ССП(0.9)	МП2/6-31ГФ* (данные ³)
ν_1	Σ_u		1345	1211	1242 {387}
ν_2	Σ_g	1269	1263	1137	1130
ν_3	Σ_u		1016	914	924 {105}
ν_4	Σ_g	461	459	413	428
ν_5	Π_u	326	324	292	250 {116}
ν_6	Π_g	197	209	188	175
ν_7	Π_u	72	55	50	36 {20}

Отнесение полос достаточно очевидно: пары ν_1 , ν_2 и ν_3 , ν_4 относятся к колебаниям терминальных $\text{Al}-\text{O}$, и центральных $\text{Al}-\text{O}_c$ групп соответственно. Все деформационные колебания достаточно низкочастотные, особенно колебание ν_7 ($40-50 \text{ см}^{-1}$), описывающее деформационное колебание около центрального кислорода. Сечение ППЭ вдоль этой координаты еще более пологое, чем в случае B_2O_3 .

Вопрос об изомерах молекулы Al_2O_3 рассматривался в работах^{3, 26, 31}. По данным квантовохимических расчетов привлекательная, на первый взгляд, модель тригональной бипирамиды должна быть отвергнута, так как энергия подобной конфигурации слишком высока по сравнению с линейной формой (более 200 ккал/моль в методе МП2/6-31ГФ*) и кроме того, структура D_{3h} вообще не отвечает минимуму на ППЭ. Конфигурации, найденные полуэмпирическим методом МНДП,²⁶ не были подтверждены последующими неэмпирическими расчетами.³

Заслуживает внимания одна из равновесных конфигураций Al_2O_3 , найденная методами ССП/6-31ГФ* и МП2/6-31ГФ*,³ а именно, плоская структура симметрии C_{2v} ,



энергия которой выше энергии линейной формы лишь на 11 ккал/моль в методе ССП или на 32 ккал/моль в методе МП2. По опыту расчетов можно ожидать, что приближение МП2 дает завышенное значение для разности энергий, и тогда рассматриваемой структуре C_{2v} отвечает энергия ~20 ккал/моль, что не исключает ее присутствия в матричных реакциях $\text{Al} + \text{O}_2$. Следует упомянуть, что наличие похожей структуры предполагалось и при интерпретации электронографических данных для B_2O_3 , но она была отвергнута.⁹ Равновесные геометрические параметры молекулы $C_{2v}\text{-Al}_2\text{O}_3$ по результатам МП2/6-31ГФ* составляют: $R_{\text{Al}^1-\text{O}^2}$ 1.745, $R_{\text{O}^2-\text{Al}^3}$ 1.683, $R_{\text{Al}^3-\text{O}^4}$ и $R_{\text{Al}^3-\text{O}^5}$ 1.723 Å, $\Phi(\text{O}^4-\text{Al}^3-\text{O}^5)$ 59°.

Следует отметить, что одно из колебаний C_{2v} -изомера – 1146 см^{-1} (МП2/6-31ГФ*) или 1109 (ССП/6-31ГФ* с

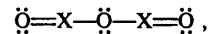
масштабированием 0.9) – должно быть весьма интенсивным в ИК-спектре.³ Соответствующая частота вполне могла наблюдаваться в экспериментальных спектрах.^{26, 27, 30} Электронная структура данного соединения хорошо описывается формулой $\text{Al}^+(\text{AlO}_3)^-$.

Таким образом, в отношении строения молекулы Al_2O_3 остается достаточно много открытых вопросов, прежде всего в отношении экспериментальных исследований.

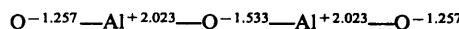
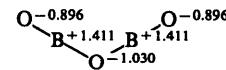
Формально льюисовские структуры молекул B_2O_3 и Al_2O_3 совпадают^{3, 4}



(можно, конечно, использовать и альтернативное описание



поскольку граница между орбиталью неподеленной пары терминального кислорода и одной из π -орбиталей связи $\text{X}-\text{O}$, достаточно условна). Однако картина эффективных зарядов на атомах, полученных в рамках анализа заселенностей натуральных орбиталей,^{3, 4} существенно отличается.



Отметим, что малликовские заселенности^{7, 31} дают сильно заниженные эффективные заряды для подобных систем.¹² Как и следовало ожидать, оксид алюминия характеризуется большим вкладом ионных составляющих во взаимодействие. Этим можно объяснить и различия в равновесных геометрических конфигурациях, и меньшую частоту деформационного колебания с участием центрального атома кислорода для Al_2O_3 .

Более сильные вклады ковалентных составляющих в характеристики связей $\text{B}-\text{O}$ в случае B_2O_3 отражаются и в

Таблица 6. Теоретические и экспериментальные частоты изотопомеров линейной молекулы Al_2O_3 и соответствующие изотопные отношения $R(16/18)$ (приведены в круглых скобках)

Положение полос и изотопные отношения $R(16/18)$						Отнесение	Ссылки
$^{16}\text{O}_2$		$^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$		$^{18}\text{O}_2$			
1211.2 (1.000)	1206.1 (1.004)	1200.0 (1.009)	1187.4 (1.020)	1183.1 (1.025)	112.9 (1.033)	$\nu_1 (\Sigma_u)$ (эксп.)	30
1242 (1.000)		1230 (1.009)	1217 (1.020)		1202 (1.033)	$\nu_1 (\Sigma_u)$ (теор.)	3
1101 (1.000)					1068 (1.031)	$\nu_1 (\Sigma_u)$ (эксп.)	26
1031 (1.000)					996 (1.035)	$\nu_2 (\Sigma_g)$ (эксп.)	27
1130 (1.000)					1100 (1.027)	$\nu_2 (\Sigma_g)$ (теор.)	3

более высоких величинах силовых постоянных (МП2/6-31ГФ*):

$$\begin{aligned} f_{\text{B}-\text{O}_t} &= 13.7 \text{ мдн/}\text{\AA} & f_{\text{Al}-\text{O}_t} &= 6.68 \text{ мдн/}\text{\AA} \\ f_{\text{B}-\text{O}_c} &= 7.94 \text{ мдн/}\text{\AA} & f_{\text{Al}-\text{O}_c} &= 4.95 \text{ мдн/}\text{\AA} \end{aligned}$$

В обеих молекулах B_2O_3 и Al_2O_3 доминирующие корреляционные эффекты должны быть связаны с возбуждениями типа $\pi(\text{X}-\text{O}_t) \rightarrow \pi^*(\text{X}-\text{O}_c)$,^{3,4,32} что в итоге приводит к увеличению равновесных межъядерных расстояний $\text{X}-\text{O}_t$, полученных в корреляционных подходах, по сравнению с результатами метода ССП (см. табл. 1 и 4). Этот эффект больше у Al_2O_3 ($\Delta R_{\text{corr}}(\text{Al}-\text{O}_t) = 0.06 \text{ \AA}$, $\Delta R_{\text{corr}}(\text{B}-\text{O}_t) = 0.03 \text{ \AA}$), что можно связать с меньшей разностью энергий орбиталей $\pi(\text{X}-\text{O}_t)$ и $\pi^*(\text{X}-\text{O}_c)$ для связей $\text{Al}-\text{O}_t$ по сравнению с $\text{B}-\text{O}_t$.

2. Молекулы X_2O_2

Как видно из рис. 1, конфигурации основных изомеров бора и алюминия состава X_2O_2 принципиально разные: линейная структура со связью $\text{B}-\text{B}$ для B_2O_2 и циклическая для Al_2O_2 . И теоретические, и экспериментальные данные свидетельствуют о существовании других низколежащих по энергии изомеров X_2O_2 . Не исключено, что будущие исследования более высокого уровня точности изменят наше нынешнее представление о том, какие конфигурации соответствуют основным изомерам. Тем не менее ясно, что для оксидов данной стехиометрии различия в строении борных и алюминиевых молекул весьма значительны.

Изучение молекулы B_2O_2 велось параллельно с B_2O_3 , поскольку, как известно из масс-спектрометрических исследований,³³ при добавлении элементарного бора к твердому оксиду бора B_2O_3 в паре над смесью преобладают молекулы B_2O_2 . Вплоть до недавнего времени экспериментально был охарактеризован только один изомер. Для него получены две частоты колебаний (1898 и 213 cm^{-1}) и измерены все возможные изотопные сдвиги. Был сделан вывод о симметричном линейном строении этого изомера, рассчитано силовое поле и оценены запрещенные в спектре поглощения частоты.^{34,35} Позже эти данные нашли подтверждение в работе,³⁶ где изучались фотоэлектронные спектры паров B_2O_2 . Найденные в недавних работах,^{16,37} посвященных изучению реакций атомов и кластеров бора с кислородом и водой в инертных матрицах, две полосы (2048 и 1408 cm^{-1}) были отнесены к несимметричному линейному изомеру $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$. При исследовании масс-спектров³⁸ паров над B_2O_3 был сделан вывод, что соединению B_2O_2 отвечает несимметричный изомер $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$.

Полузмпирические и неэмпирические расчеты методом ССП с минимальным базисом ОСТ-3ГФ предсказывали^{39,40} линейную симметричную структуру $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ в качестве основного изомера.

Таблица 7. Геометрические параметры (\AA) и относительные энергии ΔE (ккал/моль) линейных молекул $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$

Метод расчета	$\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$		$\text{B}^1-\text{O}^2-\text{B}^3-\text{O}^4$		ΔE	Ссылки	
	$R_{\text{B}-\text{O}}$	$R_{\text{B}-\text{B}}$	$R_{\text{B}^1-\text{O}^2}$	$R_{\text{O}^2-\text{B}^3}$	$R_{\text{B}^3-\text{O}^4}$		
ССП/4-31ГФ	1.196	1.631	1.337	1.314	1.202	16.8	36
ССП/6-31ГФ*	1.182	1.667	1.306	1.311	1.190	19.9	4, 36
МП3/6-31ГФ*	1.201	1.647	—	—	—	29.5	36
МП2/6-31ГФ*	1.218	1.636	1.317	1.332	1.220	40.0	4

Параметры рассчитанных в достаточно хорошем приближении (ССП и МП с общепринятыми базисными наборами)^{4,36} равновесных конфигураций линейных систем $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$ приведены в табл. 7. Как и для B_2O_3 , мы ожидаем, что метод МП2/6-31ГФ* позволяет предсказать межъядерные расстояния с погрешностью порядка 0.01 \AA . Сравнение с данными табл. 1 показывает, что расстояние от бора до терминального кислорода для всех молекул (B_2O_3 , $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$) в пределах этой погрешности совпадает и составляет 1.22 \AA .

Частоты колебаний и ИК-интенсивности для обоих изомеров сопоставлены в табл. 8. Здесь, как и в предшествующих примерах, следует отметить близость частот, рассчитанных методами ССП(0.9) и МП2, и совпадение рассчитанных гармонических частот приближения МП2/6-31ГФ* с измеренными полосами в ИК-спектре (v_2 и v_3) для основного изомера $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$. Приведенные в работах^{16,34,35,37} изотопные сдвиги $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$, $^{11}\text{B} \rightarrow ^{10}\text{B}$ в разных сочетаниях для полосы v_2 практически количественно воспроизводятся расчетами. Большие отличия для полос v_3 и v_4 вполне объяснимы, поскольку в работе³⁵ запрещенные в ИК-спектре частоты предсказаны с оцененными по известным полосам части силовых постоянных молекулы. При сравнении результатов расчетов⁴ и расчетов³⁶ обращает на себя внимание очень большое отличие частот колебаний v_1 и v_2 , полученных методами МП2 и МП3 с одинаковым базисом 6-31ГФ* (в рамках метода ССП соответствующие значения идентичны).

Регистрация несимметричного изомера $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$ в работах^{16,37,38} также находит подтверждение в неэмпирических расчетах. По изотопным сдвигам экспериментальные полосы 2048 и 1408 cm^{-1} , полученные в работе,³⁷ вполне согласуются с рассчитанными 2123 и 1488 cm^{-1} для v_1 и v_2 соответственно:

для v_1 $R(16/18) = 1.016$ и $R(10/11) = 1.034$ в эксперименте и $R(16/18) = 1.017$ и $R(10/11) = 1.035$ в расчете;

для v_2 $R(16/18) = 1.034$ и $R(10/11) = 1.019$ в эксперименте и $R(16/18) = 1.035$ и $R(10/11) = 1.019$ в расчете (МП2/6-31ГФ*).

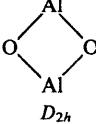
Расхождения в теоретических и экспериментальных частотах составляют 4% для v_1 и 6% для v_2 , что несколько больше отмечавшихся в предшествующих примерах. Остается невыясненным вопрос, связанный с величиной энергии изомера $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$ по отношению к

Таблица 8. Частоты (cm^{-1}) и интенсивности (в фигурных скобках, км/моль) колебаний молекул $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$

Метод	$\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$					$\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$					Ссылки
	$v_1(\Sigma_g)$	$v_2(\Sigma_u)$	$v_3(\Sigma_g)$	$v_4(\Pi_g)$	$v_5(\Pi_u)$	$v_1(\Sigma)$	$v_2(\Sigma)$	$v_3(\Sigma)$	$v_4(\Pi)$	$v_5(\Pi)$	
ССП/4-31ГФ	2253	2031	639	547	236	2206	1458	843	553	176	36
МП3/6-31ГФ*	2222	2052	628	432	216						36
ССП/6-31ГФ*	2314	2131	631	538	235						4
ССП(0.9)	2083	1918	568	484	212						4
МП2/6-31ГФ*	2073	1898 {40}	625	501	215 {41}	2123 {597}	1488 {516}	828	478 {53}	50	4
Эксперимент	2060 ^a	1898	585 ^a	410 ^a	213						35
		1899				2048	1408				16, 37

^a Оценены по силовому полю.

Таблица 9. Равновесные геометрические параметры низших изомеров Al_2O_2 (расстояния R в \AA , углы Φ в град.)

Молекула	Метод расчета	$R_{\text{Al}-\text{O}}$	Параметр		Ссылки
			$\Phi(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$	$\Phi(\text{O}-\text{Al}-\text{O})$	
 D_{2h}	синглет	CCP	1.764	90.6	43
		CCP/6-31ГФ*	1.741	87.9	3, 44
	триплет	MP2/6-31ГФ*	1.780	86.3	3, 44
		CCP/6-31ГФ*	1.737	88.3	3
		MP2/6-31ГФ*	1.776	86.3	3
				93.7	
$\text{Al}_t-\text{O}_c-\text{Al}_c-\text{O}_t$ $C_{\infty v}$	CCP		1.743 (Al_t-O_c); 1.670 (O_c-Al_c); 1.591 (Al_c-O_t)	—	43
		CCP/6-31ГФ*	1.718 (Al_t-O_c); 1.658 (O_c-Al_c); 1.574 (Al_c-O_t)	—	3, 44
	MP2/6-31ГФ*		1.735 (Al_t-O_c); 1.692 (O_c-Al_c); 1.628 (Al_c-O_t)	—	3, 44
		MP2/6-31ГФ*		—	

$\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$, т.е. достаточно ли она мала, чтобы можно было надеяться получить изомер $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$ экспериментально.

Как и предполагалось,⁴⁰ циклическим изомерам B_2O_2 также отвечают стационарные точки на ППЭ основного состояния,^{4, 36} однако их энергии отличаются от энергии основной конфигурации $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ более чем на 60 ккал/моль.

Присутствие соединения Al_2O_2 в паре над твердым оксидом алюминия было зафиксировано масс-спектрометрическими методами.² Интерпретация ИК-спектров продуктов матричных реакций алюминия с кислородом, приписываемых Al_2O_2 , достаточно противоречива. В течение длительного времени молекуле Al_2O_2 ромбической конфигурации приписывали полосу при 496 cm^{-1} (или 498 cm^{-1}).^{41, 42} Согласно,^{24, 25} эта полоса принадлежит циклическому изомеру Al_2O_2 , что получило подтверждение в недавних экспериментах.³⁰ В работах^{26, 28} к колебанию квадратного изомера Al_2O_2 отнесена ИК-полоса при 691 cm^{-1} и (предварительно) КР-полоса $713/721 \text{ cm}^{-1}$; к колебаниям ромбического изомера – ИК-полосы 640 и 545 cm^{-1} и КР-полоса 563 cm^{-1} . В работе³⁰ отнесения линий в ИК-спектре проведены только для линейного изомера $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$: $1176/1169/1167, 945/943/940 \text{ cm}^{-1}$. В работе²⁶ этому изомеру приписана полоса в области 943 cm^{-1} .

Имеется несколько работ,^{3, 43–45} посвященных квантовохимическим расчетам Al_2O_2 . По данным вычислений методом CCP с использованием псевдопотенциалов⁴³ для молекулы найдены три стационарные точки на ППЭ: основному изомеру отвечает почти квадратная конфигурация симметрии D_{2h} , изомеру ромбической конфигурации отвечает энергия на 37 ккал/моль выше, и третьим изомером является линейная молекула $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$. На основании рассчитанных частот колебаний сделан вывод, что экспериментальная полоса при 496 cm^{-1} может относиться к основному квадратному изомеру Al_2O_2 . В работе⁴⁴ расчеты выполнены неэмпирическими методами CCP (с различными базисами) и MP2/6-31ГФ*. Подтверждено, что основной равновесной конфигурацией является квадратная, далее по энергетической шкале следуют линейная $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ (выше на 10.2 ккал/моль) и ромбическая (71.5 ккал/моль) конфигурации. По-прежнему, одна из частот колебаний основного изомера, найденная только в приближении CCP (476 cm^{-1} без применения масштабирования), сопоставлена экспериментальным данным. Авторы работы⁴⁵ обратили внимание на то, что в квадратной конфигурации энергия триплетного состояния достаточно близка к энергии синглетного состояния.

В работе³ вычислены равновесные геометрические параметры, частоты и интенсивности колебаний в приближениях CCP и MP2 с базисом 6-31ГФ*. При этом для геометрий и частот в приближении CCP и геометрий в приближении MP2 для двух низших изомеров получены полностью совпадающие с данными работы⁴⁴ величины. Однако характеристики колебаний, вычисленные в приближении MP2/6-31ГФ*, заставляют существенно пересмотреть прежнюю интерпретацию.

Геометрические параметры низших по энергии изомеров Al_2O_2 приведены в табл. 9. Здесь не представлены результаты для второй ромбической конфигурации, хотя с точки зрения теории строения она достаточно интересна, а также результаты для других полученных линейных изомеров $\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{Al}-\text{O}-\text{O}$,³ так как энергии всех этих конфигураций слишком велики по сравнению с энергией основного изомера (более 70 ккал/моль), чтобы надеяться на их наблюдение в экспериментах.

Для циклического (почти квадратного) изомера следует отметить, во-первых, малые отклонения валентных углов от 90° при атомах алюминия и кислорода, и, во-вторых, близость равновесных конфигураций молекулы в синглетном и триплетном состояниях. Сопоставляя межъядерные расстояния для линейного изомера $\text{Al}_t-\text{O}_c-\text{Al}_c-\text{O}_t$ с расстояниями в линейной молекуле $\text{O}_t-\text{Al}_c-\text{O}_c-\text{Al}_c-\text{O}_t$ (см. табл. 4), можно увидеть (как и при сравнении данных для $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ и B_2O_3), что в пределах погрешности 0.01 \AA расстояния Al_c-O_t совпадают (1.63 \AA , MP2/6-31ГФ*), также совпадают и расстояния Al_c-O_c (1.69 \AA). Расстояние Al_t-O_c в $\text{Al}_t-\text{O}_c-\text{Al}_c-\text{O}_t$ (1.74 \AA) превосходит расстояние внутри фрагмента $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$. Длина связи $\text{Al}-\text{O}$ в цикле еще больше (1.78 \AA).

Рассчитанные в работе³ методами CCP и MP2 с базисом 6-31ГФ* относительные энергии низших изомеров Al_2O_2 показаны на рис. 2. Эти результаты демонстрируют, насколько важен учет эффектов электронной корреляции для системы Al_2O_2 : при выходе за рамки одноэлектронной модели меняются качественные заключения о строении молекулы. Известно, что приближение MP2 не всегда достаточно точно передает разности энергий – расчеты более высокого уровня (например, методом MP4 или связанных кластеров) могут в принципе изменить соотношения энергий линейной и циклических структур. Однако полученные результаты предстаивают достаточно оснований для возможности отнесений экспериментальных данных к обеим структурам.

В табл. 10 приведены экспериментальные частоты колебаний циклической молекулы Al_2O_2 , указаны вычисленные частоты, ИК-интенсивности и изотопные отношения для

Таблица 10. Частоты (см^{-1}) и ИК-интенсивности (км/моль, в фигурных скобках) циклического изомера Al_2O_2 (в круглых скобках приведены изотопные отношения $R(16/18)$ для полного замещения $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$)

Колебание	Al_2O_2 (синглет)			Al_2O_2 (триплет)	
	CCP/6-31G* (данные ^{3, 44})	MP2/6-31G* (данные ³)	эксперимент (данные ²⁸)	CCP/6-31G* (данные ³)	MP2/6-31G* (данные ³)
$v_1(A_g)$	861	782 (1.041)		868	784
$v_2(B_{2u})$	819 {198}	772 {110} (1.036)		827	759 {104}
$v_3(B_{1u})$	476 {828}	690 {193} (1.036)	691 (1.028)	811	738 {349}
$v_4(B_{3g})$	664	622 (1.035)		680	624
$v_5(A_g)$	553	516 (1.020)		565	524
$v_6(B_{3u})$	327 {45}	308 {51} (1.037)		322	276

синглетного и триплетного состояний почти квадратного изомера. Как и в других примерах, частоты, вычисленные в приближении CCP/6-31G* систематически переоценивают аналогичные значения, рассчитанные в базисе MP2/6-31G* с фактором, близким к 0.9. Однако для колебания v_3 синглетного изомера мы отмечаем весьма необычную ситуацию — драматическое изменение и частоты ($476 \rightarrow 690 \text{ см}^{-1}$), и интенсивности колебания при учете поправок на корреляционные эффекты. Именно по этой причине прежние попытки соотнести теоретические частоты, вычисленные в приближении CCP,^{43, 44} с экспериментальными данными приводили к ошибочному приписыванию наблюдаемой полосы при 496 см^{-1} молекуле Al_2O_2 . Мы вернемся к обсуждению роли корреляционных эффектов в циклической молекуле Al_2O_2 позже. Пока что представляется обоснованным отнесение к почти квадратной молекуле интенсивной в ИК-спектре полосы 691 см^{-1} , как это предложено в работе.²⁸ С остальными предположениями, высказанными в работе,²⁸ дело обстоит сложнее. Наиболее активным в спектре КР является колебание v_5 с частотой около 516 см^{-1} и с изотопным отношением $R(16/18) = 1.020$. Нельзя исключить возможность отнесения экспериментальной полосы при 563 см^{-1} (см.²⁸) к этому колебанию. Для остальных полос в ИК- и КР-спектрах²⁸ подходящих отнесений сделано не было.

В табл. 11 приведены колебания линейной молекулы $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$. Сопоставление их с экспериментальными данными³⁰ показывает, что практически нет сомнений в отнесении полос при 1176.3 и 945.5 см^{-1} (или близких к ним полос для других позиций в матрице) к колебаниям v_1 и v_2 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$. Отсюда можно заключить, что

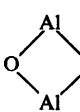
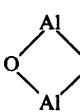
Молекула	Энергия, ккал/моль	Молекула	Энергия, ккал/моль
$\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$	104		72
		$\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$	70
	37.7		
$\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$	21.4	$\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$	10.4
	0.0		8.2

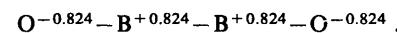
Рис. 2. Относительные энергии низших изомеров Al_2O_2 , рассчитанные в приближениях CCP/6-31G* (слева) и MP2/6-31G* (справа)

экспериментальные и теоретические (MP2/6-31G*) частоты различаются не более чем на 3%, по интенсивностям согласие намного хуже.

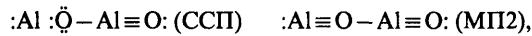
В отличие от систем X_2O_3 , строение молекул B_2O_2 и Al_2O_2 существенно различается. Два низших изомера B_2O_2 — льюисовские структуры линейной конфигурации⁴



Вклады ионных взаимодействий не столь велики, что следует, например, из эффективных натуральных зарядов основного изомера

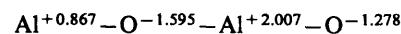


Для Al_2O_2 ситуация более любопытная. Льюисовские структуры линейного изомера $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$, полученные с харти-фоковскими и коррелированными (MP2) электронными плотностями, можно представить следующим образом:



что отражает общую тенденцию в изменении электронной структуры оксидов алюминия — корреляционные эффекты способствуют усилению ковалентного характера связи.³

Понятно, что из-за существенно более высоких эффективных натуральных зарядов

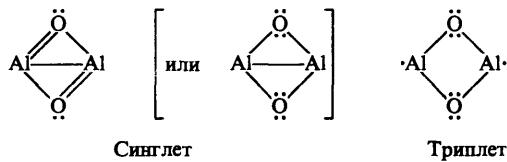


структуры с контактами $\text{X}-\text{X}$ для алюминия менее выгодны, чем для бора (основным линейным изомером для B_2O_2 является $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$, а для Al_2O_2 — $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$). Учет корреляционных эффектов приводит к снижению энергии $\text{O}-\text{X}-\text{X}-\text{O}$ по отношению к $\text{X}-\text{O}-\text{X}-\text{O}$ (табл. 7 и рис. 2), но в случае Al_2O_2 это снижение недостаточно, чтобы изомер $\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$ можно было бы рассматривать как достаточно низколежащий. В пределе полностью ионного описания линейную молекулу $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ вполне можно представить как $\text{Al}^+[\text{O}-\text{Al}-\text{O}]^-$. Фрагмент $[\text{O}-\text{Al}-\text{O}]^-$ идентифицируется в молекулах Al_2O_2 и Al_2O_3 и по геометрическим параметрам, и по частотам колебаний.

Таблица 11. Частоты (см^{-1}) и ИК-интенсивности (км/моль, в фигурных скобках) линейного изомера Al_2O_2 (в круглых скобках приведены изотопные отношения $R(16/18)$ для замещения $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$)

Колебание	CCP/6-31G* (данные ^{3, 44})	MP2/6-31G* (данные ³)	Эксперимент (данные ^{30, 26})
$v_1(\Sigma)$	1301	1183 {276} (1.014; 1.015; 1.030)	1176.3 (1.013; 1.030)
$v_2(\Sigma)$	1020	946 {233} (1.018; 1.034; 1.051)	945.5; 943 (1.019; 1.034; 1.051)
$v_3(\Sigma)$	497	468	
$v_4(\Pi)$	281	225 {56}	
$v_5(\Pi)$	72	49	

Льюисовские структуры для циклического изомера Al_2O_2 в синглетном и триплетном состояниях можно представить следующим образом:³



В рамках этой картины высшей занятой и низшей вакантной МО для синглетного состояния являются орбитали $\sigma(\text{Al}-\text{Al})$ и $\sigma^*(\text{Al}-\text{Al})$ с весьма малым энергетическим зазором между ними (0.1 а.е.). Следствием этого и являются наблюдаемые значительные изменения и в энергетике, и в частотах колебаний молекулы при выходе за рамки приближения ССП.^{3,32} Триплетному состоянию отвечает бирадикальная структура с неспаренными электронами у Al. Жесткий каркас σ -связей Al—O обуславливает близость геометрии и частот колебаний циклической молекулы Al_2O_2 в обоих спиновых состояниях.

3. Молекулы X_2O

Из всех многоатомных оксидов X_mO_n соединения состава X_2O , по-видимому, наименее загадочные. Почти нет сомнений, что основным изомерам отвечают линейные симметричные конфигурации $X-O-X$. Для квантово-химических расчетов данные трехатомные системы не очень сложны, и можно ожидать достаточно надежных теоретических результатов. С экспериментальной стороны также нет особых сомнений в правильности понимания структуры молекул B_2O и Al_2O .

Известна только одна экспериментальная работа, в которой при исследовании взаимодействия атомарного бора с водой спектральные полосы в ИК-спектре были отнесены к матрично-изолированной молекуле B_2O .³⁷ По поведению полосы в области 1420.5 cm^{-1} при изотопных замещениях сделан вывод, что молекула в матрице имеет линейную или почти линейную симметричную конфигурацию.

При изучении газофазной реакции окисления атомарного бора молекулами NO_2 и N_2O авторы⁴⁶ попытались отнести спектр хемилюминесценции к молекуле B_2O , предположительно в виде несимметричного изомера $\text{B}-\text{B}-\text{O}$ (если с этой молекулой можно ассоциировать колебание с частотой 582 cm^{-1}), хотя не исключается отнесение экспериментального спектра к B_2O_2 .

Квантовомеханические расчеты методом ССП^{39,47} предсказывают линейную симметричную равновесную конфигурацию, в то время как энергия другого линейного изомера В—В—О должна быть существенно выше. Согласно недавним расчетам B₂O, выполненным методами ССП и МП2,⁴ равновесное межъядерное расстояние в линейной симметричной молекуле В—О—В составляет 1.313

(CCSP/6-31ГФ*), 1.333 (MP2/6-31ГФ*) или 1.329 Å (MP2/6-311ГФ**), что еще раз демонстрирует, что метод MP2/6-31ГФ* для данных соединений предсказывает длины связей с погрешностью не более 0.01 Å.

Частоты колебаний молекулы B_2O сопоставлены в табл. 12. Отметим близость экспериментально определенной частоты колебания ν_1 к рассчитанной методом МП2/6-31ГФ* (погрешность $\sim 5\%$). Сравнение частот, вычисленных методами МП2/6-31ГФ* и МП2/6-311ГФ**, показывает довольно существенную их чувствительность к базису, особенно для деформационного колебания ν_3 . Низкая частота деформационного колебания указывает на очень пологое сечение ППЭ вдоль этой координаты, что подтверждает рассуждения³⁷ о возможной квазилинейности $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ в матрице. Однако предложенное³⁷ отнесение эмиссионного спектра⁴⁶ к $\text{B}-\text{O}-\text{B}$, конечно, исключено. Более правдоподобным представляется принадлежность наблюданной хемилюминесценции⁴⁶ к молекуле $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$.

Интенсивная полоса матрично-изолированной молекулы Al_2O при 992 см^{-1} (992.8 по последним измерениям³⁰ в аргоновой матрице) с изотопным отношением $R(16/18) = 1.045$, относимая к антисимметричному валентному колебанию, хорошо и надежно известна.^{25, 29, 30} Из электронного спектра в газовой фазе известны также оценки частоты симметричного валентного колебания (471 см^{-1}).⁴⁸ В спектрах КР аргоновых и азотных матриц к этому колебанию отнесены полосы при 472 и 475 см^{-1} ($\text{см.}^{27, 49}$). Уже в первых исследованиях⁴⁹ отмечалось, что частота деформационного колебания $\text{Al}—\text{O}—\text{Al}$ должна быть низкой (менее 190 см^{-1}).

Неэмпирические расчеты молекулы Al_2O выполнялись неоднократно.^{3, 5, 43, 44, 50–52} Все данные согласуются в предсказании линейной симметричной равновесной конфигурации $\text{Al}–\text{O}–\text{Al}$. Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 13. Положение интенсивной в ИК-спектре полосы ν_1 и соответствующее изотопное отношение $R(16/18)$ очень хорошо согласуются в расчетах (МП2/6-31ГФ* или масштабированная частота ССП/6-31ГФ*) и в эксперименте. Можно считать удовлетворительным и согласие рассчитанной частоты ν_2 с оцененной по электронным спектрам.

Следует отметить, что электронографические исследования молекулы Al_2O , выполненные в лаборатории газовой электронографии химического факультета МГУ, приводили к заключению об изогнутой конфигурации с углом $Al-O-Al$ около 140° . Очевидно, этот вывод является следствием весьма низкой частоты деформационного колебания молекулы.

Другой возможный изомер молекулы, а именно, $\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$, имеет достаточно высокую энергию (более 80 ккал/моль) по отношению к $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$.^{3,5}

Сопоставление деталей электронного строения молекул $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ и $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ особых неожиданностей не приносит.

Таблица 12. Частоты колебаний (см^{-1}) молекулы $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ и изотопные отношения для замещений $^{10}\text{B} \rightarrow ^{11}\text{B}$ ($R(10/11)$) и $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ ($R(16/18)$) для интенсивной полосы ν_1

Метод	Частоты, см ⁻¹			$R(10/11)$	$R(16/18)$	Ссылки
	$\nu_1 (\Sigma_u)$	$\nu_2 (\Sigma_g)$	$\nu_3 (\Pi_u)$			
CCP/6-31G ^Φ *	1585	1126	120			4
CCP(0.9)	1426.5	1013	108			4
MP2/6-31G ^Φ *	1496	1052	111	1.021	1.034	4
MP2/6-311G ^Φ **	1456	1043	24			4
Эксперимент	1420	—	—	1.020	1.033	37

Таблица 13. Равновесное расстояние $R_{\text{Al}-\text{O}}$ и частоты колебаний молекулы $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$

Метод	$R_{\text{Al}-\text{O}}$, Å	Частоты, см ⁻¹			$R(16/18)$	Ссылки
		$v_1(\Sigma_u)$	$v_2(\Sigma_g)$	$v_3(\Pi_u)$		
CCP	1.691	1076	553	126	—	51
CCP	1.723	1012	531	129	—	43
CCP/6-31ГФ*	1.703	1043	549	112	—	3, 5, 44
MP2/6-31ГФ*	1.733	988	513	90	1.045	3, 5
Эксперимент	—	992.8	471; 472;	—	1.045	30, 47,
			475			27, 69

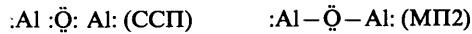
Таблица 14. Частоты колебаний (см^{-1}) молекулы VO_2 (через косую указаны частоты, относимые к разным местам захвата молекулы матрицей)

Метод	Частота, см^{-1}			Ссылки
	$v_1 (\Sigma_u)$	$v_2 (\Sigma_g)$	$v_3 (\Pi_u)$	
Эксперимент (газовая фаза)	1278.3	1070	464	53–57
Эксперимент (матричная изоляция)	1276	–	–	14
	1299.3/1282.8/1274.6 (Ar)	–	398.2/446.6 (Ar)	16
	1285.5/1300.7 (Kr)	–	394.6 (Kr)	16
	1292.2 (Xe)	–	–	16
Расчет ССП/ОСТ-3ГФ	–	1079	464	59

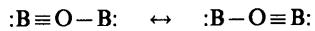
Более ионный характер связи в случае Al, что хорошо видно при сравнении натуральных зарядов на атомах,^{3,4}



обуславливает некоторые различия в описании систем. Льюисовские структуры оксида алюминия, полученные с хартри-фоковскими (СПП) и коррелированными (МП2) плотностями,³ указывают на усиление ковалентных вкладов при учете электронной корреляции



Для оксида бора описание на уровне льюисовских структур достаточно очевидно



В обеих молекулах корреляционные эффекты ответственны за увеличение равновесного межъядерного расстояния $\text{X}-\text{O}$ (0.02 Å для $\text{X} = \text{B}$, 0.03 Å для $\text{X} = \text{Al}$), что несколько меньше, чем для других оксидов.

4. Молекулы XO_2

Частицы состава XO_2 образуются и играют весьма важную роль в реакциях окисления бора и алюминия. Экспериментальной информации о молекулах XO_2 накоплено уже достаточно много, включая и спектральные данные для матрично-изолированных молекул. С теоретической точки зрения анализ систем XO_2 намного сложнее, чем молекул других оксидов, рассмотренных выше. Проблема связана прежде всего с тем, что эти молекулы имеют открытые электронные оболочки, и, кроме того, методы расчетов, основанные на одноконфигурационном представлении электронных волновых функций, вообще говоря, неадекватны в данном приложении.

По результатам и экспериментальных, и теоретических исследований равновесная конфигурация молекулы VO_2 считается линейной симметричной.

Частоты колебаний молекулы VO_2 , полученные разными методами, приведены в табл. 14. В данном случае имеется возможность сопоставить экспериментальные результаты, относимые к газовой фазе^{53–57} и к матрично-изолированным молекулам.^{14, 16, 58} Наиболее богатая информация относится к валентному антисимметричному колебанию v_1 . Частота колебаний молекулы в газовой фазе измерена весьма точно, и по отношению к этой величине оцениваются сдвиги, наблюдавшиеся в экспериментах по матричной изоляции. По данным последних измерений¹⁶ сдвиги заметно различаются в зависимости от материала матрицы и (предположительно) от типа места захвата. Максимальное отклонение от газофазного значения для v_1 составляет $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ (не более 2%).

Таким образом, характерные погрешности рассчитываемых современными методами квантовой химии (МП2/6-31ГФ*) частот колебаний (около 3%) близки к относительным сдвигам в частотах вследствие матричного окружения. Для деформационного колебания v_3 матричные сдвиги характеризуются даже большими величинами.

Учитывая, что моделирование матричных сдвигов представляет крайне трудную задачу,^{60, 61} мы можем констатировать, что согласие экспериментальных молекулярных спектров, полученных для данного круга молекул прежде всего в условиях матричной изоляции, с рассчитанными теоретически вряд ли может претендовать на большую точность, чем в пределах уже упоминавшегося коридора ошибок (3–5%).

Неэмпирические расчеты свойств молекулы VO_2 немногочисленны. Для основного электронного состояния $x^2\pi_g$ в работе⁵⁹ рассчитаны значения равновесного межъядерного расстояния $\text{B}-\text{O}$ в линейной молекуле – 1.34 (СПП/ОСТ-3ГФ) и 1.26 Å (СПП/[9s5p]/[4s2p]) (экспериментальная оценка 1.265 Å⁵³), – а также гармонические частоты колебаний v_2 , v_3 (табл. 14). При расчетах были отмечены серьезные трудности получения симметрично-устойчивых решений электронного уравнения.

Молекула AlO_2 зафиксирована среди продуктов реакции алюминия с кислородом в аргоновой матрице. Для нее было предложено циклическое строение с углом $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 30–50°, как и для всех диоксидов элементов III группы.²⁴ В пользу подобной интерпретации свидетельствовало наличие в ИК-спектре полосы 1096 см^{-1} , близкой к частоте колебаний O_2^- (1089 см^{-1}). В работе²⁴ было высказано предположение о ионной структуре молекулы: Al^+O_2^- . К этой же структуре отнесена полоса 496 см^{-1} . Для оставшейся частоты дана оценка 550 см^{-1} . В дальнейших исследованиях^{25, 26} было показано, что при матричных реакциях алюминия с кислородом образуется и другой изомер молекулы – линейный, $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$. К этому изомеру в ИК-спектре отнесена частота валентного антисимметричного колебания (918 см^{-1}), а из спектров лазерной флуоресценции получены частоты колебаний симметричного валентного (635 см^{-1}) и деформационного (70 см^{-1}) колебаний.⁷⁰

В других исследованиях матричных реакций алюминия с кислородом²⁹ предполагалось образование несимметричного изомера AlO_2 структуры C_s ; позднее³⁰ частота при 496.3 см^{-1} в ИК-спектре была отнесена к циклической конфигурации, а частота 1129.5 см^{-1} – к линейному изомеру $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$.

Неэмпирические квантовомеханические расчеты молекулы AlO_2 затруднены, что связано с симметрийной нестабильностью уравнений Хартри–Фока.^{10, 62, 63} Для построения потенциальных поверхностей данной системы необходимо пользоваться многоконфигурационными приближениями, причем и в последнем случае отмечается существенные трудности, в частности, при оценках частот колебаний. В работе⁶² использован многоконфигурационный метод ССП (МК ССП) в сочетании с псевдопотенциальным приближением для моделирования поля электронов остовов. Установлено, что из двух рассмотренных конфигураций молекулы – циклической и линейной несимметричной $\text{Al}-\text{O}-\text{O}$ – минимуму энергии отвечает циклическая форма. Для нее оценены равновесные геометрические параметры и частоты гармонических колебаний (табл. 15, 16). В работе⁶³ методами конфигурационного взаимодействия (КВ) и многочастичной теории возмущений (ТВ) с базисами

Таблица 15. Геометрические параметры молекулы AlO_2 (расстояния в Å, углы в град.) и разность энергий (ккал/моль) линейного и циклического изомера

Метод расчета	Линейный изомер		Циклический изомер		Разность энергий	Ссылки
	$R_{\text{Al}-\text{O}}$	$R_{\text{Al}-\text{O}}$	$\Phi(\text{O}-\text{Al}-\text{O})$	энергий		
МК ССП	—	1.97	38	—	62	
КВ, ТВ	1.72	1.88	41	1.2	63	
МК ССП	1.67	1.93	42	6.0	10	

ограниченной размерности рассмотрены и циклический, и линейный симметричный изомеры молекулы AlO_2 . По результатам этих расчетов можно лишь утверждать, что энергии данных изомеров близки.

В работе¹⁰ был также применен метод МК ССП (в варианте полного конфигурационного пространства активных орбиталей), но в отличие от работы,⁶² с учетом всех электронов. Для представления орбиталей использованы базисы, специально предназначенные для расчетов с учетом корреляционных эффектов, так называемые атомные натуральные орбитали типа $(20s13p5d)/(6s5p2d)$ для Al и $(13s8p5d)/(5s4p1d)$ для O. Сделан вывод, что на потенциальной поверхности основного состояния молекулы (2A_2) имеются две точки минимумов, разделенные высоким (~60 ккал/моль) барьером, причем энергия линейной симметричной формы на 6 ккал/моль ниже, чем циклической конфигурации. Для более точных оценок соотношения энергий линейной и циклической форм требуются, по-видимому, дополнительные расчеты с более тщательным учетом корреляционных эффектов, однако можно считать установленным, что оба изомера могут образовываться при матричных реакциях алюминия с кислородом. Линейный и циклический изомеры AlO_2 описываются существенно разными электронными конфигурациями и характеризуются разными распределениями эффективных зарядов.¹⁰

Экспериментальные и теоретические частоты колебаний для обоих изомеров сопоставлены в табл. 16. К сожалению, неэмпирические расчеты в данном случае выполнены в рамках другой схемы, нежели для остальных рассмотренных оксидов (здесь, вообще говоря, не применимы одноконфигурационные приближения ССП и МП2), поэтому мы не можем воспользоваться теми регулярностями, которые были отмечены выше. В целом, теоретические и экспериментальные наборы частот согласуются, хотя о количественных соответствиях говорить пока что трудно.

При сравнении свойств BO_2 и AlO_2 в линейных конфигурациях обращает на себя внимание существенная разница в частоте деформационного колебания: 464 cm^{-1} у $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ и 70 cm^{-1} у $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$.

5. Молекулы XO

Информация о двухатомных оксидах BO и AlO того уровня, который преимущественно разбирается в данном обзоре (геометрия, частоты колебаний), уже внесена в справочные издания⁶⁴ и по этой причине здесь не обсуждается. В связи с затронутыми выше вопросами мы только отметим новые спектральные исследования матрично-изолированных молекул BO и AlO.^{16,30,65} Из этих данных следует, что экспериментальные матричные сдвиги для BO и AlO оказываются разными по знаку. Например, в аргоновых матрицах сдвиг в основной частоте колебаний BO равен -7 cm^{-1} (1854.7 cm^{-1} по отношению к газофазной величине 1862.1 cm^{-1}),¹⁶ а в случае AlO 10 cm^{-1} (975 cm^{-1} против 965 cm^{-1} в газовой фазе).^{30,65}

Отметим также достаточно детальные исследования кривых потенциальной энергии двухатомных оксидов неэмпирическими методами квантовой химии,^{66–68} показывающие существенные изменения электронной структуры

Таблица 16. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний молекулы AlO_2 (cm^{-1})

Молекула	Частота, cm^{-1}			Ссылки	
	v_1	v_2	v_3		
	расчет	1081	591	277	10
	эксперимент	1394	528	242	62
	расчет	1096	496	—	24
	эксперимент	—	496.2	—	30
	расчет	932	582	75	10
	эксперимент	978	659	92	63

в зависимости от межъядерного расстояния.

V. Заключение

Один из основных выводов, вытекающих из сопоставления результатов исследований оксидов состава X_mO_n ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}$), заключается в том, что данные соединения характеризуются большим разнообразием состава и геометрических форм молекул. Практически для всех систем X_2O_3 , X_2O_2 , X_2O , XO_2 к настоящему времени мы можем сформулировать определенные заключения о строении, основанные на экспериментальных спектрах молекул и результатах квантовохимических расчетов. Для данного круга соединений можно считать, что точность определения равновесных геометрических параметров и частот колебаний из эксперимента и из расчета вполне сопоставимы.

Большинство различий в строении оксидов бора и алюминия могут быть объяснены более ионным характером связи Al—O в соединениях Al_mO_n , причем баланс ионных и ковалентных вкладов заметно зависит от учета корреляционных эффектов, усиливающих ковалентные составляющие. Для оксидов алюминия в большей степени, чем для оксидов бора характерно наличие низколежащих изомеров при одной стехиометрии.

По-видимому, большинство оставшихся неясных теоретических вопросов относится к молекулам BO_2 и AlO_2 . С экспериментальной стороны наименее удовлетворительна ситуация с молекулами Al_2O_3 и Al_2O_2 .

Для более полного понимания процессов, сопровождающих реакции атомов и кластеров бора и алюминия с кислородом или с другими окислителями как в газовой фазе, так и в условиях матричного окружения, крайне важными представляются исследования систем типа $(\text{XO})_n$, $(\text{XO}_2)_n$ при $n > 2$.

Литература

1. P.G. Nelson. *J. Chem. Educ.*, **68**, 732 (1991)
2. R.D. Srivastava, M. Farber. *Chem. Rev.*, **78**, 627 (1978)
3. A.V. Nemukhin, F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **97**, 3420 (1992)
4. A.V. Nemukhin, F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1329 (1993)
5. A.I. Boldyrev, P.v.R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9045 (1991)
6. Н.Г. Рамбиди, Н.Ф. Степанов, Ю.Г. Абашкин, А.И. Березин, А.И. Дементьев, Б.И. Жилинский, В.К. Михалко, В.И. Пупышев, В.Я. Симкин, И.А. Тополь. *Журн. структур. химии*, **22**, 29 (1981)
7. H. Sellers, J. Boggs, A.V. Nemukhin, J. Almlöf. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **85**, 195 (1981)
8. L.V. Serebrennikov, Yu.N. Sekachev, A.A. Maltsev. *High Temp. Sci.*, **16**, 23 (1983)
9. V.P. Spiridonov, A.G. Gershikov, E.Z. Zasorin, A.A. Ivanov. *High Temp. Sci.*, **16**, 325 (1983)
10. A.V. Nemukhin, J. Almlöf. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 101 (1992)
11. Г.В. Чертыхин, И.Л. Рожанский, Л.В. Серебренников. *Вестн. МГУ. Химия*, **29**, 27 (1988)

12. A.E.Reed, R.B.Weinstock, F.Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **83**, 735 (1985)
13. W.Weltner, J.R.W.Warn. *J. Chem. Phys.*, **37**, 292 (1962)
14. A.Sommer, D.White, M.J.Linevsky, D.E.Mann. *J. Chem. Phys.*, **38**, 87 (1963)
15. П.А.Акишин, В.П.Спиридонов. *Докл. АН СССР*, **131**, 557 (1960)
16. T.R.Burkholder, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **95**, 8697 (1991)
17. J.F.Chiang, D.R.Witman. *Theor. chim. acta*, **17**, 155 (1970)
18. M.A.Ali, A.J.Shaikh. *J. Mol. Struct.*, **13**, 179 (1972)
19. A.I.Dementjev, N.G.Rambidi, V.Ya.Simkin, I.A.Topol. *J. Mol. Struct.*, **68**, 199 (1980)
20. Ю.С.Ежов, С.М.Толмачев, В.П.Спиридонов, Н.Г.Рамбиди. *Теплофизика высоких температур*, **6**, 68 (1968)
21. Ю.С.Ежов, С.М.Толмачев, Н.Г.Рамбиди. *Журн. структур. химии*, **11**, 527 (1970)
22. G.Fogarasi, P.Pulay. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 191 (1984)
23. B.A.Hess, L.J.Schaad, P.Carsky, R.Zahradnik. *Chem. Rev.*, **86**, 709 (1986)
24. L.V.Serebrennikov, S.B.Osin, A.A.Maltsev. *J. Mol. Struct.*, **81**, 25 (1982)
25. Л.В.Серебренников, А.А.Мальцев. *Вестн. МГУ. Химия*, **26**, 137 (1985)
26. И.Л.Рожанский, Г.В.Чертихин, Л.В.Серебренников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **62**, 2351 (1988)
27. И.Л.Рожанский, Л.В.Серебренников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **64**, 521 (1990)
28. Г.В.Чертихин, Л.В.Серебренников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **65**, 1078 (1991)
29. S.M.Sonchik, L.Andrews, K.D.Carlson. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2009 (1983)
30. L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10182 (1992)
31. В.Г.Соломоник, В.В.Слизнев. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1301 (1987)
32. A.V.Nemukhin, F.Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **97**, 1095 (1992)
33. M.G.Inghram, R.F.Porter, W.A.Chupka. *J. Chem. Phys.*, **25**, 498 (1956)
34. Ю.Н.Секачев, Л.В.Серебренников, В.С.Никитин, А.А.Мальцев. *Вестн. МГУ. Химия*, **20**, 589 (1979)
35. Л.В.Серебренников. *Вестн. МГУ. Химия*, **22**, 606 (1981)
36. B.M.Ruscic, L.A.Curtiss, J.Berkovitz. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3962 (1984)
37. L.Andrews, T.R.Burkholder. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8554 (1991)
38. R.J.Doyle. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4120 (1988)
39. R.L.DeKock, M.R.Barbachyn. *Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2645 (1981)
40. А.И.Дементьев, С.С.Крамаренко, Н.Ф.Степанов. *Журн. структур. химии*, **24**, 99 (1983)
41. P.A.Finn, D.M.Gruen, D.L.Page. *Adv. Chem. Ser.*, **158**, 30 (1976)
42. M.A.Douglas, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *High Temp. Sci.*, **16**, 35 (1983)
43. J.Masip, A.Clotet, J.M.Ricart, F.Illas, J.Rubio. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 373 (1988)
44. L.Bencivenni, M.Pelino, M.Ramondo. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 109 (1992)
45. A.V.Zaitsevskii, G.V.Chertikhin, L.V.Serebrennikov, N.F.Stepanov. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, in press
46. T.C.Devore, J.R.Woodward, J.L.Gole. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6919 (1998)
47. Т.С.Зюбина, О.П.Чаркин, А.С.Зюбин, В.Г.Закхевский. *Журн. неорг. химии*, **27**, 558 (1982)
48. M.A.Douglas, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *High Temp. Sci.*, **16**, 35 (1983)
49. A.Snelson. *J. Chem. Phys.*, **74**, 2574 (1970)
50. E.L.Wagner. *Theor. chim. acta*, **32**, 295 (1974)
51. В.Г.Соломоник, И.Г.Сазонова. *Журн. неорг. химии*, **30**, 1939 (1985)
52. А.М.Мебель, Т.С.Зюбина. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1285 (1987)
53. J.W.C.Johns. *Can. J. Phys.*, **39**, 1738 (1961)
54. D.K.Russell, M.Kroll, D.A.Dows, R.A.Beaudet. *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 153 (1973)
55. D.K.Russell, M.Kroll, R.A.Beaudet. *J. Chem. Phys.*, **66**, 1999 (1977)
56. K.Kawaguchi, E.Hirota, C.Yamada. *Mol. Phys.*, **44**, 509 (1981)
57. A.Maki, J.B.Burkholder, A.Sirha, C.J.Howard. *J. Mol. Struct.*, **130**, 238 (1988)
58. Л.В.Серебренников. *Вестн. МГУ. Химия*, **16**, 363 (1975)
59. П.Э.Ломп, В.Я.Симкин, Н.Ф.Степанов. *Изв. АН ЭстССР*, **32**, 286 (1983)
60. А.И.Крылова, А.В.Немухин, Н.Ф.Степанов. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **262**, 55 (1992)
61. Л.В.Серебренников. *Вестн. МГУ. Химия*, в печати
62. J.Rubio, J.M.Ricart, F.Illas. *J. Comput. Chem.*, **9**, 836 (1988)
63. А.В.Зайцевский, С.А.Богданова, А.И.Дементьев, В.Я.Симкин. *Вестн. МГУ. Химия*, **31**, 604 (1990)
64. К.-П.Хьюберт, Г.Герцберг. *Константы двухатомных молекул*. Мир, Москва, 1984
65. S.J.Bares, M.Haak, J.W.Nibler. *J. Chem. Phys.*, **82**, 670 (1985)
66. A.V.Nemukhin, J.Almlof, A.Heiberg. *Chem. Phys.*, **57**, 197 (1981)
67. J.Almlof, A.V.Nemukhin, A.Heiberg. *Int. J. Quantum Chem.*, **20**, 655 (1981)
68. В.Н.Ленгслиф, В.Лиу. *J. Chem. Phys.*, **77**, 6083 (1982)
69. И.В.Овчинников, Л.В.Серебренников, А.А.Мальцев. *Журн. физ. химии*, **59**, 1558 (1985)
70. И.Л.Рожанский, Л.В.Серебренников, В.Ф.Шевельков. *Вестн. МГУ. Химия*, **29**, 560 (1988)

MOLECULAR SPECTRA AND STRUCTURE OF THE BORON AND ALUMINUM OXIDES

A.V.Nemukhin, L.V.Serebrennikov

*Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095) 939-2286*

The results of theoretical and experimental studies of molecular structure of the boron and aluminum oxides X_2O_3 , X_2O_2 , X_2O , XO_2 ($X = B, Al$) carried out primarily by spectroscopic methods using matrix isolation technique and by quantum chemical calculations are discussed.

Bibliography – 70 references.

Received February, 17, 1993