

УДК 539.194

А.В. ВОЙТ, Е.И. ВОЙТ, В.И. СЕРГИЕНКО

**AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ  
СПЕКТРОВ СИСТЕМ  $ZrF_n^{(4-n)}$** 

В рамках нерелятивистского приближения метода Хартри—Фока—Рутана рассчитаны оптимальная геометрия и колебательные спектры ряда кластеров  $[ZrF_n]^{4-n}$  ( $n = 4\div 8$ ). Обнаружено удовлетворительное согласие рассчитанных частот полностью симметричных валентных колебаний  $\nu_s$  с экспериментальными данными. Показана высокая чувствительность значений  $\nu_s$  к небольшим изменениям геометрии кластеров и к внешнесферному окружению. В рамках МР2 подтверждена высокая стабильность иона  $[ZrF_6]^{2-}$ .

Многообразие форм и структурная нежесткость координационных полиэдров во фтористых соединениях циркония(IV), склонность к проявлению эффектов ионной полимеризации и возникающая вследствие этого неопределенность строения фторцирконатных координационных полиэдров в стеклофазах, в расплавах и даже иногда в кристаллическом состоянии объясняют интерес к поиску и обоснованию критериев, позволяющих по косвенным данным судить о составе и строении ближайшего окружения комплексообразователя в конкретных системах и состояниях [1—4].

В последнее время появились квантовохимические работы, изучающие особенности химической связи во фторидах циркония [5—8]. Наибольшее внимание при исследовании уделялось гексафторцирконатному иону  $[ZrF_6]^{2-}$ . В работах [5, 6] *ab initio* методами был проведен расчет нормальных колебаний этого иона с использованием релятивистского потенциала и валентного расщепленного базиса, дополненного одной диффузной функцией на атоме фтора без учета эффекта электронной корреляции, причем было отмечено удовлетворительное согласие найденных частот с экспериментом (наибольшее отклонение рассчитанных частот от экспериментальных не превосходило  $45\text{ см}^{-1}$ ). В работах [5, 7] получен ряд важных характеристик гексафторцирконатного иона и делается предположение о его стабильности. Авторами [8] рассчитан РЭС спектр кристалла  $\beta\text{-ZrF}_4$ .

В настоящей работе представлены результаты *ab initio* исследования характеристик связи  $Zr\text{—}F$  и колебательных спектров изолированных кластеров  $ZrF_n^{(4-n)}$  ( $n = 4\div 8$ ) различного геометрического строения (рис. 1). Расчеты выполнены в рамках нерелятивистского приближения ограниченного метода Хартри—Фока—Рутана. Были использованы программные комплексы GAMESS [9] и GAUSSIAN-92 [10], адаптированные нами для IBM PC. В качестве базисных наборов выбраны хорошо протестированные стандартные наборы ( $11s\ 6p/5s3p$ ) для атома фтора и ( $18s11p9d/6s\ 4p3d$ ) для атома циркония [11]. С целью улучшения описания свойств связи  $Zr\text{—}F$  базисный набор атома фтора был дополнен двумя диффузны-

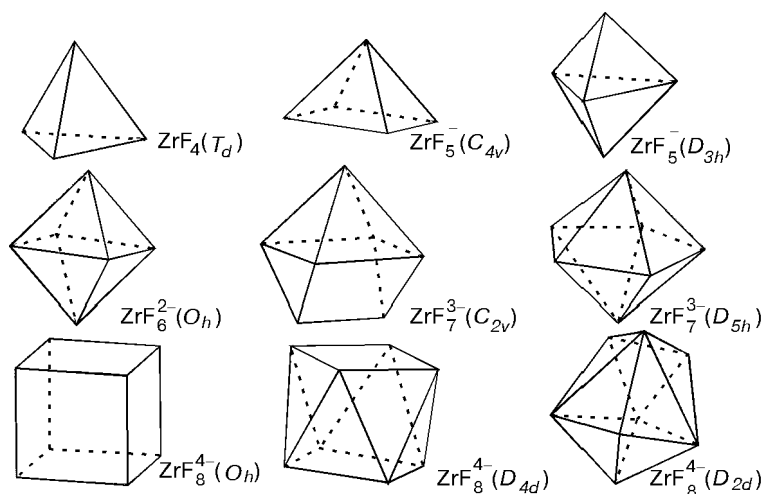


Рис. 1. Геометрические конфигурации кластеров  $[\text{ZrF}_n]^{(4-n)}$

ми  $d$ -функциями с экспонентами 1,609 и 0,399, а для циркония — тремя  $p$ -функциями с экспонентами 0,237; 0,0596 и 0,01475 и  $d$ -функцией с экспонентой 0,141. Значения показателей экспонент для  $p$ -функций атома циркония взяты из [12], а для  $d$ -функций значения  $\xi$  определены из условия минимума энергии изолированного кластера  $\text{ZrF}_4$ , имеющего тетраэдрическое строение. Градиент и матрица вторых производных полной энергии по координатам, использовавшиеся при оптимизации геометрии кластеров и в анализе нормальных колебаний, рассчитывались аналитически. Группы симметрии, использованные в расчетах, во всех случаях совпадали с истинными точечными группами симметрии исследованных кластеров. Эффекты электронной корреляции явно не учитывались, так как их влияние на частоты нормальных колебаний заметно меньше погрешности, возникающей из-за ограниченного размера использованных кластеров и неучета внешнесферного окружения.

В табл. 1 приведены полученные нами при оптимизации расстояния  $\text{Zr}-\text{F}$  в исследованных ионах, а также указаны диапазоны расстояний для каждого координационного числа, полученные в работе [13] при систематизации и исследовании кристаллических структур более 50 фторцирконатных соединений. Можно видеть, что полученные нами расстояния удовлетворительно согласуются с экспериментальными, хотя и не являются наиболее типичными расстояниями для фторцирконатов, в структурах которых не содержится мостиковых атомов фтора (изолированные мономеры). В работе [13] при изучении большого многообразия кристаллических структур были также рассчитаны наиболее часто реализуемые расстояния для полиэдров с координационными числами 6, 7 и 8 и получены значения 2,000, 2,064 и 2,113 Å соответственно. Мы провели расчет колебательных частот ионов  $[\text{ZrF}_n]^{(4-n)}$  ( $n = 4\div 8$ ) с оптимизированными и наиболее часто реализуемыми расстояниями и, учитывая, что в работах по спектроскопическому исследованию фторцирконатов имеется обширная информация о положении полосы  $\nu_s$ , основного симметричного колебания в КР спектре, сопоставляли рассчитанные значения частоты  $\nu_s$  с литературными данными (см. табл. 1). Можно видеть, что значения  $\nu_s$  для изолированных ионов, рассчитанные при расстояниях из работы [13], удовлетворительно совпадают с установленными в работах [14, 3]. Так, эксперименталь-

Т а б л и ц а 1

Геометрические характеристики и частоты основного симметричного валентного колебания в кластерах  $[\text{ZrF}_n]^{(4-n)}$

Кластер	Оптимизированная геометрия и $\nu_s$		Экспериментальная геометрия [13,15] и $\nu_s$		$\nu_s$ [13,14,15]
	$R_{\text{расч}}, \text{Å}$	$\nu_s, \text{см}^{-1}$	$\langle R_{\text{эксп}} \rangle, \text{Å}$	$\nu_s, \text{см}^{-1}$	$\nu_s, \text{см}^{-1}$
$\text{ZrF}_4 (T_d)$	1,906	695	1,902	—	635
$\text{ZrF}_5^- (C_{4v})$	1,950 1,983	631	—	—	—
$\text{ZrF}_5^- (D_{3h})$	1,962 1,997	636	—	—	—
$\text{ZrF}_6^{2-} (O_h)$	2,044	560	1,90—2,10	620	608
$\text{ZrF}_7^{3-} (C_{2v})$	2,083 2,102 2,276	—	1,95—2,25	580	569
$\text{ZrF}_7^{3-} (D_{5h})$	2,145 2,088	487		561	
$\text{ZrF}_8^{4-} (O_h)$	2,246	401	—	540	—
$\text{ZrF}_8^{4-} (D_{4d})$	2,219	—	1,91—2,35	524	541
$\text{ZrF}_8^{4-} (D_{2d})$	2,218	—		525	

ное значение  $\nu_s$  для изолированного комплекса  $[\text{ZrF}_8]^{4-}$  составляет  $541 \text{ см}^{-1}$ , а по нашим расчетам эта частота лежит в пределах  $524\text{—}540 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от вида координационного полиэдра. Полносимметричному колебанию гептафторцирконатного иона в спектрах КР соответствует линия вблизи  $569 \text{ см}^{-1}$ . Теоретическое значение  $\nu_s$  для этой системы  $580 \text{ см}^{-1}$  (двухшапочная тригональная призма) или  $561 \text{ см}^{-1}$  (пентагональная бипирамида). Для октаэдрического иона рассчитанное значение частоты  $\nu_s$  —  $620 \text{ см}^{-1}$ , экспериментальное значение —  $608 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 2 приведены все ИК и КР частоты нормальных колебаний, рассчитанные для полиэдров с КЧ Zr 4, 5, не встречающихся в кристаллах, с оптимизированными расстояниями, а для других полиэдров со значениями расстояний из работы [13]. Таким образом, квантовохимическими расчетами для изолированных комплексов подтверждается наблюдаемая и часто используемая экспериментальная зависимость: возрастание частоты полносимметричного валентного колебания при уменьшении координационного числа центрального атома. Обоснованием этого является повышение заселенности перекрытия АО лиганда и центрального атома в той же последовательности. Однако эта закономерность носит качественный характер, и частота полносимметричного валентного колебания не может в общем случае служить характеристикой координационного числа циркония [2, 3]. Если учесть, что наиболее вероятные расстояния, характерные для того или иного координационного числа Zr, — всего лишь абстракция, а разброс расстояний Zr—F в реальных фторидах циркония довольно велик (см. табл. 1), становится ясно, что строгой зависимости положения полосы  $\nu_s$  от координационного числа циркония не существует даже для островных структур. Действительно, рассчитанные нами значения  $\nu_s$  для оптимизированной геометрии значительно отличаются от

Т а б л и ц а 2

Частоты нормальных колебаний (см<sup>-1</sup>) кластеров [ZrF<sub>n</sub>]<sup>(4-n)</sup> (n = 4 ÷ 8)

ZrF <sub>4</sub> (Td)	<u>E</u> 165	T <sub>2</sub> 185	T <sub>1</sub> 695	<u>A<sub>1</sub></u> 695					
ZrF <sub>5</sub> <sup>-</sup> (C <sub>4v</sub> )	A <sub>1</sub> 212	E 230	<u>B<sub>1</sub></u> 275	E 587	A <sub>1</sub> 617	A <sub>1</sub> 636			
ZrF <sub>5</sub> <sup>-</sup> (D <sub>3h</sub> )	E' 208	A <sub>2</sub> '' 237	<u>E''</u> 238	A <sub>1</sub> ' 532	E' 601	A <sub>2</sub> '' 613	A <sub>1</sub> ' 636		
ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (O <sub>h</sub> )	T <sub>1u</sub> 222	<u>T<sub>2g</sub></u> 226	<u>E<sub>g</sub></u> 508	T <sub>1u</sub> 568	A <sub>1g</sub> 620				
ZrF <sub>7</sub> <sup>3-</sup> (C <sub>2v</sub> )	A <sub>1</sub> <u>299</u>	B <sub>2</sub> 380	B <sub>1</sub> 382	A <sub>1</sub> <u>466</u>	A <sub>1</sub> 492	B <sub>1</sub> 484	B <sub>2</sub> 519	A <sub>1</sub> <u>581</u>	
ZrF <sub>7</sub> <sup>3-</sup> (D <sub>5h</sub> )	E <sub>1</sub> '' <u>217</u>	A <sub>2</sub> '' 240	E <sub>1</sub> ' 300	<u>E<sub>2</sub>'</u> 405	A <sub>2</sub> '' 478	E <sub>1</sub> ' 505	A <sub>1</sub> ' <u>561</u>		
ZrF <sub>8</sub> <sup>4-</sup> (O <sub>h</sub> )	<u>T<sub>2g</sub></u> 218	T <sub>1u</sub> 310	<u>E<sub>g</sub></u> 354	<u>T<sub>2g</sub></u> 392	T <sub>1u</sub> 473	A <sub>1g</sub> <u>540</u>			
ZrF <sub>8</sub> <sup>4-</sup> (D <sub>4h</sub> )	A <sub>1</sub> <u>289</u>	B <sub>2</sub> <u>297</u>	E <sub>1</sub> 300	E <sub>2</sub> <u>345</u>	E <sub>3</sub> <u>364</u>	B <sub>2</sub> 434	E <sub>1</sub> 452	A <sub>1</sub> <u>524</u>	
ZrF <sub>8</sub> <sup>4-</sup> (D <sub>2d</sub> )	B <sub>1</sub> <u>272</u>	E, B <sub>2</sub> 299	B <sub>2</sub> 305	E <u>351</u>	A <sub>1</sub> <u>361</u>	B <sub>2</sub> <u>378</u>	E 442	B <sub>2</sub> 456	A <sub>1</sub> <u>525</u>

П р и м е ч а н и е. Одной чертой подчеркнуты значения частот, активных в КР спектре, двумя — полносимметричных колебаний.

экспериментальных (например, для [ZrF<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> ν<sub>s</sub> сдвигается на 140 см<sup>-1</sup>), хотя изменение расстояния Zr—F не столь велико (в среднем около 0,1 Å) и не выходит за вышеуказанные пределы вариации расстояний в кристалле.

Кроме того, другие факторы, такие как степень мостиковости, координационное число, формальная валентность внешнего катиона и его радиус, также сложным образом влияют на положение полосы ν<sub>s</sub> в спектре и приводят, как правило, к значительному разбросу частот, наблюдаемых в структурах соединений с одним и тем же координационным числом циркония.

Влияние внешнесферного окружения на колебательные спектры фторцирконатов мы исследовали на примере двух кластеров [Li<sub>6</sub>ZrF<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> и [Li<sub>8</sub>ZrF<sub>6</sub>]<sup>6+</sup>, в которых ионы Li располагаются над вершинами и ребрами октаэдра соответственно. При этом расстояние Zr—F (2,016 Å) было взято из работы [16], а расстояние Zr—Li оптимизировалось. Рассчитанные значения ν<sub>s</sub> для этих двух кластеров оказались равными 608 и 627 см<sup>-1</sup> соответственно, в то время как в изолированном кластере [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> при расстоянии Zr—F, равном 2,016 Å, значение ν<sub>s</sub> равно 597 см<sup>-1</sup> (табл. 3). Видно, что различное окружение катионами лития вызывает различный и существенный сдвиг частоты полносимметричного валентного колебания. Данный результат подтверждает ранее сделанный вывод о сложной зависимости положения частоты основного полносимметричного валентного колебания от состава и конфигурации фторцирконатов и необходимости критически подходить к основанным на колебательных спектрах выводах о структуре конкретных фторцирконатов, особенно в случаях таких сложных систем как стекла, в которых все дополнительные полосы в спектрах размыты, или расплавы, где появляется дополнительный фактор температуры.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и рассчитанные частоты нормальных колебаний кристалла  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  и моделирующих его кластеров

	$R(\text{Zr—F}), \text{Å}$	$T_{2g}, \text{cm}^{-1}$	$T_{1u}, \text{cm}^{-1}$	$E_g, \text{cm}^{-1}$	$T_{1u}, \text{cm}^{-1}$	$A_{1g}, \text{cm}^{-1}$
$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	2,044	<u>231</u>	238	<u>445</u>	498	<u>560</u>
$[\text{ZrF}_6]^{2-}$ [5,6]	2,065	<u>229</u>	235	<u>446</u>	497	<u>536</u>
$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	2,016	<u>228</u>	229	<u>485</u>	542	<u>597</u>
$[\text{Li}_6\text{ZrF}_6]^{4+}$	2,016	<u>254</u>	261	<u>484</u>	539	<u>608</u>
$\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ [18,19,20]	2,016	<u>249—258</u>	280	<u>480</u>	527, 537	<u>585—589</u>

Т а б л и ц а 4

Основные энергетические характеристики систем  $[\text{ZrF}_n]^{(4-n)}$

	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{a.e.}$	$E_{\text{НСМО}}, \text{a.e.}$	$E_{\text{tot}}, \text{a.e.}$	$\Delta E_f, \text{a.e.}$
$\text{ZrF}_4 (T_d)$	-0,644( $T_1$ )	0,037( $T_2$ )	-3936,822	
$\text{ZrF}_5^- (C_{4v})$	-0,398( $A_2$ )	0,142( $A_1$ )	-4036,426	-99,604
$\text{ZrF}_5^- (D_{3h})$	-0,407( $E''$ )	0,144( $E'$ )	-4036,429	-99,607
$\text{ZrF}_6^{2-} (O_h)$	-0,218( $T_{1g}$ )	0,251( $T_{1u}$ )	-4135,858	-99,518
$\text{ZrF}_7^{3-} (C_{2v})$	0,049( $B_2$ )	0,349( $B_1$ )	-4235,014	-99,397
$\text{ZrF}_7^{3-} (D_{5h})$	0,004( $A_2$ )	0,349( $A''_2$ )	-4235,059	-99,412
$\text{ZrF}_8^{4-} (D_{4d})$	0,180( $A_2$ )	0,451( $B_2$ )	-4334,086	-99,316
$\text{ZrF}_8^{4-} (D_{2d})$	0,181( $E$ )	0,452( $E$ )	-4334,083	-99,315
$\text{ZrF}_8^{4-} (O_h)$	0,151( $E_u$ )	0,459( $T_{1u}$ )	-4333,867	-99,261

Интересно сопоставить экспериментальный спектр кристалла  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  [18—20] с рассчитанным нами для кластеров  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  и  $[\text{Li}_6\text{ZrF}_6]^{4+}$ , а также с результатами, полученными в работах [5, 6] (см. табл. 3). Видно, что введение в расчет внешне-сферного катиона даже в не очень реалистической геометрической позиции приводит к заметному улучшению согласия большинства рассчитанных и экспериментальных частот. Отсюда можно сделать оптимистический прогноз относительно возможности удовлетворительного воспроизведения экспериментальных колебательных спектров фторцирконатов на основе модели, включающей достаточно большой фрагмент реальной кристаллической структуры даже в рамках обычного приближения Хартри—Фока или в рамках функционала локальной плотности.

Для сравнения наших расчетов с имеющимися в литературе квантовохимическими расчетами кластера  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  [5, 6] мы в рамках теории возмущений Мюллера—Плессета второго порядка (MP2) рассчитали энергию распада  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  по пути отщепления иона фтора  $[\text{ZrF}_6]^{2-} \rightarrow [\text{ZrF}_5]^- + \text{F}^-$ . В работе [5] на основании большого рассчитанного значения энергии вертикального отрыва электрона (4,99 эВ в рамках EP3) и, несмотря на полученное в рамках MP2 небольшое отрицательное значение (-56,6 кДж/моль) энергии распада, был сделан вывод об устойчивости иона  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ . Наш расчет на уровне MP2 привел к повышению энергии

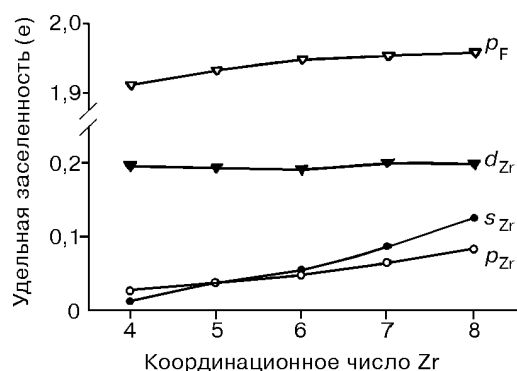


Рис. 2. Зависимость удельной заселенности валентных атомных орбиталей системы  $[ZrF_n]^{(4-n)}$  от координационного числа центрального атома

распада до  $-9,6$  кДж/моль. Вслед за авторами [5] мы с еще большим основанием можем предположить, что введение в расчет внешнесферного окружения приведет к повышению энергии распада по каналу отщепления фтора до положительных значений. Стабильность иона  $[ZrF_6]^{2-}$  сле-

дует также из кристаллохимических соображений, так как большинство кристаллических структур фторида циркония [13, 17], не имеющих мостиковых атомов фтора, представляют собой октаэдры, а полимерных структур с октаэдрическим элементарным полиэдром не встречается. Системы с другим соотношением Zr/F стабилизируются, объединяясь в полимерные образования, что ведет к перераспределению электронной плотности на фторид-ионах, насыщению координационной сферы циркония и изменению энергии связи в координационном полиэдре.

Удовлетворительное согласие экспериментальных значений частот с рассчитанными дает нам повод сделать предположение о правдоподобности полученных нами основных электронных и энергетических характеристик фторцирконатных кластеров. Необходимо отметить, что, несмотря на отличие абсолютных значений малликеновских заселенностей от полученных ранее (что обусловлено отличием расчетных методов и использованных базисов; как известно, абсолютные значения малликеновских заселенностей в случае расширенных базисных наборов не имеют точного физического смысла [6]), основные закономерности изменения заселенностей АО в зависимости от координационного числа циркония сохраняются (см. рис. 2 и [7]). Связывание в системах  $[ZrF_n]^{(4-n)}$  ( $n = 4-8$ ) обеспечивается взаимодействием  $4d$ -,  $5s$ -АО циркония и  $2p$ -АО атомов фтора. Судя по постоянству суммарной заселенности  $4d$ -атомных орбиталей, при возрастании координационного числа Zr общий вклад  $4d$ -АО в связывании не меняется. Большую роль во взаимодействии Zr—F начинают играть  $4p$ -,  $5s$ - и  $5p$ -орбитали Zr, их заселенность при увеличении КЧ Zr возрастает. Группа ВЗМО во всех комплексах носит антисвязывающий характер и состоит преимущественно из  $2p_\pi$ -АО атомов фтора. Средняя энергия присоединения фторид-иона ( $\Delta E_F$ ) повышается (табл. 4) по мере увеличения координационного числа Zr.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Almeida P., Mackenzie J. // J. Chem. Phys. – 1981. – **56**, N 7. – P. 2138.
2. Kawamoto Y., Sakauchi F. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1983. – **56**. – P. 2138 – 2141.
3. Phifer C., Gastzola D., Kieffer J., Angell C. // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**, N 5. – P. 3440 – 3450.
4. Wasylak J., Samek L. // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – **129**. – P. 137 – 144.
5. Gutowski M., Boldyrev A.I., Ortiz J.V., Simons J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**, N 20. – P. 9262 – 9268.
6. Rak J., Gutowski M., Dokurno P. et al. // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**, N 8. – P. 5810 – 5820.
7. Игнатьева Л.Н., Оверчук Е.И., Сергиенко В.И. // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 10. – С. 1720 – 1725.
8. Kemister G., Warminski T. // Phys. Rev. B. – 1996. – **53**, N 8. – P. 4351 – 4355.

9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
10. Gaussian 92, Revision C.4, M. J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart and J.A. Pople, Gaussian, Inc Pittsburgh PA. – 1992.
11. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theoret. Chim. Acta. – 1973. – **28**. – P. 213 – 222.
12. Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E. // J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 560 – 571.
13. Герасименко А. Кристаллохимия фторцирконатов с водородосодержащими катионами, геометрические параметры N—H...F связи: Автореф. канд. дис. Владивосток, 1989. – 210 с.
14. Cooper A.R. // Mater. Sci. Forum. – 1991. – **67, 68**. – P. 385 – 398.
15. Справочник. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. – Л.: Химия, 1979. – С. 310.
16. Brunton G. // Acta Crystallogr. – 1973. – **29B**, N 10. – P. 2294 – 2296.
17. Давидович Р.Л. Проблемы кристаллохимии. — М.: Наука, 1990. – С. 48 – 81.
18. Rodriguez V., Couzi M., Sourisseau C. // J. Phys. Chem. Sol. – 1991. – **52**. – P. 769 – 777.
19. Toth L, Qust A., Boyd G. // J. Phys. Chem. – 1973. – **77**. – P. 1384 – 1388.
20. Lane A.P., Sharp D.W.A. // J. Chem. Soc. A. – 1969. – P. 2942 – 2945.

Институт химии  
Дальневосточного отделения РАН  
Владивосток  
E-mail: chemi@online.ru

Статья поступила  
28 июля 1998 г.