

УДК 539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ФТОРИДОВ СКАНДИЯ
ScF, ScF₂ И ScF₃

© 2012 В.Г. Соломоник*, А.А. Муханов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 15 апреля 2011 г.

Равновесные геометрические параметры, частоты нормальных колебаний, интенсивности в ИК спектрах, энтальпии атомизации и относительные энергии низколежащих электронных состояний молекул фторидов скандия ScF, ScF₂ и ScF₃ вычислены методом связанных кластеров CCSD(T) в трех-, четырех- и пятиэкспонентных базисах с последующей экстраполяцией результатов вычислений к пределу полного базисного набора. Молекула ScF изучена также методом CCSDT. Погрешность приближенного учета трехкратных возбуждений в методе CCSD(T) не превышает 0,002 Å для величины равновесного межъядерного расстояния R_e , 4 см⁻¹ для частоты колебания и 0,2 ккал/моль для энергии диссоциации молекулы. В основном электронном состоянии $\tilde{X}^2A_1(C_{2v})$ молекулы ScF₂ $R_e(\text{Sc—F}) = 1,827 \text{ \AA}$ и $\alpha_e(\text{F—Sc—F}) = 124,2^\circ$; энергетический барьер при изгибе: $h = E_{\min}(D_{\infty h}) - E_{\min}(C_{2v}) = 1652 \text{ см}^{-1}$. Относительные энергии электронных состояний $\tilde{A}^2\Delta_g$ и $\tilde{B}^2\Pi_g$ составляют 3522 и 14633 см⁻¹ соответственно. Уточнено расстояние $R_e(\text{Sc—F}) = 1,842 \text{ \AA}$ в молекуле ScF₃ ($\tilde{X}^1A'_1, D_{3h}$). Энтальпии атомизации $\Delta_{\text{ат}}H_{298}^0$ молекул ScF_k составляют 139,9, 289,0 и 444,8 ккал/моль для $k = 1, 2, 3$ соответственно.

Ключевые слова: фториды скандия, строение и спектры молекул, энтальпия атомизации, квантовая химия, метод связанных кластеров, экстраполяция к пределу полного базисного набора.

ВВЕДЕНИЕ

Строение и спектры молекул галогенидов 3d-элементов представляют значительный интерес для химии (см. обзоры [1, 2] и ссылки в них). Экспериментальными методами среди молекул фторидов скандия ScF_k ($k = 1, 2, 3$) достаточно полно изучен лишь монофторид ScF [2–7], тогда как сведения о молекулах ScF₂ [8, 9] и ScF₃ [10, 11] весьма неполны и не всегда достоверны вследствие трудности экспериментального изучения такого рода "высокотемпературных" соединений. В этих обстоятельствах особенно ценным источником информации о свойствах молекул становятся методы вычислительной квантовой химии. Однако и в теоретических исследованиях фторидов скандия ситуация подобна той, что наблюдается на фронте экспериментальных работ. Выполнено множество квантово-химических расчетов свойств молекулы ScF с применением разнообразных методов (см. [2, 12, 13] и ссылки в них), но лишь несколько работ посвящено молекулам ScF₂ [9, 14] и ScF₃ (см. [15] и ссылки в ней). До сих пор молекулу ScF₂ изучали только в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [9, 14], а в недавнем *ab initio* исследовании молекулы ScF₃ [15] были использованы базисы недостаточно высокого качества.

* E-mail: sol@isuct.ru

В настоящей работе впервые методом связанных кластеров CCSD(T) с применением одинаковых и достаточно полных наборов базисных функций изучен весь ряд молекул фторидов скандия: ScF, ScF₂ и ScF₃. Рассмотрены низшие электронные состояния молекул ScF (состояния $\tilde{X}^1\Sigma^+$ и $\tilde{a}^3\Delta$) и ScF₂ (состояния $\tilde{X}^2\Sigma_g^+$, $\tilde{A}^2\Delta_g$ и $\tilde{B}^2\Pi_g$) и основное электронное состояние $\tilde{X}^1A'_1$ молекулы ScF₃. Исследована зависимость результатов вычислений от полноты базиса, выполнена их экстраполяция к пределу полного базисного набора (CBS). На примере ScF впервые для молекулы, содержащей атом *d*-элемента, проверена точность поправки на трехкратные возбуждения, получаемой по теории возмущений в рамках метода CCSD(T). Впервые с высокой точностью предсказаны молекулярные параметры фторидов скандия.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Решения электронного уравнения Шредингера найдены с помощью программ MOLPRO [16], CFOUR [17] и MRCC [18] методом связанных кластеров [19–22] в приближении CCSD(T), включающем в кластерное разложение волновой функции однократные и двукратные возбуждения электронов и учитывающем поправку на трехкратные возбуждения по теории возмущений, а также в приближении CCSDT, включающем одно-, двух- и трехкратные возбуждения. Кроме того, использовано приближение "уравнения движения для присоединения электрона" EOMEA—CCSD [23]. Скалярные релятивистские эффекты учтены либо с помощью поправки на зависимость массы от скорости и поправки Дарвина (MVD) [24], либо с применением гамильтониана Дугласа—Кролла—Гесса (DK) второго порядка [25]. Для атома Sc использованы корреляционно-согласованные трех-, четырех- и пятиэкспонентные базисные наборы гауссовых функций *cc-pwCVTZ* и *cc-pwCVnZ-DK*, *n* = T, Q, 5 [26], дополненные функциями, позволяющими корректно учесть корреляцию электронов внешней части атомного остова (*3s, 3p*). Для атома фтора использованы аналогичные базисы, дополненные диффузными функциями: *aug-cc-pVTZ* и *aug-cc-pVnZ-DK*, *n* = T, Q, 5 [27, 28]. Далее в тексте сочетание базисных наборов *cc-pwCVTZ*(Sc) и *aug-cc-pVTZ*(F) обозначено как TZ, а сочетание *cc-pwCVnZ-DK*(Sc) и *aug-cc-pVnZ-DK*(F), *n* = T, Q, 5 — как TZ-DK, QZ-DK, 5Z-DK соответственно. В постхартри-фоковских расчетах использовано приближение "замороженного остова": не учтены возбуждения электронов *1s, 2s, 2p*-орбиталей атома Sc и *1s*-орбиталей атомов F.

Экстраполяция энергии к пределу полного базисного набора проведена на основе предположения об экспоненциальной зависимости хартри-фоковской энергии от главного базисного числа *n* [29, 30] и обратной кубической зависимости от *n* энергии корреляции [31]. Детали использованной нами процедуры экстраполяции энергии и других молекулярных параметров к CBS описаны в работе [15]. Свойства молекулы ScF в приближении CCSDT/CBS оценены путем прибавления разности энергий $\Delta E[T - (T)] = E(\text{CCSDT}) - E[\text{CCSD}(T)]$, вычисленной с базисом TZ-DK, к энергии CCSD(T)/CBS. Энергии SO-CCSD(T)/CBS спиновых состояний $\tilde{a}^3\Delta_i$ (*i* = 1, 2, 3) молекулы ScF найдены как сумма энергии CCSDT/CBS и энергий спин-орбитального взаимодействия. Последние найдены методом CASSCF(2-6)/TZ-DK с применением полного оператора Брейта—Паули [32–35]. В активное пространство при этом были включены молекулярные орбитали, соответствующие *3d*- и *4s*-орбиталям атома Sc.

Частоты колебаний ν_i и интенсивности колебательных переходов в ИК спектре A_1 молекул ScF₂ и ScF₃ вычислены в гармоническом приближении по силовым постоянным и производным дипольного момента, найденным методом численного дифференцирования энергии и дипольного момента по криволинейным колебательным координатам симметрии [36].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов представлены в табл. 1—5. Для всех исследуемых молекул наблюдается уменьшение величины межъядерного расстояния $R_e(\text{Sc—F})$ в ряду TZ-DK → QZ-DK → 5Z-DK → ... → CBS, причем для возбужденных электронных состояний это изменение более заметно. При переходе от TZ-DK к CBS относительные энергии возбужденных электрон-

Рассчитанные и наблюдаемые свойства молекулы ScF в основном $\tilde{X}^1\Sigma^+$ и первом возбужденном $\tilde{a}^3\Delta$ электронных состояниях

Эл. сост.	Метод/Базис	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\alpha_e \cdot 10^3$	$\gamma_e \cdot 10^6$	$D_e \cdot 10^7$	$\beta_e \cdot 10^{10}$	D_e, T_e
$\tilde{X}^1\Sigma^+$	CCSD(T)/TZ-DK	1,7914	736,2	3,49	0,39334	2,597	2,1	4,491	6,7	141,1
	CCSD(T)/QZ-DK	1,7881	738,8	3,52	0,39480	2,607	1,5	4,510	7,9	142,6
	CCSD(T)/5Z-DK	1,7867	739,7	3,54	0,39543	2,615	2,0	4,520	8,4	142,9
	CCSD(T)/CBS	1,7853	740,7	3,57	0,39605	2,626	2,4	4,530	8,9	143,0
	CCSDT/TZ-DK	1,7935	732,5	3,55	0,39242	2,592	—	4,504	10,8	140,9
	CCSDT/CBS	1,7874	736,9	3,57	0,39513	2,620	—	4,544	9,9	142,0
	Опыт [5]	1,7873	735,33	3,768	0,39512	2,633	—	4,579	8,50	—
$\tilde{a}^3\Delta$	CCSD(T)/TZ-DK	1,8641	642,8	3,10	0,36325	2,529	4,8	4,640	1,0	2792
	CCSD(T)/QZ-DK	1,8601	646,3	3,11	0,36483	2,532	5,2	4,651	1,1	2381
	CCSD(T)/5Z-DK	1,8583	647,7	3,13	0,36555	2,538	5,4	4,658	1,8	2251
	CCSD(T)/CBS	1,8564	649,0	3,15	0,36627	2,547	5,5	4,666	2,5	2113
	CCSDT/TZ-DK	1,8645	642,9	3,11	0,36311	2,528	—	4,633	1,5	2834
	CCSDT/CBS	1,8568	649,2	3,17	0,36612	2,543	—	4,658	3,4	2152
	SO-CCSDT/CBS	1,8569	649,1	3,17	0,36608	2,543	—	4,658	3,7	2083
$\tilde{a}^3\Delta_1$		1,8568	649,2	3,17	0,36612	2,543	—	4,658	3,4	2152
$\tilde{a}^3\Delta_2$		1,8567	649,2	3,17	0,36616	2,544	—	4,659	3,5	2221
$\tilde{a}^3\Delta_3$		1,866 ₆	649,3(2)	3,17(6)	0,36234	2,58(4)	11(4)	4,0(1)	—	1953,8(8)
$\tilde{a}^3\Delta_1$	Опыт [3, 4]	1,855 ₉	649,3(3)	3,17(6)	0,3665	2,57(1)	7(1)	5,0(1)	—	2011,7(4)

Примечания. Единицы измерения величины межъядерного расстояния R_e — Å; спектроскопических параметров ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e , γ_e , D_e , β_e и T_e — см^{-1} ; энергии диссоциации D_e — $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ных состояний T_e убывают на 650—700 см^{-1} . Отметим, что при переходе от базиса 5Z-DK к CBS свойства молекул изменяются приблизительно так же, как при переходе от QZ-DK к 5Z-DK.

Сравнение результатов вычислений свойств молекулы ScF (см. табл. 1) в приближениях CCSDT и CCSD(T) показывает весьма высокую точность оценки вклада трехкратных возбуждений, получаемой по теории возмущений в рамках метода CCSD(T): отличие свойств молекулы, вычисленных со строгим (CCSDT) и с приближенным [CCSD(T)] учетом трехкратных возбуждений составляет всего лишь 0,0021 и 0,0004 Å для величины R_e , 3,7 и 0,1 см^{-1} для величины ω_e в основном $\tilde{X}^1\Sigma^+$ и возбужденном $\tilde{a}^3\Delta$ электронных состояниях молекулы соответственно. Ошибка $\Delta E[T - (T)]$ в энергии возбуждения $\tilde{a}^3\Delta \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$ составляет всего лишь 42 см^{-1} (1,5 %). Очевидно, метод CCSD(T) приводит к результатам, по своей точности почти не уступающим результатам, получаемым с помощью гораздо более трудоемкого метода CCSDT. Отметим, что точность теоретического описания свойств молекулы ScF, достигнутая в настоящей работе, заметно превосходит точность предыдущих теоретических исследований этой молекулы.

Свойства молекулы ScF₂ (табл. 2), вычисленные с приближенным учетом скалярных релятивистских эффектов (методом CCSD(T)+MVD/TZ), хорошо согласуются с результатами более строгого учета релятивизма (методом CCSD(T)/TZ-DK). Результаты расчетов в приближении EOMEA-CCSD по своей точности почти не уступают результатам метода CCSD(T), что согласуется с выводами работы [37].

Параметры молекулы ScF, вычисленные в приближении CCSDT/CBS, прекрасно согласуются с экспериментом. Например, отличие теоретических величин R_e и ω_e от экспериментальных составляет несколько тысячных долей ангстрема и несколько единиц обратных сантимет-

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные свойства молекулы ScF₂ в низших электронных состояниях

Метод/Базис	$\tilde{X}^2\Sigma_g^+$		$\tilde{A}^2\Delta_g$			$\tilde{B}^2\Pi_g$		
	R_e	ν_1	R_e	ν_1	T_e	R_e	ν_1	T_e
CCSD/TZ	1,8662	591,4	1,9220	542,9	839	1,9825	510,4	11785
ЕОМЕА-CCSD/TZ	1,8666	594,3	1,9177	550,6	1420	1,9792	517,6	13060
CCSD(T)/TZ	1,8657	592,3	1,9212	541,5	1553	1,9828	508,3	12574
CCSD(T)+MVD/TZ	1,8637	595,5	1,9199	541,6	2567	1,9825	507,9	13715
CCSD(T)/TZ-DK	1,8639	595,3	1,9199	542,0	2516	1,9824	508,3	13678
CCSD(T)/QZ-DK	1,8618	595,8	1,9174	543,3	2128	1,9794	509,8	13268
CCSD(T)/5Z-DK	1,8609	596,0	1,9163	543,8	2003	1,9781	510,4	13130
CCSD(T)/CBS	1,8599	596,2	1,9151	544,4	1870	1,9767	511,0	12981
BP-VWN/VTZ [14]	1,867	584	1,906	—	4839	1,973	—	15244

Примечание. Единицы измерения величин $R_e(\text{Sc—F})$ — Å; ν_1 и T_e — см⁻¹.

ров. Исключением является равновесное межъядерное расстояние R_e молекулы в спин-орбитальном состоянии $\tilde{a}^3\Delta_1$: величина R_e , указанная в справочнике [3], не согласуется с результатом нашего расчета. Заметим, что согласно предсказаниям теории различие величин $R_e(\text{Sc—F})$ в спин-орбитальных состояниях $\tilde{a}^3\Delta_1$ и $\tilde{a}^3\Delta_2$ должно быть очень мало (около 0,0001 Å), тогда как величины R_e , приведенные для этих состояний в [3], отличаются друг от друга на 0,0097 Å.

Предсказываемые методом CCSD(T)/CBS частоты колебаний ν_1 и ν_3 молекулы ScF₂ согласуются с результатами исследований [8, 9] молекулы ScF₂ методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) с применением техники матричной изоляции (МИ) (см. табл. 3). Сравнение рассчитанных в приближении CCSD(T)/CBS свойств молекулы ScF₂ с результатами DFT [14] (см. табл. 2 и 3) показывает, что метод DFT с очень большой ошибкой предсказывает величину энергетического барьера h и энергии электронных возбуждений T_e : абсолютная ошибка составляет 1300—3000 см⁻¹, относительная достигает 60 %.

Свойства молекулы ScF₃, вычисленные методом CCSD(T), в ряду TZ-DK → QZ-DK → 5Z-DK → ... → CBS изменяются следующим образом: $R_e(\text{Sc—F}) = 1,8475, 1,8447, 1,8435, 1,8423$ Å; $\nu_1 = 624,1, 626,4, 627,2, 628,0$ см⁻¹; $\Delta_{\text{ат}}H_0^0 = 443,4, 445,8, 446,6, 447,2$ ккал/моль соответственно.

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные и наблюдаемые свойства молекулы ScF₂ в основном электронном состоянии $\tilde{X}^2A_1 (C_{2v})$

Метод	R_e	α_e	ν_1	A_1	ν_2	A_2	ν_3	A_3	h^*
CCSD(T)/CBS	1,8266	124,2	669,5	110	134,8	9	720,6	201	1652
BP-VWN/VTZ [14]	1,823	112,4	674	—	159	—	700	—	2984
B3LYP/VDZ [9]	1,842	121,7	649,7	138	147,5	14	706,3	209	—
BPW91/VDZ [9]	1,839	117,0	651,8	128	149,9	8	693,3	181	—
ИКС, МИ(Ne) [8]	—	—	—	—	—	—	699,7	—	—
ИКС, МИ(Ar) [9]	—	—	669,9	—	—	—	697,5	—	—

* $h = E_{\text{min}}(D_{\infty h}) - E_{\text{min}}(C_{2v})$.

Примечание. Единицы измерения величин R_e — Å, $\alpha_e(\text{F—Sc—F})$ — град., ν_i и h — см⁻¹, A_i — км/моль.

Частоты колебаний ν_i , см^{-1} , и ИК интенсивности A_i , км/моль , молекулы ScF_3

Метод	ν_1	ν_2	A_2	ν_3	A_3	ν_4	A_4
CCSD(T)/CBS	628	102	131	724	633	166	35
ИК, МИ [10]	Ne	—	123,3, 113,8	—	709,2	—	168,5
	Ar	—	119,1	—	692,0	—	167,0, 161,0
	Kr	—	118,6	—	—	—	157,5

Предсказанная методом CCSD(T)/CBS величина равновесного расстояния $R_e(\text{Sc—F}) = 1,842 \text{ \AA}$ на $0,014 \text{ \AA}$ больше величины $R_e = 1,828 \text{ \AA}$, полученной в предыдущем теоретическом исследовании молекулы ScF_3 [15]. Такое отличие вызвано недостатками использованных в работе [15] базисных наборов функций (см. также [37]). Оцененная ранее [15] для газа ScF_3 , находящегося при $T = 1750 \text{ K}$, поправка $R_g - R_e = 0,0180 \text{ \AA}$ приводит в приближении CCSD(T)/CBS к величине эффективного межъядерного расстояния Sc—F в молекуле трифторида скандия $R_g(1750 \text{ K}) = 1,860 \text{ \AA}$, превышающей на $0,013 \text{ \AA}$ результат электронографического эксперимента [11]: $R_g(1750 \text{ K}) = 1,847 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Такое рассогласование опыта [11] и высокоточного теоретического предсказания дает основание предполагать, что погрешность измерения параметра $R_g(\text{Sc—F})$ в работе [11] была заметно выше величины $0,002 \text{ \AA}$, указанной авторами этой работы.

Рассчитанные частоты колебаний ν_1 , ν_3 и ν_4 молекулы ScF_3 (табл. 4) в целом неплохо согласуются с данными ИК спектроскопии молекул ScF_3 в твердых инертных матрицах [10]. Величина частоты неплоского колебания ν_2 молекулы ScF_3 , помещенной в матрицу, заметно выше величины ν_2 , предсказываемой теорией для свободной молекулы, что свидетельствует о повышении "жесткости" неплоского изгиба молекулы ScF_3 в результате ее взаимодействия с матрицей.

Значения электрического дипольного момента μ молекул ScF и ScF_2 в основном электронном состоянии были вычислены при равновесной геометрии, полученной в приближении CCSD(T)/CBS. Для молекулы ScF методы усредненного функционала связанных пар ACPF и CCSD с базисом 5Z-DK дают $\mu = 1,695$ и $1,830 \text{ Д}$ соответственно, а для ScF_2 $\mu = 1,880 \text{ Д}$ [ACPF/5Z-DK]. Результаты расчетов $\mu(\text{ScF})$ согласуются с экспериментальной величиной дипольного момента этой молекулы: $\mu(\text{ScF}) = 1,72 \pm 0,02 \text{ Д}$ [6].

Энергии атомизации молекул $\Delta E_{\text{ат}}(\text{ScF}_k \rightarrow \text{Sc} + k\text{F})$ были вычислены по уравнению:

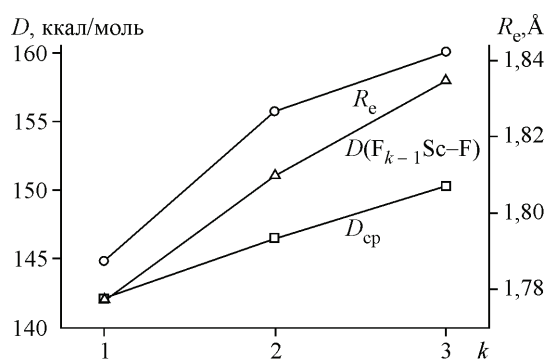
$$\Delta E_{\text{ат}} = E(\text{Sc}^{k+}) + k \cdot E(\text{F}^-) - E(\text{ScF}_k) - \sum \text{IP}_n(\text{Sc}) + k \cdot \text{EA}(\text{F}). \quad (1)$$

В этом уравнении E — полная энергия молекулы ScF_k и ионов F^- и Sc^{k+} , рассчитанная *ab initio*; $\text{EA}(\text{F})$ — сродство к электрону атома фтора; $\sum \text{IP}_n(\text{Sc})$ — сумма (по индексу n от 1 до k) n -х потенциалов ионизации $\text{Sc}^{(n-1)+} \rightarrow \text{Sc}^{n+}$ атома скандия. Используются высокоточные эксперимен-

Энергии разрыва связей Sc—F , энергии и энтальпии атомизации (ккал/моль) молекул фторидов скандия ScF_k

ScF_k	Теория					Опыт [7]
	$\Delta E_{\text{ат}}$	$D_{\text{ср}}(\text{Sc—F})$	$D(\text{F}_{k-1}\text{Sc—F})$	$\Delta_{\text{ат}} H_0^{\circ}$	$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$	$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$
ScF	142,0	142,0	142,0	140,9	139,9	$143,2 \pm 3,2$
ScF ₂	293,0	146,5	151,0	290,8	289,0	$292,0 \pm 5,2$
ScF ₃	451,0	150,3	158,0	447,3	444,8	$447,7 \pm 3,7$

Зависимость энергии разрыва связи $D(F_{k-1}Sc-F)$, средней энергии связи $D_{cp} = \Delta E_{ат}(ScF_k)/k$ и длины связи Sc—F в молекулах ScF_k от числа лигандов k



тальные значения потенциалов ионизации атома скандия [38]: $IP_1(Sc) = \Delta E[{}^2D_{3/2}(3d4s^2)Sc^0 \rightarrow {}^3D_1(3p^63d4s)Sc^+] = 52922,0 \text{ см}^{-1}$, $IP_2(Sc) = \Delta E[{}^3D_1(3p^63d4s)Sc^+ \rightarrow {}^2D_{3/2}(3p^63d)Sc^{2+}] = 103237,1 \text{ см}^{-1}$, $IP_3(Sc) = \Delta E[{}^2D_{3/2}(3p^63d)Sc^{2+} \rightarrow {}^1S_0Sc^{3+}] = 199677,4 \text{ см}^{-1}$ и сродства к электрону атома фтора [39]: $EA(F) = 27432,4 \text{ см}^{-1}$. Энергии ионов F⁻ и Sc³⁺ были рассчитаны для их основных состояний 1S_0 , а ионов Sc⁺ и Sc²⁺ — для возбужденных состояний ${}^1S_0(3p^64s^2)$ и ${}^2S_{1/2}(3p^64s)$ соответственно. Поэтому при вычислении энергии атомизации молекул ScF и ScF₂ по уравнению (1) к сумме $\sum IP_n(Sc)$ была добавлена величина энергии возбуждения иона Sc⁺ или Sc²⁺ из основного в рассмотренное возбужденное состояние: $\Delta E(Sc^+, {}^1S_0 \leftarrow {}^3D_1) = 11736,4 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E(Sc^{2+}, {}^2S_{1/2} \leftarrow {}^2D_{3/2}) = 25539,3 \text{ см}^{-1}$ [38].

Энтальпии атомизации $\Delta_{ат}H_{298}^0$ молекул ScF_k были вычислены по уравнению

$$\Delta_{ат}H_{298}^0(ScF_k) = \Delta E_{ат} - ZPE(ScF_k) + \Delta(H_{298}^0 - H_0^0).$$

Здесь ZPE — нулевая энергия колебаний молекулы, составляющая, согласно нашим расчетам, 1,08, 2,18 и 3,66 ккал/моль для ScF, ScF₂ и ScF₃ соответственно, а $\Delta(H_{298}^0 - H_0^0) = k(H_{298}^0 - H_0^0)[F] + (H_{298}^0 - H_0^0)[Sc] - (H_{298}^0 - H_0^0)[ScF_k]$. Величины температурных вкладов $H_{298}^0 - H_0^0$ в энтальпию молекул ScF_k были рассчитаны нами в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор по молекулярным константам, найденным методами CCSDT/CBS для ScF и CCSD(T)/CBS для ScF₂ и ScF₃: $H_{298}^0 - H_0^0 = 2,14, 2,93$ и $3,82$ ккал/моль для ScF, ScF₂ и ScF₃ соответственно. Инкременты $H_{298}^0 - H_0^0$ для одноатомных газов F и Sc равны 1,56 и 1,67 ккал/моль [40] соответственно. Вычисленные энтальпии атомизации молекул ScF_k (табл. 5) согласуются с соответствующими экспериментальными значениями [7] в пределах погрешности эксперимента. Интересно отметить, что рассчитанные величины $\Delta_{ат}H_{298}^0$ систематически (на 3 ккал/моль) меньше опытных [7]. Вопреки бытующим представлениям об антибатности длины и энергии химической связи, с ростом длины связи Sc—F в рассмотренном ряду молекул ScF_k ($k = 1, 2, 3$) энергия разрыва связи $D(F_{k-1}Sc-F) = \Delta E(ScF_k \rightarrow ScF_{k-1} + F)$ возрастает (см. рисунок).

ВЫВОДЫ

Методом CCSD(T) с экстраполяцией к пределу полного набора базисных функций найдены структурные, спектроскопические и термодинамические характеристики молекул фторидов скандия ScF_k ($k = 1, 2, 3$). Путем сравнения результатов вычислений свойств молекулы ScF методами CCSD(T) и CCSDT показана высокая точность приближенного учета трехкратных возбуждений по теории возмущений, проводимого в рамках метода CCSD(T).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку этой работы (проекты № 06-03-32825 и № 09-03-01032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hargittai M.* // Chem. Rev. – 2000. – **100**, N 6. – P. 2233.
2. *Harrison J.F.* // Chem. Rev. – 2000. – **100**, N 2. – P. 679.
3. *Huber K.P., Herzberg G.* Constants of Diatomic Molecules. – New York: Van Nostrand Reinhold, 1979; *Хьюберг К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. – М.: Мир, 1984.
4. *Shenyavskaya E.A., Ross A.J., Topouzkhanian A., Wannous G.* // J. Mol. Spectroscop. – 1993. – **162**, N 2. – P. 327.
5. *Shenyavskaya E.A., Vergeæ J., Topouzkhanian A. et al.* // J. Mol. Spectroscop. – 1994. – **164**, N 1. – P. 129.
6. *Simard B., Vasseur M., Hackett P.A.* // Chem. Phys. Lett. – 1991. – **176**, N 3-4. – P. 303.
7. *Hildenbrand D.L., Lau K.H.* // J. Chem. Phys. – 1995. – **102**, N 9. – P. 3769.
8. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. D. – 1969. – **24**, N 11. – P. 1452.
9. *Wang X., Andrews L.* // J. Phys. Chem. A. – 2010. – **114**, N 1. – P. 2293.
10. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Less-Common Met. – 1975. – **39**, N 2. – P. 309.
11. *Засорин Е.З., Иванов А.А., Ермолаева Л.И., Спиридонов В.П.* // Журн. физ. химии. – 1989. – **63**, № 3. – С. 669.
12. *Chrissanthopoulos A., Maroulis G.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2001. – **34**, N 1. – P. 121.
13. *Bast R., Schwerdtfeger P.* // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**, N 12. – P. 5988.
14. *Wang S.G., Schwarz W.H.E.* // J. Chem. Phys. – 1998. – **109**, N 17. – P. 7252.
15. *Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**, N 9. – 094322.
16. *Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R. et al.* MOLPRO, version 2009.1, a package of *ab initio* programs; <http://www.molpro.net>.
17. *Stanton J.F., Gauss J., Harding M.E. et al.* CFOUR, a quantum chemical program package; <http://www.cfour.de>.
18. *Kállay M.* MRCC, a string-based quantum chemical program suite, see also *Kállay M., Surján P.R.* // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**, N 7. – P. 2945; <http://www.mrcc.hu>.
19. *Bartlett R.J.* // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1981. – **32**. – P. 359.
20. *Purvis G.D., Bartlett R.J.* // J. Chem. Phys. – 1982. – **76**, N 4. – 1910.
21. *Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A., Head-Gordon M.* // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **157**. – P. 479.
22. *Bartlett R.J., Watts J.D., Kucharski S.A., Noga J.* // Chem. Phys. Lett. – 1990. – **165**, N 6. – P. 513.
23. *Nooijen M., Bartlett R.J.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **102**, N 9. – P. 3629.
24. *Klopper W.* // J. Comp. Chem. – 1997. – **18**, N 1. – P. 20.
25. *Douglas M., Kroll N.M.* // Ann. Phys. (N. Y.). – 1974. – **82**, N 1. – P. 89.
26. *Balabanov N.B., Peterson K.A.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 6. – P. 064107.
27. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**, N 2. – P. 1007.
28. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**, N 9. – P. 6796.
29. *Feller D.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**, N 8. – P. 6104.
30. *Feller D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 9. – P. 7059.
31. *Helgaker T., Klopper W., Koch H., Noga J.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**, N 23. – P. 9639.
32. *Furlani T.R., King H.F.* // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 12. – P. 5577.
33. *King H.F., Furlani T.R.* // J. Comput. Chem. – 1988. – **9**, N 7. – P. 771.
34. *Fedorov D.G., Gordon M.S.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 13. – P. 5611.
35. *Fedorov D.G., Finley J.P.* // Phys. Rev. A. – 2001. – **64**, N 4. – 042502.
36. *Соломоник В.Г.* Неэмпирические исследования силовых полей, колебательных спектров и строения неорганических молекул и ионов: Дис. ... док. хим. наук. – М.: МГУ, 1993.
37. *Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E.* // J. Chem. Phys. – 2008. – **128**, N 24. – P. 244104.
38. *Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J.* 40 ASD Team. 40 Atomic Spectra Database. Version 3.1.5. 2008; <http://physics.40.gov/asd3>.
39. *Blondel C., Cacciani P., Delsart C., Trainham R.* // Phys. Rev. A. – 1989. – **40**, N 7. – P. 3698.
40. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Fourth Edition. Part I, Monograph 9. – 1998.