

УДК 544.18:544.162.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЯДЕРНОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЫ LaI₃.
II. ТЕРМИЧЕСКИ СРЕДНЯЯ ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЫ
И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ АМПЛИТУДЫ КОЛЕБАНИЙ**© 2007 Н.И. Гиричева¹, Г.В. Гиричев^{2*}, С.В. Смородин²¹Ивановский государственный университет²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 25 октября 2006 г.

С использованием метода DFT/B3LYP выполнен расчет структурных параметров эффективной r_g -конфигурации молекулы LaI₃. Показано, что основное различие между рассчитанными значениями $r_e(\text{La—I})$ и $r_g(\text{La—I})$ обусловлено ангармоничностью колебаний ν_1 и ν_2 и не превышает погрешности определения расстояния $r_g(\text{La—I})$ в электронографическом эксперименте. Учет ангармоничности деформационных колебаний ν_2 и ν_4 приводит к уменьшению величин амплитуды $l(\text{I...I})$ и эффекта сокращения $\delta(\text{I...I})$ по сравнению с гармоническим приближением. Молекула LaI₃ является более жесткой, чем предсказывается на основе расчетов методом B3LYP.

Ключевые слова: газовая электронография, квантовая химия, молекулярная структура, частоты колебаний, потенциальная функция, ангармоничность, триодид лантана.

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, в литературе сравнение экспериментальных данных с результатами квантовохимических расчетов ограничивается величинами геометрических параметров, а также частот колебаний молекулы, рассчитанных по гармоническому силовому полю, полученному при параболической аппроксимации поверхности потенциальной энергии вблизи ее минимума. В данной работе предпринята попытка рассчитать доступные для электронографического определения колебательные характеристики молекулы LaI₃, основываясь на найденных квантовохимически формах сечения поверхности потенциальной энергии по нормальным координатам Q_k , описанным в работе [1]. Сканирование поверхности осуществляли в таком интервале значений Q_k , который соответствовал изменению потенциальной энергии $U(Q_k)$ от нуля до значений, несколько превышающих величину $3RT$, с тем, чтобы обеспечить точность передачи функции плотности распределения $P(Q_k)$ для каждой нормальной координаты не хуже 95—97 %.

Для молекул типа MX₃ к числу наиболее надежно определяемых электронографическим методом параметров можно отнести межъядерные расстояния $r_g(\text{M—X})$, $r_g(\text{X...X})$, валентный угол $\angle_g(\text{X—M—X})$ и амплитуды колебаний $l(\text{M—X})$ и $l(\text{X...X})$.

Эффективные межъядерные расстояния $r_g(\text{M—X})$ и $r_g(\text{X...X})$ отличаются от равновесных значений $r_e(\text{M—X})$ и $r_e(\text{X...X})$ на величину поправок $\langle \Delta r(\text{M—X}) \rangle_T$ и $\langle \Delta r(\text{X...X}) \rangle_T$ соответственно:

$$r_g(\text{M—X}) = r_e(\text{M—X}) + \langle \Delta r(\text{M—X}) \rangle_T, \quad (1)$$

* E-mail: girichev@isuct.ru

$$r_g(X...X) = r_e(X...X) + \langle \Delta r(X...X) \rangle_T, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta r(M-X) &= R_i(M-X) - r_e(M-X), \\ \Delta r(X...X) &= R_i(X...X) - r_e(X...X), \end{aligned}$$

а R_i — мгновенное значение межъядерного расстояния. Скобки $\langle \dots \rangle_T$ означают усреднение по колебательным уровням при температуре T в соответствии с распределением Больцмана. Величина поправок зависит от характера потенциальной функции молекулы и от температуры, для которой проводится расчет.

При расчете среднеквадратичных амплитуд колебаний усреднению подлежат квадраты отклонений расстояний от равновесных значений:

$$l^2(M-X) = \langle \Delta r^2(M-X) \rangle_T, \quad (3)$$

$$l^2(X...X) = \langle \Delta r^2(X...X) \rangle_T. \quad (4)$$

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНО-УСРЕДНЕННЫХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ LaI_3

Молекула LaI_3 имеет 6 колебательных степеней свободы. При расчете теоретических значений межъядерных расстояний $r_g(\text{La—I})$, $r_g(\text{I...I})$ и среднеквадратичных амплитуд колебаний $l^2(\text{La—I})$ и $l^2(\text{I...I})$ для каждого нормального колебания должны быть найдены и затем просуммированы величины $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$, $\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T$, $\langle \Delta r^2(\text{La—I}) \rangle_T$ и $\langle \Delta r^2(\text{I...I}) \rangle_T$.

Для усреднения мгновенных значений Δr и Δr^2 была рассчитана функция плотности вероятности $P(Q_k)$ для каждой нормальной координаты Q_k , соответствующая температуре электронографического эксперимента 1142 К:

$$P(Q_k) = \sum_{\nu} w_{\nu} \cdot \psi_{\nu}^2(Q_k), \quad (5)$$

где w_{ν} — статистический вес ν -го колебательного состояния, соответствующий распределению Больцмана

$$w_{\nu} = \frac{\exp(-\varepsilon_{\nu}/kT)}{\sum_{\nu} \exp(-\varepsilon_{\nu}/kT)}, \quad (6)$$

а ε_{ν} — энергия и ψ_{ν} — волновая функция ν -го колебательного состояния, полученные в результате решения одномерного уравнения Шредингера с ангармонической потенциальной функцией $U(Q_k)$ * [1]. Функции $U(Q_k)$ были получены сканированием ППЭ вдоль нормальных координат Q_k с помощью расчетов энергии молекулы LaI_3 методом B3LYP/SDD, SDD в работе [1]. В дальнейшем функцию плотности вероятности $P(Q_k)$, рассчитанную по формулам (5) и (6), будем обозначать как $P(Q_k)_{\text{квант}}$.

Кроме того, функции плотности вероятности $P(Q_k)$ были рассчитаны в классическом приближении на базе потенциальной функции $U(Q_k)$:

$$P(Q_{ki}) = \frac{\exp(-U(Q_{ki})/kT)}{\sum_i \exp(-U(Q_{ki})/kT)}, \quad (7)$$

где $U(Q_{ki})$ — значение потенциальной энергии при текущем значении координаты Q_{ki} . В дальнейшем функцию $P(Q_k)$, рассчитанную по формуле (7), будем обозначать как $P(Q_k)_{\text{класс}}$.

В качестве примера на рис. 1 показаны функции плотности вероятности $P(Q_k)_{\text{квант}}$ и $P(Q_k)_{\text{класс}}$, рассчитанные в разных приближениях для двух нормальных координат молекулы LaI_3 — валентной Q_1 (ей отвечает высокая частота колебания и большое расстояние между энергетическими уровнями) и деформационной Q_{4a} (с низкой частотой колебания и небольшими расстояниями между энергетическими уровнями). Несмотря на то что частоты ($\nu_1 = 133 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 30 \text{ см}^{-1}$) и энергии уровней этих колебательных мод отличаются существенно, видно хорошее согласие между функциями $P(Q_k)_{\text{квант}}$ и $P(Q_k)_{\text{класс}}$ для обеих координат. Следовательно, возможна замена квантовой функции плотности вероятности на классическую, не требующую решения колебательного уравнения Шредингера. Поэтому в дальнейшем были использованы

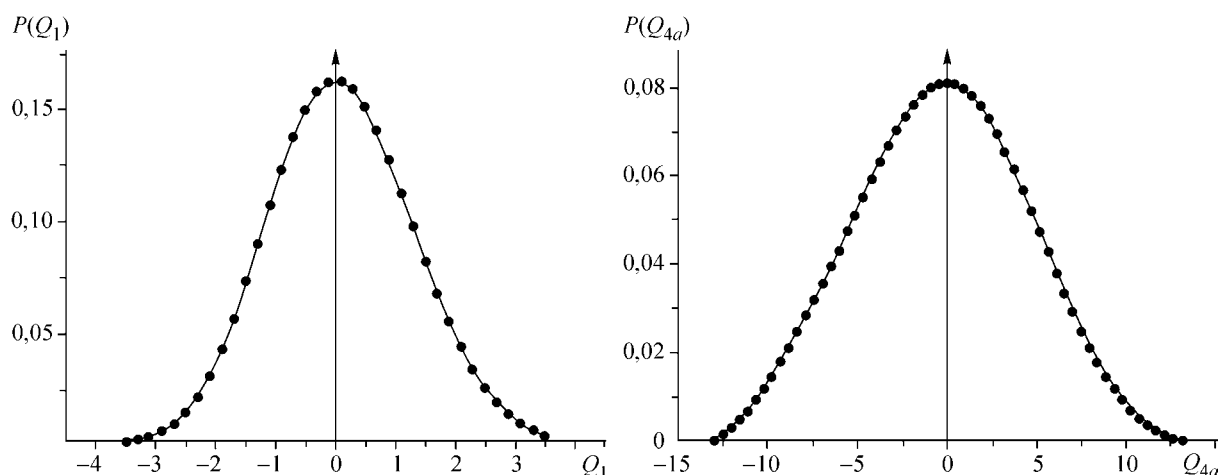


Рис. 1. Функции плотности вероятности $P(Q_k)_{\text{квант}}$ (точки) и $P(Q_k)_{\text{класс}}$ (сплошная линия) для двух нормальных координат — валентной Q_1 ($\nu_1 = 133 \text{ см}^{-1}$) и деформационной Q_{4a} ($\nu_4 = 30 \text{ см}^{-1}$)

функции плотности вероятности $P(Q_k)$ каждой нормальной координаты, полученные в классическом приближении.

Вклады каждой из координат в температурно-усредненные величины $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$, $\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T$, $\langle \Delta r^2(\text{La—I}) \rangle_T$ и $\langle \Delta r^2(\text{I...I}) \rangle_T$ находили по уравнению

$$\langle g \rangle_T = \int g_i \cdot P(Q_{ki}) dQ_k, \quad (8)$$

где g_i — искомый параметр, соответствующий текущему значению координаты Q_{ki} .

КОЛЕБАНИЯ, СОВЕРШАЮЩИЕСЯ В ПЛОСКОСТИ МОЛЕКУЛЫ. ГАРМОНИЧЕСКОЕ И АНГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Нормальные колебания симметрии A'_1 и E' (координаты Q_1 , Q_{3a} , Q_{3b} , Q_{4a} и Q_{4b}) совершаются в плоскости молекулы. В табл. 1 приведены температурные поправки $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ и $\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T$ к равновесным межъядерным расстояниям и вклады в параллельные амплитуды колебаний $\langle \Delta r^2(\text{M—X}) \rangle_T$ и $\langle \Delta r^2(\text{X...X}) \rangle_T$ от всех нормальных координат, за исключением Q_2 . Перечисленные величины рассчитаны по формулам (7) и (8) в гармоническом (ГП) и в ангармоническом (АГП) приближениях. В основе расчетов в ГП лежат гармонические потенциальные функции $U_{\text{harm}}(Q_k)$, соответствующие гармоническим частотам ω_k (см. табл. 1, часть 1):

$$U_{\text{harm}}(Q_k) = 1/24\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_k^2. \quad (9)$$

В основе расчетов в АГП лежат функции $U_{\text{anh}}(Q_k)$, полученные сканированием поверхности потенциальной энергии молекулы вдоль нормальных координат Q_1 , Q_{3a} , Q_{3b} , Q_{4a} и Q_{4b} [1, рис. 4].

Суммарная поправка $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ к расстоянию $r_e(\text{La—I})$ (см. табл. 1, 4 столбец), определяемая плоскими колебаниями, равна нулю в ГП и составляет $0,0056 \text{ \AA}$ в АГП. Причем в последнем случае она полностью обусловлена асимметрией функции $U(Q_1)_{\text{anh}}$, т.е. ангармоничностью полносимметричного колебания ν_1 . Ангармоничность вырожденных колебаний ν_3 и ν_4 не влияет на усредненную величину $\langle r(\text{La—I}) \rangle$, поскольку в процессе колебаний ν_3 и ν_4 происходит синхронное увеличение одних связей La—I и сокращение других связей La—I молекулы LaI₃ [1, рис. 2] так, что в результате средняя величина трех связей La—I не изменяется и остается равной $r_e(\text{La—I})$.

Суммарная поправка $\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T$ к расстоянию $r_e(\text{I...I})$ является отрицательной как в гармоническом, так и в ангармоническом приближениях (см. табл. 1, 4 столбец). В АГП она складывается из разных по знаку поправок — положительной от ν_1 и отрицательных от дважды вырожденных колебаний ν_3 и ν_4 . В результате эффективное сокращение расстояния $r_e(\text{I...I})$ за счет

Т а б л и ц а 1

Вклад нормальных координат (за исключением Q_2) в величину поправки $\langle \Delta r \rangle_T$ к равновесным межъядерным расстояниям* и в амплитуды колебаний при $T = 1142$ К по результатам расчетов методом V3LYP**

Параметр	Вид $U(Q_i)$	Вклад от $\nu_1 Q_1$	Вклад от $\nu_3 Q_{3a}, Q_{3b}$	Вклад от $\nu_4 Q_{4a}, Q_{4b}$	Суммарный вклад от ν_1, ν_3, ν_4
		1	2	3	4
$\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T, \text{Å}$	АГП	0,0056	0	0	0,0056
	ГП	0	0	0	0
$\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T, \text{Å}$	АГП	0,0097	-0,0008	-0,0420	-0,0331
	ГП	0	-0,0008	-0,0470	-0,0478
$l^2(\text{La—I}), \text{Å}^2$	АГП	0,0039	0,0092	0,0001	0,0132
	ГП	0,0039	0,0092	0,0001	0,0132
$l^2(\text{I...I}), \text{Å}^2$	АГП	0,0118	0,0012	0,1540	0,1670
	ГП	0,0118	0,0011	0,1735	0,1864
Эффективные параметры молекулы (без учета неплоского колебания ν_2)					
	$r_g(\text{La—I}), \text{Å}$	$r_g(\text{I...I}), \text{Å}$	$\angle_g(\text{I—La—I}), \text{град.}$	$l(\text{La—I}), \text{Å}$	$l(\text{I...I}), \text{Å}$
АГП	2,9884	5,1333	118,4	0,1149	0,4086
ГП	2,9828	5,1186	118,2	0,1149	0,4317

* $r_e(\text{La—I}) = 2,9828 \text{ Å}$, $r_e(\text{I...I}) = 5,1664 \text{ Å}$.

** В расчетах для атомов La и I были использованы квазирелятивистские псевдопотенциалы RECP и валентные базисные наборы, рекомендованные штутгартской группой (SDD) [6].

плоских колебаний молекулы, рассчитанное в АГП, оказывается меньше, чем в ГП. Ангармоничность потенциальной функции $U_{\text{anh}}(Q_1)$, которая играет важную роль при расчете поправок $\langle \Delta r \rangle_T$ к расстояниям $r_e(\text{La—I})$ и $r_e(\text{I...I})$, не приводит к изменению вклада от ν_1 в среднеквадратичные амплитуды колебаний $l^2(\text{La—I})$ и $l^2(\text{I...I})$ по сравнению с ГП. Ангармонические функции $U_{\text{anh}}(Q_{3a})$ и $U_{\text{anh}}(Q_{3b})$, как показано в [1], близки к гармоническим. Это выражается в равенстве вкладов от ν_3 , рассчитанных в ГП и АГП, в амплитуды $l^2(\text{La—I})$ и $l^2(\text{I...I})$. В то же время учет ангармоничности колебания ν_4 приводит к уменьшению амплитуды $l^2(\text{I...I})$ по сравнению с ГП.

Таким образом, ангармоничность плоских колебаний (см. табл. 1, последние строки) вызывает эффективное увеличение межъядерного расстояния La—I и меньшее, чем в ГП, эффективное сокращение расстояния I...I. Она не отражается на величине амплитуды $l(\text{La—I})$ и уменьшает амплитуду $l(\text{I...I})$.

НЕПЛОСКОЕ КОЛЕБАНИЕ ПИРАМИДАЛЬНОЙ ИНВЕРСИИ

В табл. 2 приведены вклады колебания пирамидальной инверсии $\nu_2(A_2'')$ в параметры $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ и $\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T$, $l^2(\text{La—I})$, $l^2(\text{I...I})$ при $T = 1142$ К для разных моделей ядерной динамики молекулы LaI_3 , рассмотренных в работе [1]:

- 1 — жесткий инвертор + гармоническая потенциальная функция;
- 2 — жесткий инвертор + ангармоническая потенциальная функция;
- 3 — линеаризованные координаты + гармоническая потенциальная функция;
- 4 — линеаризованные координаты + ангармоническая потенциальная функция;
- 5 — нежесткий инвертор + ангармоническая потенциальная функция.

Использование потенциальной функции в гармоническом приближении $U(Q_2)_{\text{harm}}$ в сочетании с криволинейными смещениями ядер (модель 1) приводит к резкому, более $0,5 \text{ Å}$, сокраще-

Т а б л и ц а 2

Вклад от неплоского колебания ν_2 в величину поправки $\langle \Delta r \rangle_T$ к равновесным межъядерным расстояниям и в величины среднеквадратичной амплитуды колебаний при $T = 1142$ К для разных моделей ядерной динамики

Параметр	ГП, жест. инвертор B3LYP	АГП, жест. инвертор B3LYP	ГП, линеар. B3LYP	АГП, линеар. B3LYP	АГП, нежест. инвертор B3LYP	АГП, нежест. инвертор CISD+Q*
	1	2	3	4	5	6
$\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T, \text{Å}$	0	0	0,2560	0,0263	-0,0065	-0,0065
$\langle \Delta r(\text{I...I}) \rangle_T, \text{Å}$	-0,5005	-0,1180	0	0	-0,1282	-0,1270
$l^2(\text{La—I}), \text{Å}^2$	0	0	0,1726	0,0016	0,00009	0,00009
$l^2(\text{I...I}), \text{Å}^2$	0,7486	0,0319	0	0	0,0375	0,0360
Эффективные параметры молекулы без учета плоских колебаний ν_1, ν_3 и ν_4						
$r_g(\text{La—I}), \text{Å}$	2,9828	2,9828	3,2388	3,0091	2,9763	2,9745
$r_g(\text{I...I}), \text{Å}$	4,6659	5,0484	5,1664	5,1664	5,0382	5,0362
$\angle_g(\text{I—La—I}), \text{град.}$	102,9	115,6	105,8	118,3	115,6	115,7

* $r_e(\text{La—I}) = 2,981 \text{ Å}$ [2].

нию эффективного расстояния $r_e(\text{I...I})$ и столь значительному вкладу в среднеквадратичную амплитуду $l^2(\text{I...I})$, который один, без учета вкладов от плоских колебаний, превышает экспериментальное значение $l^2(\text{I...I}) = 0,170 \text{ Å}^2$ более чем в 4 раза.

Использование гармонической функции $U(Q_2)_{\text{harm}}$ в сочетании с линеаризованными координатами (модель 3) резко удлиняет расстояние $r(\text{La—I})$ и дает нереальный вклад в амплитуду $l^2(\text{La—I})$, в 15 раз больший экспериментального значения $l^2(\text{La—I}) = 0,0112 \text{ Å}^2$. При этом эффективная пирамидальность молекулы в моделях 1 и 3 близка и очень завышена по сравнению с экспериментальной величиной $\angle_g(\text{I—La—I}) = 116,5(9)^\circ$.

Таким образом, сопоставление эффективных параметров молекулы в моделях 1 и 3 с экспериментальными значениями показывает, что гармоническое приближение к потенциальной функции $U(Q_2)$ не может адекватно описать динамику ядер в процессе инверсионного колебания.

Модель 4, в которой так же, как и в модели 3, используются линеаризованные смещения, не приводит к столь сильному различию между величинами $r_e(\text{La—I})$ и $r_g(\text{La—I})$, так как потенциальная функция $U(Q_2)$ резко возрастает с увеличением координаты Q_2 ([1], рис. 5).

В модели 5, в отличие от моделей "жесткого инвертора" (1 и 2), мгновенное межъядерное расстояние $R_f(\text{La—I})$ зависит от степени пирамидальности молекулы, в результате чего эффективно сокращается не только расстояние $r_g(\text{I...I})$, но и $r_g(\text{La—I})$.

Модели жесткого (2) и нежесткого (5) инверторов с ангармоническими потенциальными функциями дают близкие к эксперименту результаты по эффективной пирамидальности молекулы. Их принципиальное отличие в том, что в модели 2 поправка к расстоянию $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ равна нулю, а в модели 5 эта поправка отлична от нуля и отрицательна.

В шестом столбце табл. 2 приведены величины поправок $\langle \Delta r \rangle_T$ и вкладов в среднеквадратичные амплитуды колебаний молекулы LaI₃, рассчитанные по формулам (7) и (8) с использованием аналитических зависимостей $U(Q_2)$ и $R(Q_2)$, полученных в работе [2] методом CISD+Q. В расчетах [2] для атомов La и I применяли эффективные релятивистские потенциалы Стивенса и др. [3, 4], а валентные базисы были дополнены поляризационными функциями d -типа на атомах иода и f -типа на атоме лантана.

Характер зависимости $U(Q_2)$ и $R(Q_2)$ [2] соответствует модели 5 "нежесткий инвертор с ангармонической потенциальной функцией". Представленные на рис. 2 графики зависимости

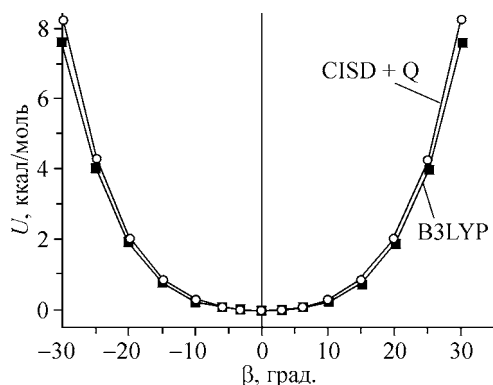


Рис. 2. Потенциальная функция неплоского колебания молекулы LaI_3 , рассчитанная методами CISD+Q и B3LYP (β — угол между равновесным и мгновенным положением связи La—I при неплоском колебании)

$U(Q_2)$, рассчитанные двумя разными квантовохимическими методами B3LYP/SDD (данная работа) и CISD+Q [2], практически совпадают, и, как следствие, вклады данной формы колебания в эффективные параметры молекулы оказываются практически одинаковыми (см. табл. 2, столбцы 5 и 6). Отметим, что и величина равновесного межъядерного расстояния $r_e(\text{La—I})$ в методе CISD+Q всего на $0,002 \text{ \AA}$ короче, чем в методе B3LYP/SDD.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ LaI_3 И СРАВНЕНИЕ РАССЧИТАННЫХ ПАРАМЕТРОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ

В табл. 3 приведены рассчитанные значения эффективных параметров молекулы LaI_3 с учетом вкладов от всех колебательных степеней свободы для трех температур и экспериментальные значения этих параметров, определенные в электронографическом исследовании [5]. Для всех нормальных координат использованы ангармонические потенциальные функции. Неплоское колебание ν_2 описывали моделью 5 — "нежесткий инвертор".

Видно, что с ростом температуры происходит увеличение поправок $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ к равновесному расстоянию $r_e(\text{La—I})$ от колебаний ν_1 и ν_2 . Однако, поскольку поправки имеют противоположные знаки, величина эффективного расстояния $r_g(\text{La—I})$ практически не меняется и остается близкой к равновесному значению $r_e(\text{La—I}) = 2,9828 \text{ \AA}$. В то же время с ростом температуры происходит заметное сокращение расстояния $r_g(\text{I...I})$, уменьшение валентного угла $\angle_g(\text{I—La—I})$ и возрастание эффективной пирамидальности молекулы. Существенно увеличиваются и амплитуды колебаний $l(\text{La—I})$ и $l(\text{I...I})$.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и рассчитанные для разных температур параметры эффективной r_g -конфигурации молекулы LaI_3

Параметр	Расчет*, (B3LYP/SDD,SDD)			ЭГ эксперимент
	298	700	1142	
$T, \text{ K}$	298	700	1142	1142
$\Delta r(\text{La—I}), \text{ \AA}$ от ν_1	0,0017	0,0038	0,0057	
$\Delta r(\text{La—I}), \text{ \AA}$ от ν_2 **	-0,0032	-0,0052	-0,0065	
$r_g(\text{La—I}), \text{ \AA}$	2,9813	2,9814	2,9820	2,961(6)
$r_g(\text{I...I}), \text{ \AA}$	5,0982	5,0465	5,0041	5,035(13)
$\delta(\text{I...I}), \text{ \AA}$	0,0654	0,1209	0,1607	0,094(17)
$\angle_g(\text{I—La—I}), \text{ град.}$	117,5	115,5	114,1	116,5(9)
$l(\text{La—I}), \text{ \AA}$	0,0594	0,0911	0,1156	0,106(1)
$l(\text{I...I}), \text{ \AA}$	0,2346	0,3607	0,4513	0,412(7)

* С учетом ангармоничности всех колебаний (ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4).

** Для колебания ν_2 использована модель "нежесткий инвертор".

При сравнении рассчитанных для $T = 1142$ К эффективных межъядерных расстояний $r_g(\text{La—I})$ и $r_g(\text{I...I})$ с экспериментальными величинами видно, что они согласуются в пределах $0,02 \text{ \AA}$. Достаточно близка к экспериментальному значению рассчитанная амплитуда $l(\text{La—I})$, однако величины амплитуды $l(\text{I...I})$ и эффекта сокращения $\delta(\text{I...I})$ завышены в квантовохимических расчетах как уровня V3LYP, так и CISD+Q.

Основные выводы, которые могут быть сделаны из анализа полученных результатов, касаются различия между $r_e(\text{La—I})$ и $r_g(\text{La—I})$, а также соответствия колебательных характеристик молекулы, рассчитанных с использованием потенциальных функций $U(Q_k)$, экспериментальным величинам (эффекту сокращения и амплитудам колебаний):

1. Различие между рассчитанными значениями $r_e(\text{La—I})$ и $r_g(\text{La—I})$ обусловлено ангармоничностью колебаний ν_1 и ν_2 и не превышает погрешности определения эффективного расстояния $r_g(\text{La—I})$ в электронографическом эксперименте.

2. Вклады в величину $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ дважды вырожденных колебаний ν_3 и ν_4 равны нулю, поэтому при оценке $\langle \Delta r(\text{La—I}) \rangle_T$ достаточно исследовать потенциальные функции колебаний ν_1 и ν_2 .

3. Расчеты показывают слабую зависимость величины эффективного межъядерного расстояния $r_g(\text{La—I})$ от температуры.

4. Учет ангармоничности деформационных колебаний ν_2 и ν_4 приводит к уменьшению величин амплитуды $l(\text{I...I})$ и эффекта сокращения $\delta(\text{I...I})$ по сравнению с гармоническим приближением.

5. Колебание ν_2 наиболее адекватно описывается моделью "нежесткий инвертор + ангармоническая потенциальная функция" и вносит вклад как в амплитуду $l(\text{La—I})$, так и в амплитуду $l(\text{I...I})$.

6. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает, что молекула LaI_3 является более жесткой, чем предсказывается на основе расчетов методами V3LYP и CISD+Q.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-32804а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Смородин С.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 452 – 477.
2. Марочко О.Ю. Структура и колебательные спектры молекул тригалогенидов скандия, иттрия, лантана и лютеция по данным неэмпирических расчетов методом CISD+Q: Дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2002.
3. Stevens W.J., Basch H., Kruss M. // J. Chem. Phys. – 1984. – **81**, N 12. – P. 6026 – 6033.
4. Stevens W.J., Kruss M., Basch H., Jasien P.G. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**, N 2. – P. 612 – 630.
5. Гуричева Н.И., Шлыков С.А., Гуричев Г.В., Галанин И.Е. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 5. – С. 866 – 875.
6. Leininger T., Nicklass A., Stool H. et al. // J. Chem. Phys. – 1996. – **105**. – P. 1052 – 1059.