

УДК 539.194

**СТРОЕНИЕ, СИЛОВЫЕ ПОЛЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ  
ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ЦЕРИЯ**

© 2008 В.Г. Соломоник\*, А.Ю. Ячменев, А.Н. Смирнов

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 3 октября 2007 г.*

По теории возмущений Меллера—Плессе второго, третьего и четвертого порядков, методом конфигурационного взаимодействия CISD+Q, а также методом связанных кластеров CCSD(T) выполнено неэмпирическое исследование геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров молекул тетрагалогенидов церия  $CeX_4$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). Расчеты молекулы  $CeF_4$  выполнены также и по теории возмущений второго порядка с многими исходными конфигурациями MCQDPT2/CASSCF. Обнаружена заметная неодноконфигурационность волновой функции основного состояния молекул  $CeX_4$ , которая при вычислении свойств этих молекул усиливается при переходе от фторидов к иодидам церия и приводит к расходимости ряда теории возмущений Меллера—Плессе. Результаты расчетов свидетельствуют о тетраэдрической равновесной конфигурации ядер в молекулах  $CeX_4$ . Высота энергетических барьеров инверсии тетраэдрических молекул  $CeX_4$  через квадратные конфигурации достаточно высока: 74—89 кДж/моль. Вычисленные величины частот колебаний, эффективных межъядерных расстояний и средних амплитуд колебаний ядер в молекуле  $CeF_4$  согласуются с данными ИК и КР спектроскопии и высокотемпературной газовой электронографии.

**Ключевые слова:** тетрагалогениды церия, строение молекул, силовые постоянные, частоты колебаний, квантово-химические расчеты.

**ВВЕДЕНИЕ**

Сведения о строении и спектрах молекул тетрагалогенидов церия  $CeX_4$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) неполны. Молекулы тетрабромида и тетраиодида церия до сих пор не изучены. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния молекулы  $CeF_4$  были исследованы в [1] с применением техники матричной изоляции. На основании результатов анализа спектров был сделан вывод о тетраэдрическом строении этой молекулы. Известны две публикации [2, 3], посвященные определению геометрического строения молекулы  $CeF_4$  методом газовой электронографии. В [2] был сделан вывод о том, что равновесная конфигурация ядер в молекуле  $CeF_4$  обладает менее высокой симметрией, чем тетраэдрическая  $T_d$  (симметрией  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$  или  $D_{2d}$ ). При повторной обработке [3] результатов опытов [2], выполненной с учетом опубликованных к тому времени спектроскопических данных [1], авторы [3] пришли к заключению, что наблюдаемые дифракционные картины не противоречат предполагаемому тетраэдрическому строению молекулы  $CeF_4$ . Наконец, в работе [4] были выполнены неэмпирические расчеты свойств молекул  $CeF_4$  и  $CeCl_4$  методом Хартри—Фока, по теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка (MP2) и методом самосогласованного поля в приближении полного пространства активных орбиталей (CASSCF). Было найдено [4], что обе молекулы имеют тетраэдрическое строение. Результаты вычисления частот колебаний заставили авторов [4] усомнить-

---

\* E-mail: sol@isuct.ru

ся в справедливости допущения о совпадении величин частот деформационных колебаний молекулы  $\text{CeF}_4$  ( $\nu_2(e) = \nu_4(t_2) = 134 \text{ см}^{-1}$ ), сделанного в спектроскопическом исследовании [ 1 ] при анализе низкочастотных областей ИК и КР спектров. Вычисленные в работе [ 4 ] частоты  $\nu_2(e)$  и  $\nu_4(t_2)$  отличаются друг от друга на  $10 \text{ см}^{-1}$ .

В настоящей работе описано исследование молекул  $\text{CeF}_4$  и  $\text{CeCl}_4$  с применением более высоких, чем в [ 4 ], теоретических приближений и рассмотрен более широкий круг свойств (в том числе интенсивности ИК и КР спектров, а также энергетические барьеры внутримолекулярных перегруппировок). Впервые определены параметры молекул  $\text{CeBr}_4$  и  $\text{CeI}_4$ .

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Вычисления проведены с помощью версии PC GAMESS [ 5 ] программы GAMESS [ 6 ], а также по программе Dalton 2.0 [ 7 ]. Используются следующие теоретические приближения: метод Хартри—Фока (HF); второй и третий порядки теории возмущений Меллера—Плессе (MP2 и MP3); четвертый порядок теории возмущений с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений (SDTQ-MP4; далее мы обозначаем это приближение сокращением MP4); метод конфигурационного взаимодействия с включением в волновую функцию всех однократно и двукратно возбужденных конфигураций и с учетом поправки Дэвидсона [ 8 ] на четырехкратные возбуждения (CISD+Q); метод связанных кластеров с включением в кластерное разложение волновой функции всех операторов одно- и двукратно возбуждений и с учетом итерационной поправки на трехкратные возбуждения [CCSD(T)] [ 9 ]. Для расчета некоторых свойств молекулы  $\text{CeF}_4$  была также использована многоконfigurационная теория возмущений второго порядка для квазивыврожденных состояний (MCQDPT2) [ 10 ]. Исходная волновая функция получена методом CASSCF. В активное пространство были включены 6 дважды занятых в хартри-фоковской конфигурации молекулярных орбиталей ( $3a_1, 1e, 4t_1$ ) и 6 незанятых ( $7t_1, 2e, 4a_1$ ). Занятые молекулярные орбитали преимущественно состоят из  $s$ -орбитали атома церия и  $p$ -орбиталей атомов фтора, тогда как незанятые —  $s$ -,  $f$ - и  $d$ -орбитали атома церия.

Для описания остовных электронных оболочек атомов использованы эффективные (для всех атомов, кроме F и Cl, релятивистские) потенциалы Стивенса и др. [ 11—13 ]. Внешние электронные оболочки атома церия были описаны базисами сгруппированных гауссовых функций из работы [ 13 ]:  $(6s6p3d7f) \rightarrow [4s4p2d2f]$ , схема контракции 3111/3111/21/52. К этому базису была добавлена диффузная функция  $f$ -типа с экспонентой  $\alpha_f = 0,15$ . Валентные оболочки атомов галогенов были описаны базисами 31G или 41G [ 11, 12 ], дополненными поляризационными  $d$ -функциями с экспонентами  $\alpha_d = 0,8$  (F),  $0,75$  (Cl) [ 6, 14 ],  $0,389$  (Br),  $0,266$  (I) [ 6, 15 ]. Далее этот базис мы обозначаем символом b1. Для выяснения роли поляризационных функций были использованы более широкие базисы b2 и b3. Базис b2 — это базис b1, дополненный поляризационной функцией  $g$ -типа на атоме Ce с экспонентой  $\alpha_g = 0,46$ . Величина экспоненты соответствует среднему арифметическому четырех величин  $\alpha_g$ , оптимизированных нами для каждой из молекул  $\text{CeX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в расчетах методом CISD. Базисный набор функций b3 использован в расчетах молекул  $\text{CeF}_4$  и  $\text{CeCl}_4$ . Он был получен путем расширения базиса b2 следующим образом. На атоме Ce одноэкспонентная  $g$ -функция была замещена трехэкспонентным набором:  $1,15, 0,46, 0,184$ . Вместо одной были добавлены 3 диффузные  $f$ -функции с экспонентами  $0,15, 0,06, 0,024$ . В базис на атомах галогенов добавлены диффузные  $s$ - и  $p$ -функции с экспонентами  $0,075$  (F),  $0,044$  (Cl), 3 поляризационные  $d$ -функции с экспонентами  $4,05, 1,62, 0,65$  (F) и  $2,35, 0,94, 0,38$  (Cl), а также поляризационная  $f$ -функция с экспонентой  $1,94$  (F),  $1,13$  (Cl).

Оптимизация геометрических параметров молекул  $\text{CeX}_4$ , расчеты квадратичных силовых постоянных, производных дипольных моментов по колебательным координатам, частот нормальных колебаний и интенсивностей в ИК спектрах проведены численными методами с использованием алгоритмов и программ из работы [ 16 ]. Использованный в расчетах набор колебательных координат симметрии  $S_i$  заимствован из книги [ 17 ].

Т а б л и ц а 1

Равновесные межъядерные расстояния  $R_c(\text{Ce}-\text{X})$ , Å, частоты колебаний  $\omega_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК спектрах  $A_i$ ,  $\text{км/моль}$ , тетраэдрических молекул  $\text{CeX}_4$  и относительные энергии  $h$ ,  $\text{кДж/моль}$ , плоских структур симметрии  $D_{4h}$

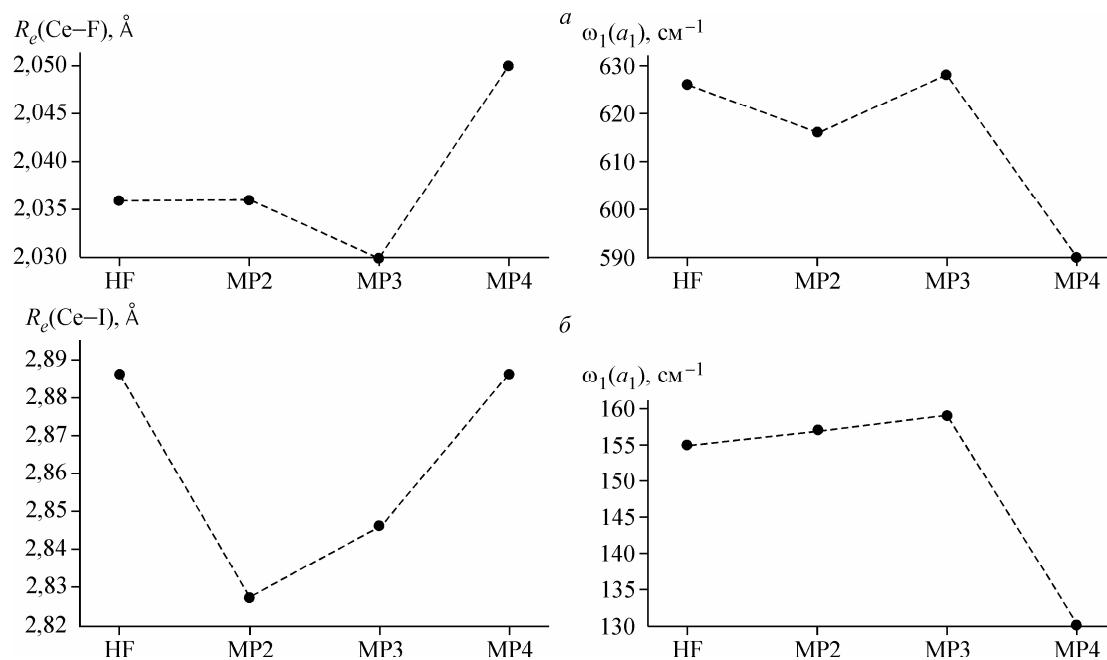
Молекула, метод расчета	$R_c$	$\omega_1(a_1)$	$\omega_2(e)$	$\omega_3(t_2)$	$\omega_4(t_2)$	$A_3(t_2)$	$A_4(t_2)$	$h$	
CeF <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	2,040	615	120	569	131	814	105	
	CISD+Q/b2	2,033	623	122	575	133	829	102	
	CISD+Q/b3	2,027	623	129	567	142	873	107	
	CCSD(T)/b2	2,039	609	115	571	126		89	
	CCSD(T)/b3	2,036	606	122	560	134	854	123	
	Опыт, газ*		614±3		569±4	134			
	Опыт, МИ(Ne) [ 1 ]		608		561	134			
CeCl <sub>4</sub>	Опыт, МИ(Ar) [ 1 ]		601		551	133			
	CISD+Q/b1	2,483	360	71	370	77	517	25	114
	CISD+Q/b2	2,467	368						
	CISD+Q/b3	2,475	361	72	367	77	513	22	
	CCSD(T)/b2	2,474	353	65	373	70			
	CCSD(T)/b3	2,483	344	61	360	67	466	19	
CeBr <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	2,639	219	45	264	52	317	7	113
	CISD+Q/b2	2,626	222						
	CCSD(T)/b2	2,637	208	39	262	46			
CeI <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	2,863	155	32	215	39	243	2	112
	CISD+Q/b2	2,848	156						113
	CCSD(T)/b2	2,874	142	26	208	31			74

\* Наша оценка по спектроскопическим данным [ 1 ], полученным методом матричной изоляции (см. текст).

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисленные в различных приближениях параметры молекул  $\text{CeX}_4$  представлены в табл. 1. Сравнение результатов вычислений в базисах b1, b2 и b3 показывает, что поляризационные функции  $g$ -типа на атоме церия играют существенную роль в расчетах равновесных межъядерных расстояний и частот колебаний молекул  $\text{CeX}_4$ . Интересно отметить, что вычисления во втором и третьем порядках теории возмущений (MP2 и MP3) приводят к величинам корреляционных поправок к вычисляемым свойствам молекул, весьма близким к результатам расчетов методами CISD+Q и CCSD(T). Однако в четвертом порядке (MP4) величина поправки резко меняется (рисунок *a* и *b*), приводя к значениям молекулярных параметров, существенно отличающимся от полученных методами CISD+Q и CCSD(T). Метод MP4 приводит к сильно заниженным частотам деформационных колебаний  $\omega_2(e)$  и  $\omega_4(t_2)$ , а для молекулы  $\text{CeI}_4$  — даже к мнимым величинам частот  $\omega_2$  и  $\omega_4$ . Это означает, что тетраэдрическая структура молекулы  $\text{CeI}_4$  в приближении MP4 не является устойчивой. Более того, плоская структура молекулы  $\text{CeI}_4$  (симметрии  $D_{4h}$ ) в приближении MP4 имеет более низкую энергию, чем тетраэдрическая.

Таким образом, результаты расчетов свидетельствуют о расходимости ряда теории возмущений Меллера—Плессе при ее применении к молекулам тетрагалогенидов церия. Причиной этого может быть значительный вклад в волновую функцию конфигураций, отличных от исходной, т.е. многоконфигурационный характер электронной волновой функции. Критерием одноконфигурационности волновой функции может служить, во-первых, близость к единице величины вклада опорной конфигурации  $c_0^2$  в конфигурационное разложение волновой функции



Величины равновесного межъядерного расстояния  $R_e(\text{Ce}-\text{F})$  (Å) и частоты полносимметричного колебания  $\omega_1(a_1)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) молекулы  $\text{CeF}_4$  (a) и  $\text{CeI}_4$  (b), рассчитанные в базисе b2 в различных порядках теории возмущений Меллера—Плессе

и, во-вторых, величина критерия  $\mathfrak{T}_1^*$  [18], получаемая методом связанных кластеров CCSD. В наших расчетах методом CISD/b2 были получены величины  $c_0^2 = 0,84$  в молекуле  $\text{CeF}_4$ , 0,82 в  $\text{CeCl}_4$ , 0,81 в  $\text{CeBr}_4$  и 0,80 в  $\text{CeI}_4$ . Значение критерия  $\mathfrak{T}_1$  (в приближении CCSD/b2) составляет 0,024 в  $\text{CeF}_4$ , 0,031 в  $\text{CeCl}_4$ , 0,037 в  $\text{CeBr}_4$  и 0,047 в  $\text{CeI}_4$ . Величину  $\mathfrak{T}_1 = 0,02$  принято полагать пороговой при диагностике превалирования лишь одной, исходной конфигурации в волновой функции [18]. Таким образом, величины  $c_0^2$  и  $\mathfrak{T}_1$  свидетельствуют о существенно неодноконфигурационном характере волновых функций молекул тетрагалогенидов церия. Заметную роль нединамической электронной корреляции в молекуле  $\text{CeF}_4$  подтверждают результаты выполненных нами вычислений методом CASSCF. Последующий учет динамической электронной корреляции был проведен по теории возмущений MCQDPT2. В приближении MCQDPT2/CASSCF(12-12)/b3 величины равновесного межъядерного расстояния  $\text{Ce}-\text{F}$  и частоты полносимметричного колебания молекулы  $\text{CeF}_4$  составили 2,035 Å и 611  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

Интересно отметить, что, судя по приведенным выше величинам  $c_0^2$  и  $\mathfrak{T}_1$ , роль нединамической электронной корреляции существенно растет в ряду фторид—хлорид—бромид—йодид церия, т.е. с ростом ковалентного характера связи  $\text{Ce}-\text{X}$ . Это наблюдение вполне согласуется с результатами анализа величин амплитуд, полученных в приближениях CASSCF и CCSD. Они показывают, что наряду с основной конфигурацией, соответствующей "ионной" картине химической связи  $[\text{Ce}^{4+}(\text{X}^-)_4]$ , весомый вклад в волновую функцию молекул  $\text{CeX}_4$  вносят те конфигурации, которые описывают обратный перенос электронов от лигандов  $\text{X}^-$  к центральному иону  $\text{Ce}^{4+}$ . Таким образом проявляет себя хорошо известная химикам большая склонность атома церия к степени окисления 3+ (т.е. к трехвалентному состоянию), чем к степени 4+ (к четырехвалентному состоянию). Эта интерпретация особенностей химической связи в молекулах  $\text{CeX}_4$  предполагает, что, например, у изоэлектронных ионов  $\text{LaX}_4^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в волновой

\* Величина  $\mathfrak{T}_1$  определяется как модуль вектора из  $t_1$ -амплитуд, соответствующих однократно возбужденным конфигурациям, деленный на квадратный корень из числа электронов  $N$ :  $\mathfrak{T}_1 = \|t_1\|/\sqrt{N}$ .

функции должна превалировать лишь одна конфигурация. Действительно, наши расчеты методом CCSD для иона  $\text{LaCl}_4^-$  дали величину критерия  $\mathfrak{T}_1 = 0,014$ , существенно меньшую, чем для изоэлектронной ему молекулы  $\text{CeCl}_4$ . Ряд теории возмущений  $\text{MP}_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) в ионах  $\text{LaX}_4^-$  и  $\text{LuX}_4^-$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) быстро сходится [ 20 ].

Итак, результаты расчетов в наиболее высоких теоретических приближениях свидетельствуют о тетраэдрической  $T_d$  равновесной конфигурации ядер в молекулах тетрагалогенидов церия. Однако обращает на себя внимание весьма низкая частота дважды вырожденного деформационного колебания  $\omega_2(e)$  рассматриваемых молекул. Особенно мала частота  $\omega_2$  у молекулы  $\text{CeI}_4$ :  $\omega_2 = 26 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1). Наличие у молекул колебательных движений с очень низкими частотами нередко связывают с возможностью структурной нежесткости таких молекул, с вероятностью существования в этих молекулах "нежестких" внутримолекулярных перегруппировок. При больших амплитудах колебаний (т.е. при малых частотах колебаний и при значительных колебательных возбуждениях) и при малых величинах энергетического барьера  $h = E(D_{4h}) - E(T_d)$  молекула  $\text{MX}_4$  должна быть нежесткой относительно инверсии  $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow D_{4h} \rightarrow D_{2d} \rightarrow T_d$ . Для проверки гипотезы о существовании нежестких инверсионных внутримолекулярных перегруппировок в тетрагалогенидах церия мы изучили квадратную  $D_{4h}$  структуру молекул  $\text{CeX}_4$  в приближениях CISD+Q и CCSD(T). Оптимизация геометрии с последующим вычислением матрицы вторых производных от полной энергии по колебательным координатам показала, что квадратная конфигурация соответствует седловой точке первого порядка на ППЭ. Понижение энергии происходит при неплоской деформации квадратной структуры вдоль колебательной координаты  $S(B_{1u})$ , снижающей симметрию ядерного остова от  $D_{4h}$  до  $D_{2d}$ . Следовательно, квадратная структура молекул  $\text{CeX}_4$  действительно соответствует вершине энергетического барьера описанной выше инверсионной перегруппировки. Однако предсказываемые расчетами величины барьеров инверсии  $h$  превышают 70 кДж/моль (см. табл. 1). Столь высокие энергетические барьеры свидетельствуют об отсутствии у рассматриваемых молекул структурной нежесткости. Этот вывод дает основание рассматривать обсуждаемые молекулярные системы как квазижесткие и, в частности, применять при вычислении колебательных спектров этих молекул гармоническое приближение, а при вычислении термодинамических функций — приближение "жесткий ротатор — гармонический осциллятор". Напомним, что рассмотрение перегруппировки  $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow D_{4h} \rightarrow D_{2d} \rightarrow T_d$  в приближении  $\text{MP4}$  приводит для молекулы  $\text{CeI}_4$  к выводу о большей стабильности плоской квадратной структуры по сравнению с тетраэдрической структурой. При движении вдоль пути с минимальной энергией  $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow D_{4h}$  оптимальные расстояния  $R_c(\text{Ce—I})$  сильно увеличиваются, достигая 5 Å в окрестностях структуры  $D_{4h}$ . В остальных молекулах  $\text{CeX}_4$  метод  $\text{MP4}$  приводит к слишком низким значениям энергетического барьера:  $h = E(D_{4h}) - E(T_d) = 70, 48$  и  $10$  кДж/моль для  $X = \text{F}, \text{Cl}$  и  $\text{Br}$  соответственно (все эти значения получены с базисом b1). Очевидно, эти результаты ошибочны и являются еще одним свидетельством расходимости ряда теории возмущений Меллера—Плессе для молекул  $\text{CeX}_4$ .

В табл. 2 приведены вычисленные нами квадратичные силовые постоянные молекул  $\text{CeX}_4$ , представленные в системе естественных колебательных координат — изменений длин связей  $r$  и изменений валентных углов  $\alpha$  — в канонической форме [ 19 ]. Недиagonальные элементы матриц силовых постоянных весьма значительны по величине. В частности, силовая постоянная  $f_{rr}$  взаимодействия связей  $\text{Ce—X}$  составляет 6÷9 % от силовой постоянной растяжения связи  $f_r$ . Силовые постоянные всех типов закономерно убывают по абсолютной величине в ряду  $\text{CeF}_4 \rightarrow \text{CeCl}_4 \rightarrow \text{CeBr}_4 \rightarrow \text{CeI}_4$ . Соотношения между силовыми постоянными разных типов подобны тем, что были отмечены ранее для изоэлектронных ионов  $\text{LaX}_4^-$  [ 20 ] и валентно-изоэлектронных молекул тетрагалогенидов титана, циркония и гафния [ 21 ].

Интересно сравнить равновесные межъядерные расстояния  $R_c(\text{M—X})$  в молекулах тетрагалогенидов церия  $\text{CeX}_4$  и гафния  $\text{HfX}_4$ . Последние были рассчитаны методом CISD+Q/b1 [ 21 ].

Т а б л и ц а 2

Силовые постоянные молекул  $\text{CeX}_4$ 

Молекула, метод расчета		$f_r$	$f_{rr}$	$f_a$	$-f_{aa}$	$-f_{aa'}$	$f_{ra'}$
CeF <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	3,315	0,305	0,234	0,037	0,084	0,055
	CISD+Q/b2	3,393	0,317	0,239	0,038	0,086	0,054
	CISD+Q/b3	3,332	0,340	0,269	0,043	0,099	0,051
	CCSD(T)/b2	3,310	0,281	0,215	0,034	0,078	0,051
	CCSD(T)/b3	3,216	0,300	0,242	0,038	0,090	0,046
CeCl <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	2,192	0,157	0,206	0,036	0,062	0,051
	CISD+Q/b3	2,178	0,170	0,207	0,037	0,060	0,045
	CCSD(T)/b2	2,202	0,123	0,169	0,030	0,050	0,048
	CCSD(T)/b3	2,063	0,124	0,156	0,026	0,051	0,044
CeBr <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	1,857	0,126	0,202	0,036	0,060	0,042
	CCSD(T)/b2	1,794	0,075	0,154	0,028	0,044	0,040
CeI <sub>4</sub>	CISD+Q/b1	1,531	0,090	0,191	0,034	0,053	0,035
	CCSD(T)/b2	1,408	0,033	0,122	0,022	0,032	0,032

Примечание. Символами  $f_{aa}$  и  $f_{aa'}$  обозначены постоянные взаимодействия соседних и противоположных углов X—Ce—X, а  $f_{ra}$  и  $f_{ra'}$  — постоянные взаимодействия связей Ce—X с соседними и с противоположными углами X—Ce—X ( $f_{ra} = -f_{ra'}$ ). Размерности силовых постоянных  $f_r$  и  $f_{rr}$  — мдин/Å,  $f_a$  и  $f_{ra'}$  — мдин/рад,  $f_{aa}$  и  $f_{aa'}$  — мдин·Å/рад<sup>2</sup>.

Подчеркнем, что теоретические исследования  $\text{CeX}_4$  и  $\text{HfX}_4$  были проведены в одинаковых, весьма высоких теоретических приближениях: с применением подобных базисов и остовных потенциалов, с одинаковым способом учета электронной корреляции. Вследствие этого возможные ошибки в вычисленных величинах молекулярных параметров должны иметь систематический характер, т.е. одинаковый знак и приблизительно одинаковую абсолютную величину. Следовательно, сопоставление параметров молекул  $\text{CeX}_4$ , найденных в настоящей работе, с параметрами молекул  $\text{HfX}_4$  из [ 21 ] обосновано, а надежность теоретического предсказания изменений в свойствах молекул при переходе  $\text{CeX}_4 \rightarrow \text{HfX}_4$  должна быть весьма высока. Наблюдается закономерное убывание расстояния  $R_c(\text{M—X})$  при переходе от галогенида церия к соответствующему галогениду гафния:  $\Delta R^{\text{Ln}} = R_c(\text{Ce—X}) - R_c(\text{Hf—X}) = 0,150$  (X = F), 0,178 (X = Cl), 0,177 (X = Br), 0,181 (X = I). Это убывание объясняется эффектом "лантанидного сжатия" электронной оболочки атома металла, являющегося следствием наличия в электронной оболочке гафния заполненной подоболочки  $f$ -типа ( $f^{14}$ ). Видно, что величина лантанидного сжатия  $\Delta R^{\text{Ln}}$  не является константой, а зависит от природы лиганда X. Наблюдается тенденция к увеличению  $\Delta R^{\text{Ln}}$  в ряду  $\text{MF}_4 \rightarrow \text{MCl}_4 \rightarrow \text{MBr}_4 \rightarrow \text{MI}_4$ . В тетрафторидах металлов лантанидное сжатие заметно меньше такого в остальных галогенидах. Отметим, что аналогичные закономерности в величинах лантанидного сжатия были отмечены нами ранее при сравнении длин связей Ln—X в тетрагалогенид-ионах лантана  $\text{LaX}_4^-$  и лютеция  $\text{LuX}_4^-$  (X = F, Cl, Br, I) [ 20 ].

Сравним результаты квантово-химических вычислений молекулярных параметров тетрафторида церия с имеющимися для этой молекулы экспериментальными данными. Величины частот колебаний, измеренные методом ИК и КР спектроскопии [ 1 ], сопоставлены с результатами неэмпирических расчетов в табл. 1. В строке "газ" представлены величины частот колебаний свободных молекул, оцененные нами по спектрам молекул, помещенных в кристаллические матрицы [ 1 ]. Частоты валентных колебаний молекул в газовой фазе оценены по эмпирической формуле [ 22 ]:  $\nu_{\text{газ}} = \nu_{\text{Ne}} + (0,8 \pm 0,4)(\nu_{\text{Ne}} - \nu_{\text{Ar}})$ , где  $\nu_{\text{Ne}}$  и  $\nu_{\text{Ar}}$  — частоты колебаний, наблюдаемые для молекул, изолированных в неоновой и аргоновой матрицах. Наши вычисления, так же как и результаты предыдущего теоретического исследования [ 4 ], не подтверждают

Т а б л и ц а 3

Интенсивности  $I_i$ ,  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$ , и относительные интенсивности в спектрах КР молекул  $\text{MF}_4$ , рассчитанные в приближении MP2/b1

Параметр	TiF <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub>	CeF <sub>4</sub>	HfF <sub>4</sub>
$I_1(a_1)$	20,4	10,6	13,1	9,0
$I_2(e)$	5,8	3,5	2,7	2,7
$I_3(t_2)$	0,4	0,3	1,1	0,4
$I_4(t_2)$	2,1	1,2	2,0	0,7
$I_4/I_1$	0,10	0,11	0,15	0,08
$I_2/I_4$	2,8	2,9	1,4	3,9

предположение В.Н. Бухариной и др. [1] о совпадении величин частот деформационных колебаний  $\nu_2(e)$  и  $\nu_4(t_2)$  молекулы  $\text{CeF}_4$ :  $\nu_2 = \nu_4 = 134 \text{ см}^{-1}$ . Для обоснования предположения о наложении полос  $\nu_2(e)$  и  $\nu_4(t_2)$  в спектре КР молекулы  $\text{CeF}_4$  авторы [1] привлекли результаты измерений относительных интенсивностей наблюдаемых полос. Они нашли, что отношение интенсивностей полосы  $134 \text{ см}^{-1}$  и полосы  $\nu_1$  в спектре КР молекулы  $\text{CeF}_4$  в 2 раза превышает отношение интенсивностей полос  $\nu_4$  и  $\nu_1$ , наблюдаемых в спектрах КР родственных молекул  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{HfF}_4$ . Мы провели неэмпирические вычисления интенсивностей в спектрах КР молекул  $\text{MF}_4$  ( $M = \text{Ti, Zr, Ce, Hf}$ ), результаты которых представлены в табл. 3. Расчеты показывают, что у молекулы  $\text{CeF}_4$  отношение КР активностей  $I(\nu_4)/I(\nu_1)$  существенно выше того же отношения для молекул  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{HfF}_4$ : в 1,5 и в 2 раза соответственно. Следовательно, иное, чем у молекул  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{HfF}_4$ , распределение интенсивностей в спектре КР молекулы  $\text{CeF}_4$  вполне объяснимо без привлечения предположения о наложении полос, соответствующих колебаниям  $\nu_2$  и  $\nu_4$ .

В низкочастотной области спектра КР молекулы  $\text{CeF}_4$  авторы [1] наблюдали две широкие и в значительной степени перекрывающиеся полосы: в неоновой матрице одну полосу с максимумом  $134 \text{ см}^{-1}$  и другую с максимумом  $128 \text{ см}^{-1}$  (в аргоновой матрице максимум второй полосы смещен к  $126 \text{ см}^{-1}$ ). Авторы [1] отнесли полосу  $128 \text{ см}^{-1}$  ( $126 \text{ см}^{-1}$ ) к рассеянию света на неизвестной примеси, аргументировав это отнесение тем, что похожая полоса наблюдалась ими ранее в спектрах других фторидов металлов в матрицах. Если полоса  $128 \text{ см}^{-1}$  действительно принадлежит некоей примеси, то можно предположить, что полосу колебания  $\nu_2(e)$ , проявление которой, согласно результатам наших расчетов, следует ожидать около  $122 \text{ см}^{-1}$ , не удалось обнаружить на опыте [1] вследствие ее перекрывания с "примесной" полосой  $128\text{—}126 \text{ см}^{-1}$ . Возможна и иная интерпретация результатов наблюдений [1], предложенная авторами теоретического исследования [4]: полоса  $128 \text{ см}^{-1}$  в неоне ( $126 \text{ см}^{-1}$  в аргоне) принадлежит не примеси, а деформационному колебанию  $\nu_2(e)$  молекулы  $\text{CeF}_4$ . Учитывая, что частоты колебаний разных типов могут иметь неодинаковые величины матричного сдвига, результаты наших расчетов (выполненных для свободной молекулы) не дают оснований с уверенностью принять или отвергнуть такую интерпретацию спектра молекулы в матрице. Заметим, что относительная (по отношению к интенсивности колебания  $\nu_4$ ) КР интенсивность колебания  $\nu_2$  у молекулы  $\text{CeF}_4$  в 2—3 раза ниже, чем у сходных молекул  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$  (см. вычисленные *ab initio* величины  $I_2/I_4$  в табл. 3). Это обстоятельство, по-видимому, и явилось причиной неудачи при идентификации полосы  $\nu_2$  в спектре КР молекулы  $\text{CeF}_4$  в [1].

Т а б л и ц а 4

Определенные методом газовой электронографии и рассчитанные *ab initio* параметры молекул  $\text{CeF}_4$  ( $T = 1180 \text{ K}$ ) и  $\text{CeCl}_4$  ( $T = 1000 \text{ K}$ )

CeX <sub>4</sub>	Параметр, Å	GED [3]	Расчет <i>ab initio</i>	
			CISD+Q/b3	CCSD(T)/b3
CeF <sub>4</sub>	$l(\text{Ce—F})$	$0,074 \pm 0,003$	0,073	0,074
	$l(\text{F} \cdots \text{F})$	$0,267 \pm 0,017$	0,265	0,279
	$\delta(\text{F} \cdots \text{F})$	$0,013 \pm 0,026$	0,027	0,030
	$R_g(\text{Ce—F})$	$2,036 \pm 0,005$	2,037	2,047
	$R_e(\text{Ce—F})$	2,025*	2,027	2,036
	CeCl <sub>4</sub>	$l(\text{Ce—Cl})$		0,082
$l(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$			0,335	0,386
$\delta(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$			0,038	0,049
$R_g(\text{Ce—Cl})$			2,487	2,497
$R_e(\text{Ce—Cl})$			2,475	2,483

\* Наша оценка по экспериментальной величине  $R_g(\text{Ce—F})$  (см. текст).

В электронографическом исследовании газообразного тетрафторида церия [3] при  $T = 1180$  К были найдены следующие параметры молекулы  $\text{CeF}_4$ : эффективное термически усредненное по всем состояниям молекулы межъядерное расстояние  $R_g(\text{Ce—F})$ , эффект сокращения  $\delta(\text{F}\cdots\text{F})$  межъядерного расстояния  $\text{F}\cdots\text{F}$ , средние амплитуды колебаний пар ядер  $\ell(\text{Ce—F})$  и  $\ell(\text{F}\cdots\text{F})$ . В табл. 4 эти величины сопоставлены с результатами неэмпирического расчета, проведенного нами в гармоническом приближении [17] с использованием силовых полей, вычисленных методами CISD+Q/b3 и CCSD(T)/b3. Теоретические величины  $\ell$  и  $\delta$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Переход от равновесного  $R_e$  к эффективному  $R_g$  расстоянию  $\text{Ce—F}$  мы выполнили с введением колебательной и вращательной поправок:  $R_g = R_e + \Delta R_{\text{vib}} + \Delta R_{\text{rot}}$ . Колебательный вклад  $\Delta R_{\text{vib}}$  найден с учетом нелинейности преобразования от нормальных к естественным координатам [23–25]. В этом приближении поправка  $\Delta R_{\text{vib}}$  зависит только от ангармонической составляющей силового поля молекулы, причем основной вклад в величину  $\Delta R_{\text{vib}}$  вносит кубическая силовая постоянная растяжения связи  $\text{Ce—F}$  ( $f_3$ ). Мы оценили величину  $f_3$  с использованием коэффициента  $a = 1,46 \text{ \AA}^{-1}$  функции Морзе для связи  $\text{Ce—F}$  в молекуле  $\text{CeF}_4$ . Величина  $a$  была найдена по формуле:  $a = -f_3/3f_2$  с использованием приближенного соотношения  $f_3/f_2 \approx 2F_{111}/F_{11}$ , где  $F_{111}$  и  $F_{11}$  — кубическая и квадратичная силовые постоянные для полносимметричной колебательной координаты  $S_1(a)$ . Симметризованные силовые константы  $F_{111}$  и  $F_{11}$  найдены численным методом [16] в приближении CCSD(T)/b3. Вращательная поправка  $\Delta R_{\text{rot}}$  вычислена классически [26] как эффект центробежного растяжения связей  $\text{Ce—F}$ . Вычисление поправок  $\Delta R_{\text{vib}}$  и  $\Delta R_{\text{rot}}$  проведено с помощью программы SHRINK [23, 24]. Суммарный колебательно-вращательный вклад в величину эффективного межъядерного расстояния  $R_g(\text{Ce—F})$  в молекуле  $\text{CeF}_4$  при  $T = 1180$  К составил:  $\Delta R_{\text{vib}} + \Delta R_{\text{rot}} = 0,0093 + 0,0015 = 0,0108 \text{ \AA}$ . С использованием величины  $R_e(\text{Ce—F})$   $2,036 \text{ \AA}$ , найденной в приближении CCSD(T)/b3, мы получили значение  $R_g(\text{Ce—F})$   $2,047 \text{ \AA}$ . Эта величина выше экспериментальной на  $0,01 \text{ \AA}$ , что согласуется с результатами анализа базисных эффектов (см. табл. 1), дающими основание предполагать понижение теоретической величины  $R_e(\text{Ce—F})$  при дальнейшем расширении базиса. Вычисленная нами поправка  $R_g(\text{Ce—F}) - R_e(\text{Ce—F})$   $0,011 \text{ \AA}$ , будучи применена к экспериментальному значению  $R_g(\text{Ce—F})$  [3], дает следующее значение величины равновесного межъядерного расстояния  $\text{Ce—F}$  в молекуле тетрафторида церия:  $R_e(\text{Ce—F})$   $2,025(5) \text{ \AA}$ . Отметим, что в работе [3] была получена явно заниженная оценка этой величины:  $R_e(\text{Ce—F})$   $2,009(5) \text{ \AA}$ . При вычислении колебательного вклада в величину  $R_g$  авторы [3] не учли нелинейность связи между нормальными и естественными колебательными координатами молекулы.

Аналогичные расчеты эффективных геометрических параметров и средних амплитуд колебаний были выполнены для молекулы  $\text{CeCl}_4$  (см. табл. 4). При вычислении расстояния  $R_g(\text{Ce—Cl})$  была использована величина параметра функции Морзе  $a = 1,32 \text{ \AA}^{-1}$ , найденная в приближении CCSD(T)/b3. Можно надеяться, что результаты этих расчетов будут полезны в будущих электронографических исследованиях молекулы  $\text{CeCl}_4$ .

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

С применением высоких теоретических приближений предсказаны геометрическое строение, силовые поля и колебательные спектры молекул  $\text{CeX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Выполнен анализ влияния на результаты неэмпирических расчетов молекулярных параметров тетрагалогенидов церия полноты набора базисных функций и степени учета электронной корреляции. Показана важная роль поляризационных функций  $g$ -типа в базисе на атоме церия. Обнаружена расходимость рядов теории возмущений Меллера—Плессе при вычислении свойств рассмотренных молекул. Найдены величины лантанидного сжатия связей металл—галоген при переходе от тетрагалогенидов церия к соответствующим тетрагалогенидам гафния. Предложена новая интерпретация наблюдаемых спектров КР молекулы  $\text{CeF}_4$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Конкурсный центр фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государ-



ственном университете), проект № E02-5.0-307. Некоторые вычисления были выполнены с участием студентов Д.Ю. Литвинова и К.П. Смирновой. Авторы благодарят В.А. Сипачева за разрешение использовать программу SHRINK.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухмарина В.Н., Герасимов А.Ю., Предтеченский Ю.Б. и др. // Оптика и спектроскоп. – 1992. – **72**, № 1. – С. 69 – 74.
2. Петров В.М., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. и др. // Докл. АН СССР. – 1981. – **259**, № 6. – С. 1399 – 1403.
3. Гиричева Н.И., Краснова О.Г., Гиричев Г.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 2. – С. 239 – 246.
4. Lanza G., Fragalà I.L. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 41. – P. 7990 – 7995.
5. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
7. Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005); see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
8. Davidson E.R., Silver D.W. // Chem. Phys. Lett. – 1977. – **52**, N 3. – P. 403 – 406.
9. Piecuch P., Kucharski S.A., Kowalski K. et al. // Comput. Phys. Commun. – 2002. – **149**, N 2. – P. 71 – 96.
10. Nakano H. // J. Chem. Phys. – 1993. – **99**, N 10. – P. 7983 – 7992.
11. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // Ibid. – 1984. – **81**, N 12. – P. 6026 – 6033.
12. Stevens W.J., Krauss M., Basch H. et al. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**, N 2. – P. 612 – 630.
13. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5555 – 5565.
14. Poirier R., Kari R., Csizmadia I.G. // Phys. Sci. Data. – 1985. – **24**. – P. 674.
15. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. et al. // Ibid. – 1984. – **16**. – P. 426.
16. Соломоник В.Г. Дис. ... докт. хим. наук. – М.: МГУ, 1993.
17. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. – М.: Мир, 1971.
18. Lee T.J., Taylor P.R. // Int. J. Quant. Chem. – 1989. – **S23**. – P. 199 – 207.
19. Kuczera K. // J. Mol. Struct. – 1987. – **160**, N 1-2. – P. 159 – 177.
20. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 3. – С. 218 – 228.
21. Solomonik V.G., Izgorodina E.I., Pogrebnaya T.P. // Russ. J. Phys. Chem. – 2000. – **74**, S2. – P. 237 – 245.
22. Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L. // J. Less-Common Met. – 1975. – **39**, N 2. – P. 309 – 334.
23. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1985. – **121**. – P. 143 – 151.
24. Sipachev V.A. Vibrational Effects in Diffraction and Microwave Experiments / I. Hargittai and M. Hargittai (Eds.), Advances in Molecular Structure Research. – JAI: Greenwich. – 1999. – **5**. – P. 323 – 371.
25. Sipachev V.A. // Struct. Chem. – 2000. – **11**, N 2-3. – P. 167 – 172.
26. Iwasaki M., Hedberg K. // J. Chem. Phys. – 1962. – **36**, N 11. – P. 2961 – 2963.