

УДК 544.18:544.162.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЯДЕРНОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЫ  $\text{LaI}_3$ .  
I. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
В ГАРМОНИЧЕСКОМ И АНГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ**

© 2007 Н.И. Гиричева<sup>1\*</sup>, Г.В. Гиричев<sup>2</sup>, С.В. Смородин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 25 октября 2006 г.

С использованием метода B3LYP/SDD,SDD выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии молекулы  $\text{LaI}_3$  вдоль нормальных координат. Показано, что наибольшей ангармоничностью обладает потенциальная функция неплоского колебания  $\nu_2(A_2'')$ . Установлено влияние ангармоничности на величину среднеквадратичных амплитуд колебаний и колебательный спектр молекулы.

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

**ВВЕДЕНИЕ**

Существенно возросшие в последнее время возможности вычислительной техники и ее доступность способствовали развитию квантовохимических методов расчета свойств молекул, приблизив их по предсказательной способности к экспериментальным. В первую очередь это относится к расчету структуры свободных от коллективного взаимодействия молекул. Спецификой сегодняшних квантовохимических исследований молекулярной структуры является то, что практически все они заканчиваются расчетом гипотетической равновесной геометрии ( $r_e$ -структуры), наблюдать которую в принципе невозможно. В то же время определяемая экспериментально молекулярная структура зависит от метода исследования и условий проведения опыта, что порождает серьезную проблему сопоставления экспериментальных и теоретических данных.

Одним из основных экспериментальных методов определения строения свободных молекул является газовая электронография. В электронографическом исследовании получают параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекул, которые являются усредненными по всем электронным, колебательным и вращательным уровням, заселенным в условиях эксперимента, и могут заметно отличаться от равновесных  $r_e$ -параметров. Центробежное искажение вносит несущественный по сравнению с погрешностью эксперимента вклад в величину  $r_g$ . Наиболее значимое влияние на  $r_g$ -геометрию оказывает колебательное движение атомов в молекуле.

Обычно авторы экспериментальных исследований пытаются учесть колебательные поправки и перейти от  $r_g$ -параметров к параметрам  $r_e^h$ ,  $r_\alpha$  или  $r_{h1}$ , формально (по физическому смыслу) более близким к равновесным. Колебательные поправки рассчитываются, как правило, в гармоническом приближении к потенциальной функции молекулы с использованием линейризованных или криволинейных координат [1—7].

Для нежестких молекул чаще всего отделяют движения с большой амплитудой от остальных колебаний, которые рассматриваются как гармонические. В этих случаях электронографи-

\* E-mail: girichev@isuct.ru

ческие данные используют для определения как равновесной геометрии молекулы, так и параметров потенциальной функции, соответствующей нежесткой координате [7—13].

Таким образом, существующая методика анализа электронографических данных включает стадию перехода от  $r_g$ - к  $r_e$ -параметрам, которая основана на ряде допущений и приближений, приводящих к тому, что погрешность в рекомендуемом значении  $r_e$  в 1,5—2 раза превышает погрешность в экспериментально определяемом  $r_g$ -параметре.

В последние несколько лет нами ведется систематическое изучение строения молекул тригалогенидов лантанидов электронографическим методом [13—18]. Наряду со значимостью структурных данных для развития стереохимии неорганических соединений, электронографические данные для свободных молекул  $\text{LnHal}_3$  являются важным источником информации при тестировании квантовохимических методов расчета структуры молекул разнообразных соединений, в состав которых входит атом лантанида.

Для небольших симметричных молекул, подобных  $\text{LnHal}_3$ , логичным и вполне доступным на сегодняшний день является способ сопоставления "эксперимент — квантовая химия", который заключается в теоретическом расчете эффективных  $r_g$ -параметров и их сравнении с экспериментальными величинами  $r_g$ , не искаженными какими-либо предположениями о ядерной динамике молекулы, что неизбежно наблюдается в традиционном подходе при пересчете найденных экспериментально  $r_g$ -параметров в равновесные параметры  $r_e$ . При этом выбранным квантовохимическим методом могут быть рассчитаны все структурные параметры, относящиеся к эффективной  $r_g$ -конфигурации: межъядерные расстояния, амплитуды колебаний и величины эффектов сокращения. Т.е., задачей теории будет являться предсказание характеризующих объект величин, доступных для измерения на опыте. Кроме того, квантовохимический расчет  $r_g$ -структуры позволяет учесть как ангармоничность потенциальной функции, так и смещения ядер при внутримолекулярных движениях, форма которых может существенно отличаться от линейризованных координат, используемых в теории малых гармонических колебаний.

Из класса молекул  $\text{LnHal}_3$  исследования подобного рода частично были выполнены в работе [19]. Авторы рассчитали функции потенциальной энергии для двух из шести нормальных координат — для координаты  $Q_1$  полносимметричного валентного колебания, соответствующего частоте  $\nu_1$ , и для координаты  $Q_2$  неплоского инверсионного колебания (частота  $\nu_2$ ) молекул  $\text{GdF}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ . Потенциальная функция  $U(Q_2)$  была использована для расчета эффективного валентного угла  $\angle_g(\text{Hal—Ln—Hal})$  при заданной температуре. Кроме того, в работе [19] были рассчитаны величины термически средних межъядерных расстояний  $\langle r(\text{Ln—Hal}) \rangle_T$  отдельно для полносимметричного валентного и для инверсионного колебания.

Недавно в работе [20] с использованием результатов квантовохимических расчетов была проведена оценка параметров эффективной конфигурации молекул  $\text{ScF}_3$  и  $\text{FeF}_3$ , т.е. на основании рассчитанной квантовохимически равновесной  $r_e$ -структуры были оценены  $r_g$ -параметры этих молекул. Температура, для которой проводились расчеты, соответствовала температуре электронографических экспериментов, и составляла 1600 и 1750 К для  $\text{ScF}_3$  и 1037 и 1260 К для  $\text{FeF}_3$ . Однако при расчете колебательных характеристик — амплитуд колебаний  $l(\text{M—F})$ ,  $l(\text{F...F})$  и эффекта сокращения  $\delta(\text{F...F})$  — авторы [20] использовали гармоническое приближение, причем силовые постоянные были найдены при сканировании поверхности потенциальной энергии вблизи минимума.

Следует отметить, что такое исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) может быть оправдано только для жестких молекул с малой ангармоничностью колебаний и при невысоких температурах. При температурах же порядка 1000 К заселенность возбужденных колебательных состояний становится существенной, и эффекты, связанные с ангармоничностью колебаний, могут быть весьма значимы.

Предлагаемые статьи посвящены квантовохимическому исследованию ядерной динамики молекулы  $\text{LaI}_3$  в гармоническом и ангармоническом приближении потенциальной функции (настоящая работа), а также расчету параметров температурно-усредненной эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы [21].

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные параметры молекулы LaI<sub>3</sub>

Метод	Симметрия	$r_e(\text{La—I}),$ Å	$\angle(\text{I—La—I}),$ град.	$\nu_1(A_1),$ см <sup>-1</sup>	$\nu_2(A_2''),$ см <sup>-1</sup>	$\nu_3(E'),$ см <sup>-1</sup>	$\nu_4(E'),$ см <sup>-1</sup>	Литература
IR/gas	$D_{3h}$				(25)*	191		[ 33 ]
CISD+Q/ECP <sub>s</sub> 3f, ECP <sub>s</sub> d	$D_{3h}$	2,981	120,0	139**	14	199	32	[ 32 ]
B3LYP/SDD, SDD	$D_{3h}$	2,983	120,0	133,3	12,4	190	30,3	[ 18 ]
ЭГ, $r_g, 1142$ К		2,961(6)***	116,5(9)***					[ 18 ]

\*Приведена в оригинальной статье с примечанием "приблизительная величина".

\*\*Курсивом выделены значения гармонических частот колебаний  $\omega_k$ .

\*\*\*Параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации, полученные методом газовой электронографии.

Молекула LaI<sub>3</sub> среди молекул тригалогенидов лантанидов имеет наибольшую длину связи металл—галоген, самые низкие частоты колебаний, и, следовательно, у нее могут быть наиболее ярко выражены свойства, связанные со структурной нежесткостью. Последняя в значительной мере определяет различие между параметрами равновесной и эффективной конфигураций. Существенно то, что недавно было проведено электронографическое исследование паров LaI<sub>3</sub> при  $T = 1142$  К с использованием современных методик получения экспериментального материала [ 18 ]. В ходе исследования [ 18 ] был получен набор структурных параметров молекулы LaI<sub>3</sub> (табл. 1) — термически средние межъядерные расстояния  $r_g(\text{Ln—I})$  и  $r_g(\text{I...I})$ , соответствующие им амплитуды колебаний  $l(\text{Ln—I})$  и  $l(\text{I...I})$  и эффективное сокращение  $\delta(\text{I...I})$ . На сегодняшний день этот набор экспериментальных параметров представляется достаточно надежным и приемлемым для тестирования моделей ядерной динамики, а также метода/базиса, используемого для расчетов ППЭ.

## ДЕТАЛИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Все расчеты были выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала Бекке—Ли—Янга—Парра (B3LYP) [ 22 ]. Для атомов La и I были использованы квазирелятивистские псевдопотенциалы RECP и валентные базисные наборы, рекомендованные штутгартской группой (SDD) [ 23 ]. Атом лантана имел атомный остов [Ar 3d<sup>10</sup>] и 29 валентных электронов, а атомы I имели остов [Kr 4d<sup>10</sup>] и по 7 валентных электронов. Соответствующие базисные наборы для валентных электронов La представляли функции [10s8p5d4f3g], а для атомов I — функции [2s3p]. Вычисления проводились с использованием пакета программ PC GAUSSIAN-03 [ 24 ]. Полную оптимизацию геометрии молекулы, соответствующую минимуму на поверхности потенциальной энергии, проводили до величины градиента 10<sup>-9</sup> ат. ед., накладывая ограничение по симметрии, учитывающее наличие поворотной оси третьего порядка C<sub>3</sub>. Мультиплетность молекулы принималась равной 1.

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Многочисленные примеры квантовохимического расчета строения и колебательных спектров молекул тригалогенидов лантанидов показывают, что их результаты в существенной степени зависят от выбора метода расчета и базисного набора (см., например, [ 25—32 ]).

Как отмечено выше, в настоящей работе все теоретические расчеты выполнены на уровне B3LYP/SDD.

В работе [ 18 ] нами указанным методом была проведена геометрическая оптимизация, рассчитаны квадратичные силовые постоянные и гармонические частоты колебаний молекулы LaI<sub>3</sub>. Результаты расчетов можно считать приемлемыми (см. табл. 1), так как получена та же  $D_{3h}$ -симметрия равновесной геометрической конфигурации, которая следует из эксперимента, величина межъядерного расстояния  $r(\text{La—I})$  близка к полученной электронографически [ 18 ],

а расчетная частота колебаний  $\nu_3$  совпадает с измеренной в ИК спектре газообразного  $\text{LaI}_3$  [ 33 ]. Экспериментальные данные для других частот колебаний в литературе отсутствуют.

Представляется интересным сопоставить рассчитанные молекулярные характеристики с таковыми, полученными авторами [ 32 ] на теоретическом уровне CISD+Q/ECP<sub>s</sub>3f,ECP<sub>s</sub>d. Как следует из табл. 1, более экономная с точки зрения вычислительных ресурсов комбинация метод/базис B3LYP/SDD дает практически те же результаты, что и комбинация CISD+Q/ECP<sub>s</sub>3f,ECP<sub>s</sub>d.

### РАСЧЕТ СЕЧЕНИЙ ППЭ ВДОЛЬ НОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ

На втором этапе исследований проводилось сканирование поверхности потенциальной энергии молекулы  $\text{LaI}_3$  вдоль нормальных координат.

Молекула  $\text{LaI}_3$  имеет 6 колебательных степеней свободы, связанных с нормальными координатами  $Q_k$ .

Неприводимое колебательное представление плоской молекулы  $\text{MX}_3$  симметрии  $D_{3h}$  имеет вид

$$\Gamma = A'_1 + A''_2 + 2E'. \quad (1)$$

В соответствии с (1) в молекуле имеется полносимметричное валентное колебание с частотой  $\nu_1(A'_1)$ , неплоское колебание пирамидальной инверсии с частотой  $\nu_2(A''_2)$  и два дважды вырожденных колебания, одно из которых является валентным —  $\nu_3(E')$ , а другое деформационным —  $\nu_4(E')$ . На рис. 1 показаны формы всех шести нормальных колебаний молекулы  $\text{LaI}_3$ , определяемых соответствующими нормальными координатами  $Q_k$ , которые в свою очередь связаны с естественными колебательными координатами  $r_i$ ,  $\alpha_i$  и  $h_i$ .

Как видно из рис. 2, в качестве естественных координат используются  $r_i$ -отклонение межъядерного расстояния  $\text{La—I}$  от равновесного значения, и  $\alpha_i$  — отклонение валентного угла  $\text{I—La—I}$  от равновесного значения. Координата  $h_i$  — мгновенная высота пирамиды, которая отвечает инверсионному колебанию молекулы, — на рис. 2 не показана.

Связь между нормальными  $Q_k$ , естественными координатами  $r_i$ ,  $\alpha_i$  и  $h_i$  и координатами симметрии  $S_n$  представлена выражениями (2)—(7) (см., например, [ 34 ]):

$$Q_1(A'_1) = a_1 \cdot S_1(A'_1), \quad S_1(A'_1) = (3)^{-1/2} \cdot (r_1 + r_2 + r_3), \quad (2)$$

$$Q_2(A''_2) = a_2 \cdot S_2(A''_2), \quad S_2(A''_2) = (3)^{-1/2} \cdot (h_1 + h_2 + h_3), \quad (3)$$

$$Q_{3a}(E') = a_{33} \cdot S_{3a}(E') + a_{34} \cdot S_{4a}(E'), \quad S_{3a}(E') = (6)^{-1/2} \cdot (2r_1 - r_2 - r_3), \quad (4)$$

$$Q_{4a}(E') = a_{43} \cdot S_{3a}(E') + a_{44} \cdot S_{4a}(E'), \quad S_{4a}(E') = (6)^{-1/2} \cdot r_e \cdot (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3), \quad (5)$$

$$Q_{3b}(E') = a_{33} \cdot S_{3b}(E') + a_{34} \cdot S_{4b}(E'), \quad S_{3b}(E') = (2)^{-1/2} \cdot (r_2 - r_3), \quad (6)$$

$$Q_{4b}(E') = a_{43} \cdot S_{3b}(E') + a_{44} \cdot S_{4b}(E'), \quad S_{4b}(E') = (2)^{-1/2} \cdot r_e \cdot (\alpha_2 - \alpha_3). \quad (7)$$

Отметим, что, согласно [ 35 ], координате симметрии неплоского колебания  $S_2(A''_2)$  соответствует элемент матрицы кинематических коэффициентов

$$G_2 = (3/m_M + 1/m_X). \quad (8)$$

Расчеты сечений поверхности потенциальной энергии вдоль нормальных координат выполнены по следующей схеме. Для каждой нормальной координаты осуществлялось сканирование сечения ППЭ в таком интервале значений  $Q_k$ , который обеспечивал изменение потенциальной энергии  $U(Q_k)$  от 0 до значений, несколько превышающих  $3RT$ . Значение температуры  $T$ , равное 1142 К, соответствовало температуре электронографического эксперимента [ 18 ]. При этом использовалось допущение об отделимости координат  $Q_k$ .

Расчет мгновенной геометрической конфигурации, соответствующей определенному значению нормальной координаты, осуществлялся с помощью программы ANOCOR [ 36 ], устанавливающей связь между нормальными  $Q_k$ , естественными координатами  $r_i$ ,  $\alpha_i$  и  $h_i$  и коорди-

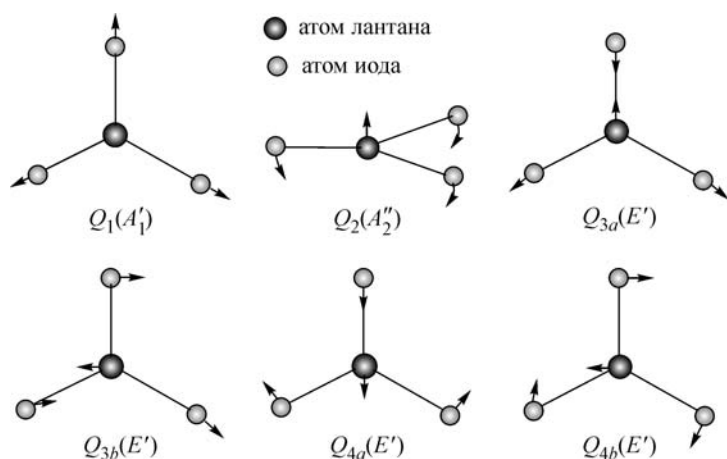


Рис. 1. Формы нормальных колебаний молекулы  $\text{LaI}_3$

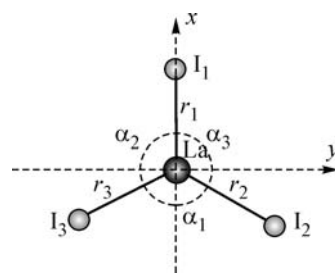


Рис. 2. Обозначения естественных колебательных координат, соответствующих плоским колебаниям молекулы  $\text{LaI}_3$ :  $r_i$  — изменение межъядерного расстояния  $\text{La—I}$  от равновесного значения,  $\alpha_i$  — изменение валентного угла  $\text{I—La—I}$  от равновесного значения

натами симметрии  $S_n$ . Потенциальная функция каждого нормального колебания была рассчитана с переменным шагом, наименьшим вблизи минимума. Сечения поверхности потенциальной энергии для пяти координат  $Q_1(A_1')$ ,  $Q_{3a}(E')$ ,  $Q_{3b}(E')$ ,  $Q_{4a}(E')$  и  $Q_{4b}(E')$  показаны на рис. 3. Общее число точек, изображающих каждую потенциальную функцию, составляет от 19 до 25. Полученные дискретные зависимости потенциальной энергии  $U(Q_k)$  аппроксимировали полиномами 6-й степени. При этом коэффициенты корреляции были не менее 0,9999. В дальнейшем эти потенциальные функции будем называть ангармоническими  $U_{\text{anh}}(Q_k)$ . На рис. 3 они показаны жирными линиями.

На тех же рисунках тонкими линиями даны соответствующие квадратичные функции  $U_{\text{harm}}(Q_k)$ , рассчитанные по формуле

$$U_{\text{harm}}(Q_k) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_k^2, \quad (9)$$

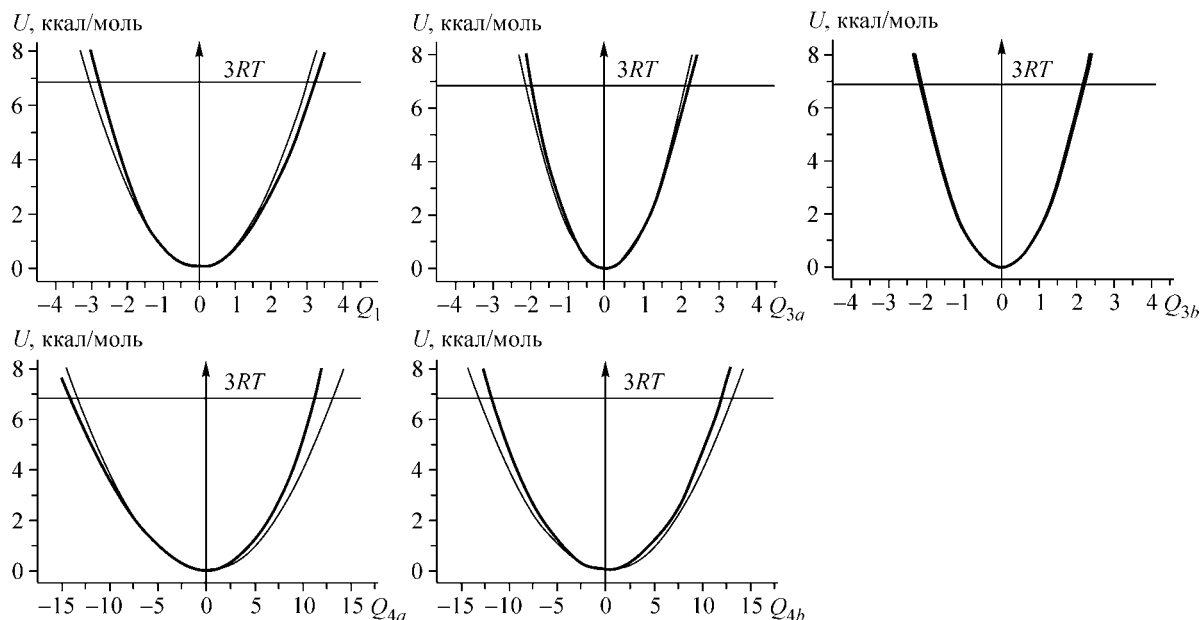


Рис. 3. Ангармонические  $U_{\text{anh}}(Q_k)$  (жирные линии) и гармонические  $U_{\text{harm}}(Q_k)$  (тонкие линии) потенциальные функции нормальных колебаний, совершающихся в плоскости молекулы. На всех графиках показано значение энергии, соответствующее  $3RT$ , где  $T = 1142 \text{ K}$  — температура электронографического эксперимента для  $\text{LaI}_3$  [18]

где  $\omega_k$  — гармоническая частота колебания, полученная по стандартной процедуре в программе GAUSSIAN-03.

Кроме того, на рис. 3 показано значение энергии, равное  $3RT$  ( $T = 1142$  К). Отметим, что в соответствии с распределением Больцмана, менее 1 % молекул из равновесного ансамбля при температуре  $T$  имеют энергию выше  $3RT$ .

#### МОДЕЛИ ЯДЕРНОЙ ДИНАМИКИ НЕПЛОСКОГО КОЛЕБАНИЯ $\nu_2(A_2'')$

В случае нормальной координаты  $Q_2(A_2'')$  расчеты проводились для пяти разных моделей ядерной динамики, отличающихся как видом потенциальных функций  $U(Q_2)$  (гармонические или ангармонические), так и предположениями о характере смещений ядер при колебаниях (линеаризованные смещения или криволинейные — жесткий и нежесткий инверторы, рис. 4).

Были испытаны следующие модели:

1. Жесткий инвертор в сочетании с гармонической потенциальной функцией

$$R_i = r_e, \quad U_{\text{harm}}(Q_2) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_k^2.$$

2. Жесткий инвертор в сочетании с ангармонической потенциальной функцией

$$R_i = r_e, \quad U_{\text{anh}}(Q_2) = a_2 \cdot Q_2^2 + a_4 \cdot Q_2^4 + a_6 \cdot Q_2^6.$$

3. Линеаризованные координаты в сочетании с гармонической потенциальной функцией

$$R_i = r_e / \cos \beta_i, \quad U_{\text{harm}}(Q_2) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_2^2.$$

4. Линеаризованные координаты в сочетании с ангармонической потенциальной функцией

$$R_i = r_e / \cos \beta_i, \quad U_{\text{anh}}(Q_2) = a_2 \cdot Q_2^2 + a_4 \cdot Q_2^4 + a_6 \cdot Q_2^6.$$

5. Нежесткий инвертор в сочетании с ангармонической потенциальной функцией

$$R_i = r_e + c_2 \cdot Q_2^2 + c_4 \cdot Q_2^4 + c_6 \cdot Q_2^6,$$

$$U_{\text{anh}}(Q_2) = a_2 \cdot Q_2^2 + a_4 \cdot Q_2^4 + a_6 \cdot Q_2^6,$$

где  $r_e$  — равновесное расстояние La—I,  $R_i$  — мгновенное значение расстояния La—I,  $\pi/2 + \beta_i$  — мгновенное значение угла между осью симметрии  $C_3$  и линией связи  $R_i$ .

Потенциальные функции, соответствующие разным моделям неплоского колебания, показаны на рис. 5.

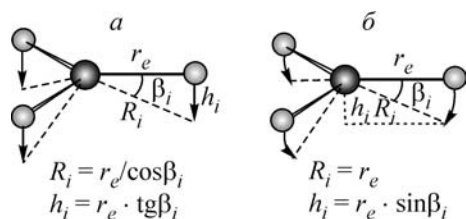


Рис. 4. Взаимосвязь мгновенной высоты пирамиды  $h_i$  и угла  $\beta_i$  при разных моделях смещений ядер в процессе инверсионного колебания: *a* — линеаризованные, *b* — криволинейные смещения (модель жесткого инвертора)

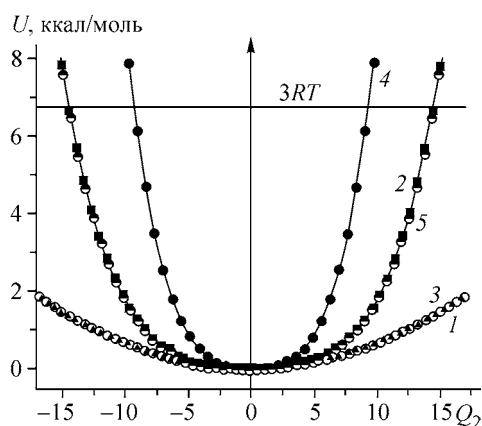


Рис. 5. Потенциальные функции для разных моделей неплоского колебания: 1 — жесткий инвертор + гармоническая потенциальная функция; 2 — жесткий инвертор + ангармоническая потенциальная функция; 3 — линеаризованные координаты + гармоническая потенциальная функция; 4 — линеаризованные координаты + ангармоническая потенциальная функция; 5 — нежесткий инвертор + ангармоническая потенциальная функция

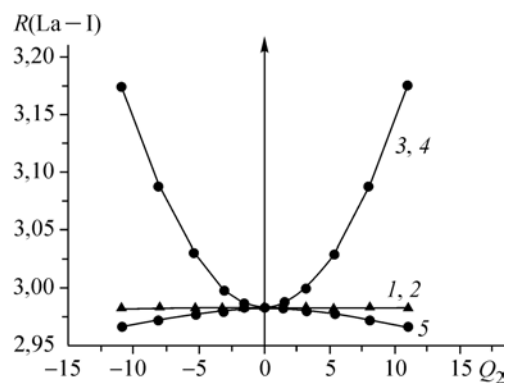


Рис. 6. Зависимость межъядерного расстояния  $R_i$  от координаты  $Q_2$  в разных моделях неплоского колебания: модели 1 и 2 жесткого инвертора; модели 3 и 4 с линеаризованными координатами; модель 5 нежесткого инвертора

Для моделей 1 и 3 использовали разные выражения, связывающие  $R_i$  и  $Q_2$ , но одну и ту же гармоническую потенциальную функцию (9), рассчитанную по гармонической частоте колебания  $\omega_2 = 12,4 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1). Поэтому графики  $U(Q_2)$  для этих моделей совпадают.

Для моделей 2, 4 и 5 потенциальные функции (см. рис. 5) были получены в квантовохимических расчетах посредством сканирования поверхности потенциальной энергии вдоль координаты  $Q_2$ . Причем потенциальные функции в моделях 2 и 4 построены на основании расчетов, в которых заданному значению угла  $\beta_i$  соответствовало определенное значение расстояния  $R_i$  (см. рис. 4), т.е. без оптимизации геометрических параметров молекулы. Функция  $U(Q_2)$  модели 5 получена в расчетах с оптимизацией межъядерного расстояния  $R_i$  при различных фиксированных значениях угла  $\beta_i$ .

На рис. 6 показаны графики зависимости величины межъядерного расстояния  $R_i$  от нормальной координаты  $Q_2$  в разных моделях ядерной динамики. Заметим, что в модели жесткого инвертора межъядерное расстояние  $R_i$  не меняется с ростом пирамидальности молекулы, в моделях 3 и 4 с линеаризованными координатами оно резко возрастает, а в модели нежесткого инвертора 5 происходит его незначительное сокращение.

#### СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ АМПЛИТУДЫ И АНГАРМОНИЧНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Из графиков потенциальных функций, представленных на рис. 3 и характеризующих плоские колебания молекулы, следует, что при малых отклонениях от положения равновесия функции  $U_{\text{anh}}(Q_k)$  близки к гармоническим потенциальным функциям. С увеличением этого отклонения различие между  $U_{\text{anh}}(Q_k)$  и  $U_{\text{harm}}(Q_k)$  становится заметным, причем наименьшей ангармоничностью обладают потенциальные функции координат  $Q_{3a}$  и  $Q_{3b}$ .

Рассмотрим влияние ангармоничности колебаний на такие статистические характеристики как средние значения координат  $\langle Q_k \rangle$  и среднеквадратичные амплитуды нормальных колебаний  $\langle Q_k^2 \rangle$ , где  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по температуре.

Так как крутизна гармонических и ангармонических функций для координат  $Q_1$ ,  $Q_{3a}$  и  $Q_{3b}$  валентных колебаний примерно одинакова, то следует ожидать, что среднеквадратичные амплитуды  $\langle Q_1^2 \rangle$ ,  $\langle Q_{3a}^2 \rangle$  и  $\langle Q_{3b}^2 \rangle$ , рассчитанные на основе гармонических и ангармонических функций, будут близки. Однако, если в гармоническом приближении среднее значение координат  $\langle Q_1 \rangle$  и  $\langle Q_{3a} \rangle$  равно нулю, то в ангармоническом приближении величины  $\langle Q_1 \rangle$  и  $\langle Q_{3a} \rangle$  отличны от нуля, поскольку ветви ангармонических функций  $U_{\text{anh}}(Q_k)$  для этих координат смещены в сторону больших значений колебательной координаты. В то же время потенциальная функция для моды  $Q_{3b}$  симметрична относительно оси  $y$ , поэтому среднее значение этой координаты равно нулю.

Для деформационного колебания  $\nu_4(E')$  ветви ангармонических функций  $U_{\text{anh}}(Q_{4a})$  и  $U_{\text{anh}}(Q_{4b})$  заметно круче гармонических, поэтому среднеквадратичные амплитуды  $\langle Q_{4a}^2 \rangle$  и  $\langle Q_{4b}^2 \rangle$  этого колебания должны быть меньше рассчитанных в гармоническом приближении.

Из потенциальных функций  $U(Q_2)$  пяти моделей неплоского колебания (см. рис. 5) видно, что гармонические потенциальные функции моделей 1 и 3 обладают наименьшей крутизной. Однако нужно иметь в виду, что они представляют собой не что иное, как экстраполяцию квад-

ратичной потенциальной функции, найденной при параболической аппроксимации поверхности потенциальной энергии вблизи точки с  $Q_2 = 0$ , в область больших значений  $Q_2$ .

Из трех ангармонических потенциальных функций (модели 2, 4, 5) наиболее предпочтительной представляется функция (5), поскольку она соответствует меньшей энергии при текущем значении координаты  $Q_2$ .

В силу симметричности функций  $U(Q_2)$  среднее значение координаты  $\langle Q_2 \rangle$  равно нулю независимо от модели ядерной динамики. Однако величина среднеквадратичной амплитуды  $\langle Q_2^2 \rangle$  будет определяться характером используемой модели. Из рис. 5 видно, что модели 1 и 3, основанные на гармонических потенциальных функциях, приводят к величине  $\langle Q_2^2 \rangle$  большей, чем в моделях 2 и 5, причем эта разница будет быстро увеличиваться с ростом температуры. В то же время модель 4 ведет к занижению величины  $\langle Q_2^2 \rangle$  по сравнению с моделями 2 и 5.

Отметим, что быстрый рост потенциальной энергии с ростом  $Q_2$  в модели 4 связан со значительным увеличением межъядерного расстояния  $R_i$  за счет использования линейризованных координат (см. рис. 4 и 6).

#### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ. ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЧНОСТИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Найденные ангармонические потенциальные функции нормальных колебаний были использованы при решении одномерных уравнений Шредингера для каждой колебательной моды. В качестве примера на рис. 7 и 8 приведены колебательные уровни энергии и графики квадратов собственных волновых функций для полносимметричного  $A_1'$  и инверсионного  $A_2''$  колебаний. Там же для сравнения даны те же характеристики, рассчитанные в гармоническом приближении.

Как следовало ожидать, с ростом квантового числа  $\nu$  различие между функциями  $\psi_\nu^2(Q_k)$  в гармоническом и ангармоническом приближениях возрастает. Причем ангармонические функции  $\psi_\nu^2(Q_1)$  колебания  $A_1'$  растягиваются в сторону положительных значений координаты  $Q_1$  по

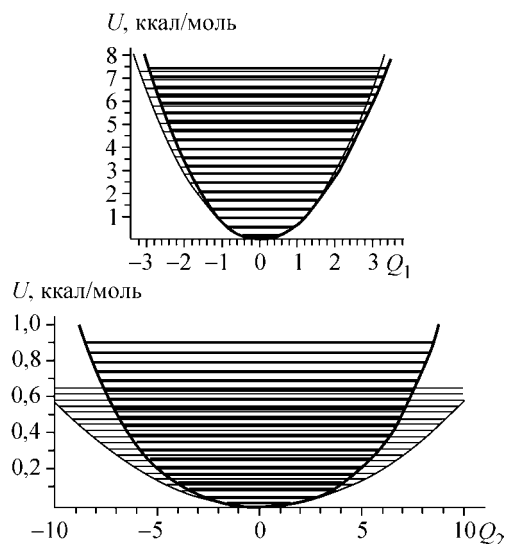


Рис. 7. Колебательные уровни энергии для полносимметричного  $A_1'(Q_1)$  и инверсионного  $A_2''(Q_2)$  колебаний.

Тонкими линиями показаны уровни энергии, рассчитанные в гармоническом приближении

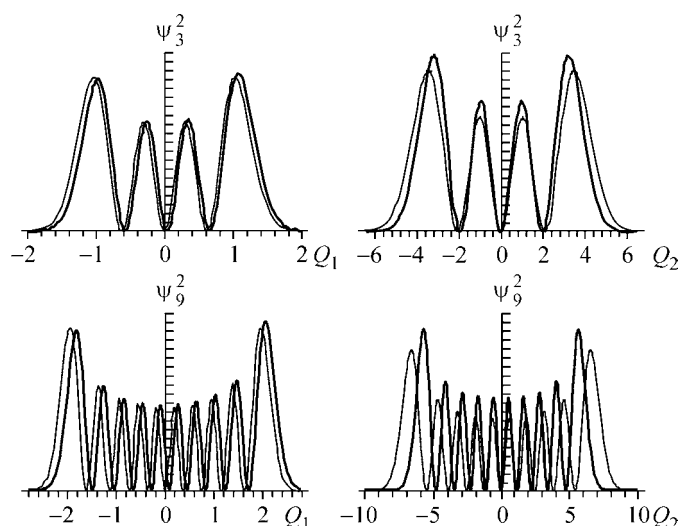


Рис. 8. Графики квадратов собственных волновых функций  $\psi_3^2$  и  $\psi_9^2$  для полносимметричного  $A_1'(Q_1)$  и инверсионного  $A_2''(Q_2)$  колебаний.

Жирными линиями показаны функции, рассчитанные в ангармоническом приближении, тонкими линиями — в гармоническом



Гармонические частоты  $\omega_k$  и частоты переходов  $\nu_{i \rightarrow j}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) между колебательными уровнями, полученные для молекулы  $\text{LaI}_3$  с учетом ангармоничности потенциальных функций

Частота	$\nu_1(A_1')$	$\nu_2(A_2'')$ *	$\nu_3(E')$	$\nu_4(E')$
$\omega_k$	133,3	12,4	190,0	30,3
$\nu_{0 \rightarrow 1}$	131,4	13,2	192,6	32,1
$\nu_{1 \rightarrow 2}$	131,9	13,8	192,3	32,0
$\nu_{2 \rightarrow 3}$	132,2	14,3	192,1	31,9
$\nu_{3 \rightarrow 4}$	132,6	14,8	191,9	31,9
...	...	...	...	...
$\nu_{15 \rightarrow 16}$	133,6	18,6	191,7	31,3
$\nu_{39 \rightarrow 40}$		24,5		

\*Использована потенциальная функция нежесткого инвертора (модель 5).

сравнению с гармоническими, а ангармонические функции  $\psi_v^2(Q_2)$  колебания  $A_2''$  симметрично сжимаются по сравнению с аналогичными гармоническими функциями (см. рис. 8).

В табл. 2 представлены значения гармонических частот  $\omega_k$  и частот переходов  $\nu_{i \rightarrow j}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) между колебательными уровнями, рассчитанных с учетом ангармоничности потенциальных функций. Видно, что частоты переходов для всех колебательных мод, за исключением неплоского колебания  $A_2''$ , близки к гармоническим частотам колебаний  $\omega_k$  и слабо изменяются с ростом колебательного квантового числа  $\nu$ . В то же время частоты переходов моды  $A_2''$  заметно возрастают с ростом  $\nu$ , в результате частота перехода  $\nu_{15 \rightarrow 16}$  оказывается на 42 % выше фундаментальной частоты  $\nu_{0 \rightarrow 1}$ .

Представленный выше материал позволяет сделать заключение, что из колебательных спектров молекул рассматриваемого типа вряд ли возможно надежно определить ангармоничность из-за ее малого проявления в колебаниях  $\nu_1(A')$ ,  $\nu_3(E')$  и  $\nu_4(E')$  и трудности измерений в спектральной области, где проявляются переходы, относящиеся к инверсионному колебанию  $\nu_2(A_2'')$ . В то же время ангармоничность может отражаться на величинах колебательных характеристик, определяемых в электронографическом эксперименте. В целом можно отметить, что учет ангармоничности потенциальных функций приводит к уменьшению среднеквадратичных амплитуд колебаний.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morino Y., Kuchitsu K., Oka T. // J. Chem. Phys. – 1962. – **36**. – P. 1108 – 1109.
2. Bartell L.S. // Ibid. – 1955. – **23**. – P. 1219 – 1222.
3. Kuchitsu K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1967. – **40**. – P. 505 – 510.
4. Morino Y., Iijima T. // Ibid. – 1963. – **36**, N 4. – P. 412 – 419.
5. Вилков Л.В., Спиридонов В.П., Засорин Е.З. и др. Теоретические основы газовой электронографии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974.
6. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. (Theochem.). – 1985. – **121**. – P. 143 – 146.
7. Gershikov A.G., Spiridonov V.P., Zazorin E.Z. // J. Mol. Struct. – 1983. – **99**. – P. 1 – 7.
8. Hargittai M., Veszpremi T., Pasinszki T. // Ibid. – 1994. – **326**. – P. 213 – 219.
9. Spiridonov V.P. // Ibid. – 1995. – **346**. – P. 131 – 140.
10. Гершиков А.Г., Спиридонов В.П. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 5. – С. 30 – 34.
11. Gershikov A.G., Spiridonov V.P. // J. Mol. Struct. – 1983. – **101**. – P. 315 – 323.
12. Samdal S. // Ibid. – 1993. – **283**. – P. 133 – 144.

13. *Giricheva N.I., Zakharov A.V., Shlykov S.A., Girichev G.V.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – P. 3401 – 3403.
14. *Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Краснов А.В., Краснова О.Г.* // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**, № 3. – С. 480 – 488.
15. *Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Краснов А.В. и др.* // Там же. – 2004. – **45**, № 1. – С. 53 – 61.
16. *Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Краснов А.В.* // Там же. – 2000. – **41**, № 1. – С. 185 – 189.
17. *Zakharov A.V., Giricheva N.I., Vogt N. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – P. 3160 – 3162.
18. *Гуричева Н.И., Шлыков С.А., Гуричев Г.В., Галанин И.Е.* // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, № 5. – С. 866 – 875.
19. *Lanza G., Minichino C.* // *Chem. Phys. Chem.* – 2004. – **5**. – P. 120 – 123.
20. *Solomonik V.G., Stanton J. F., Boggs J.E.* // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **122**. – P. 094 – 322.
21. *Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Смородин С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 4.
22. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
23. *Leininger T., Nicklass A., Stoll H. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 1996. – **105**. – P. 1052 – 1059.
24. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al.* // *Gaussian 03, Revision B.03 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.*
25. *Adamo C., Maldivi P.* // *J. Phys. Chem.* – 1998. – **A 102**. – P. 6812 – 6820.
26. *Tsuchiya T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K.* // *J. Mol. Struct.* – 1999. – **461 – 462**. – P. 203 – 222.
27. *Cundari T.R., Sommerer S.O., Strohecker L.A., Tippett L.* // *J. Chem. Phys.* – 1995. – **103**, N 16. – P. 7058 – 7063.
28. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 1991. – **235**, N 1, 2. – P. 67 – 79.
29. *Adamo C., Maldivi P.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **268**. – P. 61 – 68.
30. *Adamo C., Barone V.* // *J. Comput. Chem.* – 2000. – **21**. – P. 1153 – 1166.
31. *Kovács A.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – **319**. – P. 238 – 246.
32. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // *Журн. физ. химии.* – 2000. – **74**, № 12. – С. 2296 – 2298.
33. *Kovács A., Konings R. J. M.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **268**. – P. 207 – 212.
34. *Сивин С.* *Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды.* – М.: Мир, 1971.
35. *Герцберг Г.* *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.* – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949.
36. *Слизнев В.В., Лапина С.Б., Гуричев Г.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2002. – **43**, № 6. – С. 989 – 1000.