

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ ТРИФТОРИДА ЦЕРИЯ С ВЫХОДОМ ЗА ПРЕДЕЛЫ ПРИБЛИЖЕНИЯ БОРНА–ОППЕНГЕЙМЕРА

О.А. Васильев, В.Г. Соломоник

Олег Александрович Васильев, Виктор Геннадьевич Соломоник*

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000.

E-mail: olvas@isuct.ru, sol@isuct.ru*

Выполнен теоретико-групповой анализ и разработаны приемы построения модельного спин-вибронного гамильтониана и адиабатического представления оператора электрического дипольного момента молекулы тригалогенида церия CeX_3 . Модель учитывает вибронное смешивание семи низколежащих электронных состояний $4f^1$ всеми колебательными модами молекулы, $(A_2'' + E' + E'' + A_1' + A_2') \times (a_1' + a_2'' + e' + e')$, а также спин-орбитальное взаимодействие. Многоисходным методом конфигурационного взаимодействия $MRCISD+Q$, учитывающим одно- и двукратные возбуждения с поправкой на кватричные возбуждения, вычислены многомерные поверхности потенциальной энергии и, методом $MRCISD$, матричных элементов дипольного момента молекулы CeF_3 . Гибридным способом с применением техники квазиadiaбатизации определены коэффициенты в разложении матричных элементов модельного гамильтониана по степеням нормальных координат Q_i вплоть до четвертого порядка для валентных координат, $Q_1(a_1')$, $Q_3(e')$, и деформационной координаты $Q_4(e')$, и восьмого порядка для координаты неплоского изгиба $Q_2(a_2'')$. Параметры спин-орбитального взаимодействия нулевого порядка определены по матричным элементам оператора Брейта–Паули в базисе состояний, полученных методом $MRCISD$. Выполнены вариационные расчеты волновых чисел и интенсивностей полос в ИК спектре поглощения молекулы CeF_3 . Оказалось, что вследствие вибронного взаимодействия (эффекты и псевдоэффекты Яна–Теллера) и спин-орбитального взаимодействия спектр обладает сложной структурой, происхождение которой невозможно объяснить в рамках стандартного приближения Борна–Оппенгеймера. Найдено, что наиболее интенсивное поглощение в высокочастотной области спектра (около 500 см^{-1}), преимущественно связанное с координатой растяжения связей Q_3 , расщеплено на две полосы, отстоящие друг от друга на 3 см^{-1} . Этот результат находится в полном согласии с данными ИК спектроскопии матрично-изолированных молекул CeF_3 . В целом результаты проведенных расчетов однозначно свидетельствуют о вибронном, а не колебательном происхождении спектральных полос, включая полосы в низкочастотной области спектра, и таким образом показывают ошибочность общепринятого отнесения наблюдаемых на опыте полос к фундаментальным колебательным переходам молекулы, сделанного на основе предположения о допустимости применения к этой молекуле приближения Борна–Оппенгеймера. Предложено новое отнесение наблюдаемого ИК спектра молекулы CeF_3 .

Ключевые слова: трифторид церия, вибронный гамильтониан, эффект Яна–Теллера, спин-орбитальное взаимодействие, инфракрасный спектр

FIRST-PRINCIPLES SIMULATION OF THE CERIUM TRIFLUORIDE INFRARED SPECTRUM BEYOND THE BORN–OPPENHEIMER APPROXIMATION

O.A. Vasilyev, V.G. Solomonik

Oleg A. Vasilyev, Viktor G. Solomonik*

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, 153000, Russia

E-mail: olvas@isuct.ru, sol@isuct.ru*

The group-theoretical analysis was carried out to derive a spin-vibronic model Hamiltonian and a diabatic dipole moment operator for a cerium trihalide molecule, CeX_3 . The model comprises seven lowest-lying $4f^1$ electronic states coupled by six vibrational modes, $(A_2'' + E' + E'' + A_1' + A_2') \times (a_1' + a_2'' + e' + e')$, with an accounting for spin-orbit coupling. Multimode potential energy surfaces have been calculated for the CeF_3 molecule at the multi-reference singles and doubles configuration interaction level of theory corrected for quadruple excitations, MRCISD+Q, and dipole moment surfaces at the MRCISD level. A hybrid approach employing a quasi-diabatization technique was utilized to determine the relevant model parameters up to fourth order in power series of the $Q_1(a_1')$, $Q_3(e')$, $Q_4(e')$ normal coordinates, and eighth order of the $Q_2(a_2'')$ out-of-plane bending normal coordinate. Spin-orbit coupling was taken into account through zero-order, with the respective constants obtained from matrix elements of the Breit–Pauli operator in the basis of states generated at the MRCISD level. The spin-vibronic Hamiltonian and dipole moment operator obtained in this way has been utilized in the variational calculations to simulate the infrared absorption spectrum of CeF_3 . The resulting spectrum features a complex structure owing to an intricate interplay of the vibronic (Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller) and spin-orbit coupling effects, and hence cannot be explained within the conventional Born–Oppenheimer approximation. The strongest absorption appearing in the simulated spectrum at about 500 cm^{-1} , mostly associated with the $Q_3(e')$ stretching mode, is split into two bands by about 3 cm^{-1} . This finding is in full agreement with the CeF_3 matrix isolation infrared spectroscopy data. On the whole, the results of the calculations clearly indicate the vibronic rather than vibrational origin of the spectral bands, including the bands in the low-frequency region of the spectrum, and thus show the fallacy of the generally accepted assignment of the bands observed in the experiment to the fundamental vibrational transitions of the molecule made on the assumption of the admissibility of describing this within the Born–Oppenheimer approximation. The new assignment of the experimental IR spectrum of CeF_3 is proposed.

Key words: cerium trifluoride, vibronic Hamiltonian, Jahn–Teller effect, spin-orbit coupling, infrared spectrum

Для цитирования:

Васильев О.А., Соломоник В.Г. Неэмпирическое моделирование инфракрасного спектра молекулы трифторида церия с выходом за пределы приближения Борна–Оппенгеймера. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 31–44

For citation:

Vasilyev O.A., Solomonik V.G. First-principles simulation of the cerium trifluoride infrared spectrum beyond the Born–Oppenheimer approximation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 31–44

ВВЕДЕНИЕ

Свойства молекул тригалогенидов лантаноидов LnX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) представляют значительный интерес для химии и химической технологии. Исследованию этого класса соединений посвящено множество работ, однако сведения о строении и спектрах молекул LnX_3 все еще далеко не

полны и нередко противоречивы. Авторы предыдущих исследований этих молекул, как экспериментальных, так и теоретических [1–10], обсуждая их геометрическое строение, инфракрасные (ИК) спектры и спектры комбинационного рассеяния, допускают применимость к этим молекулам приближения Борна–Оппенгеймера, зачастую называя упомянутые спектры «колебательными». Между

тем, в ряде предыдущих работ [3,4,5,7,11,12] было показано, что многие из молекул LnX_3 обладают множеством низколежащих вырожденных или почти вырожденных электронных состояний. Этот факт может указывать на непригодность приближения Борна–Оппенгеймера для описания свойств таких молекул. Тем не менее, попытки описания спектров и динамики молекул LnX_3 с выходом за границы адиабатического приближения до сих пор в литературе не предпринимались.

Достаточно строгое теоретическое описание неадиабатической динамики и вибронного (электронно-колебательного) спектра молекулы, находящейся в вырожденном или квазивырожденном электронном состоянии, представляет собой чрезвычайно сложную и до сих пор до конца не решенную задачу. Работы в этом направлении весьма немногочисленны и посвящены, как правило, рассмотрению лишь простейших вибронных задач (см. обзоры [13–17]). Например, вибронные эффекты в плоских или пирамидальных молекулах типа XY_3 были изучены ранее лишь с применением либо простейшего гамильтониана, описывающего взаимодействие одного-единственного вырожденного электронного состояния молекулы с одной колебательной модой (так называемый $E \times e$ эффект Яна–Теллера), либо чуть более сложных модельных гамильтонианов, учитывающих существование в рассматриваемой молекуле наряду с состоянием E -симметрии еще одного, невырожденного электронного состояния: $(E + A) \times e$ (см., например, публикации результатов исследований молекул BF_3 [18], NH_3^+ [19], NO_3 [20,21]).

Следует подчеркнуть, что целью большинства предыдущих исследований неадиабатической внутримолекулярной динамики являлось нахождение энергии различных вибронных состояний молекулы без вычисления вероятностей переходов между ними. Задача квантово-химического определения интенсивностей в вибронном инфракрасном спектре молекулы была рассмотрена лишь в двух работах. В одной из них был изучен вибронный спектр метокси-радикала CH_3O [22], а в другой – спектры молекул трифторидов марганца и никеля, MnF_3 и NiF_3 [23]. Обе работы были основаны на использовании простой теоретической модели, учитывающей лишь одно дважды вырожденное электронное состояние молекулы.

Как известно, квантово-механическое описание свойств молекулы, в которой проявляются вибронные взаимодействия, основано на применении особого гамильтониана, называемого *вибронным гамильтонианом* [13–17]. Построение такого

гамильтониана начинают с выбора из множества электронных состояний и колебательных мод рассматриваемой молекулы тех состояний и мод, взаимодействия между которыми следует принять во внимание при вычислении «наблюдаемых» (например, частот и интенсивностей спектральных переходов, наблюдаемых в спектроскопических экспериментах). Затем осуществляют переход от адиабатического к квазиадиабатическому описанию избранных электронных состояний молекулы (т.е. выполняют процедуру *диабатизации* электронных состояний) [14,16,17]. Полученные в результате диабатические электронные состояния образуют базис для построения матричного представления искомого вибронного гамильтониана. Далее, каждый элемент вибронной гамильтоновой матрицы записывают в виде разложения в ряд по степеням колебательных координат молекулы. Для нахождения численных значений коэффициентов в этих разложениях, т.е. для *параметризации* модельного вибронного гамильтониана, обычно используют вычисленные *ab initio* адиабатические поверхности потенциальной энергии (АППЭ) рассматриваемых электронных состояний. Надежность и точность используемых АППЭ является необходимым условием адекватности полученного на их основе вибронного гамильтониана. Поэтому при нахождении характеристик АППЭ исследуемой молекулы следует применять лишь те методы вычислительной квантовой химии, которые позволяют обеспечить достижение требуемой точности. Кроме того, следует отметить, что вибронные гамильтонианы молекул, подверженных сильным спин-орбитальным (СО) взаимодействиям (в первую очередь к такому относятся молекулы, содержащие атомы тяжелых элементов, в том числе лантаноидов), обязаны учитывать СО взаимодействия в рассматриваемой молекуле, т.е. быть *спин-вибронными* гамильтонианами [24,25,26,27]. Как показано в работах [11,12] на примере молекул CeX_3 и YbX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), учет СО взаимодействия может существенно изменить форму АППЭ молекул LnX_3 с открытыми электронными оболочками. Наконец, для нахождения интенсивностей вибронных переходов в ИК спектрах требуется решить еще одну задачу, по своей сложности и трудоемкости не уступающую задаче построения спин-вибронного гамильтониана. Задача состоит в корректной формулировке и параметризации матричного представления оператора электрического дипольного момента молекулы в диабатическом базисе электронных состояний. Параметризация осуществляется на основе вычисляемых *ab initio* поверхностей дипольного

момента (ПДМ) и поверхностей моментов переходов (ППП) между рассматриваемыми электронными состояниями молекулы.

В нашей работе впервые дано строгое теоретическое описание внутримолекулярной динамики и вычислены инфракрасные спектры одной из молекул типа LnX_3 с выходом за границы стандартного приближения Борна–Оппенгеймера, т.е. с учетом электронно-колебательного (вибронного) взаимодействия. В качестве простейшей модели мы рассмотрели такую молекулу LnX_3 , у которой атом лантаноида (а точнее, ион Ln^{3+}) имеет на своей f-оболочке либо лишь один электрон, либо лишь одну дырку, т.е. обладает электронной конфигурацией $4f^1$ или $4f^{13}$. Такие конфигурации характерны для молекул тригалогенидов церия CeX_3 (случай $4f^1$), иттербия (случай $4f^{13}$), а также для некоторых молекулярных ионов, например, PrX_3^+ . Семь низколежащих электронных состояний молекулы такого рода соответствуют различным вариантам размещения одного электрона (одной дырки) на семи f-орбиталях центрального иона Ln^{3+} (например, Ce^{3+}), находящегося в поле трех лигандов X^- . При ядерной конфигурации, описываемой точечной группой D_{3h} , симметрия этих состояний такова: ${}^2A_2''$, ${}^2E'$, ${}^2E''$, ${}^2A_1'$, ${}^2A_2'$. Спин-вибронный гамильтониан молекул тригалогенидов церия CeX_3 и им подобных, сформулированный в нашей работе, включает в себя взаимодействие всех семи состояний, порождаемых $4f^1$ ($4f^{13}$) – конфигурацией, со всеми шестью колебательными модами молекулы, обладающими симметрией a_1' , a_2'' , e' и e'' . Построенный гамильтониан позволяет учитывать и спин-орбитальные взаимодействия. Кроме того, в нашей работе впервые разработан и реализован на ЭВМ метод *ab initio* вычисления частот и интенсивностей в оптических спектрах вибронных молекул типа LnX_3 . Впервые в теоретической химии и молекулярной спектроскопии из первых принципов с учетом вибронных и спин-орбитальных взаимодействий вычислены волновые числа и интенсивности полос в инфракрасном спектре поглощения одной из молекул LnX_3 , а именно молекулы CeF_3 .

Вибронный гамильтониан молекул типа CeX_3

Оператор Гамильтона \hat{H} для молекулярной системы может быть представлен в виде суммы оператора кинетической энергии ядер \hat{T}_n , электростатического гамильтониана \hat{H}_{es} и оператора спин-орбитального взаимодействия \hat{H}_{so} :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_{es} + \hat{H}_{so}. \quad (1)$$

Слагаемое \hat{H}_{es} включает в себя оператор кинетической энергии электронов и все члены, связанные с кулоновским взаимодействием между электро-

нами и ядрами. Как известно, собственные значения E_i этого оператора, полученные в результате решения электронного уравнения Шредингера $\hat{H}_{es}\Psi_i = E_i\Psi_i$ при различных значениях ядерных координат, имеют физический смысл поверхностей потенциальной энергии в приближении Борна–Оппенгеймера [28]. В диабатическом базисе оператор \hat{H}_{es} вибронного гамильтониана представлен недиагональной матрицей потенциальной энергии \mathbf{H}_{es} .

При построении вибронного гамильтониана молекулы CeX_3 в качестве электронного базиса мы использовали следующие функции, полученные симметризацией набора низших электронных состояний этих молекул (при исходной конфигурации ядер симметрии D_{3h}):

$$\{|A_2''\rangle, |E_-' \rangle, |E_+' \rangle, |E_-' \rangle, |E_+' \rangle, |A_1'\rangle, |A_2'\rangle\}. \quad (2)$$

Здесь символами E_{\pm} обозначены компоненты E_+ и E_- дважды вырожденных состояний

$$|E_{\pm}' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|E_a'\rangle \pm i|E_b'\rangle), \\ |E_{\pm}'' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|E_b''\rangle \pm i|E_a''\rangle), \quad (3)$$

которые преобразуются оператором поворота C_3 вокруг главной оси симметрии OZ на угол $2\pi/3$ согласно уравнениям:

$$C_3 |E_{\pm}' \rangle = e^{\mp 2\pi/3} |E_{\pm}' \rangle \\ C_3 |E_{\pm}'' \rangle = e^{\pm 2\pi/3} |E_{\pm}'' \rangle. \quad (4)$$

В правых частях уравнений (3) нижними индексами a и b обозначены те компоненты дважды вырожденных состояний E' и E'' , которые редуцируются к неприводимым представлениям точечной группы C_{2v} ($\sigma_h \rightarrow \sigma_{xy}$) следующим образом: $|E_a'\rangle \rightarrow A_1$, $|E_b'\rangle \rightarrow B_1$, $|E_a''\rangle \rightarrow A_2$, $|E_b''\rangle \rightarrow B_2$. Действие на состояния E_{\pm}' и E_{\pm}'' оператора C_{2x} поворота на угол π вокруг оси OX определяется следующим образом:

$$C_{2x}|E_{\pm}' \rangle = |E_{\mp}' \rangle, \\ C_{2x}|E_{\pm}'' \rangle = |E_{\mp}'' \rangle. \quad (5)$$

В качестве колебательных координат молекулы мы используем нормальные координаты, соответствующие полносимметричному растяжению связей $Q_1(a_1')$, неплоской деформации $Q_2(a_2'')$, а также двум дважды вырожденным асимметричным колебательным движениям ядер, происходящим в плоскости: валентному $Q_3(e')$ и деформационному $Q_4(e')$. Каждую из дважды вырожденных нормальных координат Q_3 и Q_4 удобно представить в виде линейной комбинации, подобной комбинациям (3):

$$Q_{\pm} = Q_a \pm Q_b. \quad (6)$$

Координаты (6) преобразуются под действием оператора C_{2x} так же, как электронные функции (3), т.е. по уравнениям, подобным (4) и (5). Симметризованные разложения элементов матрицы \mathbf{H}_{es} мы

определили на основе трансформационных свойств базисных электронных состояний, операторов и нормальных координат под действием образующих точечной группы D_{3h} , в качестве которых, согласно [29], были избраны операторы C_3 , C_{2x} и σ_h (здесь σ_h – оператор отражения в горизонтальной плоскости σ_{xy}).

Построение матричного представления оператора дипольного момента молекулы μ в базисе (2) мы проводили, представив операторы декартовых компонент дипольного момента μ_x и μ_y в виде линейных комбинаций, подобных уравнениям (6):

$$\mu_{\pm} = \mu_x \pm i\mu_y.$$

Отметим, что операторы μ_x , μ_y и μ_z преобразуются по следующим неприводимым представлениям точечной группы D_{3h} : μ_z по A_2'' , $\{\mu_x, \mu_y\}$ по E' .

Для построения модельного гамильтониана был выполнен симметричный анализ вибронной задачи $(A_2'' + E' + E'' + A_1' + A_2') \times (a_1' + a_2'' + e' + e')$. В результате этого анализа были построены удовлетворяющие требованиям симметрии разложения элементов вибронной гамильтоновой матрицы, представленной в базисном наборе адиабатических электронных состояний (2), в ряды по степеням Q_i^k ($k = 0, 1, 2, \dots$) смещений ядер вдоль нормальных координат Q_i ($i = 1, 2, 3, 4$). Ненулевые матричные элементы гамильтониана в базисе адиабатических электронных состояний удовлетворяют условию $\Gamma_n \times \Gamma_{n'} \supset \Gamma_{Q_i}$, где $\Gamma_n, \Gamma_{n'}$ – неприводимые представления точечной группы симметрии

D_{3h} , по которым преобразуются электронные состояния n и n' , Γ_{Q_i} – представление, по которому преобразуется нормальная координата Q_i . Пользуясь этим условием, нетрудно определить, что рассматриваемая нами молекула подвержена эффектам Яна–Теллера $E' \times (e' + e')$ и $E'' \times (e' + e')$, а также псевдоэффектам Яна–Теллера $(A_2'' + E'') \times (e' + e')$, $(A_1' + A_2' + E') \times (e' + e')$, $(A_2'' + A_1') \times a_2''$ и $(E' + E'') \times a_2''$.

Матричное представление оператора \hat{H}_{es} в базисе (2) имеет вид:

$$\mathbf{H}_{es} = \mathbf{\Delta} + \mathbf{V}_{harm} + \mathbf{V}, \quad (7)$$

где $\mathbf{\Delta} = \text{diag}(\Delta^{[1]}, \Delta^{[2]}, \Delta^{[2]}, \Delta^{[3]}, \Delta^{[3]}, \Delta^{[4]}, \Delta^{[5]})$ – диагональная матрица размерностью 7×7 , элементами которой являются относительные энергии электронных состояний молекулы при исходной (D_{3h}) конфигурации ядер; $\mathbf{V}_{harm} = \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 \omega_i Q_i^2 + \sum_{i=3}^4 \omega_i Q_{i+} Q_{i-}) \times \mathbf{1}_7$ – гармоническая часть потенциала, одинаковая для всех диагональных элементов матрицы \mathbf{H}_{es} (здесь $\mathbf{1}_7$ – единичная матрица размерностью 7×7); элементы матрицы \mathbf{V} представляют собой разложения матричных элементов оператора потенциальной энергии в ряды по степеням координат ядер Q_i . Матрицу \mathbf{V} можно представить в виде суммы матриц $\mathbf{V}^{(k)}$ ($k = 1, 2, 3, \dots$):

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}^{(1)} + \mathbf{V}^{(2)} + \mathbf{V}^{(3)} + \dots \quad (8)$$

Матрица $\mathbf{V}^{(k)}$ содержит в себе вклады k -го порядка по степеням Q_i . Например, матрица $\mathbf{V}^{(1)}$, содержащая вклады первого порядка, имеет вид:

$$\begin{pmatrix} f_1^{[1]} Q_1 & 0 & 0 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[13]} Q_{i+} & \sum_{i=3}^4 f_i^{[13]} Q_{i-} & f_2^{[14]} Q_2 & 0 \\ 0 & f_1^{[2]} Q_1 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[22]} Q_{i-} & 0 & f_2^{[23]} Q_2 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[24]} Q_{i+} & \sum_{i=3}^4 f_i^{[25]} Q_{i+} \\ 0 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[22]} Q_{i+} & f_1^{[2]} Q_1 & f_2^{[23]} Q_2 & 0 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[24]} Q_{i-} & -\sum_{i=3}^4 f_i^{[25]} Q_{i-} \\ \sum_{i=3}^4 f_i^{[13]} Q_{i-} & 0 & f_1^{[23]} Q_2 & f_1^{[3]} Q_1 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[33]} Q_{i+} & 0 & 0 \\ 0 & f_2^{[23]} Q_2 & 0 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[33]} Q_{i-} & f_1^{[3]} Q_1 & 0 & 0 \\ f_2^{[14]} Q_2 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[24]} Q_{i-} & \sum_{i=3}^4 f_i^{[24]} Q_{i+} & 0 & 0 & f_1^{[4]} Q_1 & 0 \\ 0 & \sum_{i=3}^4 f_i^{[25]} Q_{i-} & -\sum_{i=3}^4 f_i^{[25]} Q_{i+} & 0 & 0 & 0 & f_1^{[5]} Q_1 \end{pmatrix}$$

Верхние индексы у констант $f_i^{[mn]}$ пробегают значения $m, n = 1, 2, 3, 4, 5$, соответствующие порядковому номеру электронного состояния в ряду A_2'' , E' , E'' , A_1' , A_2' , где символами E' и E'' обозначены обе компоненты каждого из двух вырожденных электронных состояний, указанных в базисе (2). Этими же индексами можно обозначить элементы полной матрицы \mathbf{V} , указанной в левой части равенства (8), поскольку многие элементы матрицы \mathbf{H}_{es} равны друг другу по симметрии. Например, матричные элементы $V^{[23]}$ и $V^{[25]}$ представляют собой следующие элементы матрицы \mathbf{H}_{es} :

$$V^{[23]} = \langle E'_- | \hat{H}_{es} | E''_+ \rangle = \langle E'_+ | \hat{H}_{es} | E''_- \rangle,$$

$$V^{[25]} = \langle E'_- | \hat{H}_{es} | A'_2 \rangle = -\langle E'_+ | \hat{H}_{es} | A'_2 \rangle.$$

Также был выполнен симметричный анализ элементов матрицы электрического дипольного момента молекулы μ в базисе (2), позволивший сформулировать разложения ненулевых элементов $\mu_\alpha^{[mn]}$ в ряды по степеням нормальных координат Q_k . В качестве примера покажем разложения оператора μ_z , ограничиваясь первой степенью Q : $\langle \Phi^{[m]} | \mu_z | \Phi^{[m]} \rangle = b_2^{[m]} Q_2$, $\langle A'_2 | \mu_z | E'_\pm \rangle = \sum_{i=3}^4 b_i^{[12]} Q_{i\pm}$, $\langle A'_2 | \mu_z | A'_1 \rangle = b_0^{[14]} + b_1^{[14]} Q_1$, $\langle E'_- | \mu_z | E'_+ \rangle = \langle E'_+ | \mu_z | E'_- \rangle = b_0^{[23]} + b_1^{[23]} Q_1$, $\langle E'_\pm | \mu_z | E''_\pm \rangle = \sum_{i=3}^4 b_i^{[23]} Q_{i\pm}$, $\langle E'_\pm | \mu_z | A'_1 \rangle = \sum_{i=3}^4 b_i^{[34]} Q_{i\pm}$, $\langle E'_\pm | \mu_z | A'_2 \rangle = \sum_{i=3}^4 b_i^{[35]} Q_{i\pm}$.

Базис спин-орбитальных электронных состояний определим как прямое произведение базиса (2) на базис из спиновых функций α и β :

$$\{A_2'', E'_-, E'_+, E''_-, E''_+, A_1', A_2'\} \times \{\alpha, \beta\}.$$

Ненулевые элементы верхнего треугольника матрицы спин-орбитального оператора \hat{H}_{so} , представленной в этом базисе (в нулевом порядке по Q), обозначены следующими символами:

$$\begin{aligned} \langle E'_-\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_-\alpha \rangle &= \langle E'_+\beta | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_+\beta \rangle = \delta^{[2]}, \\ \langle E'_+\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_+\alpha \rangle &= \langle E'_-\beta | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_-\beta \rangle = -\delta^{[2]}, \\ \langle E''_-\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E''_-\alpha \rangle &= \langle E''_+\beta | \hat{H}_{so}^{(0)} | E''_+\beta \rangle = \delta^{[3]}, \\ \langle E''_+\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E''_+\alpha \rangle &= \langle E''_-\beta | \hat{H}_{so}^{(0)} | E''_-\beta \rangle = -\delta^{[3]}, \\ \langle A'_1\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | A'_2\alpha \rangle &= \delta^{[45]}, \quad \langle A'_1\beta | \hat{H}_{so}^{(0)} | A'_2\beta \rangle = -\delta^{[45]}, \\ \langle A'_2\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_-\beta \rangle &= \zeta^{[12]}, \\ \langle E'_+\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | A'_2\beta \rangle &= -\zeta^{[12]}, \quad \langle E'_-\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E''_+\beta \rangle = \zeta^{[23]}, \\ \langle E''_-\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_+\beta \rangle &= \zeta^{[23]}, \quad \langle E''_+\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | A'_1\beta \rangle = \zeta^{[34]}, \\ \langle A'_1\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | E'_-\beta \rangle &= \zeta^{[34]}, \quad \langle E''_+\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | A'_2\beta \rangle = \zeta^{[35]}, \\ \langle A'_2\alpha | \hat{H}_{so}^{(0)} | A'_2E''_-\beta \rangle &= \zeta^{[35]}. \end{aligned}$$

Параметризация вибронного гамильтониана молекулы CeF_3

Параметрами сформулированного выше спин-вибронного гамильтониана являются: найденные без учета СО взаимодействия относительные энергии $\Delta^{[m]}$ электронных состояний молекулы при исходной геометрической конфигурации ядер (симметрии D_{3h}), частоты нормальных колебаний ω_k , коэффициенты разложения диагональных и недиагональных матричных элементов в ряды по степеням нормальных координат, $f^{[m]}$ и $f^{[mn]}$ соответственно, а также константы СО взаимодействия $\delta^{[m]}$, $\delta^{[mn]}$, $\zeta^{[mn]}$. Их численные значения для молекулы CeF_3 мы определили из первых принципов, *ab initio*, многоисходным методом конфигурационного взаимодействия MRCISD+Q. При этом исходной служила волновая функция, полученная методом SA-CASSCF – самосогласованного поля в полном активном пространстве с усреднением матрицы плотности по всем электронным состояниям, получаемым при размещении электрона на семи активных $4f$ орбиталях атома церия. Использованы полноэлектронные базисные наборы трехэкспонентного качества Sapporo-DK-TZP-2012 на атоме Ce [30], aug-cc-pVTZ-DK на атомах F [31,32]. При построении взаимодействующих конфигураций были учтены возбуждения электронов валентных оболочек $5s$, $5p$ и $4f$ атома церия и $2s$, $2p$ атомов фтора. Расчеты выполнены с помощью программы Molpro [33].

Нормальные координаты и гармонические частоты ω_i были рассчитаны методом Ельяшевича–Вильсона [34] по силовым постоянным, найденным численным дифференцированием АППЭ, полученной усреднением АППЭ (MRCISD+Q) всех семи низших электронных состояний. При этом исходной точкой в пространстве колебательных координат служила геометрическая конфигурация ядер симметрии D_{3h} с межъядерным расстоянием $R(Ce-F) = 2,1076 \text{ \AA}$. Были получены следующие величины частот: $\omega_1 = 534,1$, $\omega_3 = 508,8$, $\omega_4 = 125,5 \text{ см}^{-1}$. Частоту ω_2 гармонического осциллятора, соответствующего «неплоской» нормальной координате, мы приняли равной 50 см^{-1} . Собственные функции такого осциллятора, согласно опыту вариационных расчетов спектров нежестких молекул XY_3 с невысокими барьерами инверсии $C_{3v} \rightarrow D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ (например, LaF_3 [35]), обеспечивает высокую скорость сходимости колебательных энергетических уровней к вариационному пределу.

Определение численных значений всех параметров $f^{[m]}$ и $f^{[mn]}$ вибронного гамильтониана молекулы CeF_3 только на основе информации об АППЭ является очень сложной задачей. Поэтому

для их определения мы применили гибридный подход, состоящий из двух этапов. На первом этапе методом MRCISD с помощью процедуры приближенной диабатизации электронных состояний [36] при N различных смещениях ядер вдоль безразмерных нормальных координат Q были найдены численные значения матричных элементов вибронного гамильтониана, которые были аппроксимированы рядами по степеням координат Q с применением линейного метода наименьших квадратов (МНК). Расчеты показали, что диагональные матричные элементы могут быть достаточно точно аппроксимированы рядами четвертой степени для плоских координат $Q_1(a_1')$, $Q_3(e')$, $Q_4(e')$, тогда как для координаты неплоского изгиба $Q_2(a_2'')$ пришлось использовать разложения восьмой степени. Недиagonальные матричные элементы потребовали для своего описания разложения меньших степеней. Было аппроксимировано около 10000 симметрично-независимых точек на поверхностях диабатических матричных элементов, в результате были найдены численные значения 233 параметров $\Delta^{[m]}$, $f^{[m]}$ и $f^{[mm]}$. Они были использованы на втором этапе расчетов, целью которых было определение этих же параметров, но в приближении MRCISD+Q, более точно, чем MRCISD, описывающем форму АППЭ молекулы. Поскольку процедура МНК-аппроксимации АППЭ является нелинейной, очень большое количество определяемых параметров делает ее плохо обусловленной. Чтобы избежать множественности решений этой задачи, мы провели ее регуляризацию, используя целевую функцию:

$$F(f) = \sum_{i=1}^N w_i (E_i^{data} - E_i)^2 + \sigma \sum_{j=1}^M \left(\frac{f_j^o - f_j}{f_j^o} \right) \rightarrow \min.$$

Здесь E_i^{data} – рассчитанные методом MRCISD+Q значения энергии молекулы в каждом из семи электронных состояний при разных наборах координат $\{Q\}$ (количество рассчитанных “точек” на АППЭ, $N \approx 2600$); E_i – соответствующие энергии, полученные в результате диагонализации модельного вибронного гамильтониана; w_i – весовые множители; f_j^o и f_j – начальные и искомые параметры $\Delta^{[m]}$, $f^{[m]}$ и $f^{[mm]}$; σ – регуляризирующий множитель. Среднее квадратичное отклонение финальных величин E_i от E_i^{data} составило около 2 см^{-1} .

Константы спин-орбитального взаимодействия $\delta^{[m]}$, $\delta^{[mm]}$ и $\zeta^{[mm]}$ были найдены из матричных элементов полного оператора Брейта–Паули в базе состояний (2), вычисленных методом MRCISD при исходной конфигурации ядер.

Таблица 1

Важнейшие параметры спин-вибронного гамильтониана молекулы CeF_3 , см^{-1}

Table 1. The most important parameters of the CeF_3 spin-vibronic Hamiltonian, см^{-1}

Параметры диагональных матричных элементов					
	A_2'' $i = 1$	E' $i = 2$	E'' $i = 3$	A_1' $i = 4$	A_2' $i = 5$
Δ_i	0,00(45)	219,20(30)	254,71(31)	2073,71(40)	2237,72(40)
$f_1^{[1]}$	-24,82(98)	-17,53(73)	49,21(75)	23,94(86)	-49,85(94)
$f_{11}^{[1]}$	1,62(71)	1,78(54)	-4,09(55)	-5,47(68)	-1,03(67)
$f_{22}^{[1]}$	-35,08(59)	-43,98(20)	-27,49(12)	-49,58(63)	-64,83(22)
$f_{222}^{[1]}$	6,215(56)	6,467(35)	5,553(30)	5,922(56)	6,459(39)
$f_{33}^{[1]}$	1,46(67)	1,08(52)	-3,03(48)	-1,66(74)	0,64(60)
$f_{44}^{[1]}$	-1,19(57)	-0,71(25)	0,25(29)	-2,89(19)	3,05(41)
Параметры недиагональных матричных элементов					
$f_3^{[13]}$	25,04(36)	$f_4^{[22]}$	-118,46(14)	$f_3^{[24]}$	-40,8(17)
$f_4^{[13]}$	86,55(41)	$f_2^{[23]}$	-30,07(16)	$f_4^{[25]}$	-105,5(19)
$f_2^{[14]}$	150,2(42)	$f_3^{[24]}$	82,1(27)	$f_3^{[33]}$	-39,37(43)
$f_3^{[22]}$	-21,73(36)	$f_4^{[24]}$	39,9(16)	$f_4^{[33]}$	35,66(17)
Параметры спин-орбитального взаимодействия					
$\delta^{[2]}$	-368,97	$\zeta^{[12]}$	-1251,61	$\zeta^{[34]}$	-621,98
$\delta^{[3]}$	-712,76	$\zeta^{[23]}$	-1129,49	$\zeta^{[35]}$	-625,99
$\delta^{[45]}$	1080,53				

В итоге были определены величины для 240 параметров спин-вибронного гамильтониана молекулы CeF_3 , в том числе семь констант спин-орбитального взаимодействия $\delta^{[m]}$, $\delta^{[mm]}$, $\zeta^{[mm]}$, пять относительных энергий электронных состояний $\Delta^{[m]}$, а также 228 коэффициентов в разложениях диагональных и недиагональных матричных элементов гамильтониана в ряды по степеням нормальных координат, включая 5 диагональных (12 недиагональных) констант первого порядка, 25 (33) – второго, 45 (26) – третьего, 50 (1) – четвертого, 10 (1) – пятого, 10 (1) – шестого, 5 (0) – седьмого, 5 (0) – восьмого порядка. Важнейшие из найденных параметров приведены в табл. 1. На примере сечений АППЭ вдоль нормальной координаты Q_{4a} (рис. 1, 2) можно видеть высокую точность аппроксимации величин адиабатических энергий, вычисленных ab initio (помечены значками), построенным нами модельным гамильтонианом, как без учета (рис. 1), так и при учете (рис. 2) спин-орбитального взаимодействия.

Кроме того, были найдены величины 87 и 35 уникальных коэффициентов $b^{[m]}$ и $b^{[mm]}$ в разложениях матричных элементов дипольного момента по степеням нормальных координат для операторов μ_+ и μ_z , соответственно. Погрешность аппроксимации построенной нами моделью вычисленных ab initio точек на ПДМ и ПМП молекулы не превысила $0,02 \text{ Д}$.

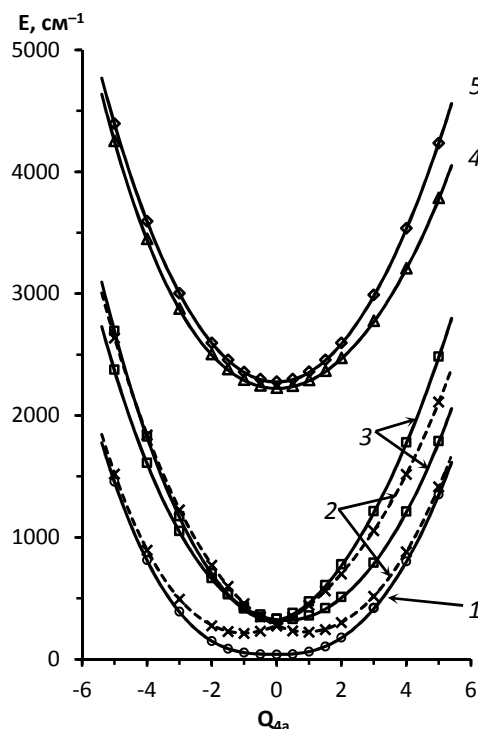


Рис. 1. Сечения адиабатических поверхностей потенциальной энергии низколежащих электронных состояний молекулы CeF_3 , вычисленных без учета спин-орбитального взаимодействия, вдоль безразмерной нормальной координаты Q_{4a} . Цифрами обозначена симметрия электронных состояний при исходной геометрии (при $Q_{4a} = 0$): 1 – A_2'' , 2 – E' , 3 – E'' , 4 – A_1' , 5 – A_2'

Fig. 1. Cuts of the adiabatic potential energy surfaces in low-lying spin-free electronic states of the CeF_3 molecule along the non-dimensional normal coordinate Q_{4a} . The numbers refer to symmetry of electronic states at the reference geometry (at $Q_{4a} = 0$): 1 – A_2'' , 2 – E' , 3 – E'' , 4 – A_1' , 5 – A_2'

Детали расчетов ИК спектра молекулы CeF_3

Расчеты ИК спектра поглощения молекулы CeF_3 были выполнены на основе спин-вибронного гамильтониана и операторов электрического дипольного момента молекулы, описанных выше. Решения уравнения Шредингера с этим гамильтонианом были найдены вариационным методом в базе факторизованных функций:

$$\Phi = |\Lambda\rangle|\Sigma\rangle|v_1\rangle|v_2\rangle|v_3, l_3\rangle|v_4, l_4\rangle, \quad (9)$$

где $|\Lambda\rangle$ – базис электронных функций (2); $|\Sigma\rangle$ – базис спиновых функций $\{\alpha, \beta\}$; $|v_1\rangle$, $|v_2\rangle$, $|v_3, l_3\rangle$ и $|v_4, l_4\rangle$ – базисные наборы, представляющие собой собственные функции одномерных гармонических осцилляторов, $|v_1\rangle$ и $|v_2\rangle$, ассоциированных с нормальными координатами Q_1 и Q_2 , и двумерных изотропных гармонических осцилляторов, $|v_3, l_3\rangle$ и $|v_4, l_4\rangle$, ассоциированных с дважды вырожденными координатами $Q_{3\pm}$ и $Q_{4\pm}$. Символом v_i обозначено квантовое число гармонического осциллятора, а l_i – квантовое число колебательного момента импульса двумерного осциллятора.

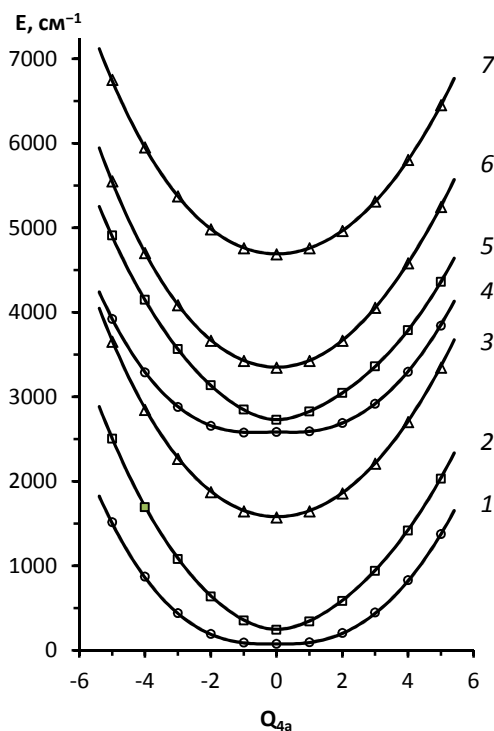


Рис. 2. Сечения адиабатических поверхностей потенциальной энергии низколежащих спин-связанных электронных состояний молекулы CeF_3 вдоль безразмерной нормальной координаты Q_{4a} . Цифрами обозначена симметрия электронных состояний при исходной геометрии (при $Q_{4a} = 0$): 1, 4 – $E_{5/2}$, 2, 5 – $E_{3/2}$, 3, 6, 7 – $E_{1/2}$

Fig. 2. Cuts of the adiabatic potential energy surfaces in low-lying spin-coupled electronic states of the CeF_3 molecule along the non-dimensional normal coordinate Q_{4a} . The numbers refer to symmetry of electronic states at the reference geometry (at $Q_{4a} = 0$): 1, 4 – $E_{5/2}$, 2, 5 – $E_{3/2}$, 3, 6, 7 – $E_{1/2}$

Для решения поставленной задачи нами был создан комплекс программ, позволяющий вычислять на ЭВМ вариационным методом в очень широких базисах собственные значения и собственные функции спин-вибронного гамильтониана молекулы типа XY_3 , обладающей множеством низколежащих вырожденных и/или почти вырожденных электронных состояний, и определять интенсивности линий в спектре поглощения этой молекулы. Программы основаны на эффективных алгоритмах и вычислительных приемах, таких как параллелизация вычислений, полный учет симметрии задачи, учет разреженности гамильтоновой матрицы и матрицы дипольного момента при их построении и в операциях с ними, в том числе при диагонализации, которая осуществлялась методом Ланцоша [37,38].

В результате вычислительных экспериментов для решения вибронной задачи был выбран базис из 1849770 колебательных функций, соответствующий $v_1^{\max} = 30$, $v_2^{\max} = 50$, $v_3^{\max} = 4$, $v_4^{\max} = 11$.

Такой базис приводит к набору из $2,6 \cdot 10^7$ функций в электронно-колебательном базисном наборе (6). Проверка сходимости результатов вычислений к вариационному пределу при расширении базиса показала, что использование указанного базиса приводит к погрешности вариационного определения энергии, не превышающей $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ для состояний с относительной энергией до $\sim 800 \text{ см}^{-1}$.

Как известно, относительные интенсивности линий в спектре поглощения молекулы определяются интегральным коэффициентом поглощения для электрического дипольного перехода из начального состояния i с энергией E'' в конечное состояние f с энергией E' [39]:

$$I(f \leftarrow i) \sim C_{if} \sum_{\Phi', \Phi''} \sum_{A=x,y,z} |\langle \Phi' | \mu_A | \Phi'' \rangle|^2. \quad (9)$$

Здесь $C_{if} = \nu_{if} \exp\left(-\frac{E''}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{if}}{kT}\right)\right]$, где ν_{if} – частота перехода, k – константа Больцмана, T – температура. Вычисления интенсивностей были выполнены для температуры 15 К, соответствующей температуре кристаллической матрицы в спектроскопическом эксперименте [40], с результатами которого мы сопоставляем наши вычисления. Спектральные линии были описаны функциями Лоренца с полушириной на полувысоте, равной 1 см^{-1} для частот ниже 300 см^{-1} и $0,25 \text{ см}^{-1}$ для частот выше 300 см^{-1} . Такой выбор полуширины лоренцианов соответствует разрешающей способности спектрометров, использованных в экспериментальной работе [40].

Обсуждение результатов расчетов ИК спектра молекулы CeF₃

Наиболее интенсивные линии в рассчитанном ИК спектре молекулы CeF₃ изображены на рис. 3 и 4, а также представлены в табл. 2. Все эти линии можно условно разделить на две группы, расположенные в диапазонах $30\text{--}150 \text{ см}^{-1}$ и $450\text{--}550 \text{ см}^{-1}$. Первая группа, низкочастотная, состоит из шести линий средней и слабой интенсивности (рис. 3, линии a, b, c, d, e, f). Во вторую группу (рис. 4) входят две очень сильные линии (g и h) и одна линия с меньшей интенсивностью (i). Все эти линии обусловлены переходами из двух низколежащих спин-вибронных состояний молекулы: либо из основного, либо из первого возбужденного, отстоящего от основного состояния всего лишь на $0,7 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим сначала происхождение линий в низкочастотной области смоделированного спектра (рис. 3). Анализ состава вибронных волновых функций молекулы в начальных и конечных состояниях переходов, которым соответствуют эти линии, дает возможность приблизительно охарактеризовать их следующим образом. Две пары линий:

Таблица 2

Волновые числа $\nu, \text{ см}^{-1}$, и относительные интенсивности I наиболее интенсивных линий в рассчитанном ИК спектре поглощения молекулы CeF₃ при 15 К и их сравнение с экспериментальными данными, полученными в Ne и Ar матрицах

Table 2. Wavenumbers $\nu, \text{ см}^{-1}$, and relative intensities I of the most intense bands in the simulated infrared absorption spectrum of CeF₃ at 15 K compared with the experimental IR spectroscopy data obtained in Ne and Ar matrices

	Теория			Эксперимент		
	ν	Переход	I	Ne [40]	Ar [40]	Ar [41]
a	36,1	$1e_{5/2} \leftarrow 0e_{1/2}$	15			
b	48,6	$1e_{1/2} \leftarrow 0e_{5/2}$	12			
c	60,9	$0e_{3/2} \leftarrow 0e_{5/2}$	6			
	61,2	$1e_{3/2} \leftarrow 0e_{1/2}$				
d	74,4	$2e_{5/2} \leftarrow 0e_{1/2}$	2			
e	93,7	$2e_{1/2} \leftarrow 0e_{5/2}$	10	78	94	86
	93,8	$3e_{5/2} \leftarrow 0e_{1/2}$				
f	102,2	$3e_{1/2} \leftarrow 0e_{5/2}$	0,5			
g	496,3	$61e_{5/2} \leftarrow 0e_{1/2}$	95	499,5	484,1	479
	496,4	$58e_{1/2} \leftarrow 0e_{5/2}$		501,8		483
h	499,5	$63e_{3/2} \leftarrow 0e_{1/2}$	100	505,3	488,3	487
	499,6	$62e_{3/2} \leftarrow 0e_{5/2}$				
i	535,5	$70e_{5/2} \leftarrow 0e_{1/2}$	0,9	536,9	521,5	
	535,6	$71e_{1/2} \leftarrow 0e_{5/2}$				
	536,5	$71e_{5/2} \leftarrow 0e_{1/2}$				
	538,0	$73e_{3/2} \leftarrow 0e_{5/2}$				
	538,2	$72e_{1/2} \leftarrow 0e_{5/2}$				

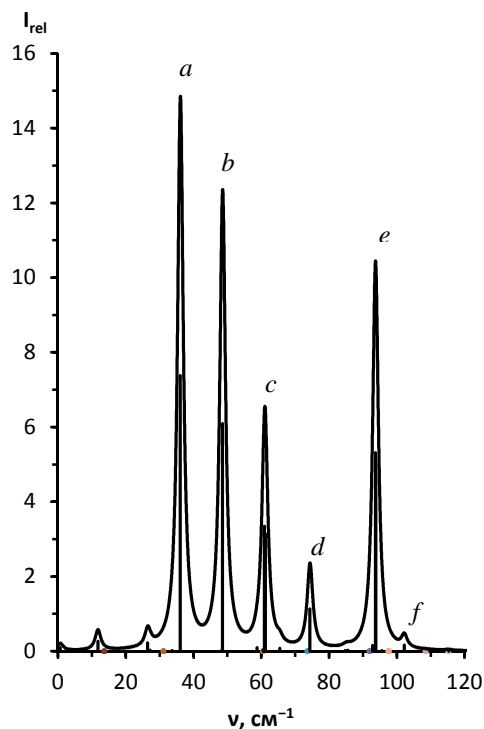


Рис. 3. Теоретический инфракрасный спектр поглощения молекулы CeF₃ в области до 140 см^{-1} при температуре 15 К
Fig. 3. Simulated infrared absorption spectrum of CeF₃ at 15 K in the spectral region below 140 см^{-1}

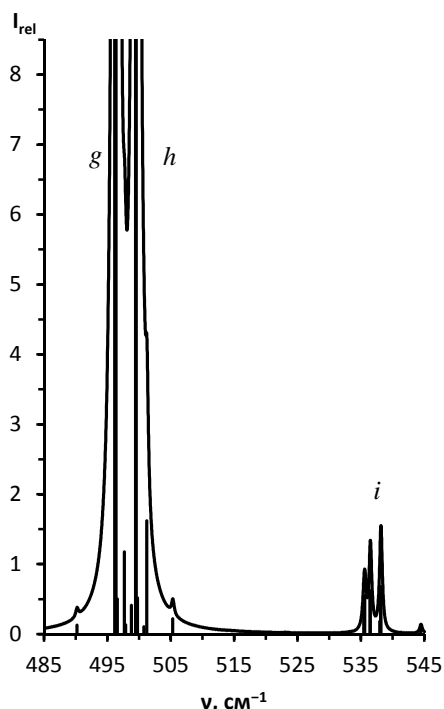


Рис. 4. Теоретический спектр поглощения молекулы CeF_3 в области $485\text{--}545\text{ см}^{-1}$ при температуре 15 К
 Fig. 4. Simulated infrared absorption spectrum of CeF_3 at 15 K in the spectral region of $485\text{--}545\text{ см}^{-1}$

$36,1\text{ см}^{-1}$ (*a*), $48,6\text{ см}^{-1}$ (*b*) и $74,4\text{ см}^{-1}$ (*d*), $102,2\text{ см}^{-1}$ (*f*) составляют дублеты, соответствующие инверсионному движению ядерной подсистемы вдоль нормальной координаты Q_2 . Первый дублет (линии *a* и *b*) можно условно назвать фундаментальным переходом неплоского инверсионного колебания: $v_2^+ = 1 \leftarrow v_2^- = 0$ ($v^{\text{inv}} = 2 \leftarrow v^{\text{inv}} = 1$) и $v_2^- = 1 \leftarrow v_2^+ = 0$ ($v^{\text{inv}} = 3 \leftarrow v^{\text{inv}} = 0$), соответственно. Верхние индексы «плюс» и «минус» у квантового числа v_2 соответствуют четным и нечетным волновым функциям $\Phi(Q_2)$ относительно операции инверсии. Второй дублет (линии *d* и *f*) соответствует первому обертому $2v_2$ неплоского деформационного колебания: $v_2^+ = 2 \leftarrow v_2^- = 0$ ($v^{\text{inv}} = 4 \leftarrow v^{\text{inv}} = 1$) и $v_2^- = 2 \leftarrow v_2^+ = 0$, ($v^{\text{inv}} = 5 \leftarrow v^{\text{inv}} = 0$), соответственно.

Полосы $61,0\text{ см}^{-1}$ (*c*) и $93,7\text{ см}^{-1}$ (*e*) тоже составляют дублет, который приближенно соответствует фундаментальному переходу v_4 плоского деформационного колебания. Причиной сильного расщепления v_4 является эффект Яна–Теллера ($E' \times e'$), усиленный эффектом спин-орбитального взаимодействия. У каждой из компонент этого дублета наблюдается инверсионное расщепление: на $0,3$ и $0,1\text{ см}^{-1}$ у линий *c* и *e*, соответственно.

Сопоставим результаты теоретического моделирования низкочастотной области ИК спектра с результатами спектроскопических экспериментов

[40,41]. Авторы [40,41] представили результаты своих измерений лишь для области спектра, лежащей выше 70 см^{-1} . Наши расчеты показывают, что выше 70 см^{-1} в низкочастотной области спектра молекулы CeF_3 присутствует лишь одна достаточно интенсивная линия 94 см^{-1} (линия *e* на рис. 3). Этот вывод в целом согласуется с данными Уэсли и Дек-Кок (WD) [41], которые наблюдали в аргоновой матрице лишь одну полосу 86 см^{-1} , а также с данными Хэсти, Хауга и Маргрейва (ННМ) [40], обнаруживших в спектре неоновой матрицы лишь одну полосу 78 см^{-1} . Правда, в работе ННМ максимум полосы наиболее интенсивного поглощения в низкочастотной области спектра в аргоновой матрице был найден при 94 см^{-1} , что отличается от результата WD на 8 см^{-1} . Кроме того, в аргоновой матрице кроме линии 94 см^{-1} ННМ наблюдали еще две менее интенсивные линии 129 см^{-1} и 134 см^{-1} . Результаты наших расчетов, а также тот факт, что эти линии отсутствовали в спектре неоновой матрицы, заставляют усомниться в принадлежности этих линий к молекуле CeF_3 . Итак, мы относим линию 78 см^{-1} (Ne), 94 см^{-1} (Ar) [40], 86 см^{-1} (Ar) [41] к вибронному переходу, который приблизительно соответствует фундаментальному колебательному переходу v_4 . Отметим, что ННМ ошибочно отнесли обсуждаемую линию к неплоскому деформационному колебанию v_2 , а линии 129 см^{-1} и 134 см^{-1} в аргоновой матрице – к v_4 . Как показывают наши расчеты, те линии, которые можно условно приписать к колебанию v_2 , проявляются в районе $35\text{--}50\text{ см}^{-1}$, т.е. в той области ИК спектра, информацией о которой авторы [40,41] в своих публикациях не привели.

Рассмотрим теперь результаты теоретического моделирования высокочастотной области спектра (рис. 4). Теория предсказывает появление в этой области одной очень интенсивной полосы, состоящей из двух компонент: $496,4\text{ см}^{-1}$ (*g*) и $499,5\text{ см}^{-1}$ (*h*). Каждая из компонент обладает тонкой структурой, но основной вклад в интенсивность каждой компоненты вносят дублеты с расщеплением около $0,1\text{ см}^{-1}$ (табл. 2). По своей природе это расщепление является инверсионным: оно связано с движениями ядер молекулы вдоль координаты неплоского изгиба Q_2 и обусловлено наличием на ППЭ низших электронных состояний молекулы CeF_3 барьера инверсии (в низшем спин-связанном электронном состоянии $E_{5/2}$ молекулы CeF_3 высота барьера инверсии составляет около 70 см^{-1}). Состав волновых функций, соответствующих тем вибронным состояниям, переходы на которые дают наибольший вклад в ИК интенсивность дублета *g* и *h* (состояния $61e_{5/2}$, $58e_{1/2}$, $63e_{3/2}$ и $62e_{3/2}$),

очень сложен: вклад в каждое из этих состояний вносит множество разных базисных функций. Среди электронных базисных функций преобладающий вклад вносят волновые функции низших состояний A_2'' и E' . Можно сказать, что энергетические уровни вибронных состояний $61e_{5/2}$, $58e_{1/2}$, $63e_{3/2}$ и $62e_{3/2}$ «опираются» на ППЭ этих двух электронных состояний, а точнее, на ППЭ низшего спин-смешанного электронного состояния $E_{5/2}$, являющегося смесью состояний A_2'' и E' . Анализируя колебательную компоненту волновых функций обсуждаемых вибронных состояний, можно отметить, что наибольший вклад в них вносят колебательные базисные функции, соответствующие возбужденному колебательному состоянию с квантовым числом $v_3 = 1$. Напомним, что у двумерного изотропного гармонического осциллятора, ассоциированного с нормальной координатой $Q_3(e')$, колебательное состояние $v_3 = 1$ должно быть дважды вырождено по квантовому числу колебательного углового момента: $l_3 = \pm 1$. Именно по этой причине в ИК спектре обычной молекулы XU_3 , не имеющей низколежащих электронных состояний, фундаментальный переход $v_3 = 1 \leftarrow v_3 = 0$ проявляется как одна-единственная полоса (см., например, вычисленный нами ранее ИК спектр молекулы LaF_3 [35]). Полученное в наших расчетах расщепление этой полосы на две компоненты (дублет $g + h$) является следствием снятия вырождения по l_3 в результате проявления вибронных и спин-орбитальных взаимодействий в молекуле CeF_3 .

Сравним этот результат с имеющимися экспериментальными данными [40,41] (табл. 2). В полном согласии с результатами наших расчетов, в ИК спектрах [40,41] наблюдалась лишь одна очень интенсивная полоса (около $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$). Так же, как в теории, эта полоса предстает расщепленной на две компоненты (а в некоторых матрицах – даже на три компоненты). Согласно Хэсти с сотр. [40], в аргоновой матрице расщепление составляет $4,2\text{ см}^{-1}$. Наш расчет дает почти такое же расщепление: $3,1\text{ см}^{-1}$. Авторы работ [40,41] отнесли обсуждаемую полосу к фундаментальному переходу v_3 , а ее дублетную структуру объяснили влиянием матрицы. Однако, согласно результатам наших расчетов, наблюдаемое на опыте расщепление полосы v_3 вызвано отнюдь не «матричным эффектом», а является спектроскопическим проявлением сложного сочетания неадиабатических и спин-орбитальных взаимодействий, а именно, эффекта Яна–Теллера $E' \times e'$, псевдо-эффекта Яна – Теллера $(A_2'' + E'') \times e'$ и спин-орбитального смешивания низколежащих электронных состояний.

Рассмотрим далее полосу i (рис. 4). Она имеет гораздо меньшую интенсивность, чем описанный выше дублет v_3 , но тоже должна быть весьма заметна в ИК спектре. Полоса обладает сложной структурой (табл. 2). Наибольший вклад в ее интенсивность вносят две линии: $536,6\text{ см}^{-1}$ и $538,2\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют переходам из низших состояний, $0e_{1/2}$ и $0e_{5/2}$, в возбужденные спин-вибронные состояния $71e_{5/2}$ и $72e_{1/2}$. Как и в случае полос g и h в области $496\text{--}500\text{ см}^{-1}$, преобладающий вклад в волновые функции этих состояний вносят электронные состояния A_2'' и E' , входящие в состав низшего спин-связанного электронного состояния симметрии $E_{5/2}$. Среди колебательных базисных функций наибольший вклад в состояние $71e_{5/2}$ и $72e_{1/2}$ вносит собственная функция гармонического осциллятора ω_1 с квантовым числом $v_1 = 1$. Таким образом, полосу i можно условно приписать к фундаментальному переходу полносимметричного колебания v_1 . Дублетный характер тонкой структуры этой полосы ($536,6\text{ см}^{-1}$ и $538,2\text{ см}^{-1}$) является следствием инверсионного расщепления. Отметим, однако, что в эту полосу весьма заметный вклад вносят еще три линии, обусловленные переходами на состояния, которые невозможно отнести к единственной АППЭ. Например, заметный вклад в состав волновых функций конечных уровней $71e_{1/2}$ и $70e_{5/2}$, являющихся инверсионно-расщепленным дублетом, вносят сразу четыре электронных состояния: $A_2''\alpha$, $E_+'\beta$, $E_-\beta$, $E''\alpha$. Смешение этих состояний вызвано сочетанием эффектов и псевдоэффектов Яна–Теллера и спин-орбитального взаимодействия.

Сравним предсказание теории с опытом. В высокочастотной области спектра Хэсти и сотрудники [40] наблюдали наряду с v_3 еще одну полосу, обладающую малой интенсивностью: $521,5\text{ см}^{-1}$ (Ar), $536,9\text{ см}^{-1}$ (Ne). Они отнесли ее к колебанию v_1 . Из приведенного выше обсуждения следует, что такое отнесение в целом согласуется с результатами наших расчетов. Отметим, однако, что изображенная на рис. 4 полоса i несколько уширена вследствие инверсионного расщепления и вкладов от переходов другой природы. Очевидно, в опытах [40] разрешающая способность спектрометра не была достаточной для того, чтобы различить тонкую структуру этой полосы.

В заключение вкратце обсудим результаты расчетов спектра в области выше 550 см^{-1} . Теория предсказывает появление в этой области большого количества полос невысокой интенсивности. Анализ состава волновых функций конечных состояний соответствующих им спектральных переходов показал, что, вслед за авторами экспериментальной работы [40], некоторые из этих полос можно условно

назвать «электронными переходами». Правда, авторы [40] смогли обнаружить несколько «электронных переходов» лишь в области $800\text{--}870\text{ см}^{-1}$, тогда как теория предсказывает появление полос такого рода в более широком диапазоне волновых чисел: $630\text{--}860\text{ см}^{-1}$. Впрочем, это рассогласование теории и эксперимента не является принципиальным и, возможно, связано с эффектами матрицы, которые должны проявляться не только в колебательных, но и в вибронных спектрах молекул.

Отметим, что в своей работе ННМ [40] наблюдали слабую полосу 1010 см^{-1} (Ne), отнесенную ими к обертому валентного колебания $2\nu_3$. В наших расчетах с применением упрощенного спин-вибронного гамильтониана, который учитывал вибронное взаимодействие только через координаты Q_3 и Q_4 , в этой области спектра были найдены две полосы низкой интенсивности: 1012 см^{-1} и 1019 см^{-1} . Обе приближенно соответствуют обертому $2\nu_3$.

Таким образом, результаты наших расчетов для молекулы CeF_3 находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [40,41]. Заметим,

однако, что авторы [40,41] предложили неверную интерпретацию полученных ими спектров, проведя ее в рамках приближения Борна–Оппенгеймера и использовав модель гармонических колебаний. Обнаруженное на опыте расщепление полосы ν_3 , не укладывающееся в рамки этих приближений, было приписано ими к «матричным эффектам», поскольку в ИК спектре молекулы LaF_3 подобное расщепление они не наблюдали. Как показывает наше исследование, важнейшие особенности полученного в работах [40,41] ИК спектра молекулы CeF_3 , которые отличают этот спектр от изученного в тех же работах спектра трифторида лантана, соседа цезия по таблице Д.И. Менделеева, на самом деле являются проявлениями вибронных и спин-орбитальных взаимодействий в молекуле CeF_3 .

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть), проект № 4.3232.2017/4.6. Начальные этапы работы были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 13-03-01051).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hargittai M.** Molecular structure of metal halides. *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 6. P. 2233–2302. DOI: 10.1021/cr970115u.
2. **Kovács A., Konings R.J.M.** Structure and vibrations of lanthanide trihalides: an assessment of experimental and theoretical data. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2004. V. 33. N 1. P. 377–404. DOI: 10.1063/1.1595651.
3. **Tsuchiya T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K.** Theoretical study of electronic and geometric structures of a series of lanthanide trihalides LnX_3 (Ln=La–Lu; X=Cl, F). *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 1999. V. 461–462. P. 203–222. DOI: 10.1016/S0166-1280(98)00461-8.
4. **Lanza G., Varga Z., Kolonits M., Hargittai M.** On the effect of 4f electrons on the structural characteristics of lanthanide trihalides: computational and electron diffraction study of dysprosium trichloride. *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. N 7. P. 074301. DOI: 10.1063/1.2828537.
5. **Groen C.P., Varga Z., Kolonits M., Peterson K.A., Hargittai M.** Does the 4f electron configuration affect molecular geometries? A joint computational, vibrational spectroscopic, and electron diffraction study of dysprosium tribromide. *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N 9. P. 4143–4153. DOI: 10.1021/ic802340g.
6. **Tsukamoto S., Hirotohi M., Hiroshi T., Eisaku M.** CASSCF and CASPT2 calculations for lanthanide trihalides LnX_3 using model core potentials. *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 474. N 1–3. P. 28–32. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.04.018.
7. **Varga Z., Groen C.P., Kolonits M., Hargittai M.** Curious matrix effects: a computational, electron diffraction, and vibrational spectroscopic study of dysprosium triiodide. *Dalton Trans.* 2010. V. 39. N 27. P. 6221–6230. DOI: 10.1039/C001182G.
8. **Shlykov S.A., Giricheva N.I., Lapykina E.A., Girichev G.V., Oberhammer H.** The molecular structure of TbI_3 , DyI_3 , HoI_3 and ErI_3 as determined by synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment assisted by quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.* 2010. V. 978. N 1–3. P. 170–177. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.02.056.
9. **Giricheva N.I., Shlykov S.A., Lapykina E.A., Oberhammer H., Girichev G.V.** The molecular structure of PrI_3 and

REFERENCES

1. **Hargittai M.** Molecular structure of metal halides. *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 6. P. 2233–2302. DOI: 10.1021/cr970115u.
2. **Kovács A., Konings R.J.M.** Structure and vibrations of lanthanide trihalides: an assessment of experimental and theoretical data. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2004. V. 33. N 1. P. 377–404. DOI: 10.1063/1.1595651.
3. **Tsuchiya T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K.** Theoretical study of electronic and geometric structures of a series of lanthanide trihalides LnX_3 (Ln=La–Lu; X=Cl, F). *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 1999. V. 461–462. P. 203–222. DOI: 10.1016/S0166-1280(98)00461-8.
4. **Lanza G., Varga Z., Kolonits M., Hargittai M.** On the effect of 4f electrons on the structural characteristics of lanthanide trihalides: computational and electron diffraction study of dysprosium trichloride. *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. N 7. P. 074301. DOI: 10.1063/1.2828537.
5. **Groen C.P., Varga Z., Kolonits M., Peterson K.A., Hargittai M.** Does the 4f electron configuration affect molecular geometries? A joint computational, vibrational spectroscopic, and electron diffraction study of dysprosium tribromide. *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N 9. P. 4143–4153. DOI: 10.1021/ic802340g.
6. **Tsukamoto S., Hirotohi M., Hiroshi T., Eisaku M.** CASSCF and CASPT2 calculations for lanthanide trihalides LnX_3 using model core potentials. *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 474. N 1–3. P. 28–32. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.04.018.
7. **Varga Z., Groen C.P., Kolonits M., Hargittai M.** Curious matrix effects: a computational, electron diffraction, and vibrational spectroscopic study of dysprosium triiodide. *Dalton Trans.* 2010. V. 39. N 27. P. 6221–6230. DOI: 10.1039/C001182G.
8. **Shlykov S.A., Giricheva N.I., Lapykina E.A., Girichev G.V., Oberhammer H.** The molecular structure of TbI_3 , DyI_3 , HoI_3 and ErI_3 as determined by synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment assisted by quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.* 2010. V. 978. N 1–3. P. 170–177. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.02.056.
9. **Giricheva N.I., Shlykov S.A., Lapykina E.A., Oberhammer H., Girichev G.V.** The molecular structure of PrI_3 and

- GdI₃ as determined by synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment assisted by quantum chemical calculations. *Struct. Chem.* 2011. V. 22. N 2. P. 385–392. DOI: 10.1007/s11224-010-9709-4.
10. **Xu W., Ji W.-X., Qiu Y.-X., Schwarz W.H.E., Wang S.-G.** On structure and bonding of lanthanoid trifluorides LnF₃ (Ln = La to Lu). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. N 20. P. 7839–7847. DOI: 10.1039/c3cp50717c.
 11. **Solomonik V.G.** Potential energy surfaces of low-lying nearly degenerate spin-orbit states of cerium trihalide molecules. Twentieth Austin Symposium on Molecular Structure (March 7–9, 2004). Book of Abstracts. U.S.A.: The University of Texas at Austin. P. 46.
 12. **Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Васильев О.А., Старостин Е.В., Наваркин И.С.** Неэмпирическое исследование электронного строения молекул тригалогенидов церия, празеодима и иттербия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 26–27.
 13. **Barckholtz T., Miller T.** Quantitative insights about molecules exhibiting Jahn–Teller and related effects. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1998. V. 17. N 4. P. 235–524. DOI: 10.1080/014423598230036.
 14. **Domcke W., Yarkony D.R., Köppel H.** Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy. Advanced series in physical chemistry. V. 15. Singapore: World Scientific. 2004. 838 p. DOI: 10.1142/9789812565464_fmatter.
 15. **Bersuker I.B.** The Jahn–Teller effect. Cambridge: Cambridge University Press. 2006. 616 p. DOI: 10.1017/CBO9780511524769.
 16. **Köppel H., Yarkony D.R., Barentzen H.** The Jahn–Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry. Springer Series in Chemical Physics. V. 97. Heidelberg: Springer. 2009. V. 97. 912 p. DOI: 10.1007/978-3-642-03432-9.
 17. **Domcke W., Yarkony D.R., Köppel H.** Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment. Advanced series in physical chemistry. V. 17. Singapore: World Scientific. 2011. 754 p. DOI: 10.1142/9789814313452_fmatter.
 18. **Haller E., Köppel H., Cederbaum L.S., Niessen W., Bieri G.** Multimode Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects in BF₃⁺. *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78 N 3. P. 1359. DOI: 10.1063/1.444875.
 19. **Woywod C., Scharfe S., Krawczyk R., Domcke W., Köppel H.** Theoretical investigation of Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller interactions in the ammonia cation. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 13. P. 5880. DOI: 10.1063/1.1557191.
 20. **Mayer M., Cederbaum L.S., Köppel H.** Ground state dynamics of NO₃: Multimode vibronic borrowing including thermal effects. *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. N 2. P. 899. DOI: 10.1063/1.466572.
 21. **Stanton J.F.** On the vibronic level structure in the NO₃ radical. I. The ground electronic state. *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. N 13. P. 134309. DOI: 10.1063/1.2715547.
 22. **Nagesh J., Sibert E.L.** Infrared spectra at a conical intersection: vibrations of methoxy. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. N 15. P. 3846–55. DOI: 10.1021/jp2116627.
 23. **Mondal P., Opalka D., Poluyanov L.V., Domcke W.** Ab initio study of dynamical E×e Jahn–Teller and spin-orbit coupling effects in the transition-metal trifluorides TiF₃, CrF₃, and NiF₃. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. N 8. P. 084308. DOI: 10.1063/1.3687001.
 24. **Domcke W., Mishra S., Poluyanov L.V.** The relativistic E×E Jahn–Teller effect revisited. *Chem. Phys.* 2006. V. 322. N 3. P. 405–410. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.09.009.
 25. **Poluyanov L.V., Domcke W.** The ³E × E, ⁴E × E and ⁵E × E Jahn–Teller Hamiltonians of trigonal systems. *Chem. Phys.* 2008. V. 352. N 1–3. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.05.020.
- GdI₃ as determined by synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment assisted by quantum chemical calculations. *Struct. Chem.* 2011. V. 22. N 2. P. 385–392. DOI: 10.1007/s11224-010-9709-4.
10. **Xu W., Ji W.-X., Qiu Y.-X., Schwarz W.H.E., Wang S.-G.** On structure and bonding of lanthanoid trifluorides LnF₃ (Ln = La to Lu). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. N 20. P. 7839–7847. DOI: 10.1039/c3cp50717c.
 11. **Solomonik V.G.** Potential energy surfaces of low-lying nearly degenerate spin-orbit states of cerium trihalide molecules. Twentieth Austin Symposium on Molecular Structure (March 7–9, 2004). Book of Abstracts. U.S.A.: The University of Texas at Austin. P. 46.
 12. **Solomonik V.G., Smirnov A.N., Vasiliev O.A., Starostin E.V., Navarkin I.S.** Non-empirical study on the electronic structure of cerium, praseodymium, and ytterbium trihalide molecules. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 12. P. 26–27 (in Russian).
 13. **Barckholtz T., Miller T.** Quantitative insights about molecules exhibiting Jahn–Teller and related effects. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1998. V. 17. N 4. P. 235–524. DOI: 10.1080/014423598230036.
 14. **Domcke W., Yarkony D.R., Köppel H.** Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy. Advanced series in physical chemistry. V. 15. Singapore: World Scientific. 2004. 838 p. DOI: 10.1142/9789812565464_fmatter.
 15. **Bersuker I.B.** The Jahn–Teller effect. Cambridge: Cambridge University Press. 2006. 616 p. DOI: 10.1017/CBO9780511524769.
 16. **Köppel H., Yarkony D.R., Barentzen H.** The Jahn–Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry. Springer Series in Chemical Physics. Heidelberg: Springer. 2009. V. 97. 912 p. DOI: 10.1007/978-3-642-03432-9.
 17. **Domcke W., Yarkony D.R., Köppel H.** Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment. Advanced series in physical chemistry. V. 17. Singapore: World Scientific. 2011. 754 p. DOI: 10.1142/9789814313452_fmatter.
 18. **Haller E., Köppel H., Cederbaum L.S., Niessen W., Bieri G.** Multimode Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects in BF₃⁺. *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78 N 3. P. 1359. DOI: 10.1063/1.444875.
 19. **Woywod C., Scharfe S., Krawczyk R., Domcke W., Köppel H.** Theoretical investigation of Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller interactions in the ammonia cation. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 13. P. 5880. DOI: 10.1063/1.1557191.
 20. **Mayer M., Cederbaum L.S., Köppel H.** Ground state dynamics of NO₃: Multimode vibronic borrowing including thermal effects. *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. N 2. P. 899. DOI: 10.1063/1.466572.
 21. **Stanton J.F.** On the vibronic level structure in the NO₃ radical. I. The ground electronic state. *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. N 13. P. 134309. DOI: 10.1063/1.2715547.
 22. **Nagesh J., Sibert E.L.** Infrared spectra at a conical intersection: vibrations of methoxy. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. N 15. P. 3846–55. DOI: 10.1021/jp2116627.
 23. **Mondal P., Opalka D., Poluyanov L.V., Domcke W.** Ab initio study of dynamical E×e Jahn–Teller and spin-orbit coupling effects in the transition-metal trifluorides TiF₃, CrF₃, and NiF₃. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. N 8. P. 084308. DOI: 10.1063/1.3687001.
 24. **Domcke W., Mishra S., Poluyanov L.V.** The relativistic E×E Jahn–Teller effect revisited. *Chem. Phys.* 2006. V. 322. N 3. P. 405–410. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.09.009.
 25. **Poluyanov L.V., Domcke W.** The ³E × E, ⁴E × E and ⁵E × E Jahn–Teller Hamiltonians of trigonal systems. *Chem. Phys.* 2008. V. 352. N 1–3. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.05.020.

26. **Poluyanov L.V., Domcke W.** Conical intersections: theory, computation and experiment. Advanced series in physical chemistry. V. 17. W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel. Singapore: World Scientific. 2011. Chap. Spin-orbit vibronic coupling in Jahn–Teller systems. P. 754. DOI: 10.1142/9789814313452_0004.
27. **Mondal P., Opalka D., Poluyanov L.V., Domcke W.** Jahn–Teller and spin-orbit coupling effects in transition-metal trifluorides. *Chem. Phys.* 2011. V. 387. N 1–3. P. 56–65. DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.06.034.
28. **Born M., Kun H.** Dynamical theory of crystal lattices. New York and London: Oxford University Press. 1954. 420 p.
29. **Hegelund F., Rasmussen F., Brodersen S.** The selection rules and the transition moment for rotation-vibrational transitions in axial molecules. *J. Raman Spectrosc.* 1973. V. 1. N 5. P. 433–453. DOI: 10.1002/jrs.1250010503.
30. **Sekya M., Noro T., Koga T., Shimazaki T.** Relativistic segmented contraction basis sets with core-valence correlation effects for atoms ^{57}La through ^{71}Lu : Sapporo-DK-nZP sets (n = D, T, Q). *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. N 7. P. 1247. DOI: 10.1007/s00214-012-1247-2.
31. **Dunning T.H. Jr.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
32. **Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.** Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 9. P. 6796–6806. DOI: 10.1063/1.462569.
33. MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs. Werner H.J., Knowles P.J., Lindh R. et al. URL: <http://www.molpro.net>.
34. **Wilson E.B. Jr., Decius J.C., Cross P.C.** Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. Dover Publications. 1980. 416 p.
35. **Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Васильев О.А.** Влияние структурной нежесткости молекулы трифторида лантана на ее колебательный спектр и термодинамические свойства. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 38–48.
36. **Simah D., Hartke B., Werner H.-J.** Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled ab initio potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. N 10. P. 4523. DOI: 10.1063/1.479214.
37. **Lanczos C.** An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl Bur. Std.* 1950. V. 45. P. 255–282.
38. **Wu K., Simon H.** Thick-restart Lanczos method for large symmetric eigenvalue problems. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 2000. V. 22. N 2. P. 602–616. DOI: 10.1137/S0895479898334605.
39. **Bunker P. R., Jensen P.** Molecular Symmetry and Spectroscopy. NRC Research Press. 2006. 748 p.
40. **Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.** Geometries and entropies of metal trifluorides from infrared spectra: ScF_3 , YF_3 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , EuF_3 , and GdF_3 . *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. N 2. P. 309–334. DOI: 10.1016/0022-5088(75)90205-2.
41. **Wesley R.D., DeKock C.W.** Geometry and infrared spectra of matrix isolated rare-earth halides. I. LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , SmF_3 , and EuF_3 . *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. N 8. P. 3866–3877. DOI: 10.1063/1.1676673.
26. **Poluyanov L.V., Domcke W.** Conical intersections: theory, computation and experiment. Advanced series in physical chemistry. V. 17. W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel. Singapore: World Scientific. 2011. Chap. Spin-orbit vibronic coupling in Jahn–Teller systems. P. 754. DOI: 10.1142/9789814313452_0004.
27. **Mondal P., Opalka D., Poluyanov L.V., Domcke W.** Jahn–Teller and spin-orbit coupling effects in transition-metal trifluorides. *Chem. Phys.* 2011. V. 387. N 1–3. P. 56–65. DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.06.034.
28. **Born M., Kun H.** Dynamical theory of crystal lattices. New York and London: Oxford University Press. 1954. 420 p.
29. **Hegelund F., Rasmussen F., Brodersen S.** The selection rules and the transition moment for rotation-vibrational transitions in axial molecules. *J. Raman Spectrosc.* 1973. V. 1. N 5. P. 433–453. DOI: 10.1002/jrs.1250010503.
30. **Sekya M., Noro T., Koga T., Shimazaki T.** Relativistic segmented contraction basis sets with core-valence correlation effects for atoms ^{57}La through ^{71}Lu : Sapporo-DK-nZP sets (n = D, T, Q). *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. N 7. P. 1247. DOI: 10.1007/s00214-012-1247-2.
31. **Dunning T.H. Jr.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
32. **Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.** Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 9. P. 6796–6806. DOI: 10.1063/1.462569.
33. MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs. Werner H.J., Knowles P.J., Lindh R. et al. URL: <http://www.molpro.net>.
34. **Wilson E.B. Jr., Decius J.C., Cross P.C.** Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. Dover Publications. 1980. 416 p.
35. **Solomonik V.G., Smirnov A.N., Vasiliev O.A.** The LaF_3 non-rigid molecular structure and its effect on the lanthanum trifluoride vibrational spectrum and thermodynamic properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 2. P. 38–48. (in Russian).
36. **Simah D., Hartke B., Werner H.-J.** Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled ab initio potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. N 10. P. 4523. DOI: 10.1063/1.479214.
37. **Lanczos C.** An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl Bur. Std.* 1950. V. 45. P. 255–282.
38. **Wu K., Simon H.** Thick-restart Lanczos method for large symmetric eigenvalue problems. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 2000. V. 22. N 2. P. 602–616. DOI: 10.1137/S0895479898334605.
39. **Bunker P. R., Jensen P.** Molecular Symmetry and Spectroscopy. NRC Research Press. 2006. 748 p.
40. **Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.** Geometries and entropies of metal trifluorides from infrared spectra: ScF_3 , YF_3 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , EuF_3 , and GdF_3 . *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. N 2. P. 309–334. DOI: 10.1016/0022-5088(75)90205-2.
41. **Wesley R.D., DeKock C.W.** Geometry and infrared spectra of matrix isolated rare-earth halides. I. LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , SmF_3 , and EuF_3 . *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. N 8. P. 3866–3877. DOI: 10.1063/1.1676673.

Поступила в редакцию (Received) 13.12.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 08.02.2018