

Термодинамические функции и энтальпия образования молекул TiOF_2

Е. Л. Осина¹, С. Б. Осин² и М. А. Мальцев^{1,3}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва 125412, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1, Москва 119991, Россия

³ Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: j-osina@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10 июля 2025 г.

Аннотация. Методом функционала плотности выполнен квантово-химический расчет структурных параметров и частот колебаний молекулы TiOF_2 . Показано, что в основном электронном состоянии X^1A' молекула является “нежесткой” и неплоское колебание молекулы не может быть описано в рамках модели гармонического осциллятора. Для инверсионного колебательного движения $C_s \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ вычислены колебательные уровни энергии и колебательные суммы состояний. Эти данные, а также результаты, полученные в квантово-химическом расчете, использованы для расчета термодинамических функций $\text{TiOF}_2(\text{г})$ в интервале температур $T = 298.15\text{--}6000$ К. Рассчитано значение энтальпии образования молекулы TiOF_2 .

1. ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением работы по пополнению и обновлению фундаментальной базы данных информационной системы ИВТАНТЕРМО [1–3]. База данных содержит информацию о термодинамических свойствах более 3400 веществ, состоящих из 96 химических элементов. Она предоставляет возможность моделирования различных процессов и химических реакций и предназначена для научных исследований и инженерных расчетов. Одним из ключевых требований к информационной системе является регулярное обновление данных с учетом новых экспериментальных и теоретических результатов. Важным классом веществ, включенных в базу данных, являются соединения титана. Добавление оксид-дифторида титана (TiOF_2) в базу данных позволяет расширить область применения информационной системы ИВТАНТЕРМО для теоретических и практических применений.

Целью настоящей работы является расчет значений термодинамических функций молекулы TiOF_2 на основе критического анализа литературы с учетом появления новых современных исследований.

Строение молекулы TiOF_2 экспериментально не изучалось. В литературе имеются данные об оцененных величинах структурных параметров и частот колебаний, которые приведены в справочнике [4], результаты исследования ИК-спектров в твердотельной аргонной (Ar) матрице и теоретического расчета методом CCSD(T) [5]. В [5] наблюдались три полосы, отнесенные авторами к валентным колебаниям Ti–O и Ti–F, симметричному и асимметричному. В квантово-механическом расчете [5] авторы нашли, что молекула TiOF_2 плоская в случае приближения CCSD(T) и неплоская для метода V3LYP. В настоящей работе молекула TiOF_2 изучена DFT-методом с целью выяснить, как влияет упрощение метода квантово-механического расчета на величины термодинамических функций.

2. МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ

Работа выполнена с использованием программного комплекса GAUSSIAN 98W, версия A.11 [6]. Вычисле-

ния проведены на основе включенного в этот комплекс метода DFT в приближениях BPW91 и V3LYP. Базис 6-311+G(d, p) использован для атомов фтора, кислорода и титана. Проведены также расчеты с расширенными базисами cc-pvTZ и cc-pvQZ. Все геометрические параметры молекулы оптимизированы и для оптимизированных структур аналитически получены гармонические частоты колебаний.

3. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

Согласно нашим DFT-расчетам аналогично данным [5] для V3LYP-приближения молекула TiOF_2 в основном электронном состоянии X^1A' имеет неплоскую структуру симметрии C_s (см. рисунок 1).

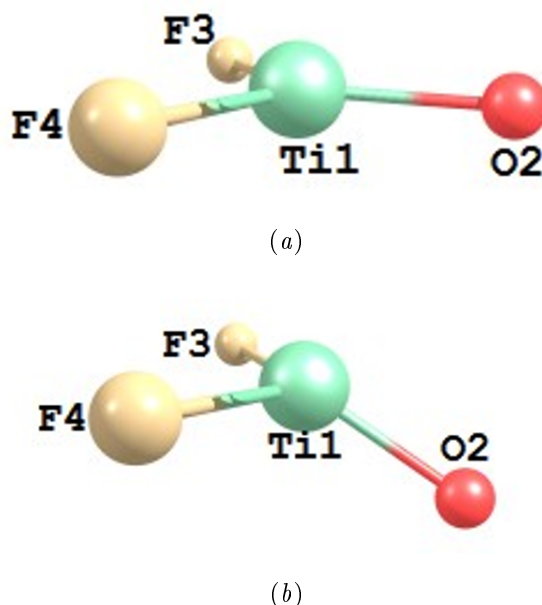


Рисунок 1. Структуры молекулы TiOF_2 : (a) — в симметрии C_{2v} ; (b) — в симметрии C_s .

Угол между плоскостями, в которых находятся атомы 3-1-2 и 4-1-2, составляет 156° . Плоская структура

симметрии C_{2v} в нашем расчете неустойчива. Однако ее энергия выше энергии неплоской структуры всего на 40 см^{-1} , что свидетельствует о структурной нежесткости молекулы и о некорректности вычисления термодинамических свойств TiOF_2 в приближении модели “гармонического осциллятора”. “Нежесткой” колебательной координатой в нашем случае является координата ρ неплоского изгиба ($\angle 4-1-2-3$), приводящего к понижению симметрии ядерного остова молекулы от плоской треугольной симметрии C_{2v} до пирамидальной C_s . В случае таких нежестких молекул возникает необходимость использования подходов, отличных от модели “гармонического осциллятора”, указанных, в частности, в работах [7–11], где этот вопрос проанализирован на примере молекул LaF_3 и V_2O_3 . В данной работе мы применили такой подход, чтобы рассчитать термодинамические функции молекулы оксид-дифторида титана и сравнить их значения с данными, полученными в гармоническом приближении на основании результатов расчета CCSD(T) [5].

В таблице 1 приведены значения структурных параметров, полученные в результате минимизации энергии методом BPW91 для плоской (C_{2v}) и пирамидальной (C_s) структур молекулы TiOF_2 . Из таблицы 1 видно, что при переходе от состояния с симметрией C_{2v} к состоянию с симметрией C_s два межъядерных расстояния Ti-O, Ti-F практически не меняются, и мало меняются величины углов $\angle \text{O-Ti-F}(3,4)$ и $\angle \text{F}(3)\text{-Ti-F}(4)$. Следует отметить, что расчеты, выполненные в приближении B3LYP, а также с использованием расширенных базисов (ccpvt-TZ, ccpvt-QZ), мало влияли на значения структурных параметров, барьера инверсии, частот колебаний, незначительно понижали полную энергию молекулы, требовали существенно большего расчетного времени (ccpvt-TZ, ccpvt-QZ), поэтому результаты этих расчетов в работе не использованы.

Таблица 1. Значения структурных параметров молекулы TiOF_2 для симметрий C_{2v} и C_s .

Симметрия	Структурные параметры ^a				
	$r(1-2)$ Å	$r(1-3)$ Å	$\angle(2-1-3)$ °	$\angle(3-1-4)$ °	Сумма углов °
C_{2v}	1.617	1.811	115.7	128.6	360.0
C_s	1.616	1.808	114.4	125.6	355.0

^aНумерация атомов показана на рисунке 1.

В таблицах 2 и 3 проведено сравнение структурных параметров и величин частот колебаний, полученных экспериментально в Ag-матрице и в расчете методом CCSD(T) [5], с DFT-результатами. Данные таблиц свидетельствуют о хорошем согласии наших данных с теоретическими и экспериментальными данными [5].

4. РАСЧЕТ ВКЛАДА ИНВЕРСИОННОГО КОЛЕБАНИЯ В МОЛЕКУЛЕ TiOF_2

Как было указано выше, для нежесткой молекулы оксид-дифторида титана использование гармонического приближения становится некорректным. Поэтому для вычисления колебательной суммы по состояниям молекулы TiOF_2 , нежесткой к изгибу вдоль координаты $\rho(\angle 4-1-2-3)$, мы использовали потенциальную функ-

Таблица 2. Сравнение значений структурных параметров молекулы TiOF_2 с данными работы [5].

Симметрия	Структурные параметры			
	$r(1-2)$ Å	$r(1-3)$ Å	$\angle(2-1-3)$ °	$\angle(3-1-4)$ °
C_{2v} , BPW91	1.617	1.811	115.7	128.6
C_{2v} , CCSD(T) [5]	1.625	1.820	115.5	129.0

Таблица 3. Сравнение значений частот колебаний экспериментальных и расчетных CCSD(T) и DFT.

ν_1 , см^{-1}	ν_2 , см^{-1}	ν_3 , см^{-1}	ν_4 , см^{-1}	ν_5 , см^{-1}	ν_6 , см^{-1}	Метод
1036	739	629	260	194 ^a	- ^a	DFT
1013.6±15	740.2±15	632.3±15	-	-	-	Ag матрица
1047	782	663	263	191	71	CCSD(T) [5]

^aКолебательный вклад заменен вкладом, рассчитанным с потенциалом (1).

цию $V(\rho)$ неплоской деформации молекулы. Функция $V(\rho)$ была получена нами путем аппроксимации значений полных энергий, вычисленных методом BPW91 с базисом 6-311+G(d, p) в интервале ρ от 121 до 179° с шагом 2°, многочленом:

$$V(\rho) = a_0 + a_2\rho^2 + a_4\rho^4 + a_6\rho^6 + a_8\rho^8. \quad (1)$$

Коэффициенты полинома имеют значения: $a_0 = 42.108$, $a_2 = -461.652$, $a_4 = 1317.013$, $a_6 = -283.943$ и $a_8 = 58.473 \text{ см}^{-1}/\text{радиан}^n$ (максимальное отклонение аппроксиманта от исходных величин составило 3 см^{-1}). Потенциальная функция показана на рисунке 2. Два симметрично-эквивалентных минимума функции $V(\rho)$ соответствуют пирамидальной конфигурации ядер симметрии C_s , максимум — плоской структуре C_{2v} . Там же показаны уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора, рассчитанные с использованием потенциальной функции (1) путем решения уравнения Шредингера вариационным методом в базисе 1000 собственных функций гармонического осциллятора с частотой 55 см^{-1} . Сравнение со спектром молекулы, полученным в результате расчета в гармоническом приближении (C_s) (пунктирные линии), подтверждает непригодность модели гармонического осциллятора для описания неплоских колебаний молекулы TiOF_2 в нашем расчете. Результаты расчетов уровней энергии (по отношению к минимуму потенциала) приведены в таблице 4. Там же даны разности энергий соседних уровней, $\Delta E = E(v+1) - E(v)$. Из таблицы 4 ясно, что в случае молекулы TiOF_2 только два колебательных уровня ($v = 0, 1$), которые являются результатом инверсионного расщепления колебательного уровня энергии на два подуровня, расположены ниже центрального максимума. После уровня $v = 4$ начинается плавное увеличение расстояния между соседними уровнями.

С полученными уровнями энергии методом непосредственного суммирования рассчитаны колебательные суммы состояний и соответствующий вклад инверсионного колебания в термодинамические функции TiOF_2 .

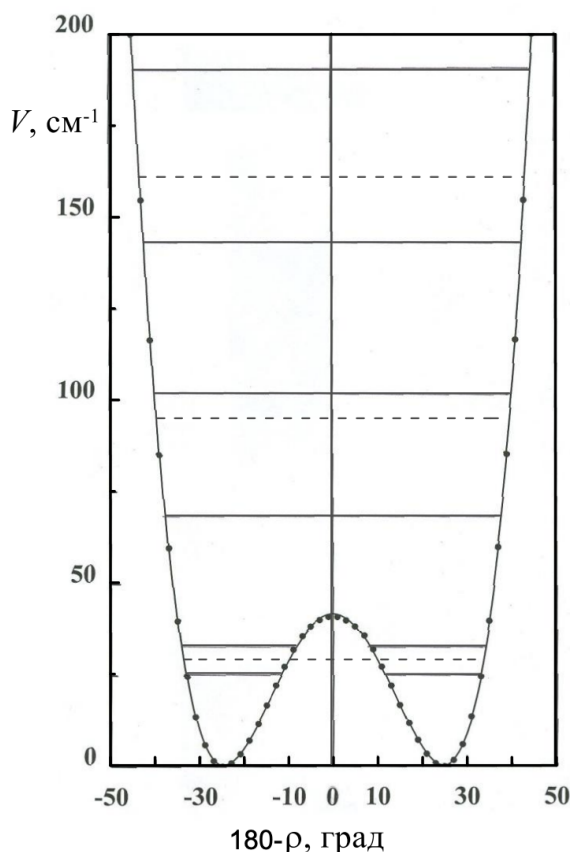


Рисунок 2. Кривая потенциальной энергии неплоской деформации и колебательный спектр TiOF_2 : потенциал (1) — сплошные линии; гармоническое приближение — пунктирные линии.

5. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Величины принятых для расчета термодинамических функций молекулярных постоянных TiOF_2 приведены в таблице 5. Их значения рекомендованы на основании проведенных нами расчетов DFT-методом. Приведенные в таблице 5 величины валентных частот колебаний хорошо согласуются с матричными и расчетными данными работы [5], а значения деформационных частот — со значениями [5].

Термодинамические функции $\text{TiOF}_2(\text{г})$ вычислены в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” для поступательной, вращательной и колебательной составляющих для частот $\nu_1 - \nu_5$ и с учетом вклада неплоского (инверсионного) колебательно-го движения, рассчитанного как описано выше. (Здесь и далее (г) означает газовую фазу). Расчеты функций проведены без учета возбужденных состояний, так как молекула TiOF_2 имеет замкнутую электронную оболочку. Термодинамические параметры газообразной молекулы оксида-дифторида титана определены до температуры 6 000 К. Эта температура представляет собой верхнюю границу, в пределах которой большинство веществ сохраняют свои характерные фазовые состояния и химические свойства. В системе ИВТАНТЕРМО данная верхняя температурная граница является одной из фиксированных величин, что обеспечивает согласованность базы данных.

Таблица 4. Уровни энергии неплоского колебания молекулы TiOF_2 и разности энергий соседних уровней.

v	Энергия, E , см^{-1}	$v \rightarrow v + 1$	ΔE , см^{-1}
0	25.3	$0 \rightarrow 1$	6.7
1	32.0	$1 \rightarrow 2$	36.4
2	68.4	$2 \rightarrow 3$	32.6
3	101.0	$3 \rightarrow 4$	41.5
4	142.5	$4 \rightarrow 5$	46.2
5	188.8	$5 \rightarrow 6$	50.6
6	239.3	$6 \rightarrow 7$	54.4
7	293.8	$7 \rightarrow 8$	57.9
8	351.7	$8 \rightarrow 9$	61.1
9	412.8	$9 \rightarrow 10$	64.1
10	477.0	$10 \rightarrow 11$	67.0
11	544.0	$11 \rightarrow 12$	69.7
12	613.7	$12 \rightarrow 13$	72.3
13	686.0	$13 \rightarrow 14$	74.8
14	760.8	$14 \rightarrow 15$	77.3
15	838.1	$15 \rightarrow 16$	79.6
16	917.8	$16 \rightarrow 17$	81.9
17	999.7	$17 \rightarrow 18$	84.2
18	1083.9	$18 \rightarrow 19$	86.4
19	1170.3	$19 \rightarrow 20$	88.5
20	1258.8	$20 \rightarrow 21$	90.6
21	1349.4	$21 \rightarrow 22$	92.7
22	1442.1	$22 \rightarrow 23$	94.7
23	1536.9	$23 \rightarrow 24$	96.7
24	1633.6	$24 \rightarrow 25$	98.7
25	1732.3	$25 \rightarrow 26$	100.7
26	1833.0	$26 \rightarrow 27$	102.6
27	1935.6	$27 \rightarrow 28$	104.5
28	2040.1	$28 \rightarrow 29$	106.4
29	2146.4	$29 \rightarrow 30$	108.2

Таблица 5. Значения молекулярных постоянных, принятые для расчета термодинамических функций TiOF_2 (DFT, $\sigma = 2$, $p_x = 1$).

Состояние	ν_1 , см^{-1}	ν_2 , см^{-1}	ν_3 , см^{-1}	ν_4 , см^{-1}	ν_5 , см^{-1}	ν_6^a , см^{-1}	Метод	$I_A I_B I_C$, $10^{117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$
$X^1 A'$	1036	739	629	260	194 ^a	- ^b	DFT	5016±300

σ — число симметрии, p_x — статистический вес основного состояния.

^aПогрешности валентных частот оценены в 10–15%; деформационных — в 20–25%.

^bКолебательный вклад, рассчитанный с потенциалом (1).

Результаты расчетов термодинамических функций представлены полиномом:

$$\Phi^\circ(T) = \phi_1 + \phi_2 \times \ln X + \phi_3 \times X^{-2} + \phi_4 \times X^{-1} + \phi_5 \times X + \phi_6 \times X^2 + \phi_7 \times X^3, \quad (2)$$

где $X = T \times 10^{-4}$. Отклонение рассчитанных и аппроксимированных значений приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ не превышало $0.003 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Коэффициенты полинома даны в таблице 6.

В таблице 7 приведены значения термодинамических функций молекулы TiOF_2 для нескольких температур.

Таблица 6. Коэффициенты полинома, аппроксимирующего значения $\Phi^\circ(T)$ для молекулы TiOF_2 в температурном интервале 298.15–6000 К.

ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
489.5734	77.01531	−0.0084284	1.373235
ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	
18.08357	−18.82729	9.251822	

Таблица 7. Термодинамические функции TiOF_2^a .

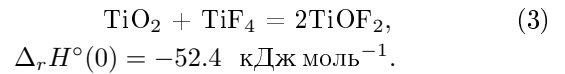
T, K	C_p° Дж/(К моль)	Φ° Дж/(К моль)	S° Дж/(К моль)	$H^\circ - H^\circ(0)$ кДж/моль
298.15	62.703	256.138	306.179	14.92
1000	78.033	326.754	393.164	66.41
2000	80.124	375.218	448.132	145.828
3000	80.486	405.314	480.705	226.176
4000	80.574	427.196	503.875	306.716
5000	80.587	444.397	521.857	387.300
6000	80.574	458.568	536.549	467.882

$$^a\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$$

Для оценки погрешности термодинамических функций $\text{TiOF}_2(\text{г})$ был проведен расчет термодинамических функций в гармоническом приближении для симметрии C_s . Разность в значениях $\Phi^\circ(T) \equiv -(G^\circ - H^\circ(0))/T$, рассчитанных в гармоническом приближении и с учетом инверсионного колебания, составила 2, 4, 7 и 9 Дж К^{−1} моль^{−1} при $T = 298.15, 1000, 3000$ и 6000 К, соответственно. Погрешности функций в значениях $\Phi^\circ(T)$ из-за неточности принятых значений молекулярных постоянных и метода расчета термодинамических функций получены при расчете функций молекулы TiOF_2 в гармоническом приближении и при тех же температурах составили 6, 8, 10 и 12 Дж К^{−1} моль^{−1}. Эти две компоненты, согласно нашим оценкам, дают полные погрешности термодинамических функций TiOF_2 , составившие 8, 12, 17 и 21 Дж К^{−1} моль^{−1}, соответственно.

Термодинамические функции $\text{TiOF}_2(\text{г})$ рассчитаны ранее в справочнике [4] до 6000 К по оцененным значениям молекулярных постоянных. Расхождения данных в таблице 7 и расчета [4] велики. Их величины увеличиваются с ростом температуры от 19 до 25 Дж К^{−1} моль^{−1} в значениях $\Phi^\circ(T)$ в температурном интервале 298.15–6000 К. Они обусловлены тем, что авторы справочника [4] приняли для молекулы TiOF_2 плоскую структуру симметрии C_{2v} , другие оцененные значения частот колебаний и провели расчет термодинамических функций в гармоническом приближении. Расхождения данных таблице 7 и расчета, проведенного в гармоническом приближении с молекулярными параметрами из работы [5], полученными в приближении CCSD(T), невелики. В $\Phi^\circ(T)$ они изменяются от 4 до −1 Дж К^{−1} моль^{−1} в интервале температур 298.15–6000 К. Столь малые различия в значениях термодинамических функций свидетельствуют о том, что использованный нами метод расчета дает достаточно надежные величины термодинамических функций и может быть использован для дальнейшего обновления информации системы ИВТАНТЕРМО.

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по энтальпии образования молекулы $\text{TiOF}_2(\text{г})$. Авторы справочника [4] оценили значение этой величины: $\Delta_f H^\circ(\text{TiOF}_2, \text{г}, 0 \text{ К}) = -920.5$ кДж моль^{−1}, где “г” подразумевает газовую фазу, а 0 К обозначает, что энтальпия образования оценивалась при 0 градусов по Кельвину. В квантово-химическом расчете [5] получено существенно более низкое значение: -968.6 кДж моль^{−1}. Мы провели квантово-химические расчеты для молекул TiO_2 , TiF_4 и TiOF_2 , используя BPW91-функционал с 6-311+G(*d, p*), cc-pvTZ и cc-pvQZ базисами, чтобы получить рассчитанную величину энтальпии образования и сравнить со значениями, приведенными в литературе [4, 5]. Комбинируя величины полных электронных энергий с соответствующими поправками на нулевые колебания, мы рассчитали энтальпию газовой реакции:



Эта величина получена в результате расчетов с базисом cc-pvQZ. Следует отметить, что переход от базиса 6-311+G(*d, p*) к расширенным базисам cc-pvTZ и cc-pvQZ привел к незначительному изменению значения энтальпии реакции (3), не превышающему 2 кДж моль^{−1}. Величина $\Delta_r H^\circ(0)$ для реакции (3) в комбинации с энтальпиями образования для молекул TiF_4 и TiO_2 из справочников [4, 12] соответственно дало энтальпию образования молекулы TiOF_2 $\Delta_f H^\circ(\text{TiOF}_2, \text{г}, 0 \text{ К}) = -961.5$ кДж моль^{−1}.

Полученное нами значение хорошо согласуется с величиной из расчета [5] -968.6 кДж моль^{−1} (погрешность в работе не указана) и более надежно, чем оцененное в справочнике [4]. Погрешность рассчитанной $\Delta_f H^\circ(\text{TiOF}_2, \text{г}, 0 \text{ К})$ нами оценена не более чем ± 15 –20 кДж моль^{−1}.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен расчет структуры и частот колебаний TiOF_2 DFT-методом. При его использовании установлена структурная жесткость молекулы, которая учтена при вычислении величин термодинамических функций. Найденное различие значений термодинамических функций молекулы, рассчитанных в данной работе, по сравнению со справочными данными [4], показало, что учет неплоского инверсионного колебательного движения приводит к значительным изменениям в значениях энергии Гиббса. При этом использование более вычислительно тяжелого расчета методом CCSD(T) [5] не дает значительного изменения в термодинамических функциях по сравнению с проведенным в данной работе менее вычислительно затратным DFT-расчетом. Данный результат будет использован для дальнейшего пересмотра других схожих классов веществ при обновлении системы ИВТАНТЕРМО. Также DFT-метод позволил получить величину энтальпии образования TiOF_2 , которая хорошо согласуется с литературным значением, полученным в работе [5]. Результаты данной работы могут быть использованы в справочных изданиях и учебных пособиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00269-25-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушко В П, Гурвич Л В, Хачкурузов Г А, Вейц И В и Медведев В А (ред.) 1962 *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в двух томах. Том 1: Вычисление термодинамических свойств* 2-е изд. (Москва: Издательство АН СССР)
2. Belov G V, Dyachkov S A, Levashov P R, Lomonosov I V, Minakov D V, Morozov I V, Sineva M A and Smirnov V N 2018 *Journal of Physics: Conference Series* **946** 012120
3. URL <https://thermo.jiht.ru/ru/>
4. Chase M W 1998 *NIST-JANAF Thermochemical Tables* 4th ed (*J. Phys. and Chem. Ref. Data, Monograph N9* vol 27)
5. Gong Y, Andrews L, Bauschlicher C W, Thanthiriatte K S and Dixon D A 2012 *Dalton Transactions* **41** 11706
6. Frisch M J et al 2001 *Gaussian 98, Revision A.11* Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA
7. Соломоник В Г, Смирнов А Н и Васильев О А 2011 *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология* **54** 38
8. Gusarov A V, Osina E L, Iorish V S and Osin S B 2011 Anharmonicity and thermodynamic properties of gaseous v_2O_3 *Book of Abstracts. The 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction* (Moscow) p 54
9. Гусаров А В и Осина Е Л 2012 *ТВТ* **50** 60
10. Соломоник В Г и Марочко О Ю 2000 *Журнал структурной химии* **41** 885
11. Соломоник В Г и Марочко О Ю 2000 *Журнал физической химии* **74** 2296
12. Гурвич Л В и др. 1982 *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Том 4* (Москва: Наука)