

УДК 544.18

Структура и термодинамическая стабильность молекулы XeF₈

Кованцев Александр Андреевич

neinn932@gmail.com

Березина Светлана Львовна^(*)

sberezina2008@yandex.ru

SPIN-код: 4239-9143

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Рассмотрена структура и термодинамическая устойчивость гипервалентной молекулы XeF₈ методами квантово-химического моделирования. Предварительный анализ методом Гиллесли указывает на форму квадратной антипризмы (симметрия D_{4d}). Квантово-химические расчеты подтверждают эту симметрию, однако окончательные данные получены методом связанных кластеров с учетом релятивистской поправки и путем экстраполяции к пределу полного базиса. Определены параметры связей и частоты мод симметрии в спектрах

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, геометрия молекулы, термодинамические характеристики, гипервалентность

Structure and thermodynamic stability of the XeF₈ molecule

Kovantsev Aleksandr Andreevich¹

neinn932@gmail.com

Berezina Svetlana Lvovna^(*)

sberezina2008@yandex.ru

SPIN-code: 4239-9143

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. The structure and thermodynamic stability of the hypervalent molecule XeF₈ have been examined using quantum-chemical modeling methods. Preliminary analysis using the Gillespie method indicates a square anti-prism shape (D_{4d} symmetry). Quantum-chemical calculations confirm this symmetry; however, final data were obtained using the coupled cluster method with relativistic corrections and by extrapolating to the complete basis set limit. The bond parameters and spectral frequencies of the symmetry modes have been determined.

Keywords: quantum-chemical modeling, molecular geometry, thermodynamic characteristics, hypervalency

Введение. Химия благородных газов, особенно соединений ксенона, привлекла значительное внимание после открытия способности образовывать стабильные молекулы. К настоящему времени надежно охарактеризованы и синтезированы такие соединения, как XeF₂, XeF₄ и XeF₆. Однако гипотетическая молекула XeF₈ остается объектом исключительно теоретических исследований: попытки ее синтеза, даже при высоком давлении и температуре, не привели к получению стабильного соединения [1].

Изучение структуры XeF_8 важно для понимания гипервалентных связей и пределов валентности тяжелых элементов. Модель Valence shell electron pair repulsion (VSEPR) предсказывает для XeF_8 структуру квадратной антипризмы (D_{4d}), аналогичную IF_8^- [2]. Однако для тяжелых атомов типа Xe эта модель недостаточна, так как не учитывает многоцентровые взаимодействия и релятивистские эффекты [3]. Расчеты методом связанных кластеров с одно-, двух- и трехкратными возбуждениями (CCSD(T))/предела полного базиса (CBS) подтверждают симметрию D_{4d} с длиной связи Xe–F примерно равной 1.90 Å [4].

Методы и материалы; результаты. Квантово-химическое моделирование структуры и термодинамической стабильности молекулы XeF_8 проводилось с использованием высокоуровневого метода CCSD(T), учитывающего электронную корреляцию на уровне связанных кластеров с одиночными, двойными и возмущенными тройными возбуждениями [4]. Для центрального атома ксенона применялись релятивистские эффективные потенциалы (ECP) типа Stuttgart-Dresden, позволяющие учитывать спин-орбитальные взаимодействия и эффект сжатия валентных орбиталей [5]. Для фтора использовались полные базисные наборы aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ, с последующей экстраполяцией к пределу полного базиса (CBS).

Геометрическая оптимизация выполнялась как на уровне второй поправки метода Мёллера — Плессе (MP2), так и CCSD(T), а также проверялась на предмет отсутствия мнимых колебательных частот. Структура XeF_8 была идентифицирована как стабильная конфигурация с симметрией D_{4d} , соответствующей квадратной антипризме, т.к. значения мод на уровне MP2 и теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP (DFT(B3LYP)) соответствовали этому типу симметрии. Длина связи Xe–F около 1.90 Å согласуется с предыдущими теоретическими предсказаниями. Расчет энтальпии образования показал значение порядка –65 ккал/моль при 298 К, однако процесс диссоциации XeF_8 на XeF_6 и F_2 оказался термодинамически выгодным, что указывает на метастабильный характер соединения.

Обсуждение. Результаты квантово-химического моделирования подтверждают геометрическую и колебательную стабильность молекулы XeF_8 с симметрией D_{4d} . Однако термодинамический анализ показывает, что при стандартных условиях ее образование невыгодно, а диссоциация на XeF_6 и F_2 сопровождается снижением энергии. Согласно расчетам, процесс распада XeF_8 экзотермичен даже при 0 К, что указывает на ее метастабильный характер: молекула может существовать как минимум на локальном энергетическом минимуме, но без глобальной термодинамической устойчивости.

Однако исследования показали, что фрагменты, соответствующие XeF_8 , могут стабилизироваться в твердой фазе при давлениях около 700 000 атм. Таким образом, XeF_8 представляет интерес как модельная система для изучения гипервалентности, релятивистских эффектов и поведения нестабильных молекул в экстремальных условиях.

Заключение. Квантовохимические расчеты на уровне CCSD(T) подтверждают существование стабильной структуры XeF_8 , однако термодина-

мический анализ указывает на метастабильный характер соединения при 0 К и выше. Экспериментальные данные свидетельствуют о возможности стабилизации структурных фрагментов XeF_8 в твердой фазе при экстремальных давлениях, что открывает перспективы дальнейших исследований в области физики высоких давлений и химии благородных газов.

Список источников

- [1] Kim M., Debessai M., Yoo C.-S. Two- and three-dimensional extended solids and metallization of compressed XeF_2 . *Nature Chemistry*, 2010, vol. 2, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1038/nchem.724>
- [2] Mahjoub A.-R., Seppelt K. The Structure of IF_8^- . *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991, vol. 30, no. 7, pp. 876–878.
- [3] Gillespie R.J. Fifty years of the VSEPR model. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, vol. 252, pp. 1315–1327.
- [4] Grant D.J., Wang T.H., Dixon D.A., Christie K.O. Heats of Formation of XeF_3^+ , XeF_3^- , XeF_5^+ , XeF_7^+ , XeF_7^- , and XeF_8 from High Level Electronic Structure Calculations. *Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 49, no. 1, pp. 261–270. <https://doi.org/10.1021/ic901956g>
- [5] Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 119, no. 21, pp. 11113–11123. <https://doi.org/10.1063/1.1622924>