

На правах рукописи

ЗАХАРОВ Александр Владимирович

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ТРИХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И
ГАДОЛИНИЯ И ТРИБРОМИДОВ ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА И
ЭРБИЯ ПО ДАННЫМ СОВМЕСТНОГО
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО И
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново — 2001

Работа выполнена в Ивановском государственном химико-технологическом университете.

Научный руководитель: доктор химических наук, проф. Гиричев Г. В.

Научный консультант: доктор химических наук, проф. Гиричева Н. И.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Вилков Л. В.,

кандидат химических наук, доцент Петров В. М.

Ведущая организация: Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского отделения РАН.

Защита состоится « » 2001 г.

на заседании диссертационного совета К 212.063.01 в Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета.

Автореферат разослан « » мая 2001 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Егорова Е. В.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Как известно, комплекс физико-химических свойств веществ тесно связан с особенностями строения молекул. Данное обстоятельство придает особую важность структурным исследованиям.

Молекулярные структуры соединений *sr*-элементов являлись объектами многочисленных исследований с помощью различных экспериментальных и теоретических методов. К настоящему времени создана целостная картина стереохимии данных соединений, что позволяет с высокой степенью надежности прогнозировать строение еще не изученных молекул.

В то же время структура молекул многих соединений *f*-элементов остается неизученной. Причинами этого являются как экспериментальные трудности (главное - данные соединения, как правило, труднолетучи и состав их паров не известен заранее), так и более сложная физическая организация этих молекул.

В особую группу следует выделить молекулы тригалогенидов лантанидов. Несмотря на то, что эти соединения являются предметом изучения как экспериментальными, так и теоретическими методами на протяжении многих лет, в последнее время наметился пересмотр существовавших ранее представлений о структуре и закономерностях строения этих молекул.

В качестве изучаемых объектов в данной работе были выбраны представители трихлоридов и трибромидов лантанидов. Трихлориды *La* и *Gd* являются реперными точками, позволяющими выявить общую тенденцию изменения межъядерных расстояний в ряду тригалогенидов лантанидов. Исследования *PrBr₃*, *NdBr₃* и *ErBr₃* позволят существенно пополнить данные о ряде трибромидов.

Новые экспериментальные данные о соединениях лантанидов могут помочь в создании и выборе теоретических моделей для объяснения экспериментальных фактов и предсказания структуры других аналогичных соединений.

В последнее время соединения редкоземельных элементов стали объектами многочисленных теоретических исследований с помощью *ab initio* методов квантовой химии, и для тестирования методов расчета требуются экспериментальные данные о структуре молекул этих соединений.

Важную роль в обработке результатов дифракционного электронографического эксперимента играет процедура микрофотометриро-

вания электронограмм. Автоматизация данного этапа работы позволяет ускорить процесс обработки и, главное, устранить часть субъективных факторов, влияющих на результаты структурного исследования.

Большая часть представленных в диссертации исследований поддержана грантом Министерства образования РФ (Е 00-5,0-135) и стипендией DAAD, ФРТ (программа имени Леонарда Эйлера, LEP40/00).

Цель работы.

1. Исследование состава насыщенного пара над GdCl_3 , LaCl_3 , ErBr_3 , NdBr_3 , PrBr_3 . Выбор условий и проведение синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента и определение структуры обнаруженных молекулярных форм.
2. Уточнение закономерностей изменения межъядерного расстояния $r(\text{Ln-X})$ в рядах трихлоридов и трибромидов лантанидов.
3. Разработка методик микрофотометрирования и первичной обработки данных для системы автоматического фотометрирования.

Научная новизна. Впервые экспериментально определены величины структурных параметров и строение молекул ErBr_3 и PrBr_3 . Уточнены величины параметров и впервые определена структура молекулы NdBr_3 . Уточнены структурные параметры и сделаны отличные от имеющихся в литературе (по данным газовой электронографии) выводы о строении молекул LaCl_3 и GdCl_3 .

Впервые получены геометрические параметры димерной молекулы $(\text{ErBr}_3)_2$, в которой атомы Er соединены двумя мостиковыми атомами Br.

Уточнены закономерности изменения межъядерных расстояний в рядах трихлоридов и трибромидов лантанидов.

Впервые установлено присутствие димерных форм в насыщенном паре над PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 .

Практическая значимость. Данные о молекулярной структуре нужны для развития теории строения молекул, для расчета термодинамических функций методами статистической термодинамики. Данная информация необходима для исследований в области физической, координационной и неорганической химии.

Поскольку галогениды f-элементов принимают участие во многих современных технологических процессах, протекающих в газовой фазе, информация о составе пара и структуре его компонентов, полученная в данной работе, может быть полезной для моделирования и оптимизации технологических процессов.

Найденные в работе структурные параметры молекул могут быть включены в международное справочное издание Landolt-Börnstein "Structure Data of Free Polyatomic Molecules", в международное справочное издание MOGADOC, в базы данных ИВТАНТЕРМО (ИТЭС ОИВТ РАН) и СМЭТ (ИНХ СО РАН).

Новые данные о структуре вышеупомянутых молекул могут быть использованы в лекционных курсах по химии лантанидов.

Разработанные методики фотометрирования и обработки данных, получаемых с помощью системы автоматического фотометрирования, используются в лаборатории молекулярных параметров ИГХТУ при проведении электронографических исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на Региональной межвузовской конференции „Молекулярная физика неравновесных систем“ (Иваново, ИвГУ, 1998 г.), на Конференции молодых ученых „МКХТ-98“ (Москва, 1998 г.), на конференции „Поиск-2000“ (Иваново, ИГТА, 2000 г.), на II Всероссийской научной конференции „Молекулярная физика неравновесных систем“ (Иваново, ИвГУ, 2000 г.).

Структура и объем диссертации. Общий объем составляет 128 страниц, включая 41 таблицу и 23 рисунка. Список литературы содержит 110 наименований. Диссертационная работа состоит из 4 глав и библиографии.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Геометрическое строение молекул GdCl_3 , LaCl_3 , ErBr_3 , NdBr_3 , PrBr_3 , Er_2Br_6 .
2. Закономерности в межъядерных расстояниях тригалогенидов лантанидов.
3. Методики фотометрирования и первичной обработки данных для системы автоматического фотометрирования.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю проф. Гиричеву Г. В. и научному консультанту проф. Гиричевой Н. И. за интересную постановку задачи и помощь на всех

этапах работы, доц. Шлыкову С. А. — за съемку электронограмм исследованных в работе молекул и помощь в обработке результатов, Гиричеву Е. Г. — за сотрудничество при создании системы автоматического фотометрирования, проф. Ю. Фогту и докт. Н. Ю. Фогт (Университет г. Ульм, ФРГ) — за помощь в структурном анализе и обсуждении результатов, а также с.н.с. Лапшиной С. Б., доц. Петрову В. М., доц. Беловой Н. В., Краснову А. В., Красновой О. Г. и Тутукину А. В. за творческое сотрудничество и полезные дискуссии.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор. Данная глава включает анализ экспериментальной и теоретической информации по молекулам тригалогенидов лантанидов.

Дискуссия о строении молекул тригалогенидов лантаноидов ведется в литературе с 1959 г., когда были получены первые электронографические данные для LaX_3 и NdX_3 (Акишин П. А. и др., 1959 г.). Ввиду ограниченных возможностей того времени как в плане вычислительной техники и связанных с ней методик обработки, так и в плане аппаратуры сделать уверенное заключение о структуре исследованных молекул LaX_3 и NdX_3 по указанным данным невозможно.

Систематическое изучение строения молекул тригалогенидов лантанидов было предпринято в 70-х и 80-х годах в лаборатории электронографии МГУ и в лаборатории молекулярных параметров ИХТИ. Электронографическим методом были получены структурные параметры молекул PrF_3 , GdF_3 и HoF_3 , LaCl_3 , PrCl_3 , GdCl_3 , TbCl_3 , HoCl_3 и LuCl_3 , LaBr_3 , GdBr_3 и LuBr_3 , PrI_3 , NdI_3 , GdI_3 и LuI_3 .

Эффективные конфигурации всех вышеупомянутых молекул оказались пирамидальными с углом $\angle_g(\text{X-Ln-X}) = 102 \div 108^\circ$ для трифторидов, $110 \div 113^\circ$ для трихлоридов, $113 \div 116^\circ$ для трибромидов, $113 \div 116^\circ$ для трийодидов.

На основании результатов указанных работ в 80-х годах сложилось мнение, что все молекулы тригалогенидов лантанидов имеют пирамидальную равновесную структуру симметрии C_{3v} .

Следует подчеркнуть, что использованные в электронографическом анализе частоты колебаний рассматриваемых молекул трибромидов и трийодидов лантанидов были оценены сравнительным методом, т. к. экспериментальные данные по частотам деформационных колебаний для данных соединений отсутствуют. Это обстоятельство существенно снижает достоверность сделанных выводов о равновесной геометрии молекул.

Необходимо также отметить, что во всех вышеупомянутых работах съемка электронограмм осуществлялась без масс-спектрального контроля состава газовой фазы и анализ дифракционной картины проводился в предположении, что пар содержал только мономерные молекулы LnX_3 . В то же время результаты как имевшихся ранее (Дудчик Г. П. и др., 1970 г., Hastie G. W., 1968 г.), так и появившихся позднее (Кудин Л. С., 1997 г.) масс-спектрометрических исследований свидетельствуют, что насыщенный пар большинства тригалогенидов лантанидов содержит димерные молекулы.

В 90-х годах развитие компьютерной техники сделали возможными *ab initio* расчеты высокого уровня для молекул LnX_3 . Одни работы, выполненные авторами (Cundari T. R., 1995 г., Joubert L., 1988, Tsuchiya T., 1999 и др.), дали плоскую D_{3h} конфигурацию для молекул трихлоридов, трибромидов и трийодидов лантанидов, а также и для многих трифторидов. Согласно другим теоретическим исследованиям (Adamo C., 1988 г. и др.) молекул LnX_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) LaX_3 , GdF_3 и LuF_3 имеют пирамидальную структуру, GdCl_3 — плоскую либо близкую к плоской ($\angle(\text{Cl-Gd-Cl}) > 119^\circ$), GdBr_3 , GdI_3 , LuCl_3 , LuBr_3 и LuI_3 — плоскую. Таким образом, результаты теоретических расчетов во многих случаях противоречат экспериментальным данным, но, главное, являются внутренне противоречивыми, указывая тем самым на необходимость дальнейшего совершенствования расчетных методов.

В конце 90-х годов в ИГХТУ в рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента было проведено повторное исследование трихлорида лютеция, а также исследование структуры трихлоридов эрбия и тулия и трибромидов диспрозия и гольмия. В насыщенном паре LuCl_3 и ErCl_3 , а также DyBr_3 было зарегистрировано наличие димерных молекул. Анализ полученных данных для молекулы LuCl_3 показал, что она имеет плоскую равновесную структуру (Гиричева Н. И., 2000 г.).

В случае трибромидов диспрозия и гольмия достаточно близкие к 120° эффективные значения углов $\angle_g(\text{Br-Ln-Br})$ при наличии низких деформационных частот колебаний молекул вполне могут соответствовать плоской равновесной конфигурации молекул симметрии D_{3h} .

Таким образом, результаты последних исследований свидетельствуют о том, что гипотеза о пирамидальном строении всех тригалогенидов лантанидов не находит экспериментального подтверждения, а также о необходимости проведения повторных исследований ранее

изученных молекул (в первую очередь трихлоридов) с применением масс-спектрального контроля состава пара в ходе эксперимента.

Глава 2. Аппаратура и методика синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента. В данной главе рассмотрены особенности синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также дано описание системы автоматического фотометрирования и методики работы с ней, создание которых являлось одной из задач данного исследования.

Система автоматического фотометрирования включает модернизированный микрофотометр MD-100, дополненный двумя шаговыми двигателями для позиционирования стола, АЦП, интерфейсную схему и блок питания шаговых двигателей. Управление двигателями и ввод данных производится через стандартный параллельный порт компьютера. Структурная электрическая схема системы автоматического фотометрирования показана на рис. 1.

Для фотометрирования электронограмм и первичной обработки полученных данных, а также для определения длины волны электронов по кристаллическому стандарту с помощью описываемой системы автоматического фотометрирования создан пакет программ для персональных компьютеров.

Для фотометрирования электронограмм разработана программа *MD100*, осуществляющая сканирование задаваемого исследователем прямоугольного участка фотопластинки; для первичной обработки данных, получаемых при микрофотометрировании электронограмм, создана программа *Grid*.

Система автоматического фотометрирования также применяется для определения длины волны электронов по кристаллическому стандарту ZnO , заменив таким образом использовавшуюся ранее методику измерения дифракционных колец с помощью компаратора. Для расчета длины волны по данным, полученным при сканировании, была создана программа *Crystal*, с помощью которой можно определить длину волны электронов по дифракционной картине любого кристаллического стандарта, приближенное значение и погрешность определения длины волны.

Глава 3. Экспериментальные данные. В данной главе приведены результаты исследования молекул LaCl_3 , GdCl_3 , PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 в рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента.

Исследование трихлорида гадолиния. В соответствии с

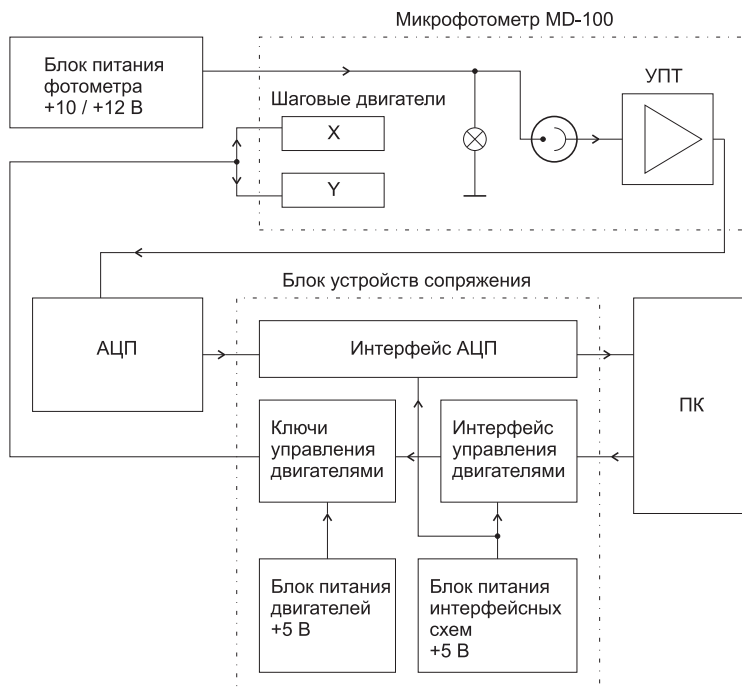


Рис. 1. Структурная схема системы автоматического фотометрирования.

масс-спектром, записанным при съемке электронограмм (Gd^+ (49,7), $GdCl^+$ (23,5), $GdCl_2^+$ (100), $GdCl_3^+$ (7,5), $Gd_2Cl_5^+$ (1,7), Gd^{++} (61,3), $GdCl^{++}$ (21,0), $GdCl_2^{++}$ (7,2), $GdCl_3^{++}$ (4,7), в скобках приведены относительные интенсивности ионов), в паре присутствовал димер Gd_2Cl_6 в количестве 0,5%. Окончательная расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар состоит из мономера $GdCl_3$, т.к. при попытке обработки данных в предположении о сложном составе пара было выяснено, что содержание димерной формы недостаточно для того, чтобы определить параметры димера и/или значимо повлиять на параметры мономера и фактор рассогласования R_f .

Результаты МНК-анализа для отдельных кривых, соответствующих расстояниям «сопло-фотопластинка» $L = 598$ (строка 1) и

Таблица 1. Результаты МНК-анализа для молекулы GdCl_3

$s_{min} - s_{max}$	$r_a(\text{Gd-Cl})$	$r_a(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$	$l(\text{Gd-Cl})$	$l(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$	$k(\text{Gd-Cl})$	R_f
1,8 ÷ 14,1	2,4706(5)	4,2006(83)	0,0975(9)	0,3273(66)	0*	2,90
2,4 ÷ 24,7	2,4704(5)	4,1870(57)	0,0955(4)	0,3360(42)	$2,9 \cdot 10^{-5}(4)$	3,32
1,8 ÷ 24,7	2,4705(5)	4,1940(52)	0,0963(4)	0,3325(40)	$1,9 \cdot 10^{-5}(4)$	3,34

$L = 338$ мм (строка 2), а также для совместной обработки двух кривых (строка 3) приведены в таблице 1 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах, $k(\text{La-Cl})$ — в Å³, в скобках приведены стандартные отклонения σ_{LS} ; параметр, отмеченный *, был зафиксирован).

Исследование трихлорида лантана. В соответствии с масс-спектром, записанным при съемке электронограмм ($\text{La}^+(50)$, $\text{LaCl}^+(28)$, $\text{LaCl}_2^+(100)$, $\text{LaCl}_3^+(5,3)$, $\text{La}^{++}(23)$, $\text{LaCl}^{++}(29)$, $\text{LaCl}_2^{++}(7,6)$, в скобках приведены относительные интенсивности ионов), структурный анализ проводился в предположении, что пар состоит исключительно из мономера LaCl_3 .

Таблица 2. Результаты МНК-анализа для молекулы LaCl_3

$s_{min} - s_{max}$	$r_a(\text{La-Cl})$	$r_a(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$	$l(\text{La-Cl})$	$l(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$	$k(\text{La-Cl})$	R_f
1,8 ÷ 14,0	2,5859(6)	4,3670(69)	0,1065(5)	0,3572(46)	$2,0 \cdot 10^{-5}(6)$	1,86
3,8 ÷ 24,5	2,5829(5)	4,3831(108)	0,1034(5)	0,3560(57)	$5,0 \cdot 10^{-5}(4)$	3,92
1,8 ÷ 24,5	2,5851(5)	4,3798(66)	0,1046(4)	0,3581(44)	$5,1 \cdot 10^{-5}(4)$	3,69

Результаты МНК-анализа для отдельных кривых, соответствующих расстояниям «сопло-фотопластинка» $L = 598$ (строка 1) и $L = 338$ мм (строка 2), а также для совместной обработки двух кривых (строка 3) приведены в таблице 2 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах, $k(\text{La-Cl})$ — в Å³; в скобках приведены стандартные отклонения σ_{LS}).

Исследование трибромид эрбия. В соответствии с зарегистрированными во время съемок электронограмм масс-спектрами ($\text{Er}^+(63,7)$, $\text{ErBr}^+(32,7)$, $\text{ErBr}_2^+(100)$, $\text{ErBr}_3^+(22,7)$, $\text{Er}_2\text{Br}_5^+(11,2)$, $\text{ErBr}^{++}(13,1)$, в скобках приведены относительные интенсивности ионов) расшифровка электронограмм проводилась в предположении сложного состава пара.

Для молекулы Er_2Br_6 испытывалась модель геометрического строения симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Er-

Br_b , аналогичная конфигурации молекул Lu_2Cl_6 и Dy_2Br_6 (Гиричева Н. И., 2000 г.). Геометрическая модель молекулы Er_2Br_6 показана на рис. 2.

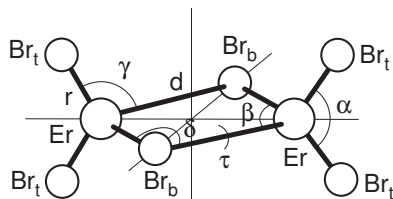


Рис. 2. Модель геометрического строения молекулы Er_2Br_6 .

Амплитуды и колебательные поправки к межъядерным расстояниям молекулы Er_2Br_6 рассчитывались по оцененному силовому полю. При оценке величин f_{ij} использованы силовые постоянные мономера ErBr_3 , а также соотношение между силовыми постоянными в молекулах LuCl_3 и Lu_2Cl_6 .

Таблица 3. Результаты МНК-анализа для молекулы ErBr_3

$s_{min} - s_{max}$	$r_a(\text{Er-Br})$	$r_a(\text{Br} \cdots \text{Br})$	$l(\text{Er-Br})$	$l(\text{Br} \cdots \text{Br})$	$k(\text{Er-Br})$	R_f
$1,8 \div 13,9$	2,5751(3)	4,3541(99)	0,0960(7)	0,3528(48)	$2,0 \cdot 10^{-5*}$	1,80
$3,6 \div 24,2$	2,5800(6)	4,3466(182)	0,0966(4)	0,3560(125)	$1,6 \cdot 10^{-5}(4)$	3,53
$1,8 \div 24,2$	2,5786(5)	4,3507(94)	0,0970(4)	0,3485(68)	$1,2 \cdot 10^{-5}(4)$	3,34

Результаты МНК-анализа для отдельных кривых, соответствующих расстояниям «сопло-фотопластинка» $L = 598$ (строка 1) и $L = 338$ мм (строка 2), а также для совместной обработки двух кривых (строка 3) приведены в таблице 3 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах, $k(\text{Er-Br})$ — в Å³, в скобках приведены стандартные отклонения σ_{LS} ; параметр, отмеченный *, был зафиксирован).

Исследование строения молекулы трибромида неодима. Так как в соответствии с масс-спектром, записанным при съемке электронограмм ($\text{Nd}^+(57,8)$, $\text{NdBr}^+(24,2)$, $\text{NdBr}_2^+(100)$, $\text{NdBr}_3^+(4,7)$, $\text{Nd}_2\text{Br}_5^+(3,1)$, $\text{Nd}^{++}(26,6)$, $\text{NdBr}^{++}(10,9)$, $\text{NdBr}_2^{++}(14,0)$, в скобках приведены относительные интенсивности ионов) в паре присутствовал димер Nd_2Br_6 в количестве 0,7%, была

сделана попытка обработки данных в предположении сложного состава пара. Однако в ходе анализа было выяснено, что при столь малой концентрации димерных молекул стабильно определить какие-либо геометрические параметры Nd_2Br_6 невозможно. Было также обнаружено, что введение в обработку димера не оказывает значимого влияния на параметры мономера и фактор рассогласования. Окончательная расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар состоит только из мономера NdBr_3 .

Таблица 4. Результаты МНК-анализа для молекулы NdBr_3

$s_{\min} - s_{\max}$	$r_a(\text{Nd-Br})$	$r_a(\text{Br}\cdots\text{Br})$	$l(\text{Nd-Br})$	$l(\text{Br}\cdots\text{Br})$	$k(\text{Nd-Br})$	R_f
1, 5 ÷ 13, 4	2,6728(6)	4,4800(92)	0,1008(9)	0,3902(69)	$1,5 \cdot 10^{-5*}$	3,26
3, 6 ÷ 23, 6	2,6691(6)	4,4819(118)	0,1021(4)	0,3969(64)	$1,5 \cdot 10^{-5}(4)$	4,13
1, 5 ÷ 23, 6	2,6717(5)	4,4794(70)	0,1016(4)	0,3935(48)	$2,1 \cdot 10^{-5}(4)$	4,02

Результаты МНК-анализа для отдельных кривых, соответствующих расстояниям «сопло-фотопластинка» $L = 598$ (строка 1) и $L = 338$ мм (строка 2), а также для совместной обработки двух кривых (строка 3) приведены в таблице 4 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах, $k(\text{Nd-Br})$ — в Å³, в скобках приведены стандартные отклонения σ_{LS} ; параметр, отмеченный *, был зафиксирован).

Исследование строения трибромида празеодима. В соответствии с масс-спектром, записанным при съемке электронограмм ($\text{Pr}^+(42,4)$, $\text{PrBr}^+(20,7)$, $\text{PrBr}_2^+(100)$, $\text{PrBr}_3^+(3,2)$, $\text{Pr}_2\text{Br}_5^+(0,7)$, $\text{Pr}^{++}(31,5)$, $\text{PrBr}^{++}(17,7)$, $\text{PrBr}_2^{++}(3,2)$, в скобках приведены относительные интенсивности ионов), в паре присутствовал димер Pr_2Br_6 в количестве 0,15%. Как было выяснено при обработке экспериментальных данных по GdCl_3 и NdBr_3 , столь малая концентрация димерных молекул не оказывает влияния на параметры мономера и фактор рассогласования, поэтому расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар состоит только из мономера PrBr_3 .

Результаты МНК-анализа для отдельных кривых, соответствующих расстояниям «сопло-фотопластинка» $L = 598$ (строка 1) и $L = 338$ мм (строка 2), а также для совместной обработки двух кривых (строка 3) приведены в таблице 5 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах, $k(\text{Nd-Br})$ — в Å³; в скобках приведены стандартные отклонения σ_{LS}).

Таблица 5. Результаты МНК-анализа для молекулы PrBr_3

$s_{\min} - s_{\max}$	$r_a(\text{Pr-Br})$	$r_a(\text{Br} \cdots \text{Br})$	$l(\text{Pr-Br})$	$l(\text{Br} \cdots \text{Br})$	$k(\text{Pr-Br})$	R_f
$1,8 \div 15,2$	2,6914(8)	4,5048(67)	0,1031(6)	0,3632(50)	$2,2 \cdot 10^{-5}(7)$	2,89
$3,3 \div 26,5$	2,6921(5)	4,5123(76)	0,1009(4)	0,3642(49)	$1,3 \cdot 10^{-5}(3)$	4,60
$1,8 \div 26,5$	2,6917(4)	4,5102(49)	0,1016(3)	0,3624(35)	$1,3 \cdot 10^{-5}(3)$	3,89

Глава 4. Обсуждение результатов. Структурные параметры эффективной r_g -конфигурации изученных молекул приведены в таблице 6 (в скобках приведены полные погрешности).

Таблица 6. Эффективные параметры молекул тригалогенидов лантанидов

	$r_g(\text{Ln-X}),$ Å	$r_g(\text{X} \cdots \text{X}),$ Å	$l(\text{Ln-X}),$ Å	$l(\text{X} \cdots \text{X}),$ Å	$\angle_g(\text{X-Ln-X}),^\circ$
LaCl_3	2,589(6)	4,409(20)	0,105(2)	0,358(14)	116,7(12)
GdCl_3	2,474(6)	4,220(16)	0,096(2)	0,333(12)	117,0(11)
PrBr_3	2,696(6)	4,539(16)	0,102(1)	0,362(11)	114,7(10)
NdBr_3	2,676(6)	4,514(20)	0,102(2)	0,394(15)	115,0(12)
ErBr_3	2,582(6)	4,377(25)	0,097(2)	0,349(21)	116,0(14)

Геометрическая конфигурация молекул LaCl_3 и GdCl_3 . Для обеих молекул рассчитанный для плоской равновесной конфигурации эффект сокращения $\delta_{\text{calc}}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ согласуется с экспериментальным $\delta_{\text{exp}}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$. Это показывает, что молекулы LaCl_3 и GdCl_3 , вероятно, имеют плоское строение симметрии D_{3h} . Данный вывод отличается от сделанных в предыдущих электронографических исследованиях.

В случае GdCl_3 имеет место различие в значениях расстояния $r_g(\text{Gd-Cl})$, полученных в данной работе и в (Данилова Т. Г. и др., 1977 г.), превышающее погрешность определения. Причиной этого, по-видимому, является наличие в паре GdCl_3 димерной формы в количестве нескольких процентов, не учтенное при расшифровке данных в ранней работе. В настоящей работе в паре GdCl_3 было зафиксировано наличие 0,5 мол.% димера. Расшифровка данных без учета наличия димера приводит к заметному (на $0,005 \div 0,015$ Å) завышению расстояния Ln-Cl или Ln-Br . Другой причиной разницы в значениях $r_g(\text{Gd-Cl})$ может быть более высокая температура ранне-

го эксперимента, однако, как показывает расчет, разница температур не может быть единственной причиной указанного расхождения.

Вывод о плоской равновесной структуре симметрии D_{3h} молекул LaCl_3 и GdCl_3 , сделанный в данной работе, согласуется с результатами многих теоретических исследований (Bella S. D., 1993 г., Lanza G., 1996, Cundari T. R., 1995, Joubert L., 1988, Tsuchiya T., 1999, Соломоник В. Г., 2000). В то же время другие расчеты (Adamo C., 1988 и др.), проведенные с помощью различных вариантов метода DFT, дали пирамидальную конфигурацию для LaCl_3 и плоскую либо слегка пирамидальную (в зависимости от метода) — для GdCl_3 .

Геометрическая конфигурация молекул PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 . Все три исследованные молекулы имеют пирамидальную r_g -конфигурацию, однако достаточно близкие к 120° эффективные значения углов $\angle_g(\text{Br-Ln-Br})$ при наличии низких деформационных частот колебаний молекул вполне могут соответствовать плоской равновесной геометрической конфигурации молекул симметрии D_{3h} . К сожалению, отсутствие экспериментальных значений частот ν_2 и ν_4 не позволяет сделать однозначный вывод о строении исследованных молекул.

В работе (Гиричева Н. И., 2000 г.) колебательные характеристики, найденные в электронографическом эксперименте, использованы для нахождения частот ν_i . Приведенные в указанной работе частоты, по-видимому, являются в настоящее время наиболее надежными для молекул трибромидов лантанидов. На их основе с учетом известной закономерности роста частот в ряду La-Lu в нашей работе были сделаны оценки частот колебаний в молекулах PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 , приведенные в табл. 7.

Таблица 7. Оцененные значения частот колебаний для газообразных PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
PrBr_3	230	34	230	44
NdBr_3	230	34	230	44
ErBr_3	245	38	245	48

Окончательные выводы о равновесной конфигурации исследованных молекул трибромидов лантанидов сделать по-прежнему невозможно, главным образом, из-за отсутствия экспериментальных

значений частот деформационных колебаний. Изученные в ходе данной работы молекулы PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 , по-видимому, имеют плоскую D_{3h} либо квазиплоскую равновесную структуру.

Величины межъядерных расстояний Ln-X в исследованных молекулах трихлоридов и трибромидов лантанидов. На рис. 3 показаны имевшиеся ранее в литературе и полученные в данной работе экспериментальные величины межъядерных расстояний в сравнении с ионными радиусами Ln^{3+} . Черными квадратами нанесены данные экспериментов 70-х годов, светлыми — результаты последних исследований с масс-спектральным контролем состава пара и данной работы.

Необходимо отметить, что точки, соответствующие расстояниям Ln-Cl в молекулах TbCl_3 и HoCl_3 , лежат значительно выше линии, соединяющей точки, соответствующие расстояниям Gd-Cl и Lu-Cl , полученные в последних экспериментах. Этот факт позволяет предположить, что в экспериментах с TbCl_3 и HoCl_3 имела место ситуация, аналогичная ранним исследованиям молекул GdCl_3 и LuCl_3 — завышение расстояния Ln-Cl вследствие неучета наличия димерной формы в паре исследуемого вещества. Таким образом, результаты данной работы позволяют рекомендовать проведение повторного исследования молекул TbCl_3 и HoCl_3 с масс-спектральным контролем состава пара в ходе эксперимента. Похожая ситуация наблюдается и в случае расстояния Ln-Br в молекулах GdBr_3 и LuBr_3 .

Закключение. Экспериментальные результаты по структуре молекул тригалогенидов лантанидов, полученные в данной работе, предоставляют новые подтверждения того, что существовавшая ранее гипотеза о пирамидальной структуре молекул всех тригалогенидов лантанидов, по-видимому, неверна.

Как показывает пример с LaCl_3 и GdCl_3 , выводы о структуре изученных ранее молекул могут быть ошибочными в тех случаях, когда обработка данных производилась без учета наличия в паре димерных молекул или при анализе было получено значение расстояния $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ со значительной погрешностью. Поскольку концентрация димеров в разных соединениях могла быть различной, хотя бы из-за разных условий проведения эксперимента, остается неясным, какие коррекции геометрической конфигурации молекул следует ожидать в соединениях, изученных без масс-спектрального контроля состава пара.

Другим существенным моментом, влияющим на выводы о симметрии равновесной конфигурации этих молекул, является отсут-

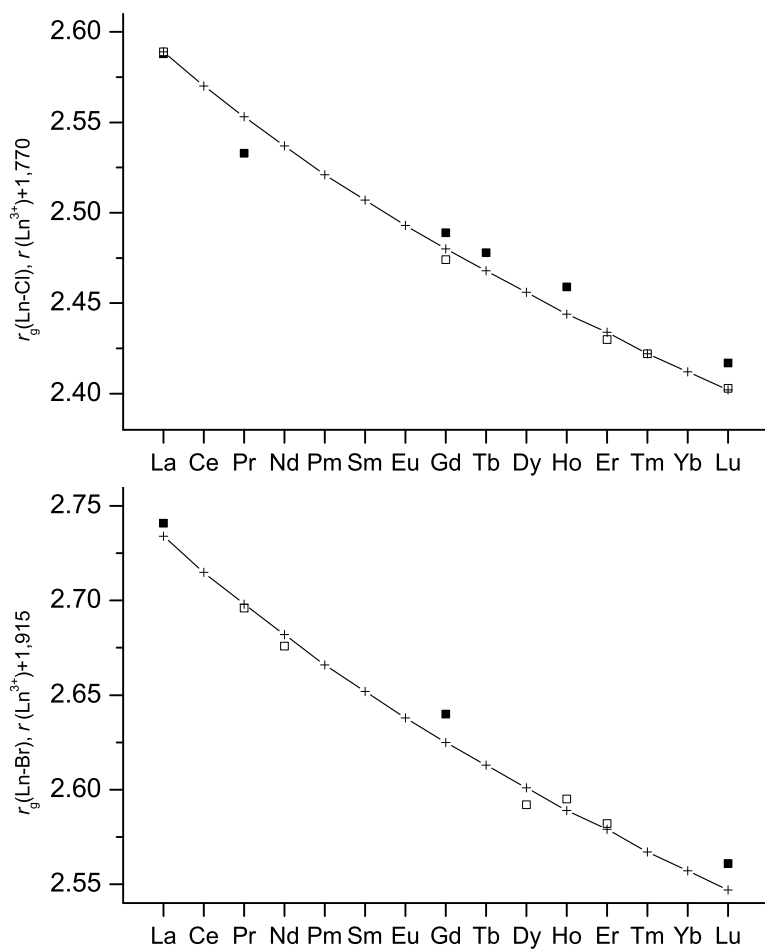


Рис. 3. Зависимость величин межъядерных расстояний $r(\text{Ln-X})$ в молекулах тригалогенидов лантанидов и радиусов трехзарядных ионов Ln^{3+} от порядкового номера лантанида.

ствие надежной информации о полных наборах частот колебаний, а также отсутствие проверенной схемы адекватного теоретического описания ядерной динамики молекул этого класса.

Информация о ряде трибромидов лантанидов существенно дополнена. Исследованные в данной работе молекулы PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 имеют в эффективной конфигурации валентный угол $115\div 116^\circ$ — такой же, как в исследованных ранее DyBr_3 и HoBr_3 . Таким образом, предположение об отличном от других трибромидов строении молекулы ErBr_3 , которое можно было бы ожидать по аналогии с трихлоридом эрбия (Гиричева Н. И., 2000 г.), не подтвердилось.

Основные результаты работы

1. В рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента исследован насыщенный пар трихлоридов лантана и гадолиния и трибромидов празеодима, неодима и эрбия (PrBr_3 и ErBr_3 изучены впервые). Установлено, что пар LaCl_3 при температуре 1295(10) К состоит из мономера, пар GdCl_3 при $T = 1160(10)$ К — из мономера GdCl_3 (99,5 мол.%) и димерной формы Gd_2Cl_6 , пар PrBr_3 при $T = 1100(10)$ К — из мономера PrBr_3 (99,8 мол.%) и димера Pr_2Br_6 , пар NdBr_3 при $T = 1110(10)$ К — из мономера NdBr_3 (99,3 мол.%) и димера Nd_2Br_6 , пар ErBr_3 при $T = 1095(10)$ К — из мономеров ErBr_3 (97,5(2) мол.%) и димера Er_2Br_6 .
2. Найдено, что эффективная структура всех исследованных мономерных тригалогенидов лантанидов пирамидальна. В случае LaCl_3 и GdCl_3 учет колебательных поправок при переходе от r_g к r_α -геометрии привел к выводу о плоской, симметрии D_{3h} , равновесной конфигурации указанных молекул, что опровергает результаты предыдущих электронографических исследований.
3. Установлено, что найденные электронографическим методом структурные параметры молекул PrBr_3 , NdBr_3 и ErBr_3 согласуются с плоской равновесной конфигурацией симметрии D_{3h} . Определены основные геометрические параметры димера Er_2Br_6 .
4. Разработаны методики микрофотометрирования электронограмм и обработки данных, получаемых с помощью системы

автоматического фотометрирования.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Захаров А. В., Гиричев Е. Г., Гиричев Г. В. Автоматизация фотометрического эксперимента II. Система сбора данных и управления фотометром. — Региональная межвуз. конф. «Молекулярная физика неравновесных систем», Иваново, ИвГУ, 1998, с. 60.
2. Захаров А. В., Гиричев Е. Г., Гиричев Г. В. Автоматизированная система сбора данных и управления фотометром. — Конф. молодых ученых «МКХТ-98», Москва, 1998, Ч. 3, с. 18.
3. Захаров А. В., Шлыков С. А., Гиричева Н. И., Гиричев Г. В. Строение молекул трихлорида гадолиния и трибромид лантана по данным метода газовой электронографии. — Конф. „Молодые ученые — развитию текстильной и легкой промышленности“ «Поиск-2000», Иваново, ИГТА, 2000, с. 146.
4. Захаров А. В., Шлыков С. А., Гиричева Н. И., Гиричев Г. В. Строение молекулы трихлорида лантана по данным метода газовой электронографии. — II Всерос. науч. конф. «Молек. физика неравновесных систем», Иваново, ИвГУ, 2000, с. 178.
5. Giricheva N. I., Zakharov A. V., Shlykov S. A., Girichev G. V. Molecular structure of $GdCl_3$. Nuclear dynamics of the trichlorides of Gd, Tm, and Lu. — J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 2000, 19, 3401–3403.
6. Гиричев Е. Г., Захаров А. В., Гиричев Г. В., Базанов М. И. Автоматизация физико-химического эксперимента: фотометрия и вольтамперометрия. — Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 2000, №2, с. 142–146.

Ответственный исполнитель Захаров А. В.