

ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

*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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

проф. Гиричев Г.В.

Научный консультант:

проф. Гиричева Н.И.

Иваново — 2001

## Оглавление

<b>Оглавление</b>	<b>1</b>
<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>1 Обзор литературы</b>	<b>8</b>
1.1 Трифториды лантанидов . . . . .	8
1.1.1 Исследования процессов парообразования трифторидов лантанидов . . . . .	8
1.1.2 Колебательные спектры и частоты колебаний молекул трифторидов лантанидов . . . . .	9
1.1.3 Строение молекул трифторидов лантанидов . . . . .	14
1.2 Трихлориды лантанидов . . . . .	19
1.2.1 Исследования процессов парообразования трихлоридов лантанидов . . . . .	19
1.2.2 Колебательные спектры и частоты колебаний молекул трихлоридов лантанидов . . . . .	22
1.2.3 Строение молекул трихлоридов лантанидов . . . . .	24
1.3 Трибромиды и трийодиды лантанидов . . . . .	33
1.3.1 Исследования процессов парообразования трибромидов и трийодидов лантанидов . . . . .	33
1.3.2 Колебательные спектры и частоты колебаний молекул трибромидов и трийодидов лантанидов . . . . .	34
1.3.3 Строение молекул трибромидов и трийодидов лантанидов . . . . .	36
1.4 Заключение . . . . .	45
<b>2 Методика и аппаратура синхронного электронографического и масс-спектрального эксперимента</b>	<b>46</b>

2.1	Особенности синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента . . . . .	46
2.2	Комплекс «электронограф — масс-спектрометр» и некоторые особенности его работы . . . . .	47
2.3	Система автоматического фотометрирования . . . . .	51
2.3.1	Аппаратура и методика автоматического фотометрирования . . . . .	51
2.3.2	Фотометрирование электронограмм. . . . .	55
2.3.3	Процедура первичной обработки данных. . . . .	58
2.3.4	Определение длины волны электронов по кристаллическому стандарту. . . . .	60
2.4	Методика обработки электронографических данных. . . . .	61
<b>3</b>	<b>Экспериментальные данные</b>	<b>66</b>
3.1	Трихлорид гадолиния . . . . .	68
3.2	Трихлорид лантана . . . . .	74
3.3	Трибромид эрбия . . . . .	79
3.4	Трибромид неодима . . . . .	85
3.5	Трибромид празеодима . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Обсуждение результатов</b>	<b>97</b>
4.1	Геометрическое строение молекул трихлоридов и трибромидов лантанидов . . . . .	97
4.1.1	Геометрическая конфигурация молекул $\text{LaCl}_3$ и $\text{GdCl}_3$ . . . . .	100
4.1.2	Частоты колебаний молекул $\text{LaCl}_3$ и $\text{GdCl}_3$ . . . . .	101
4.1.3	Равновесная конфигурация молекул $\text{LaCl}_3$ и $\text{GdCl}_3$ в рамках приближения малых гармонических колебаний . . . . .	104
4.1.4	Состав пара трибромидов празеодима, неодима и эрбия и параметры димера $\text{Er}_2\text{Br}_6$ . . . . .	106

4.1.5	Геометрическая конфигурация молекул $\text{PrBr}_3$ , $\text{NdBr}_3$ и $\text{ErBr}_3$ . . . . .	106
4.2	Величины межъядерных расстояний Ln-X в исследованных молекулах трихлоридов и трибромидов лантанидов . . . . .	109
4.3	Заключение . . . . .	112
<b>Основные результаты работы</b>		<b>114</b>
<b>Литература</b>		<b>115</b>
<b>Список работ, опубликованных по теме диссертации</b>		<b>128</b>

## Введение

**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  $\text{sr}$ -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  $\text{f}$ -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  $\text{La}$  и  $\text{Gd}$  являются реперными точками, позволяющими выявить общую тенденцию изменения межъядерных расстояний в ряду тригалогенидов лантанидов. Исследования  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  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 микрофотометрирования 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, ФРГ (программа имени Леонарда Эйлера, LEP40/00).

### **Цель работы.**

1. Исследование состава насыщенного пара над  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{ErBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$ ,  $\text{PrBr}_3$ . 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  $\text{ErBr}_3$  и  $\text{PrBr}_3$ . Уточнены величины параметров и впервые определена структура молекулы  $\text{NdBr}_3$ . Уточнены структурные параметры и сделаны отличные от имеющихся в литературе (по данным газовой электронографии) выводы о строении молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ .

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  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$ .

**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), на Конференции молодых уче-

ных „МКХТ-98“ (Москва, 1998), на конференции „Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности“, „Поиск-2000“ (Иваново, ИГТА, 2000), на II Всероссийской научной конференции „Молекулярная физика неравновесных систем“ (Иваново, ИвГУ, 2000).

**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  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{ErBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$ ,  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ .
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.



## Глава 1

### Обзор литературы

Молекулы тригалогенидов лантанидов являются сложными объектами как для экспериментального, так и для теоретического изучения. Соединения  $\text{LnX}_3$  труднолетучи и поэтому исследование паров проводится при температурах часто выше 1000 К, большинство молекул  $\text{LnX}_3$  имеют низлежащие возбужденные электронные состояния, которые должны учитываться при интерпретации результатов эксперимента. И, кроме того, эти молекулы относятся к классу нежестких как в силу своего строения, так и высоких температур, при которых они становятся доступными для экспериментального исследования.

#### 1.1 Трифториды лантанидов

##### 1.1.1 Исследования процессов парообразования трифторидов лантанидов

Термодинамика процессов парообразования трифторидов лантанидов изучалась неоднократно. Маргрейв с сотр. [1–3] провели наиболее полное исследование процессов сублимации и испарения трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Ими были получены масс-спектры  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  [1],  $\text{DyF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$  [2],  $\text{TmF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{LuF}_3$  [3], в которых были зарегистрированы ионы  $\text{M}^+$ ,  $\text{MF}^+$ ,  $\text{MF}_2^+$  и в некоторых случаях  $\text{MF}_3^+$ , отнесенные авторами к одному молекулярному предшественнику  $\text{MF}_3$ . Методом Кнудсена было определено абсолютное давление и теплоты сублимации, причем наблюдалось хорошее согласие значений  $\Delta H_s$ , полученных масс-спектрометрическим методом и методом Кнудсена.

Сирси с сотр. [4, 5] измерили давление насыщенного пара эффузионно-торзионным методом над твердыми  $\text{LaF}_3$  [4] и  $\text{CeF}_3$  [5] и рассчитали вели-

чины  $\Delta H_{S,298}^\circ$  для указанных молекул. Позднее в работе [6] был получен масс-спектр  $\text{LaF}_3$ , в котором наряду с ионами  $\text{La}^+$ ,  $\text{LaF}^+$  и  $\text{LaF}_2^+$  были обнаружены ионы  $\text{La}_2\text{F}_5^+$  и была изучена зависимость ионных токов  $\text{LaF}_2^+$  и  $\text{La}_2\text{F}_5^+$  от температуры. По величине ионного тока  $\text{La}_2\text{F}_5^+$ , приняв сечение ионизации  $\sigma_{\text{La}_2\text{F}_6} = 1,5\sigma_{\text{LaF}_3}$ , авторы [6] вычислили значение парциального давления пара  $\text{La}_2\text{F}_6$ , которое составило 0,1% от парциального давления  $\text{LaF}_3$ . Однако в этом случае энтропия димеризации оказалась аномально высокой, поэтому авторы [6] для вычисления  $P_{\text{La}_2\text{F}_6}$  приняли значение  $\Delta S_{dim}(\text{La}_2\text{F}_6) = \Delta S_{dim}(\text{Al}_2\text{F}_6)$ , получив таким образом парциальное давление пара  $\text{La}_2\text{F}_6$ , которое составило 0,35% от общего давления пара над твердым  $\text{LaF}_3$ .

В работах Суворова [7, 8] двумя эффузионными методами (торзионным и методом Кнудсена) было определено давление насыщенного пара над  $\text{MF}_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) и получены масс-спектры. В случае  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  и  $\text{ErF}_3$  зарегистрированы ионы  $\text{M}_2\text{F}_5^+$ , интенсивность ионных токов которых, однако была на 3 порядка ниже  $\text{MF}_2^+$ . По этой причине авторы [8] предположили, что димерные молекулы присутствуют в паре в незначительных количествах.

### 1.1.2 Колебательные спектры и частоты колебаний молекул трифторидов лантанидов

В колебательных спектрах молекул тригалогенидов лантанидов проявляется 3 либо 4 полосы, обусловленные нормальными колебаниями молекулы. Простота спектров связана с высокой симметрией молекул, принадлежащих к точечным группам  $\text{D}_{3h}$  либо  $\text{C}_{3v}$ . Полное колебательное представление молекулы типа  $\text{MX}_3$ , симметрия равновесной конфигурации которой описывается точечной группой  $\text{D}_{3h}$ , имеет вид

$$\Gamma = A'_1 + A''_2 + 2E' ,$$

а в случае  $C_{3v}$

$$\Gamma = 2A_1 + 2E.$$

В соответствии с неприводимыми представлениями, плоская симметричная молекула  $MX_3$  имеет следующие частоты нормальных колебаний:  $\nu_1(A'_1)$  — валентное полносимметричное колебание (активно в КР-спектре);  $\nu_2(A''_2)$  — деформационное колебание выхода из плоскости (активно в ИК-спектре);  $\nu_3(E')$  — дважды вырожденное валентное колебание (активно в КР и ИК-спектрах);  $\nu_4(E')$  — вырожденное деформационное колебание (активно в КР и ИК-спектрах).

Молекула  $MX_3$  с симметрией  $C_{3v}$  также имеет два валентных колебания с частотами  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_3(E)$  и два деформационных колебания с частотами  $\nu_2(A_1)$  и  $\nu_4(E)$ . В инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния таких молекул активны все четыре колебания.

Таким образом, колебательные спектры молекул  $MX_3$  с симметрией  $D_{3h}$  и  $C_{3v}$  отличаются друг от друга. В этой связи исследование спектров молекул может быть полезным для установления симметрии равновесной конфигурации.

Трифториды являются наиболее изученными спектроскопическим методом из всех тригалогенидов РЗЭ. В 1971 г. Маргрейв с соавторами [9] получили ИК-спектры изолированных в матрице молекул  $MF_3$  ( $M=Sc, Y, La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu$ ) в области  $33\div 4000\text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1.1). В качестве матричного газа использовались  $Ne, Ar, N_2$ . Спектры всех указанных соединений, за исключением  $ScF_3$  и  $NdF_3$ , были качественно одинаковы. В области  $450\div 600\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний, были обнаружены две полосы разной интенсивности. Так как по мнению авторов [9] димеризация молекул исключена, слабая полоса отнесена ими к колебанию с частотой  $\nu_1$ , интенсивная — к  $\nu_3$ . В матрицах из азота слабая полоса  $\nu_1$  не наблюдалась. Спектр  $NdF_3$  состоял из неожиданно большого числа полос (полосы выглядели расщепленными, причем расщепление до-

Таблица 1.1. Частоты колебаний молекул трифторидов лантанидов<sup>†</sup>

		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Литература
LaF <sub>3</sub>	Ne	527,9	81	496,6	130	[9]
	Ar	513,0	83	479,0	121	
	N <sub>2</sub>		94	459	112	
	Ar	(514)	84	478	120	[10]
	Kr			474		
	N <sub>2</sub>		84	457	116	
CeF <sub>3</sub>	Ne	536,9	78	505,3		[9]
	Ar	521,5		488,3	134	
	N <sub>2</sub>		82	468	121	
	Ar	(514)	86	483		[10]
	Kr			479		
	N <sub>2</sub>		86	465	116	
PrF <sub>3</sub>	Ar	(525)	86	458	99	[10]
	Kr	(522)		455		
	N <sub>2</sub>		86	488	118	
	Ar	526		458	99	[11]
	NdF <sub>3</sub>	Ne	544,9	81	521,4	[9]
NdF <sub>3</sub>	Ar	529,7	87	503,7	119	
	N <sub>2</sub>		103	483	124	
	Ar	(529)	86	502	118	[10]
	Kr	(515)		499		
	N <sub>2</sub>		86	482	123	
	SmF <sub>3</sub>	Ar	(539)	92	508	[10]
SmF <sub>3</sub>	Kr	(536)		504		
	N <sub>2</sub>		86	484		

## Частоты колебаний молекул трифторидов лантанидов (продолжение)

		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Литература
EuF <sub>3</sub>	Ne	557,7	89	529,7	133	[9]
	Ar	542,4	94	511,7	127	
	N <sub>2</sub>		121	504	142	
	Ar	(542)	94	511	124	[10]
	Kr	(540)		507		
	N <sub>2</sub>			502		
GdF <sub>3</sub>	Ne	560,4	94	537	138	[9]
	Ar	544,7	100	519,2	133	
	N <sub>2</sub>		117	500	144	
TbF <sub>3</sub>	Ne	566,7		540,1		[9]
	Ar	551,1		523,1		
	N <sub>2</sub>			509		
HoF <sub>3</sub>	Ne	572,4	94	554,0	122	[9]
	Ar	556,7	104	535,6	119	
	N <sub>2</sub>		124	516	143	
YbF <sub>3</sub>	Ne	584,1	100	564,7	144	[9]
	Ar	568,5		546,4		
	N <sub>2</sub>			526		
LuF <sub>3</sub>	Ne	585,4	101	570,5	150	[9]
	Ar	562,6	112	552,2	144	
	N <sub>2</sub>		121	530	149	

<sup>†</sup>В работе [10] было принято отнесение, при котором  $\nu_2 > \nu_4$ , однако авторы остальных исследований принимают обратное отнесение. В таблице использовано единое отнесение ( $\nu_4 > \nu_2$ ). В скобках приведены значения частот, которые авторы работы [10] не отнесли к  $\nu_1$ .

стигало  $15\text{ см}^{-1}$ ). Авторы [9] объясняли расщепление наличием двух типов матричных ячеек, в которых вещество матрицы по-разному взаимодействует с изолируемой молекулой.

В спектрах всех указанных молекул в характерной для деформационных колебаний области  $80\div 150\text{ см}^{-1}$  были зарегистрированы две полосы. Маргрейв с соавторами [9] отнесли полосу с большим значением волнового числа к колебанию с частотой  $\nu_4$ , с меньшим — к  $\nu_2$ . Авторы предположили, что матричное окружение не оказывает существенного влияния на конфигурацию молекул, поэтому указанные трифториды, за исключением  $\text{ScF}_3$ , по мнению авторов [9] имеют симметрию  $C_{3v}$  и в газовой фазе.

В работе Уэсли и Де Кока [10] исследованы ИК-спектры молекул  $\text{MF}_3$  ( $M=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ), изолированных в матрицах из  $\text{Ar, Kr, N}_2$  (см. табл. 1.1). В области спектра  $80\div 150\text{ см}^{-1}$  для каждого соединения (кроме  $\text{CeF}_3$ ), аналогично работе [9] наблюдались две полосы поглощения. Однако область, соответствующая валентным колебаниям ( $450\div 600\text{ см}^{-1}$ ), содержала большее количество слабых полос, чем в работе [9]. В спектрах  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$  и  $\text{EuF}_3$  в этой области была обнаружена одна интенсивная полоса, отнесенная авторами [10] к колебанию  $\nu_3$ . Авторы предположили, что слабые полосы, наблюдавшиеся в спектрах молекул, изолированных в матрице из аргона, обусловлены либо полимерными формами  $(\text{MF}_3)_n$ , либо эффектом неполной изоляции в матрице и что ни одну из этих полос нельзя отнести к колебанию  $\nu_1$ . Таким образом, авторы [10] пришли к выводу о плоском строении молекул  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$  и  $\text{EuF}_3$ .

Спектр  $\text{NdF}_3$  имел те же особенности, что и в работе Маргрейва с соавторами [9]. Спектр  $\text{PrF}_3$ , полученный в работе [10], резко отличается от спектров других трифторидов. В области  $450\div 600\text{ см}^{-1}$  присутствуют две интенсивные полосы, положение которых не совпадает с предполагаемым для частоты  $\nu_3$ . Особенности спектра  $\text{PrF}_3$  авторы [10] объяснили принципиальным отличием структуры этой молекулы от структур остальных исследованных ими трифторидов лантанидов и пришли к выводу, что  $\text{PrF}_3$

и, возможно,  $\text{NdF}_3$ , имеют  $C_{3v}$  симметрию.

Лесики, Ниблер и Де Кок [11] получили методом лазерного возбуждения спектр КР молекул  $\text{PrF}_3$ , изолированных в матрице из аргона. Сильная поляризованная полоса с максимумом при  $526 \text{ см}^{-1}$  была отнесена к колебанию с частотой  $\nu_1$ , деполаризованные полосы с максимумами при 458 и  $99 \text{ см}^{-1}$  — к  $\nu_3$  и  $\nu_4$  соответственно.

### 1.1.3 Строение молекул трифторидов лантанидов

Выводы о симметрии молекул трифторидов лантанидов, сделанные авторами спектральных и электронографических работ, и результаты, полученные методом отклонения молекулярных пучков в неоднородном электрическом поле, представлены в таблице 1.2. В работе [12] показано, что молекулярные пучки трифторидов La, Gd и Lu сильно расфокусировались в неоднородном электрическом поле. Эти молекулы, по мнению авторов [12], имеют заметный дипольный момент и, следовательно, пирамидальную геометрическую конфигурацию. Гораздо менее полярны молекулы трифторидов Ce, Er и Tm. Практически не отклоняются молекулярные пучки остальных трифторидов лантанидов. Однако авторы [12] отмечают, что из этого не следует вывод о плоском строении молекул рассматриваемых соединений, поскольку высокие поляризуемости атомов лантанидов могут маскировать наличие небольшого дипольного момента у молекул с конфигурацией, очень близкой к плоской. Отметим, что к выводам о симметрии равновесной конфигурации молекул по результатам работы [12] следует относиться с осторожностью, поскольку расфокусировка молекулярного пучка наблюдалась даже в случае высокосимметричных молекул, таких как  $\text{TiF}_4$  [13].

В ранних электронографических исследованиях трифторидов лантанидов (1959 г.) [17] в силу ограниченности вычислительных средств того времени авторами была использована упрощенная методика интерпретации

Таблица 1.2. Дипольный момент и симметрия равновесной конфигурации молекул трифторидов лантанидов по данным экспериментов по отклонению молекулярных пучков в неоднородном электрическом поле (ОМП), колебательной спектроскопии и газовой электронографии

LnF <sub>3</sub>	ОМП	Спектроскопия	Электронография
La	$\mu \neq 0$	C <sub>3v</sub> [14] D <sub>3h</sub> [10] D <sub>3h</sub> [15]	
Ce	$\mu \neq 0$	C <sub>3v</sub> [14] D <sub>3h</sub> [10] C <sub>3v</sub> [15]	
Pr	$\mu = 0$	C <sub>3v</sub> [14] D <sub>3h</sub> [10] C <sub>3v</sub> [15]	C <sub>3v</sub> [16] $\angle 102,6(28)^\circ$
Nd		C <sub>3v</sub> [14] D <sub>3h</sub> [10] C <sub>3v</sub> [15]	
Pm			
Sm		D <sub>3h</sub> [10] D <sub>3h</sub> [15]	
Eu		C <sub>3v</sub> [14] D <sub>3h</sub> [10] C <sub>3v</sub> [15]	
Gd	$\mu \neq 0$	C <sub>3v</sub> [14]	C <sub>3v</sub> [16] $\angle 108,4(24)^\circ$
Tb	$\mu = 0$	C <sub>3v</sub> [14]	
Dy	$\mu = 0$		
Ho	$\mu = 0$	C <sub>3v</sub> [14]	C <sub>3v</sub> [16] $\angle 105,8(24)^\circ$
Er	$\mu \neq 0$		
Tm			
Er		C <sub>3v</sub> [14]	
Lu	$\mu \neq 0$	C <sub>3v</sub> [14]	

дифракционной картины, недостатки которой подробно рассмотрены ниже (1.2.3). Ввиду указанных недостатков сделать заключение о структуре исследованных молекул LaF<sub>3</sub> и NdF<sub>3</sub> по данным [17] невозможно.

Позднее в рамках более совершенных методик получения и расшифровки электронограмм были определены структурные параметры трех трифторидов — PrF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub> [16]. Найдено, что все перечисленные молекулы имеют пирамидальную эффективную конфигурацию. Значительное отличие валентного угла эффективной  $r_g$ -конфигурации от  $120^\circ$  указывает на



Таблица 1.3. Параметры молекул трифторидов лантанидов по данным метода газовой электронографии

$\text{LnF}_3$	T, K	$r_g(\text{Ln-F}), \text{\AA}$	$\angle_g(\text{F-Ln-F}), ^\circ$	$\angle_e^h(\text{F-Ln-F}), ^\circ$	Лит.
$\text{LaF}_3$		2,22(3)	120 <sup>†</sup>	—	[17]
$\text{PrF}_3$	1720(30)	2,091(3)	102,6(28)	105	[16]
$\text{NdF}_3$		2,16(3)	120 <sup>†</sup>	—	[17]
$\text{GdF}_3$	1830(30)	2,053(3)	108,4(24)	115	[16]
$\text{HoF}_3$	1720(30)	2,007(3)	105,8(24)	108	[16]

<sup>†</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.

то, что и равновесная конфигурация этих молекул должна быть пирамидальной. Параметры молекул  $\text{LnF}_3$ , найденные в работах [16, 17], а также рассчитанные авторами [16] в гармоническом приближении значения равновесных углов  $\angle_e^h(\text{F-Ln-F})$ , приведены в таблице 1.3.

Почти для всех трифторидов лантанидов, за исключением Pm, Dy, Er и Tm, получены ИК-спектры, а для  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$  также и КР-спектры молекул, изолированных в матрицах из инертных газов и азота [9–11, 14, 18] (подробнее см. 1.1.2). Авторы работы [14] детально проанализировали различия в интерпретации экспериментальных данных, полученных в работах [9–11, 18] и представили убедительные аргументы в пользу пирамидального строения всех исследованных молекул трифторидов. Однако недавно в работе [15] на основании колебательных спектров [10] сделаны выводы о разном геометрическом строении этих молекул. Так, по мнению авторов [15], соотношение интенсивностей валентных полос указывает на плоское строение молекул  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$ , слабую пирамидальность молекул  $\text{CeF}_3$  и  $\text{EuF}_3$  и более ярко выраженное пирамидальное строение молекул  $\text{NdF}_3$  и  $\text{PrF}_3$ .

В последние годы молекулы тригалогенидов лантанидов становятся до-

ступными объектами для их изучения с помощью методов неэмпирической квантовой химии [19–30]. *Ab initio* расчеты для этих молекул стали возможными благодаря развитию схемы эффективных остовных потенциалов (effective core potentials, ECP). В 1991 г. Долг с соавторами [19] выполнили теоретическое исследование некоторых тригалогенидов РЗЭ. Для  $\text{LaF}_3$  была найдена пирамидальная равновесная структура. В работах [21, 22] с помощью релятивистских эффективных остовных потенциалов (RECP) исследовалась равновесная конфигурация и частоты колебаний молекул типа  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ). Расчеты дали  $\text{C}_{3v}$  конфигурацию для указанных трифторидов лантанидов. По данным работы [20] молекулы  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}$  от Ce до Lu включительно) имеют плоскую  $\text{D}_{3h}$  равновесную структуру (использовался метод MCSCF с применением ECP). Теоретические исследования молекул  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ), выполненные Адамо и Мальдивы [23, 24] с помощью различных вариантов метода DFT с применением релятивистских и квазирелятивистских (QR) ECP, дали пирамидальную конфигурацию для указанных молекул. Согласно результатам работы [25], большинство трифторидов (от  $\text{LaF}_3$  до  $\text{TmF}_3$  включительно при использовании метода MP2) имеют  $\text{C}_{3v}$  симметрию, и лишь трифториды наиболее тяжелых лантанидов имеют плоскую  $\text{D}_{3h}$  конфигурацию. По данным теоретического исследования [26] методом CASSCF все трифториды лантанидов, от  $\text{LaF}_3$  до  $\text{LuF}_3$ , имеют плоскую равновесную структуру. *Ab initio* расчеты, проведенные в 2000 г. Адамо и др. [27, 28] с помощью предложенного авторами нового DFT метода (названного PBE0), согласуются с более ранними результатами этой группы авторов [23, 24], давая пирамидальную геометрию для  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ). Согласно неэмпирическим расчетам методом CISD+Q [29, 30] молекула  $\text{LaF}_3$  имеет пирамидальное строение.

Сведения о расстояниях Ln-F и симметрии молекул  $\text{LnF}_3$  по данным квантовохимических расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Результаты квантовохимических расчетов (расстояния Ln-F и углы F-Ln-F либо симметрия) для трифторидов лантанидов в сравнении с экспериментальными данными

	Эксп. [16, 17]	MCSCF [20] <sup>†</sup>	MP2 [25]	B3P [24]	PBE0 [27]
LaF <sub>3</sub>	2,22 (D <sub>3h</sub> <sup>‡</sup> )		2,15 (112,9)	2,177 (115,4)	2,149 (115,6)
CeF <sub>3</sub>		2,14	2,13 (113,7)		
PrF <sub>3</sub>	2,091 (C <sub>3v</sub> )	2,12	2,12 (114,1)		
NdF <sub>3</sub>	2,16 (D <sub>3h</sub> <sup>‡</sup> )	2,11	2,10 (114,6)		
PmF <sub>3</sub>		2,10	2,09 (115,5)		
SmF <sub>3</sub>		2,08	2,08 (116,3)		
EuF <sub>3</sub>		2,07	2,06 (118,3)		
GdF <sub>3</sub>	2,053 (C <sub>3v</sub> )	2,06	2,06 (117,8)	2,050 (117,5)	2,041 (118,5)
TbF <sub>3</sub>		2,05	2,05 (119,1)		
DyF <sub>3</sub>		2,04	2,04 (D <sub>3h</sub> )		
HoF <sub>3</sub>	2,007 (C <sub>3v</sub> )	2,03	2,02 (D <sub>3h</sub> )		
ErF <sub>3</sub>		2,02	2,01 (D <sub>3h</sub> )		
TmF <sub>3</sub>		2,01	2,00 (D <sub>3h</sub> )		
YbF <sub>3</sub>		2,00	1,99 (D <sub>3h</sub> )		
LuF <sub>3</sub>		2,00	1,98 (D <sub>3h</sub> )	1,985 (118,5)	1,995 (119,0)

<sup>†</sup> Все молекулы LnF<sub>3</sub> согласно результатам работы [20] имеют симметрию D<sub>3h</sub>.

<sup>‡</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.

## 1.2 Трихлориды лантанидов

### 1.2.1 Исследования процессов парообразования трихлоридов лантанидов

Поскольку дифракционная картина в ЭГ эксперименте определяется всеми молекулярными формами, присутствующими в газовой фазе, вопрос о составе пара исследуемых соединений имеет первостепенное значение. Учитывая это обстоятельство, необходимо рассмотреть литературные данные о составе газовой фазы тригалогенидов лантанидов.

Давление насыщенного пара над трихлоридами РЗЭ изучалось неоднократно и с помощью различных методов. Так, методом точек кипения было определено давление пара над  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$  [31] и  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  [32], статическим методом (методом колокола) — над  $\text{CeCl}_3$  [33], эффузионным методом Кнудсена — над  $\text{PrCl}_3$  и  $\text{NdCl}_3$  [34]. Давление насыщенного пара над расплавом  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$  в интервале температур  $1050 \div 1200^\circ\text{C}$  измерено методом «точек кипения» Баевым и Новиковым [35]. Авторам [35] удалось измерить температуру кипения, однако значения  $T_v$  отличались от полученных Гаррисоном [36] величин примерно на  $70^\circ$ . Позднее Поляченко и Новиков [31] измерили давление пара этих соединений в более широком интервале температур и, хотя величины абсолютных давлений пара практически совпали с величинами, определенными ранее [35], значения  $\Delta H_v$ , а следовательно, и температуры кипения, найдены с большой точностью. Во всех работах при определении  $\Delta H_s$  принималось, что пар состоит из мономерных молекул  $\text{MX}_3$ . Однако в масс-спектрах  $\text{YCl}_3$  [37], а также  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{LuCl}_3$  [38] обнаружены ионы, связанные с присутствием димерных молекул. Так Маккинли [37] при  $T = 850\text{ K}$  наряду с ионами  $\text{Y}^+(5)$ ,  $\text{YCl}^+(5)$ ,  $\text{YCl}_2^+(100)$ ,  $\text{YCl}_3^+(25)$  (в скобках указана относительная интенсивность ионов), молекулярным предшественником которых автор считает молекулу  $\text{YCl}_3$ , обнаружил ионы  $\text{Y}_2\text{Cl}_3^+(0,1)$ ,  $\text{Y}_2\text{Cl}_4^+(0,5)$  и  $\text{Y}_2\text{Cl}_5^+(3)$ , являющиеся результатом диссоци-

ативной ионизации димерных молекул  $Y_2Cl_6$ . Маккинли установил, что ионы, образующиеся из димерных молекул, дают пренебрежимо малый вклад в интенсивность ионных токов, обусловленных мономерными молекулами. Это позволило ему по температурной зависимости токов  $YCl_2^+$  и  $Y_2Cl_5^+$  показать, что доля димеров в паре над  $YCl_3$  растет с повышением температуры. Такая особенность отмечается и для  $LaCl_3$ ,  $EuCl_3$ ,  $LuCl_3$  [38].

Хасти, Фикалора, Маргрейв [38] изучили масс-спектры паров над твердым  $LaCl_3$  и над смесью  $EuCl_3$  и  $LuCl_3$ . Из-за отсутствия данных по абсолютному давлению пара  $EuCl_3$  и  $LuCl_3$  в температурном интервале  $890 \div 1075$  К Маргрейв с сотрудниками [38] приняли  $\Delta S_{dim}$   $EuCl_3$  и  $LuCl_3$  равной энтропии димеризации  $LaCl_3$  и по температурной зависимости ионных токов определили теплоту димеризации  $\Delta H_{dim}$ . Авторы [38] оценили для всех трихлоридов лантанидов термодинамические характеристики процесса димеризации, которые были использованы Новиковым с соавторами [39] для расчета температурных зависимостей парциальных давлений мономерных и димерных форм в насыщенном паре над расплавами хлоридов РЗЭ. Результаты такого расчета для соответствующих  $T_v$  [39] показали, что димерные молекулы являются основным компонентом пара трихлорида скандия, пар трихлорида лутеция димеризован до 24 мол.%, а для трихлоридов всех других РЗЭ содержание димера в паре не превышает нескольких мол.%. Правда, степень димеризации по данным [38, 39] увеличивается в ряду  $LaCl_3 - LuCl_3$ , но, тем не менее, она не превышает 25 % в условиях электронографического эксперимента.

Из анализа работ [38, 39] следует, что в вакууме большинство тригалогенидов РЗЭ возгоняются и плавятся без разложения. Специальное исследование устойчивости трихлоридов лантанидов, выполненное Поляченком и Новиковым, показало, что трихлориды РЗЭ не разлагаются вплоть до температур кипения, за исключением  $EuCl_3$ , который при температуре  $620^\circ\text{C}$  распадается на  $EuCl_2$  и  $Cl_2$ , а так же  $SmCl_3$  и  $YbCl_3$ , которые незначительно разлагаются при указанной температуре [40].

Тригалогениды РЗЭ чрезвычайно гигроскопичные вещества и при нагревании на воздухе переходят сначала в оксигалогениды, а затем в оксиды. При температурах, требуемых для электронографического эксперимента, парциальные давления паров оксигалогенидов РЗЭ [41] на несколько порядков ниже давления паров соответствующих тригалогенидов, поэтому возможное присутствие в препаратах тригалогенидов РЗЭ некоторых количеств оксигалогенидов не может существенно повлиять на результаты электронографического исследования тригалогенидов.

Для получения паров  $\text{MX}_3$  авторы упоминаемых ранее работ нагревали твердый галогенид в ячейках, изготовленных из тантала [1, 3, 38, 42], графита [2, 9], молибдена [7–9], никеля [12] или кварца [34, 38]. Ни в одном случае не было обнаружено заметного взаимодействия исследуемого вещества с материалом ячейки.

В начале 90-х гг. в лаборатории масс-спектрометрии ИГХТА было проведено исследование процессов испарения  $\text{LuCl}_3$  [43],  $\text{YbCl}_3$  и  $\text{DyCl}_3$  [44],  $\text{HoCl}_3$  [45]. Впервые масс-спектрометрически была показана высокая степень ассоциированности паров трихлоридов. Для трихлорида лутеция зарегистрированы олигомерные молекулы вплоть до гексамеров  $\text{Lu}_6\text{Cl}_{18}$ . Показано, что доля димерных молекул максимальна при температурах, близких к температурам кипения, и составляет 11, 19, 10 и 64 % для  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{HoCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$  соответственно, доля более сложных молекул не превышает 1 %.

В работе Кузнецова [45] были рассчитаны парциальные давления компонентов пара, уточнены энтальпии сублимации  $\text{Dy}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ho}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Yb}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Lu}_2\text{Cl}_6$ . При исследовании систем  $\text{YbCl}_3\text{--DyCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3\text{--LuCl}_3$  впервые было обнаружено явление синергизма — усиление термической эмиссии в указанных системах по сравнению с чистыми соединениями.

В работе Хасаншина [46] изучен состав нейтральных компонент насыщенного пара над трихлоридами Gd, Tb и Tm, определены парциальные давления, энтальпии сублимации  $\text{Gd}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Gd}_3\text{Cl}_9$ ,  $\text{Tb}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Tb}_3\text{Cl}_9$ ,  $\text{Tm}_2\text{Cl}_6$ ,

$\text{Tm}_3\text{Cl}_9$ ,  $\text{Tm}_4\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{Tm}_5\text{Cl}_{15}$  и уточнены энтальпии сублимации  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$ ,  $\text{TmCl}_3$ .

### 1.2.2 Колебательные спектры и частоты колебаний молекул трихлоридов лантанидов

Колебательные спектры некоторых трихлоридов РЗЭ изучались в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ. Селиванов и Мальцев получили ИК-спектры молекул  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$  [47],  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$  [48],  $\text{GdCl}_3$  [49] в средней ИК-области  $200\div 700\text{ см}^{-1}$  непосредственно в газовой фазе. Из-за трудностей проведения высокотемпературных исследований в длинноволновой области спектра авторам [47–49] не удалось измерить частоты деформационных колебаний. В спектрах трихлоридов РЗЭ [47–49] была зарегистрирована широкая полоса, которую авторы отнесли к колебанию с частотой  $\nu_3$  (описание типов колебаний в молекулах  $\text{MX}_3$  с симметриями  $D_{3h}$  и  $C_{3v}$  см. в 1.1.2). Полос, которые могли быть отнесены к частоте полностью симметричного колебания ( $\nu_1$ ), обнаружено не было. Авторы [47–49] указывают, что интенсивность полосы  $\nu_1$  должна быть мала в ИК-спектре, если угол X–M–X в молекулах  $\text{MX}_3$  достаточно близок к  $120^\circ$ . Кроме того, при высоких температурах наложение горячих полос и развитие вращательной структуры ведет к значительному уширению полосы  $\nu_3$ , т. е. интенсивная и широкая полоса  $\nu_3$  может маскировать малую по интенсивности полосу  $\nu_1$ , если значения частот  $\nu_1$  и  $\nu_3$  близки.

Перовым и Мальцевым [47] получены спектры поглощения молекул  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{LuCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ , изолированных в матрице из ксенона, в спектральной области  $40\div 410\text{ см}^{-1}$  и определены значения частот  $\nu_3$  для  $\text{YCl}_3$  и  $\text{ErCl}_3$ . Для остальных исследованных молекул найдены три частоты  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Полосы, которые можно было отнести к частоте  $\nu_1$ , не обнаружены. Авторы [47–49] не делают никаких выводов относительно строения трихлоридов РЗЭ. Полоса  $\nu_1$  могла быть не замечена в ИК-спектре моле-

Таблица 1.5. Частоты колебаний трихлоридов лантанидов

		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Литература
LaCl <sub>3</sub>	газ			316		[48]
	Xe		52	300	74	[47]
CeCl <sub>3</sub>	газ	328	58	314	44	[52]
PrCl <sub>3</sub>	газ			320		[48]
NdCl <sub>3</sub>	газ			324		
	газ	333	60	320	45	[52]
	газ	349	177	306	120	[53]
SmCl <sub>3</sub>	газ	338	61	324	46	[52]
GdCl <sub>3</sub>	газ			326		[49]
	Xe		53	318	82	[47]
	Ar	338		333		[50]
	газ	343	64	330	46	[52]
DyCl <sub>3</sub>	газ	346	65	334	47	
HoCl <sub>3</sub>	Ar	346		340		[51]
ErCl <sub>3</sub>	Xe			328		[47]
YbCl <sub>3</sub>	Ar			346		[54]
LuCl <sub>3</sub>	Xe		60	331	88	[47]

кул газа, а в матрице ксенона ее интенсивность могла резко снизиться за счет матричного эффекта. Однако при сильном разбавлении матричным газом для хлоридов гадолиния и гольмия в полосе  $\nu_3$  выделилось высокочастотное плечо, которое авторы [50, 51] отнесли к колебанию  $\nu_1$ . По мнению авторов [51], это свидетельствует в пользу пирамидального строения исследованных молекул (см. табл. 1.5).

Авторы работы [53] исследовали ИК-спектры молекулы NdCl<sub>3</sub> в газовой фазе с использованием Фурье-спектрофотометра и в области 50÷400 см<sup>-1</sup> получили четыре полосы. Наиболее интенсивные в каждой группе были от-



несены к определенному типу колебаний в предположении, что изучаемые молекулы существуют в виде двух изомеров плоского ( $D_{3h}$ ) и пирамидального ( $C_{3v}$ ) строения. Следует отметить, что деформационные частоты колебаний существенно выше аналогичных величин, полученных в работе [47] для молекул трихлоридов лантана, гадолиния и лютеция.

Ковач с соавторами [52, 55] получили ИК-спектры пяти молекул трихлоридов лантанидов (Ce, Nd, Sm, Gd и Dy) в газовой фазе. В таблице 1.5 приведены по четыре частоты колебаний для каждой молекулы [52, 55]. Значения частот валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [47–51, 54], в то время как величины деформационных частот  $\nu_2$  и  $\nu_4$  ниже таких же значений, полученных в работе [47], и значительно ниже данных работы [53]. Авторы работ [52, 55] делают вывод, что на основе полученной ими спектроскопической информации нельзя отдать предпочтение какой-либо конфигурации геометрического строения данных молекул.

Таким образом, анализ имеющегося материала показывает, что вопрос о строении молекул тригалогенидов РЗЭ на основании данных колебательной спектроскопии не может быть разрешен однозначно.

### 1.2.3 Строение молекул трихлоридов лантанидов

Из всех тригалогенидов лантанидов ряд трихлоридов является наиболее изученным. Первой работой, посвященной изучению строения тригалогенидов редкоземельных элементов, в т. ч. трихлоридов, является электронографическое исследование тригалогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима [17, 56, 57], выполненное в 1959–1960 гг. Акишиным и Наумовым. Следует заметить, что методики эксперимента и обработки данных, использовавшиеся в то время, имели ряд существенных недостатков; в силу ограниченности вычислительных средств того времени авторами использовалась упрощенная методика интерпретация дифракционной картины и в их выводах

о типе симметрии этих молекул может присутствовать большая неопределенность. Так, при исследовании тригалогенидов иттрия была получена дифракционная картина в интервале углов рассеяния  $s = 4, 0 \div 15 \text{ \AA}^{-1}$  [56]. Для расчета кривой радиального распределения авторы [56] достраивали функцию молекулярной составляющей интенсивности рассеяния в области  $s = 0 \div 4 \text{ \AA}^{-1}$  ее теоретическим аналогом, рассчитанным из предположения о плоской эффективной конфигурации молекул  $\text{MX}_3$ . Тем самым в область малых углов рассеяния была заранее привнесена информация о плоском строении данных молекул. В итоге кривая радиального распределения имела два пика, максимумы которых соответствовали параметрам  $r_g(\text{M-X})$  и  $r_g(\text{X} \cdots \text{X})$ , причем величины последних были связаны соотношением  $\sqrt{3}r_g(\text{M-X}) = r_g(\text{X} \cdots \text{X})$ . Однако подобное равенство между значениями  $r_g$ , найденными из электронографического эксперимента, не может выполняться даже в случае молекулы с плоской равновесной конфигурацией вследствие эффективного сокращения расстояния между атомами галогена, обусловленного колебаниями молекулы. Из-за больших значений амплитуд колебаний  $l(\text{X} \cdots \text{X})$  вклад терма  $\text{X} \cdots \text{X}$  в общую интенсивность рассеяния заметен лишь в области малых углов рассеяния (до  $\sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ ). Поэтому экспериментальной кривой молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, полученной на отрезке  $4 \div 15 \text{ \AA}^{-1}$ , почти с равным успехом могут соответствовать теоретические аналоги, рассчитанные из предположения как о плоской, так и о пирамидальной конфигурации молекул  $\text{MX}_3$ . Таким образом, данные работ [17, 56, 57] не позволяют сделать вывод о конфигурации исследованных молекул.

Систематическое изучение трихлоридов лантанидов было предпринято в 70-х гг. авторами [58–62]. Электронографическим методом были получены основные структурные параметры  $r_g$  и  $l$  молекул  $\text{LuCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$ ,  $\text{HoCl}_3$  и  $\text{LaCl}_3$ . Параметры молекул приведены в таблице 1.6. Эффективные конфигурации всех исследованных молекул оказались пирамидальными с одинаковым в пределах погрешности определения углом

Таблица 1.6. Эффективные параметры молекул трихлоридов лантанидов

LnCl <sub>3</sub>	T, K	$r_g(\text{Ln-Cl})$ , Å	$r_g(\text{Cl-Cl})$ , Å	$l_g(\text{Ln-Cl})$ , Å	$l_g(\text{Cl-Cl})$ , Å	$\angle_g$ , °	Лит.
LaCl <sub>3</sub>	1400(100)	2,588(7)	4,297(76)	0,090(8)	0,336(69)	112,5(25)	[58]
PrCl <sub>3</sub>	1250(50)	2,553(6)	4,204(71)	0,085(5)	0,383(65)	110,8(30)	[59]
NdCl <sub>3</sub>		2,58(3)				120 <sup>†</sup>	[17]
GdCl <sub>3</sub>	1300(50)	2,489(6)	4,150(43)	0,084(5)	0,312(41)	113,0(15)	[60]
TbCl <sub>3</sub>	1230(50)	2,478(5)	4,070(48)	0,091(5)	0,339(45)	110,5(17)	[61]
HoCl <sub>3</sub>	1200(50)	2,459(6)	4,058(38)	0,092(5)	0,321(39)	111,2(20)	[59]
ErCl <sub>3</sub>	1134(10)	2,430(5)	4,036(19)	0,093(2)	0,308(15)	112,3(12)	[64]
TmCl <sub>3</sub>	1115(20)	2,422(6)	4,113(21)	0,089(2)	0,308(18)	116,2(14)	[65]
LuCl <sub>3</sub>	1250(50)	2,417(6)	3,996(37)	0,086(5)	0,287(38)	111,5(20)	[62]
	1070(10)	2,403(5)	4,119(18)	0,086(2)	0,315(11)	117,9(13)	[66]

<sup>†</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.

$\angle_g = 110 \div 113^\circ$ . Были установлены некоторые закономерности в изменении геометрических конфигураций в ряду тригалогенидов РЗЭ [63]. Авторы [58–63] отмечают, что при переходе от LaCl<sub>3</sub> к LuCl<sub>3</sub> величина  $r(\text{Ln-Cl})$  уменьшается, что является следствием лантанидного сжатия. Полученные значения  $r(\text{Ln-Cl})$  в молекулах LaCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub>, GdCl<sub>3</sub>, TbCl<sub>3</sub>, HoCl<sub>3</sub> позволили достаточно надежно оценить межъядерные расстояния в молекулах трихлоридов, не исследованных экспериментально.

В работах [58–62] была сделана попытка определить равновесные конфигурации изученных молекул при совместном анализе спектроскопических и электронографических данных. Эффективная конфигурация имеющей плоское строение молекулы MX<sub>3</sub> в электронографическом эксперименте характеризуется некоторой величиной эффекта сокращения  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})$  межъядерных расстояний  $r(\text{X} \cdots \text{X})$  в результате колебаний ядер молекулы. Для

плоской симметричной молекулы  $\text{MX}_3$  величина эффекта сокращения (2.5) может быть определена из электронографического эксперимента. Выводы о симметрии равновесной конфигурации изученных молекул были сделаны путем сравнения значений  $\delta(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ , рассчитанных из экспериментальных данных, с величинами эффектов сокращения, вычисленными по частотам колебаний в предположении плоской структуры. Из литературных данных известны необходимые для расчета эффектов сокращения частоты колебаний лишь для молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$  [47]. Частоты колебаний молекул  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$  были оценены авторами [59, 61] сравнительным методом по известным экспериментальным значениям частот колебаний для трифторидов и некоторых трихлоридов лантанидов. Расчеты эффекта сокращения проводились для всего интервала действительных значений силовой постоянной  $f_{34}$ , определяемых частотами  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . В результате этих расчетов установлено, что для всех изученных молекул во всем интервале действительных значений  $f_{34}$  экспериментальная величина эффекта сокращения  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})_e$  остается выше всех допустимых значений  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})_c$ , рассчитанных по частотам колебаний в предположении плоского строения молекул. На этом основании авторы сделали вывод, что пирамидальность эффективной конфигурации изученных молекул нельзя объяснить только проявлением эффекта сокращения и что равновесная конфигурация всех изученных молекул также является пирамидальной.

Следует отметить, что в работах [58–62] съемка электронограмм осуществлялась без масс-спектрального контроля состава газовой фазы и анализ дифракционной картины проводился в предположении, что пар содержит только мономеры  $\text{LnCl}_3$ , несмотря на то, что в насыщенных парах трихлоридов лантанидов было обнаружено наличие димерных молекул. Однако на основании результатов, полученных методом точек кипения [32, 35, 67] и диффузионным методом [34], в работе [39] было показано что димеризация в парах незначительна, за исключением  $\text{LuCl}_3$ , у которого при давлениях около 10 Тор содержание димеров может достигать 20%. В случае трихлорида

лютеция попытка учета димеров в ходе структурного анализа электронографических данных не привела к заметному улучшению согласия между экспериментальной и теоретической функциями  $sM(s)$ . Поэтому в качестве окончательных в работе [62] предложены структурные параметры молекулы  $\text{LuCl}_3$ , полученные в предположении мономерного состава пара.

Однако недавние масс-спектрометрические исследования процесса испарения трихлоридов Dy, Ho, Yb, Lu [43, 44] показали, что насыщенные пары  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{HoCl}_3$ , а также и  $\text{LuCl}_3$  заметно димеризованы. Данное обстоятельство делает целесообразным повторное электронографическое изучение паров трихлоридов лантанидов, поскольку ошибочный постулат о составе пара мог повлечь за собой ошибочный вывод о геометрическом строении этих молекул.

В конце 90-х гг. в рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента было проведено исследование структур трихлоридов эрбия и тулия [64, 65], а также повторное исследование трихлорида лютеция [66]. На всех стадиях нагрева вещества, включая съемку электронограмм, осуществлялся непрерывный масс-спектральный контроль состава пара. В случае трихлоридов эрбия и лютеция в насыщенном паре было зарегистрировано наличие димерных молекул, причем концентрация последних в паре трихлорида эрбия была заметно меньше, чем в паре трихлорида лютеция. Насыщенный пар  $\text{TmCl}_3$  димеров не содержал. Эффективные параметры молекул приведены в таблице 1.6. Полученные данные свидетельствуют о пирамидальной  $r_g$  конфигурации всех исследованных молекул, однако следует отметить, что эффективная конфигурация  $\text{ErCl}_3$  оказалась существенно пирамидальнее эффективных конфигураций  $\text{TmCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ .

Авторами [64–66, 68] была сделана попытка определить симметрию равновесных конфигураций изученных молекул путем сравнения экспериментальных величин амплитуд колебаний и эффекта сокращения с величинами, рассчитанными в гармоническом приближении для плоской и пирами-

дальной структур.

Для молекулы  $\text{ErCl}_3$  ожидаемый для плоской равновесной конфигурации эффект сокращения  $\delta_c(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$  оказался существенно меньше экспериментального  $\delta_e(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ , свидетельствуя о пирамидальной равновесной конфигурации молекулы. Этот вывод подтверждается совпадением экспериментальной величины  $l(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$  с рассчитанным для пирамидальной модели значением [68].

Для молекулы  $\text{TmCl}_3$ , по мнению автора [68], нельзя отдать предпочтение плоской или пирамидальной модели строения, так как значение экспериментального эффекта сокращения  $\delta_e(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$  в пределах погрешностей определения согласуется с расчетным значением  $\delta_c(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ .

Сравнение величин эффекта сокращения для молекулы  $\text{LuCl}_3$  показало, что она имеет плоскую равновесную структуру [68]. Данный вывод отличается от сделанного ранее в работе [62]. Причиной последнего, по мнению автора [68], является ошибочное заключение о составе пара, принятое при интерпретации электронографических данных [62], что привело к завышению межъядерного расстояния  $r(\text{Lu}-\text{Cl})$  и занижению —  $r(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ .

Также была сделана попытка интерпретации электронографических и спектроскопических данных в рамках динамической модели молекул типа  $\text{MX}_3$ , рассмотренной в [68]. В рамках модели были подобраны силовые постоянные и параметр криволинейности  $\gamma$  молекул  $\text{TmCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ , которые позволяли воспроизвести величины  $l(\text{Ln}-\text{Cl})$ ,  $l(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ ,  $\delta(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ ,  $\angle(\text{Cl}-\text{Ln}-\text{Cl})$  и  $r_g(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ , найденные в электронографическом эксперименте. Все параметры эффективной конфигурации молекул воспроизводятся с помощью динамической модели. Попытка описать наблюдаемые параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы  $\text{ErCl}_3$  в рамках динамической модели с положительными значениями  $k_2$  и  $k_4$  не увенчалась успехом.

По мнению автора [68], причиной отличия ядерной динамики молекул  $\text{TmCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$  от  $\text{ErCl}_3$  как в рамках модели малых гармонических колебаний, так и в рамках динамической модели, возможно, является орбитально

вырожденное основное электронное состояние молекулы  $\text{ErCl}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $4f^{11}$ ), в то время как для  $\text{TmCl}_3$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $4f^{12}$ ) и  $\text{LuCl}_3$  ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $4f^{14}$ ) оно, скорее всего, орбитально невырождено.

В последнее время в литературе появилось большое число публикаций по квантовохимическим расчетам молекул тригалогенидов лантанидов, в т. ч. трихлоридов [19–28] с применением схемы эффективных остовных потенциалов (effective core potentials, ECP). В работах [21, 22] с помощью релятивистских эффективных остовных потенциалов (RECP) были приведены теоретические исследования конфигурации и частот колебаний молекул  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Lu}$ ). Согласно расчетам указанные трихлориды лантанидов имеют плоскую  $D_{3h}$  конфигурацию. В 1995 г. были представлены расчеты [20] по схеме ECP (метод MCSCF) для всех тригалогенидов лантанидов (кроме  $\text{LaX}_3$ ). По данным работы [20] все трихлориды лантанидов (от  $\text{Ce}$  до  $\text{Lu}$  включительно) имеют плоскую конфигурацию симметрии  $D_{3h}$ . Теоретические исследования молекул  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Lu}$ ), выполненные Адамо и Мальдивини [23, 24] с помощью различных вариантов метода DFT с применением ECP, дали пирамидальную конфигурацию для  $\text{LaCl}_3$  и плоскую — для  $\text{GdCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ . Согласно результатам работы [25] (расчеты методами RHF и MP2) все трихлориды лантанидов имеют плоскую  $D_{3h}$  равновесную структуру. Аналогичные данные получены при теоретическом исследовании [26] методом CASSCF — для всех трихлоридов лантанидов также найдена плоская равновесная структура. *Ab initio* расчеты, проведенные в 2000 г. Адамо и др. [27, 28] с помощью предложенного авторами нового DFT метода (названного PBE0), дали пирамидальную конфигурацию для  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$  и плоскую — для  $\text{LuCl}_3$ . Согласно неэмпирическим расчетам методом CISD+Q, проведенным Соломоником и Марочко [30], молекулы  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$  имеют плоское строение.

Сведения о расстояниях  $\text{Ln-Cl}$  и симметрии молекул  $\text{LnCl}_3$  по данным квантовохимических расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Результаты квантовохимических расчетов (расстояния Ln-Cl и углы Cl-Ln-Cl либо симметрия) для трихлоридов лантанидов в сравнении с экспериментальными данными

	Эксп.	MCSCF [20] <sup>†</sup>	MP2 [25] <sup>†</sup>	CASSCF [26] <sup>†</sup>	B3P [24]	PBE0 [27]	CISD+Q [30] <sup>†</sup>
LaCl <sub>3</sub>	2,588 (C <sub>3v</sub> )		2,66		2,609 (118,2)	2,608 (118,1)	2,598
CeCl <sub>3</sub>		2,62	2,64	2,647			
PrCl <sub>3</sub>	2,553 (C <sub>3v</sub> )	2,61	2,62	2,634			
NdCl <sub>3</sub>	2,58 (D <sub>3h</sub> <sup>‡</sup> )	2,59	2,60	2,618			
PmCl <sub>3</sub>		2,58	2,59	2,606			
SmCl <sub>3</sub>		2,56	2,57	2,585			
EuCl <sub>3</sub>		2,55	2,55	2,575			
GdCl <sub>3</sub>	2,489 (C <sub>3v</sub> )	2,53	2,54	2,559	2,519 (D <sub>3h</sub> )	2,498 (119,2)	
TbCl <sub>3</sub>	2,478 (C <sub>3v</sub> )	2,52	2,52	2,549			
DyCl <sub>3</sub>		2,51	2,51	2,535			
HoCl <sub>3</sub>		2,50	2,50	2,525			
ErCl <sub>3</sub>	2,430 (C <sub>3v</sub> )	2,48	2,48	2,511			
TmCl <sub>3</sub>	2,422 (D <sub>3h</sub> )	2,47	2,47	2,502			
YbCl <sub>3</sub>		2,47	2,46	2,491			
LuCl <sub>3</sub>	2,403 (D <sub>3h</sub> )	2,45	2,46		2,425 (D <sub>3h</sub> )	2,429 (D <sub>3h</sub> )	2,397

Экспериментальные данные из работ [58–61, 64–66].

<sup>†</sup> Все указанные молекулы LnCl<sub>3</sub> согласно результатам [20, 25, 26, 30] имеют симметрию D<sub>3h</sub>.

<sup>‡</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.



В 2000 г. также появились *ab initio* расчеты структуры димеров тригалогенидов лантанидов [69].

Попытка создать наглядную модель для галогенидов лантанидов выполнена авторами [15]. Она основана на представлении о влиянии симметрии 4f-оболочки на геометрическое строение молекулы. Электронная плотность 4f-подоболочки экранирована от воздействия лигандов 5s5p-подоболочками. В результате, ионы  $\text{Ln}^{3+}$  могут рассматриваться как имеющие разное по симметрии распределение электронной плотности ( $4f^n$ ) внутри сферически симметричной 5s5p-подоболочки, причем последняя имеет более низкую энергию, но больший размер, чем 4f-подоболочка.

У атомов Ln с несферической 4f-оболочкой поле ядерного остова различно в разных направлениях, что должно отражаться на геометрической конфигурации их тригалогенидов. Авторы [15] рассчитали форму 4f-подоболочки для 3-х зарядных ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , которая оказалась сферически симметричной для La, Gd и Lu, в виде вытянутого вдоль оси симметрии молекулы эллипсоида для Pm, Sm, Er, Tm и Yb и в виде сплюснутого эллипсоида для Ce, Pr, Nd, Tb, Dy и Ho.

По мнению авторов [15], сферически симметричная 4f-оболочка не искажает идеальную плоскую конфигурацию молекулы, которая является предпочтительной и в случае 4f-оболочки в виде вытянутого эллипсоида.

Если 4f-оболочка имеет форму сплюснутого эллипсоида, то лигандам энергетически более выгодно выйти из плоскости максимальной электронной плотности иона лантанида, в результате чего молекула  $\text{LnX}_3$  приобретает пирамидальное строение.

Однако результаты [64–66, 68] свидетельствуют, что модель [15] не всегда дает верные предсказания. Так, для  $\text{LuCl}_3$  наблюдается согласие модели и экспериментальных данных. Для  $\text{TmCl}_3$  модель предсказывает «скорее пирамидальное, чем плоское строение», однако автор [68] пришла к выводу, что параметры молекулы могут быть описаны в рамках плоской модели. И, наконец, экспериментальные данные по  $\text{ErCl}_3$  свидетельствуют о пирами-

дальном строении этой молекулы, в то время как в модели [15] она должна быть плоской.

### 1.3 Трибромиды и трииодиды лантанидов

#### 1.3.1 Исследования процессов парообразования трибромидов и трииодидов лантанидов

Трибромиды и трииодиды лантанидов в сравнении с трихлоридами изучены мало. Масс-спектральные данные для  $\text{LnBr}_3$  отсутствуют полностью, в то время как результаты эффузионных измерений [34], а также изучения насыщенного пара методом точек кипения [70, 71] интерпретированы в терминах мономерного состава пара. Шимазаки и Нива измерили давление пара при сублимации бромидов лантана, церия, празеодима и неодима [34]. Ими получена температурная зависимость давления насыщенного пара  $\text{LnBr}_3$  в нешироком интервале температур ( $\sim 50^\circ$ ), измерены температуры плавления, сделаны оценки теплот и энтропий испарения  $\text{LaBr}_3$  и сублимации  $\text{HoBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ . Статическим методом определено давление насыщенного пара над расплавом  $\text{ScBr}_3$  [33] и  $\text{GdBr}_3$  [72].

Трибромиды РЗЭ чрезвычайно гигроскопичные вещества и при нагревании на воздухе переходят сначала в оксидбромиды, а затем в оксиды. Заметим, что при температурах, требуемых для электронографического эксперимента, парциальные давления паров оксидбромидов РЗЭ [41] на несколько порядков ниже давления паров соответствующих трибромидов РЗЭ, поэтому присутствие в препаратах трибромидов РЗЭ некоторых количеств оксидбромидов не может повлиять на результаты электронографического исследования трибромидов.

При испарении  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  авторы нагревали препарат в ячейках, изготовленных из тантала [1, 3, 38, 42], графита [2, 9], молибдена [7–9], никеля [12]. Ни в одном случае не было обнаружено заметного взаимодействия исследуемого вещества с материалом ячейки.

На основании данных, полученных Шимазаки и Нива [34], автором [63] были рассчитаны температуры, при которых давление насыщенных паров трибромидов лантана, гадолиния и лютеция достигают 0,1 мм рт. ст. (1163 К для  $\text{LaBr}_3$ , 1050 К для  $\text{GdBr}_3$  и 950 К для  $\text{LuBr}_3$ ), а также содержание димеров в газовой фазе при этих температурах. Расчеты показали отсутствие димерных форм в паре. Данные [63] рассчитаны по значениям  $\Delta H_v$  и  $\Delta S_v$ , оцененным в работах [34, 73].

В работе [70] методом точек кипения в интервале температур 935-1250°C измерено давление насыщенного пара трибромидов иттрия и гольмия. По экспериментальным данным рассчитаны уравнения термодинамической зависимости давления насыщенного пара (мм. рт. ст.) и характеристики процесса сублимации бромидов [70].

Махмадмуродов [74] также методом точек кипения с использованием специальных платиновых ампул, предотвращающих взаимодействие бромидов РЗЭ с кварцем, изучил процесс испарения всех устойчивых бромидов в интервале температур 935÷1287°C. По экспериментальным результатам определены уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара бромидов и термодинамические характеристики их парообразования. При этом предполагалось, что пар состоит только из мономерных молекул  $\text{LnBr}_3$ . Обращает на себя внимание большое различие в теплотах и энтропиях процессов сублимации трибромидов лантанидов, полученных в работах [70, 74], причина которого остается непонятной, поскольку авторы использовали один и тот же экспериментальный метод и примерно один и тот же интервал температур.

### 1.3.2 Колебательные спектры и частоты колебаний молекул трибромидов и трийодидов лантанидов

Спектральные данные для трибромидов и трийодидов лантанидов ограничиваются частотами валентных колебаний (табл. 1.8), за исключением

Таблица 1.8. Частоты колебаний трибромидов и трийодидов лантанидов

		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Литература
EuBr <sub>3</sub>	Ar			237,5		[77]
GdBr <sub>3</sub>	Ar			238		[76]
	Xe			225		
HoBr <sub>3</sub>	Ar	245		241,5		[75]
	Ar			245		[77]
LuBr <sub>3</sub>	Ar			244,5		[76]
	Xe			231		
CeI <sub>3</sub>	газ		<35	191	<35	[78]
EuI <sub>3</sub>	Ar			194,5		[77]
GdI <sub>3</sub>	Xe			183,5		[76]
HoI <sub>3</sub>	Ar			196,5		[77]
	Xe			185		[76]
LuI <sub>3</sub>	Ar			198		[76]

молекулы CeI<sub>3</sub> (колебательное представление молекул с осью симметрии 3-го порядка см. в 1.1.2). В настоящее время измерены только частоты антисимметричного валентного колебания  $\nu_3$  молекул GdBr<sub>3</sub>, HoBr<sub>3</sub>, LuBr<sub>3</sub>, GdI<sub>3</sub>, HoI<sub>3</sub> и LuI<sub>3</sub>, изолированных в матрицах [75, 76], и молекул EuBr<sub>3</sub>, HoBr<sub>3</sub>, EuI<sub>3</sub> и HoI<sub>3</sub>, полученных в результате взаимодействия атомов Eu и Ho с молекулярным галогеном в матрицах из Ar [77], и частота  $\nu_3$  газообразного трийодида церия [78]. В случае молекулы HoBr<sub>3</sub> [75] было выявлено высокочастотное плечо у полосы, отнесенной к колебанию  $\nu_3$ , которое было интерпретировано как проявление колебания  $\nu_1$ . Измерение деформационных частот является сложной задачей, так как для трибромидов и трийодидов лантанидов они лежат ниже 100 см<sup>-1</sup>, то есть в спектральной области, где чувствительность ИК-приемника очень низка, а матричный фон сильно искажен сложными полосами [76].

Величины частот валентных колебаний  $\nu_3$ , так же как у фторидов и хлоридов, монотонно возрастают с увеличением порядкового номера лантанида. Данные, полученные спектральными методами, могут быть интерпретированы как в рамках пирамидального, так и плоского строения молекул трибромидов и трийодидов лантанидов.

### 1.3.3 Строение молекул трибромидов и трийодидов лантанидов

Первые электронографические исследования трибромидов и трийодидов лантанидов были проведены в 1959 г. [17]. Недостатки использованной авторами методики были подробно рассмотрены выше (см. 1.2.3). Ввиду указанных недостатков сделать уверенное заключение о структуре исследованных молекул  $\text{LaX}_3$  и  $\text{NdX}_3$  по данным [17] невозможно.

В середине 70-х гг. в лаборатории молекулярных параметров ИХТИ было предпринято систематическое изучение тригалогенидов лантанидов, в т. ч. трибромидов. В работах Гиричевой с соавторами [79–81] получены значения всех межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний молекул трибромидов лантана, гадолиния и лютеция (см. табл. 1.9). Авторы обращают внимание на то, что точность, с которой определены параметры терма  $\text{Ln-Br}$ , значительно выше, чем терма  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ . Это связано с тем, что основной вклад в молекулярную составляющую интенсивности рассеяния вносит рассеяние электронов на паре атомов  $\text{Ln-Br}$ . Большие величины среднеквадратичных амплитуд колебаний  $l(\text{Br} \cdots \text{Br})$  при температуре эксперимента, а также меньшая рассеивающая способность пары атомов  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  по сравнению с  $\text{Ln-Br}$  обуславливают менее значительный вклад в экспериментальную кривую молекулярной составляющей интенсивности от рассеяния на паре атомов  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  [63].

Величины межъядерных расстояний  $r(\text{Ln-Br})$  и среднеквадратичных амплитуд колебаний были использованы для выяснения некоторых закономерностей в ряду тригалогенидов РЗЭ. Так, уменьшение значений  $r(\text{Ln-Br})$

Таблица 1.9. Эффективные параметры молекул трибромидов и трийодидов лантанидов

$\text{LnX}_3$	T, K	$r_g(\text{Ln-Br}),$ Å	$r_g(\text{Br-Br}),$ Å	$l_g(\text{Ln-Br}),$ Å	$l_g(\text{Br-Br}),$ Å	$\angle_g, ^\circ$	Лит.
$\text{LaBr}_3$	1300(100)	2,741(5)	4,634(43)	0,116(4)	0,410(39)	115,5(20)	[79]
$\text{NdBr}_3$		2,72(3)				120 <sup>†</sup>	[17]
$\text{GdBr}_3$	1250(75)	2,640(6)	4,425(50)	0,098(4)	0,394(45)	113,8(25)	[80]
$\text{DyBr}_3$	1060(12)	2,592(6)	4,392(16)	0,089(2)	0,349(11)	115,9(11)	[82]
$\text{HoBr}_3$	991(10)	2,595(6)	4,383(16)	0,087(2)	0,322(13)	115,3(11)	[82]
$\text{LuBr}_3$	1200(100)	2,561(6)	4,308(33)	0,089(3)	0,333(31)	114,5(18)	[80]
$\text{LaI}_3$		2,98(3)				120 <sup>†</sup>	[17]
$\text{CeI}_3$		2,948(9)		0,116(4)	0,450(48)	112,8(10)	[78]
$\text{PrI}_3$	1050(30)	2,901(4)		0,098(2)	0,437(25)	113,4(13)	[83]
$\text{NdI}_3$	1070(30)	2,879(4)		0,100(2)	0,401(21)	113,8(11)	[83]
$\text{GdI}_3$	1060(30)	2,840(4)		0,099(2)	0,400(24)	115,4(13)	[83]
$\text{LuI}_3$	1015(30)	2,768(3)		0,099(2)	0,318(9)	115,6(6)	[83]

<sup>†</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.

и  $l(\text{Ln-Br})$  при переходе от  $\text{LaBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  свидетельствует о проявлении эффекта лантанидного сжатия. Эффективная  $r_g$  - конфигурация всех исследованных молекул оказалась пирамидальной. Однако этот факт не может однозначно свидетельствовать в пользу пирамидальной равновесной  $r_e$  - конфигурации этих молекул. Чтобы определить тип симметрии равновесной конфигурации этих молекул, необходимо от  $r_g$  - параметров перейти к величинам равновесных межъядерных расстояний, что является далеко не тривиальной задачей.

В работе [63] выполнена оценка параметров  $r_e(\text{M-X})$  на основании аналогии фрагмента  $\text{M-X}$  с двухатомной молекулой  $\text{MX}$  по найденным в экспери-

менте величинам межъядерных расстояний  $r_g(\text{M-X})$  и частотам колебаний. Провести оценку равновесного расстояния для пары атомов  $\text{X} \cdots \text{X}$  подобным образом не представляется возможным, поэтому способ определения равновесной конфигурации молекулы  $\text{MX}_3$  посредством прямого расчета величин  $r_e$ -параметров оказывается неосуществимым [63].

Однако некоторые сведения о симметрии равновесной конфигурации такой молекулы могут быть получены без привлечения данных о  $r_e$ -параметрах. Для этого необходим детальный совместный анализ спектральных и электронографических данных. Так,  $r_g$  - конфигурация молекулы, имеющей плоскую равновесную конфигурацию, характеризуется определенной величиной эффекта сокращения  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})$  межъядерного расстояния  $\text{X} \cdots \text{X}$ , обусловленного колебаниями ядер молекулы. Величину  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})$  (2.5) можно определить на основании результатов электронографического эксперимента [63]. С другой стороны, для молекулы  $\text{MX}_3$  с плоской равновесной конфигурацией существует возможность рассчитать величину эффекта сокращения по спектральным данным, поскольку в этом случае выражение для расчета величины  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})$  содержит только члены, связанные со среднеквадратичными перпендикулярными амплитудами, и не зависит от ангармонических поправок. Поэтому для вычисления  $\delta(\text{X} \cdots \text{X})$  достаточно иметь сведения о квадратичной потенциальной функции молекулы  $\text{MX}_3$ . Последнюю обычно определяют в каком-либо приближении по частотам колебаний [63].

Чтобы определить симметрию равновесной геометрической конфигурации молекул  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  способом, указанным выше, необходимо знать частоты колебаний этих молекул. Однако спектроскопические исследования трибромидов лантанидов во время выполнения работ [79, 80] еще не были проведены. В работе [63] сравнительным методом были оценены частоты колебаний рассматриваемых трибромидов лантанидов. При оценке использовались закономерности изменения частот колебаний в ряду тригалогенидов алюминия, индия, галлия и РЗЭ. По оцененным частотам была

рассчитана величина эффекта сокращения в предположении плоской конфигурации молекул  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ .

В случае  $\text{LaBr}_3$  рассчитанное значение  $\delta_c(\text{Br} \cdots \text{Br})$  практически совпало с величиной  $\delta_e(\text{Br} \cdots \text{Br})$ , полученной в ходе эксперимента. Таким образом, пирамидальность эффективной конфигурации молекулы  $\text{LaBr}_3$  может быть целиком обусловлена эффектом сокращения расстояния  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ , возникающим за счет колебаний ядер, происходящих в плоской молекуле  $\text{LaBr}_3$  [63].

Для молекул  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  рассчитанная по оцененным частотам колебаний величина  $\delta_c(\text{X} \cdots \text{X})$  оказалась несколько меньше, чем экспериментальная  $\delta_e(\text{Br} \cdots \text{Br})$ . Это, по мнению автора [63], свидетельствовало о слегка пирамидальной равновесной конфигурации молекул  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ . Следует отметить, что надежность сделанных выводов о строении молекул трибромидов лантана, гадолиния и лютеция в значительной степени зависит от величин оцененных частот колебаний.

Совместный анализ электронографических и спектроскопических данных, выполненный для молекул  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  в рамках потенциальной методики [84], также позволил оценить величины равновесных межъядерных расстояний  $r_e^h(\text{Ln}-\text{Br})$ , валентных углов  $\angle_e^h(\text{Br}-\text{Ln}-\text{Br})$  и недостающие частоты колебаний исследованных молекул. Практически для всех молекул значение валентного угла эффективной конфигурации оказалось на  $1 \div 3^\circ$  меньше угла равновесной конфигурации. Равновесная конфигурация молекул  $\text{LnBr}_3$ , приведенная в обобщающей статье [83] является пирамидальной.

Необходимо отметить, что в работах [79, 80] съемка электронограмм осуществлялась без масс-спектрального контроля состава газовой фазы и анализ дифракционной картины проводился в предположении, что пар содержит только мономеры  $\text{LnBr}_3$ .

В конце 90-х гг. в рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента было проведено исследование структур



трибромидов диспрозия и гольмия [82]. На всех стадиях нагрева вещества, включая съемку электронограмм, осуществлялся непрерывный масс-спектральный контроль состава пара. В случае трибромида диспрозия в насыщенном паре было зарегистрировано наличие димерных молекул. Насыщенный пар  $\text{HoBr}_3$  димеров не содержал. Эффективные параметры молекул приведены в таблице 1.9.

Полученные данные свидетельствуют о пирамидальной  $r_g$  конфигурации всех исследованных молекул. Однако такие достаточно близкие к  $120^\circ$  эффективные значения углов  $\angle_g(\text{Br-Ln-Br})$  при наличии низких деформационных частот колебаний молекул вполне могут соответствовать плоской равновесной конфигурации молекул симметрии  $D_{3h}$ . К сожалению, отсутствие экспериментальных значений частот  $\nu_2$  и  $\nu_4$  не позволяет сделать однозначный вывод о строении молекул. В то же время колебательные характеристики, найденные в электронографическом эксперименте, могут быть использованы для нахождения частот  $\nu_i$ . В работе [68] были рассмотрены три модели — две, соответствующие молекуле с плоской конфигурацией ( $D_{3h}$ ) и пирамидальной молекуле ( $C_{3v}$ ) соответственно и динамическая модель в варианте плоской симметричной молекулы типа  $\text{MX}_3$ . В рамках каждой модели были подобраны силовые постоянные молекул  $\text{DyBr}_3$  и  $\text{HoBr}_3$ , которые позволяли достаточно точно воспроизвести экспериментальные величины  $l(\text{Ln-Br})$ ,  $l(\text{Br} \cdots \text{Br})$  и, в рамках плоских моделей,  $\delta(\text{Br} \cdots \text{Br})$ . Анализируя полученные параметры динамической модели, автор [68] пришел к выводу, что, так как квадратичная силовая постоянная колебания  $A_2'' k_2$  оказалась равной 0, а квартичная  $k_4$  — положительна, то минимум потенциальной функции соответствует плоской либо квазиплоской равновесной конфигурации молекул с плоской или близкой к таковой формой потенциальной поверхности вблизи минимума.

В конце 70-х гг. группой авторов [85, 86] было проведено исследование структуры молекул  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{NdI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$  и  $\text{LuI}_3$ . Полученные эффективные параметры приведены в таблице 1.9 (цитировано по [83]). Для всех моле-

кул обработка электронографических данных была проведена в вариантах традиционной и потенциальной методик [84]. Совместный анализ электронографических и спектроскопических данных, выполненный в рамках потенциальной методики, позволил определить величины равновесных межъядерных расстояний  $r_e^h(\text{Ln-I})$ , валентных углов  $\angle_e^h(\text{I-Ln-I})$  и недостающие частоты колебаний исследованных молекул. Практически для всех молекул значение валентного угла эффективной конфигурации оказалось на  $1\div 3^\circ$  меньше угла равновесной конфигурации. Как эффективная, так и равновесная конфигурация молекул  $\text{LnI}_3$  по результатам работ [85, 86] являются пирамидальными.

В работе [78] было проведено комплексное исследование паров триодида церия методом газовой электронографии и колебательной ИК-спектроскопии. При обработки ЭГ данных учитывалось возможное (до 5%) содержание димеров в паре. Эффективная конфигурация молекулы  $\text{CeI}_3$ , также как и других триодидов (см. табл. 1.9), оказалась пирамидальной. Однако авторы [78] считают, что равновесная конфигурация этой молекулы скорее всего должна быть плоской. В качестве подтверждения этого заключения они приводят следующие аргументы: в валентной области ИК-спектра газообразного  $\text{CeI}_3$  зарегистрирована одна полоса с небольшой асимметрией пика и полушириной, равной  $20 \text{ см}^{-1}$ , что является типичным для валентных полос этого типа молекул при высоких температурах. При анализе формы контура полосы авторы [78] не нашли оснований считать эту полосу комбинацией двух перекрывающихся полос, принадлежащих частотам  $\nu_1$  и  $\nu_3$  пирамидальной молекулы. Хотя они полностью не исключают возможности этого эффекта, если разница между  $\nu_1$  и  $\nu_3$  очень мала. Попытка определить частоты  $\nu_2$  и  $\nu_4$  деформационных колебаний молекулы  $\text{CeI}_3$  не увенчалась успехом, т. к. в области спектра  $25\div 100 \text{ см}^{-1}$  была зарегистрирована полоса с низкой, сравнимой с уровнем шума детектора, интенсивностью, для которой невозможно было провести детальный анализ. В результате авторы [78] сделали вывод только о том, что частоты  $\nu_2$  и  $\nu_4$

имеют значения меньше  $35\text{ см}^{-1}$ . Однако этого оказалось достаточно, чтобы оценить нижний предел теоретической величины эффекта сокращения, рассчитанной для предполагаемой плоской структуры молекулы и соответствующей спектроскопическим данным. Ее согласие с экспериментальным значением  $\delta(\text{I} \cdots \text{I})$  указывает, по мнению авторов [78], на плоское строение молекулы  $\text{CeI}_3$ .

Следует отметить, что вывод авторов [85, 86] о симметрии молекул других трийодидов лантанидов может измениться, если предположить (а это вполне вероятно), что для них частоты деформационных колебаний близки к  $\nu_2$  и  $\nu_4$  молекулы  $\text{CeI}_3$ , т.е. также ниже  $35\text{ см}^{-1}$ . В этом случае для молекул  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{NdI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{LuI}_3$  нижний предел величины  $\delta(\text{I} \cdots \text{I})$  составит  $0,11\text{ \AA}$ , а ожидаемый валентный угол эффективной конфигурации будет меньше  $116^\circ$  и будет близок к экспериментальным значениям.

Число публикаций по квантовохимическим расчетам молекул трибромидов и трийодидов лантанидов сравнительно невелико (по отношению к количеству аналогичных теоретических исследований трифторидов и трихлоридов). В 1995 г. были представлены расчеты [20] по схеме ЕСР (метод MCSCF) для всех тригалогенидов лантанидов (кроме  $\text{LaX}_3$ ). Согласно данному исследованию все трибромиды и трийодиды лантанидов (от Ce до Lu включительно) имеют плоскую конфигурацию симметрии  $D_{3h}$ . Теоретические исследования молекул  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), выполненные Адамо с соавторами [23, 24, 27, 28] с помощью различных вариантов метода DFT (включая предложенный авторами новый метод PBE0), дали пирамидальную конфигурацию для  $\text{LaBr}_3$  и  $\text{LaI}_3$  и плоскую — для  $\text{GdBr}_3$ ,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{LuBr}_3$  и  $\text{LuI}_3$ . Согласно неэмпирическим расчетам методом CISD+Q, проведенным Соломоником и Марочко [30], молекулы  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{LaI}_3$ ,  $\text{LuBr}_3$  и  $\text{LuI}_3$  имеют плоское строение.

Сведения о расстояниях  $\text{Ln-X}$  и симметрии молекул  $\text{LnX}_3$  по данным квантовохимических расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 1.10 для трибромидов и 1.11 — для трийодидов.

Таблица 1.10. Результаты квантовохимических расчетов (расстояния Ln-Br и углы Br-Ln-Br либо симметрия) для трибромидов лантанидов в сравнении с экспериментальными данными

	Эксп. [79, 80]	MSSCF [20] <sup>†</sup>	B3P [24]	PBE0 [27]	PBE0 [28]	CISD+Q [30] <sup>†</sup>
LaBr <sub>3</sub>	2,741 (D <sub>3h</sub> )		2,754 (118,1)	2,753 (118,2)	2,774 (119,0)	2,756
CeBr <sub>3</sub>		2,77				
PrBr <sub>3</sub>		2,75				
NdBr <sub>3</sub>	2,72 (D <sub>3h</sub> <sup>‡</sup> )	2,74				
PmBr <sub>3</sub>		2,72				
SmBr <sub>3</sub>		2,71				
EuBr <sub>3</sub>		2,69				
GdBr <sub>3</sub>	2,640 (C <sub>3v</sub> )	2,68	2,662 (D <sub>3h</sub> )	2,643 (D <sub>3h</sub> )	2,654 (D <sub>3h</sub> )	
TbBr <sub>3</sub>		2,67				
DyBr <sub>3</sub>	2,592 (D <sub>3h</sub> )	2,65				
HoBr <sub>3</sub>	2,595 (D <sub>3h</sub> )	2,64				
ErBr <sub>3</sub>		2,63				
TmBr <sub>3</sub>		2,62				
YbBr <sub>3</sub>		2,61				
LuBr <sub>3</sub>	2,561 (C <sub>3v</sub> )	2,60	2,552 (D <sub>3h</sub> )	2,571 (D <sub>3h</sub> )	2,567 (D <sub>3h</sub> )	2,555

<sup>†</sup> Все указанные молекулы LnBr<sub>3</sub> согласно результатам работ [20, 30] имеют симметрию D<sub>3h</sub>.

<sup>‡</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.

Таблица 1.11. Результаты квантовохимических расчетов (расстояния Ln-I и углы I-Ln-I либо симметрия) для трибромидов лантанидов в сравнении с экспериментальными данными

	Эксп. [83]	MSSCF [20] <sup>†</sup>	B3P [24]	PBE0 [27]	PBE0 [28]	CISD+Q [30] <sup>†</sup>
LaI <sub>3</sub>	2,98 (D <sub>3h</sub> <sup>‡</sup> )		2,969 (117,8)	2,969 (118,4)	2,989 (117,1)	2,981
CeI <sub>3</sub>	2,948 (D <sub>3h</sub> )	3,00				
PrI <sub>3</sub>	2,901 (C <sub>3v</sub> )	2,98				
NdI <sub>3</sub>	2,879 (C <sub>3v</sub> )	2,97				
PmI <sub>3</sub>		2,95				
SmI <sub>3</sub>		2,93				
EuI <sub>3</sub>		2,92				
GdI <sub>3</sub>	2,840 (C <sub>3v</sub> )	2,91	2,887 (D <sub>3h</sub> )	2,861 (D <sub>3h</sub> )	2,870 (D <sub>3h</sub> )	
TbI <sub>3</sub>		2,89				
DyI <sub>3</sub>		2,88				
HoI <sub>3</sub>		2,87				
ErI <sub>3</sub>		2,86				
TmI <sub>3</sub>		2,85				
YbI <sub>3</sub>		2,83				
LuI <sub>3</sub>	2,768 (C <sub>3v</sub> )	2,83	2,797 (D <sub>3h</sub> )	2,790 (D <sub>3h</sub> )	2,785 (D <sub>3h</sub> )	2,772

<sup>†</sup> Все указанные молекулы LnI<sub>3</sub> согласно результатам работ [20, 30] имеют симметрию D<sub>3h</sub>.

<sup>‡</sup> В работе [17] плоская конфигурация была принята при обработке.

## 1.4 Заключение

Из анализа литературных данных следует, что к настоящему времени нет единого мнения о геометрических конфигурациях в ряду молекул  $\text{LnX}_3$ . Ниже перечислены основные гипотезы, выдвигаемые разными авторами относительно геометрического строения молекул тригалогенидов лантанидов:

1. Все молекулы  $\text{LnX}_3$  пирамидальны, однако валентный угол  $\text{X-Ln-X}$  растёт при замене F на I. При этом в ряду La—Lu геометрическое строение молекул с одинаковыми галогенами практически не меняется.
2. Молекулы, в состав которых входят наиболее легкие атомы лантанидов и галогенов (например  $\text{LaF}_3$ ), являются пирамидальными, молекулы же, состоящие из тяжелых лантанидов и галогенов имеют плоскую геометрию (например  $\text{LuI}_3$ ).
3. Геометрическая конфигурация молекул  $\text{LnX}_3$  изменяется в ряду лантанидов, причем молекулы со сферической оболочкой центрального атома обладают плоским строением независимо от вида галогена.

Таким образом, продолжение экспериментальных исследований молекул тригалогенидов лантанидов позволит помочь созданию и оценке моделей, используемых для предсказания геометрического строения этих молекул, а также оценить качество современных квантовохимических расчетов.

## Глава 2

### Методика и аппаратура синхронного электронографического и масс-спектрального эксперимента

#### 2.1 Особенности синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента

Газовая электронография по своей сущности является интегральным методом. Это означает, что каждая точка регистрируемой дифракционной картины обязательно несет информацию обо всех атомных, молекулярных и ионных формах, присутствующих в рассеивающем объеме. Данное обстоятельство серьезно ограничивает реальные возможности метода и именно им обусловлено то, что подавляющее большинство молекул, изученных за все время существования газовой электронографии, являлось единственной молекулярной формой исследуемых паров. В то же время существует множество интересных в теоретическом плане и важных в практическом отношении молекул, доступных для изучения электронографическим методом лишь в условиях сложного состава пара. Так, в парах тригалогенидов лантанидов зачастую присутствуют димерные молекулы  $\text{Ln}_2\text{X}_6$ , причем, как было показано ранее (см. 1.2.3 и 1.3.3), обработка электронографических данных без учета сложного состава пара может приводить к значительным ошибкам в получаемых параметрах. Таким образом, при исследовании молекул тригалогенидов лантанидов информация о составе пара в условиях электронографического эксперимента является необходимой для корректной интерпретации полученных данных. Шагом принципиальной важности на пути преодоления этой проблемы явилось совмещение во времени электронографического и масс-спектрометрического экспериментов при общем

для них молекулярном пучке. Первая публикация с описанием комбинации «электронограф—масс-спектрометр» появилась в 1978 году [87]. Созданная техника впоследствии была с успехом использована при изучении нескольких объектов, существовавших в паре со сложным составом, например [88].

Еще ранее работа по созданию такого комплекса была начата в лаборатории молекулярных параметров ИХТИ. Однако имевшийся в распоряжении исследователей масс-спектрометр МИ-1205 с магнитным масс-анализатором оказался неудобен при компоновке и эта идея получила реальное воплощение лишь после переориентации на радиочастотный масс-спектрометр. Комплекс аппаратуры ЭМР-100—АПДМ-1, созданный в лаборатории молекулярных параметров ИГХТУ [89–93], предназначен для одновременной регистрации масс-спектров и электронограмм.

Объединение электронографического и масс-спектрометрического эксперимента позволяет осуществить контроль состава газовой фазы над исследуемым веществом для обеспечения оптимальных условий съемки электронограмм. При этом появляется возможность контролировать появление в рассеивающем объеме как исследуемых молекул, так и различного рода примесей, наблюдать за интенсивностью ионных токов и судить о стабильности концентрации частиц, а главное - выходить на условия существования требуемого состава исследуемых паров.

## **2.2 Комплекс «электронограф — масс-спектрометр» и некоторые особенности его работы**

Схема модернизированного электронографа представлена на рис. 2.1. Для формирования электронного луча 1 конусной формы служит набор диафрагм 2. Диаметр луча в области дифракции равен приблизительно 1.0 мм при верхнем положении испарителя 3 (как показано на рис. 2.1) и 0.7 мм при нижнем положении. Для улавливания электронов, не испытавших рассеяния, и измерения их тока применяется ловушка 4. При юстировке лу-



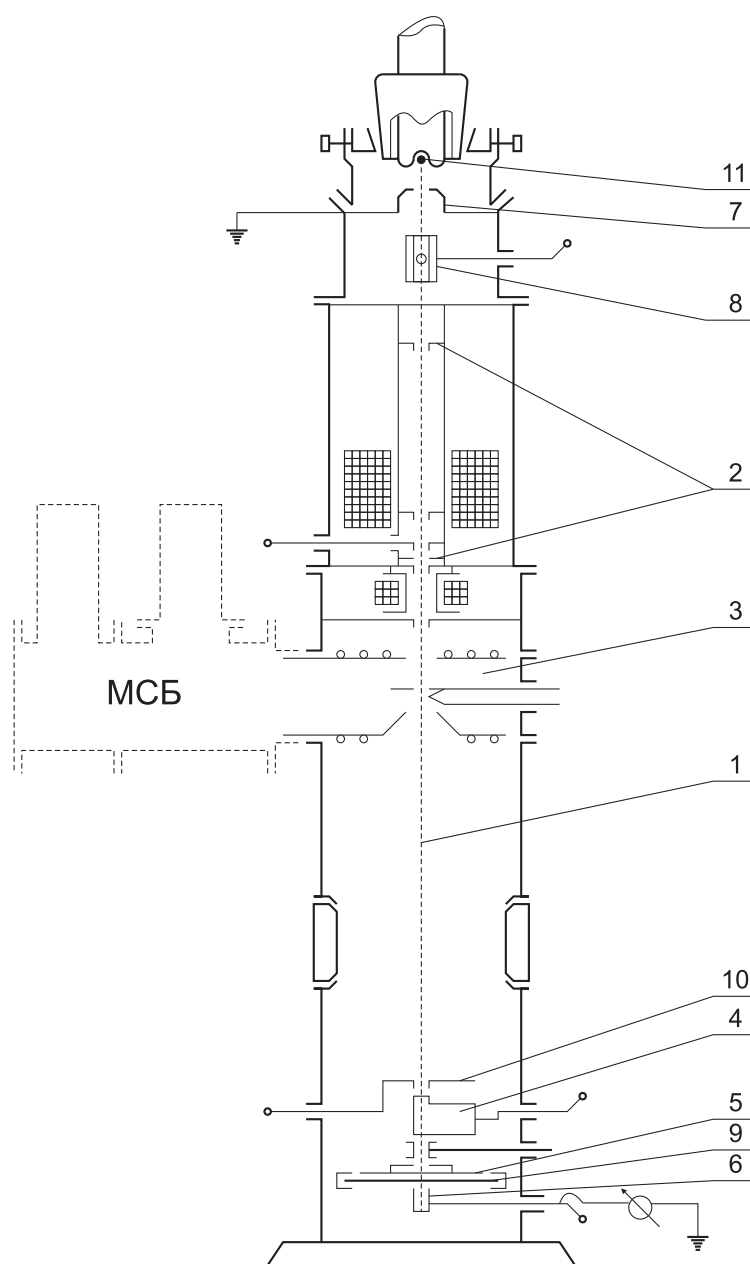


Рис. 2.1. Схема колонны модернизированного электронографа ЭМР-100.  
 1–электронный луч, 2–диафрагмы, 3–испаритель, 4–ловушка нерассеянных электронов, 5–сектор, 6–цилиндр Фарадея, 7–анод, 8–затвор для электронного луча, 9–фотопластинка, 10–люминесцентный экран, 11–катод.

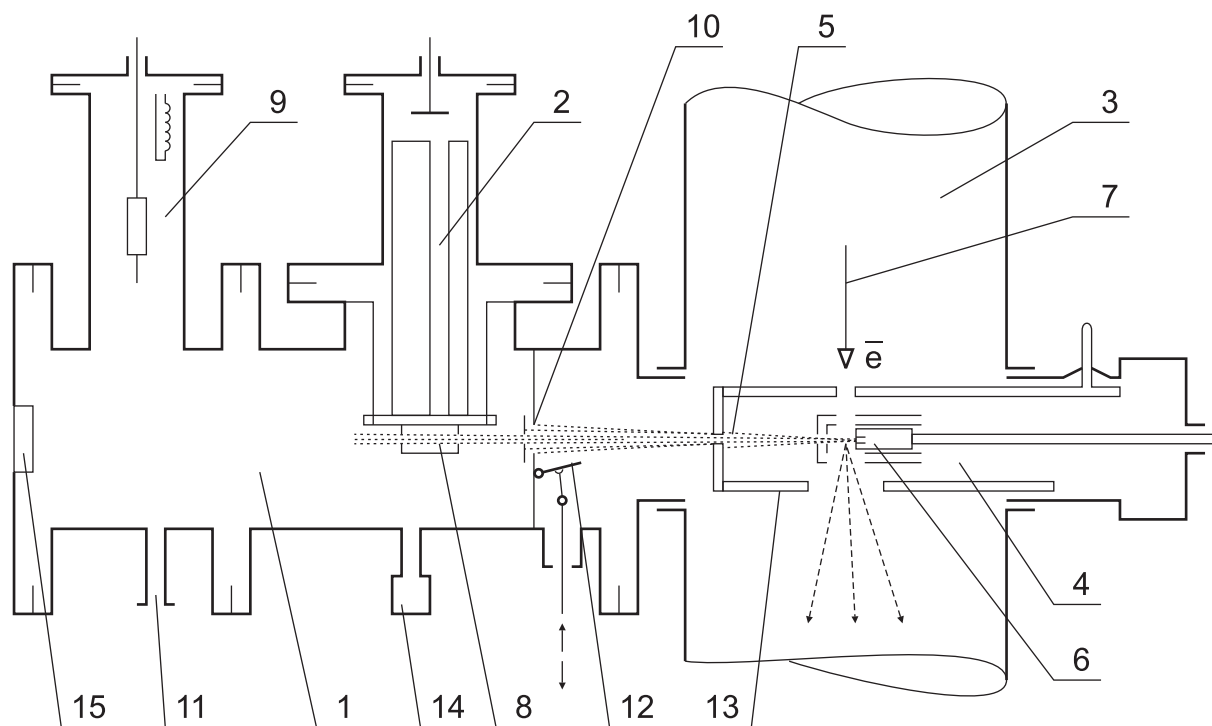


Рис. 2.2. Схема комплекса «электронोगраф—масс-спектрометр» для выполнения совместных ЭГ/МС-экспериментов.

1—масс-спектральный блок, 2—монопольный датчик ММС-2А масс-спектрометра АПДМ-1, 3—дифракционная камера электронोगрафа ЭМР-100, 4—испаритель-реактор, 5—молекулярный пучок, 6—ампула, 7—пучок быстрых электронов, 8—ионизационная камера, 9—орбитронный ионно-геттерный насос, 10—отверстие 9 мм, 11—штуцер форвакуумной откачки, 12—шибер, 13—ловушка, 14—датчик ПМИ-2, 15—стекло.

ча по центру сектора 5 используется цилиндр Фарадея 6 с нанесенным на внутреннюю поверхность люминофором. В ходе эксперимента на каждой фотопластинке должен отмечаться центр дифракционной картины. Однако интенсивность первичного электронного луча слишком велика, а изменять ток луча в ходе эксперимента нежелательно, так как было бы невозможно восстановить в точности первоначальный режим. Поэтому ниже анода 7 помещен алюминиевый цилиндр 8 с двумя взаимно перпендикулярными каналами, один из которых закрыт несколькими слоями медной электролитической сетки. Этот канал используется для уменьшения интенсивности первичного электронного луча при отметке центра дифракционной картины на фотопластинке. Рассеянные струей пара электроны регистрируются фотопластинкой 9, подаваемой из фотомагазина. Дифракционную картину можно наблюдать при помощи подвижного люминесцентного экрана 10.

На рис. 2.2 представлена схема комплекса ЭМР-100—АПДМ-1. Масс-спектрометрический блок 1, основным узлом которого является монополярный датчик 2, соединяется с колонной 3 электронографа ЭМР-100 через технологическое окно, расположенное напротив испарителя 4. Молекулярный пучок 5 исследуемого вещества, которое эффундирует из ампулы 6 испарителя, пересекается с пучком быстрых электронов 7. Затем молекулы попадают в ионизационную камеру 8 датчика 2. Масс-спектрометрический блок снабжен собственной системой обеспечения высокого вакуума. Насос 9 создает рабочий вакуум в блоке  $\sim 10^{-7}$  Тор. Комплекс ЭМР-100—АПДМ-1 предназначен для съемок электронограмм и записи масс-спектров паров при температурах 290–1500 К и давлениях исследуемых веществ  $10^{-2}$  – 10 Тор.

Аппаратура допускает как автономную работу масс-спектрометра и электронографа, так и запись масс-спектра одновременно с получением электронограмм. Однако методика синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента оказалась не столь сложна, а преимущества ее настолько очевидны, что на протяжении последних 10 лет ни

один объект не был исследован электронографически без масс-спектрального контроля состава пара.

Электрическая схема масс-спектрального блока дает возможность за время от одной до нескольких минут произвести запись всех нужных участков масс-спектра, что позволяет сопоставить практически каждой снятой электронограмме записанный во время ее экспонирования масс-спектр, а также оперативно реагировать на изменение состава пара в ходе эксперимента.

Для электронографии нижний предел по давлению исследуемого вещества определяется требованием  $P_{\text{иссл. в-ва}}/P_{\text{ост. газ.}} \leq 10^4$ , верхний — проявлением эффекта «делокализации» рассеивающего объема и проблемами вакуумирования. Для масс-спектрометрии нижний предел также ограничивается чувствительностью (к настоящему времени она достигает величин существенно меньших  $10^{-15}$  Тор), верхний предел — требованием сохранения молекулярного режима истечения. Поскольку при больших давлениях нарушается линейность зависимости ионного тока от давления [94], то верхний предел давления в ионизационной камере масс-спектрометра составляет величину  $(4 \div 8) \cdot 10^{-6}$  Тор.

## 2.3 Система автоматического фотометрирования

### 2.3.1 Аппаратура и методика автоматического фотометрирования

Одной из задач настоящей работы являлось создание системы автоматического фотометрирования для замены использовавшегося ранее в лаборатории молекулярных параметров ИГХТУ полуавтоматического микрофотометра МФ-4М с выводом данных на самописец [95]. Системы для микрофотометрирования электронограмм со сбором данных и управлением с помощью микроконтроллера либо персонального компьютера в литературе описывались неоднократно — см., например [96, 97]. Возможно также

применение в качестве микрофотометра сканера [98].

Отсутствие отечественной серийной техники для микрофотометрирования привело к необходимости создания собственной автоматической системы. Данная система включает модернизированный микрофотометр MD-100, дополненный двумя шаговыми двигателями для перемещения стола, АЦП, интерфейсную схему и блок питания шаговых двигателей.

Основой системы является микрофотометр MD-100 производства Carl Zeiss Jena. Основные характеристики микрофотометра (при масштабе изображения 1:20): спектральный диапазон около  $590 \div 720$  нм, линейность  $|\Delta S| \leq 0,01$ , эффективная измеряемая площадь (при масштабе 1:20)  $0,005 - 0,15$  мм (ширина) на  $0,1 - 1$  мм (высота). Микрофотометр MD-100 был доработан с целью обеспечения возможности управления перемещением стола с помощью компьютера. Схема модернизированного микрофотометра MD-100 представлена на рис. 2.3. Два шаговых двигателя ДШИ-200 обеспечивают перемещение стола по двум осям —  $x$  и  $y$ . Шаг перемещения по координате  $x$  —  $0,10006 \pm 2 \cdot 10^{-5}$  мм либо  $0,012508$  мм, по координате  $y$  —  $0,0694 \pm 1 \cdot 10^{-4}$  мм. Перемещение стола по координате  $x$  производится с помощью червячной передачи, по координате  $y$  — реечной передачей.

Структурная электрическая схема системы автоматического фотометрирования показана на рис. 2.4. Управление двигателями производится через стандартный параллельный порт компьютера. Сигналы, поступающие на интерфейсную схему и содержащие бит выбора двигателя и 4 бита включения обмоток, декодируются интерфейсной схемой, которая, в свою очередь, управляет электронными ключами, подающими питание на обмотки шаговых двигателей.

Сигнал с выхода усилителя постоянного тока микрофотометра поступает на вход цифрового вольтметра Щ-302, используемого в качестве АЦП. Задаваемый диапазон измеряемого напряжения —  $0 \div 99,99$  мВ. Разрядность АЦП — 10 бит. Такая разрядность является достаточной, т.к. шумы, обусловленные неоднородностью эмульсии фотопластинок, превыша-

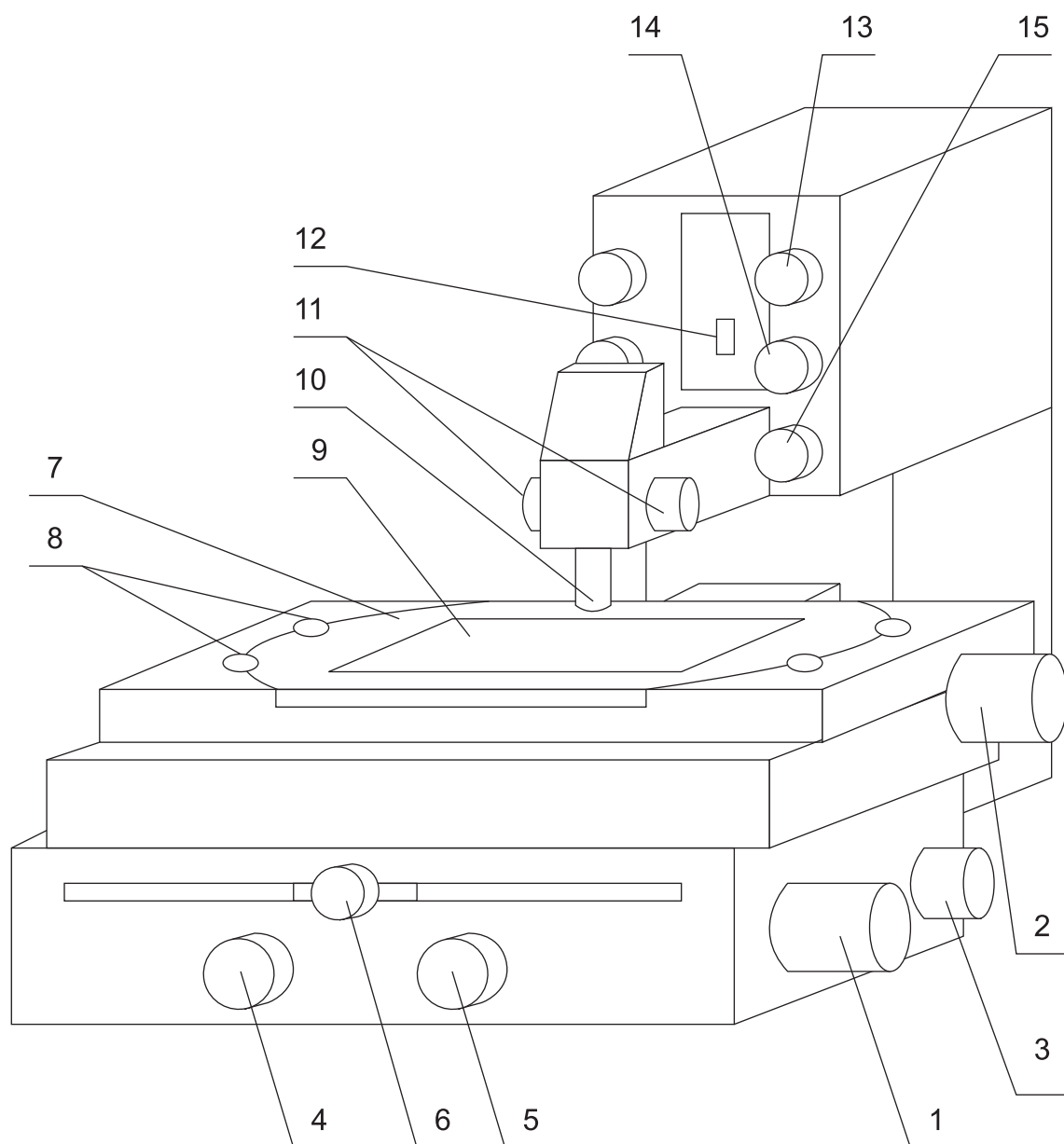


Рис. 2.3. Схема модернизированного микрофотометра MD-100.

1, 2—двигатели для перемещения стола по координатам  $x$  и  $y$ , 3—ручка для фокусировки входной щели, 4—ручка регулировки нулевой точки усилителя, 5—ручка регулировки серого клина, 6—зажимной винт, 7—поворотный столик, 8—винты для фиксации столика, 9—фотопластинка, 10—объектив, 11—ручки регулировки резкости изображения, 12—проекционный экран со входной щелью, 13—ручка регулировки ширины щели, 14—ручка регулировки угла поворота щели, 15—ручка регулировки высоты щели.

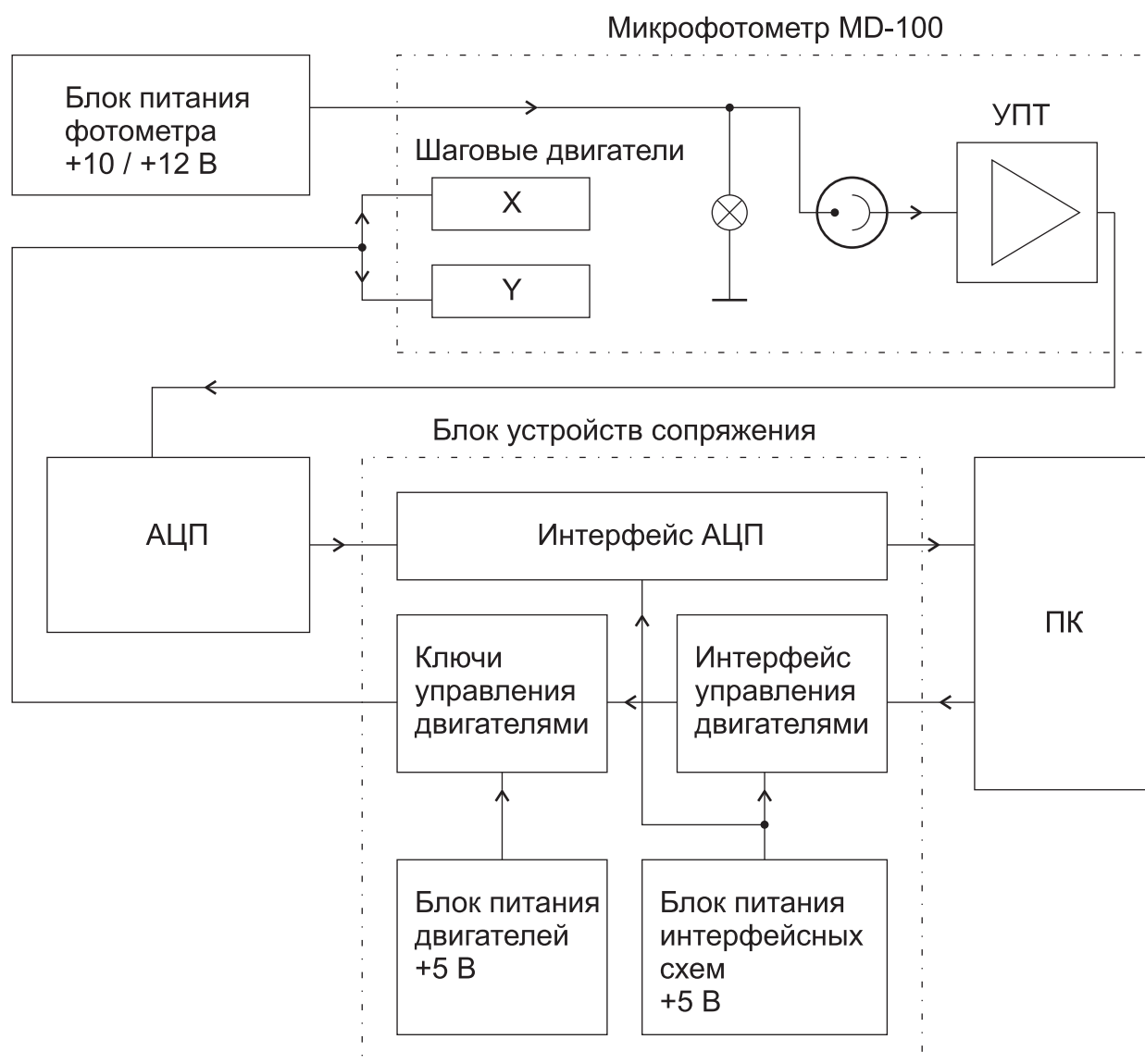


Рис. 2.4. Структурная схема системы автоматического фотометрирования.

ют величину младшего разряда в 5–10 раз. В литературе также имеются данные об успешном использовании в качестве микрофотометра сканера с разрядностью 8 бит в шкале серого [98]. Измеренное и переведенное в цифровую форму значение напряжения считывается с цифрового выхода вольтметра интерфейсной схемой и далее вводится в компьютер через параллельный порт. Интерфейс обеспечивает считывание четырех разрядов без знака. Оцененные электрические шумы АЦП в указанном диапазоне измерений составляют  $0,02 \div 0,04$  мВ.

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.

### 2.3.2 Фотометрирование электронограмм.

Для фотометрирования электронограмм разработана программа *MD100*, осуществляющая сканирование прямоугольного участка фотопластинки. Блок-схема программы, иллюстрирующая описанный ниже алгоритм сканирования, приведена на рис. 2.5.

В начале процедуры фотометрирования система (стол с фотопластинкой) выставляется на центр дифракционной картины, проставленный на фотопластинке в ходе электронографического эксперимента; диаметр проставляемого пятна  $0,15 \div 0,2$  мм. Позиционирование производится вначале грубо (ручным перемещением стола), затем точно (управляя шаговыми двигателями командами с клавиатуры компьютера). Дальнейшая процедура полностью автоматизирована. Система смещается в нижний левый угол заданного прямоугольного участка, после чего сканирует первую линию, параллельную диаметру картины.

Измерение плотности почернения в каждой точке производится мини-



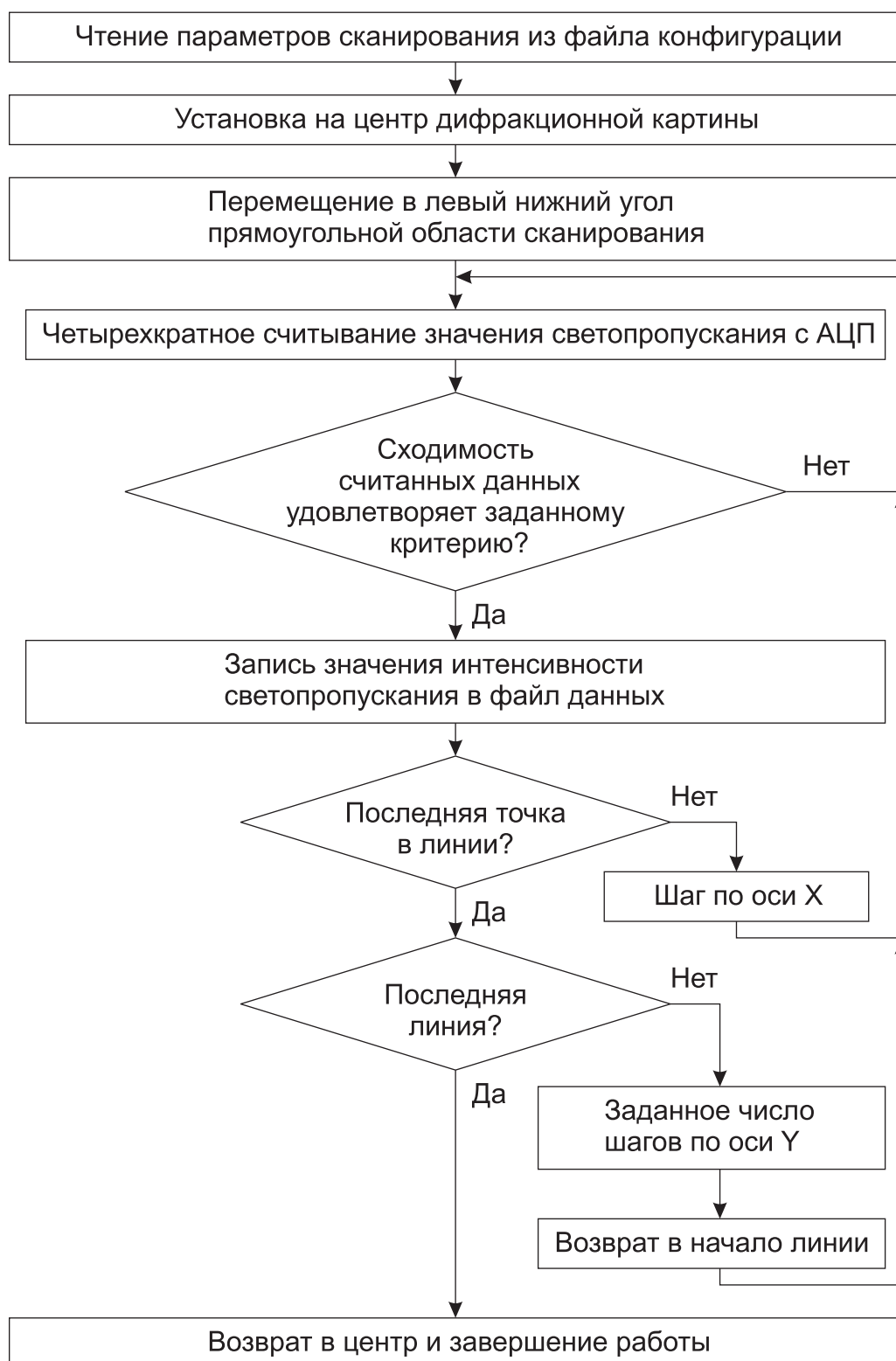


Рис. 2.5. Блок-схема программы для сканирования электрограмм *MD100*.

мум 4 раза. При наличии более чем одного грубого промаха в 4 полученных величинах процедура четырехкратного измерения повторяется (4 новых измерения добавляются в массив данных) и т.д. Критерий определения грубых промахов — абсолютный; измерение считается промахом, если разница между ним и остальными полученными значениями более 0,08 мВ (двукратное значение максимального электрического шума АЦП). После получения хорошо сходящихся результатов все полученные величины, кроме грубых промахов, усредняются и полученное среднее значение интенсивности в данной точке записывается в файл результатов. После измерения интенсивности система делает шаг по координате  $x$ , смещаясь вправо.

После измерения интенсивности в последней точке данной линии система смещается по координате  $y$  вверх на заданное число шагов. Расстояние между линиями в 1 шаг (0,0694 мм) недостаточно, т.к. высота входной щели обычно больше 0,1 мм. Затем система смещается в начало линии и процесс сканирования повторяется. Смещение в начало линии (влево) после процедуры сканирования предыдущей линии (слева направо) сделано с целью устранения люфта, возникающего при реверсе двигателя. Двукратная смена направления, как было выяснено, позволяет полностью скомпенсировать имеющийся люфт. После окончания сканирования система возвращается обратно на центр дифракционной картины. Это позволяет выяснить, не было ли случайного смещения пластинки или сбоя в процедуре фотометрирования.

Программа фотометрирования электронограмм *MD100* позволяет задавать следующие параметры сканирования: число линий сканирования, число точек в линии, число шагов (т. е. расстояние) между линиями. Типичное количество линий при фотометрировании электронограмм —  $15 \div 33$ , число точек в линии — 1200, расстояние между линиями —  $0,3 \div 0,6$  мм. В случаях, когда в обработку брались лишь 3–5 фотопластинок из набора (вместо стандартных 6), число линий сканирования увеличивалось до 21 либо 33.

### 2.3.3 Процедура первичной обработки данных.

Для первичной обработки данных, получаемых при микрофотометрировании электронограмм с помощью описанной системы автоматического фотометрирования, создана программа *Grid*.

Данные, получаемые при фотометрировании фотопластинки, представляют собой двумерный массив. Для получения зависимости плотности почернения от расстояния от центра картины необходимо преобразовать полученные данные. Для каждой точки рассчитывается расстояние от центра картины по формуле:  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ . Поскольку зависимость  $D(r)$  нужно получить в виде точек, эквидистантных по радиальной координате, значение интенсивности светопропускания в точке с радиусом, кратным выбранному постоянному шагу (в данной методике — 0,1 мм), получается путем линейной интерполяции по двум соседним точкам, одна из которых имеет координату  $r$ , большую чем необходимая, а другая - меньшую. В результате получается массив зависимостей интенсивностей светопропускания, число кривых (радиусов) в котором равно числу линий в матрице сканирования. Далее производится усреднение всех кривых интенсивности светопропускания путем расчета среднего арифметического значения по точкам с одинаковой координатой  $r$ . Полученная средняя кривая интенсивности светопропускания пересчитывается в зависимость плотности почернения от расстояния от центра по формуле

$$D = \lg \frac{a_0}{a} ,$$

где  $a_0$ —разность между светопропусканием световой и темновой линий;  $a$ —разность между светопропусканием в данной точке и темновой линией [99].

Пересчет плотности почернения в интенсивность рассеяния в общем случае производится по формуле

$$I = \gamma (D + cD^2) ,$$

где  $s \simeq 0, 1$ ;  $\gamma$ —коэффициент пропорциональности. При  $D < 1, 0$  удовлетворительным является соотношение  $I = \gamma D$  [99]. Коэффициент  $\gamma$  в данной методике принимается равным 1, таким образом, имеет место простое равенство  $I = D$ . Далее полученная интенсивность домножается на коэффициент, учитывающий отличие поверхности регистрации дифракционной картины от сферы (плоскостность фотопластинки):

$$I = I \frac{1}{\cos^3 \theta} .$$

Для каждой фотопластинки получают 2 кривые интенсивности рассеяния  $I(x)$ —для левой и правой половин картины. Непосредственное усреднение данных с двух разных половин производить некорректно из-за неравномерности фона.

Кривые, представляющие различные пластинки и половины фотопластинок, предварительно нормируются перед усреднением. Нормированные кривые усредняются между собой. Полученная средняя кривая интенсивности  $I(x)$  содержит высокочастотный шум, наличие которого обусловливается в основном неоднородностями эмульсии фотопластинки, а также (в значительно меньшей степени) электрическими шумами при фотометрировании. Для устранения ВЧ шума кривая интенсивности сглаживается фильтрацией с помощью преобразования Фурье. Применение для полученных при микрофотометрировании электронограмм кривых интенсивности  $I(x)$  фильтрации с помощью преобразования Фурье описано в [100, 101].

Далее необходимо осуществить преобразование полученной зависимости  $I(x)$  в  $I(s)$ . Аргумент  $s$  связан с углом рассеяния следующим образом:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) , \quad (2.1)$$

где  $\lambda$  — длина волны электронов.

Подставляя в (2.1) выражение для угла рассеяния  $\theta = \arctan \left( \frac{x}{L_0} \right)$ , где

$L_0$ —расстояние «сопло—фотопластинка», получаем

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left[ \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{x}{L_0} \right) \right]. \quad (2.2)$$

Так как зависимость  $s = f(x)$  является нелинейной, полученный набор точек не эквидистантен по  $s$ . Приведение к единому шагу производится с помощью интерполяции полиномом.

Для фильтрации данных с помощью преобразования Фурье, пересчета  $I(x)$  в  $I(s)$  и интерполяции, а также для дальнейшей обработки (выделения молекулярной составляющей интенсивности рассеяния и исправления т. н. «линии фона») использовался пакет *Microcal Origin*.

#### 2.3.4 Определение длины волны электронов по кристаллическому стандарту.

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 ИЗА-2.

Для сканирования фотопластинок с кристаллическим стандартом ZnO используется минимально возможный шаг по координате  $x$  — 0,012508 мм. В начале процедуры система выставляется на центр дифракционной картины. Сканирование производится по диаметру картины, при этом ориентация фотопластинки должна быть аналогичной ориентации при фотометрировании электронограмм для того, чтобы избежать ошибок, связанных с возможной эллиптичностью картины. Основная процедура сканирования также полностью автоматизирована. Сканирование одной линии обычно производится трижды с целью дальнейшего усреднения результатов.

Для расчета длины волны по данным, полученным при сканировании, была создана программа *Crystal*, с помощью которой можно определить длины волн электронов по отдельным порядкам дифракционной картины,

среднее значение и погрешность определения длины волны. Блок-схема, иллюстрирующая алгоритм работы программы, приведена на рис. 2.6. Отношения величины межплоскостного расстояния к порядку отражения, используемые в расчетах, взяты из работы [102].

## 2.4 Методика обработки электронографических данных.

В рамках традиционной методики определялись параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекул, которая описывается набором межъядерных расстояний, усредненных по всем заселенным состояниям молекул пара, составляющих равновесный ансамбль при заданной температуре. Совокупность  $r_g$ -параметров характеризует эффективную структуру, симметрия которой всегда не выше, чем симметрия равновесной конфигурации. В ходе структурного анализа некоторые предположения о симметрии молекулы вводятся заданием числа термов и их кратности. Для  $r_g$ -структуры характерен так называемый эффект сокращения межъядерных расстояний для пар валентно-несвязанных атомов  $\delta(X-X)$ . В случае малых молекул, обладающих высокой симметрией равновесной конфигурации, последняя определяется из сопоставления экспериментального эффекта сокращения и рассчитанного по силовому полю молекулы в предположении ее высокосимметричного строения.

Теоретический аналог функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния в традиционной методике имеет вид [99, 103, 104]:

$$sM_{theor}(s) = \sum n_{ij} g_{ij}(s) \exp(-s^2/2 \cdot l_{ij}^2) \cdot [\sin s(r_{a,ij} + B_{ij}s^2)]/r_{ij} . \quad (2.3)$$

Каждый терм описывается тремя параметрами  $r_a$ ,  $l$  и  $B$ . Эффективное межъядерное расстояние  $r_g$  рассчитывается по уравнению:

$$r_g = r_a + \frac{l^2}{r_a} . \quad (2.4)$$

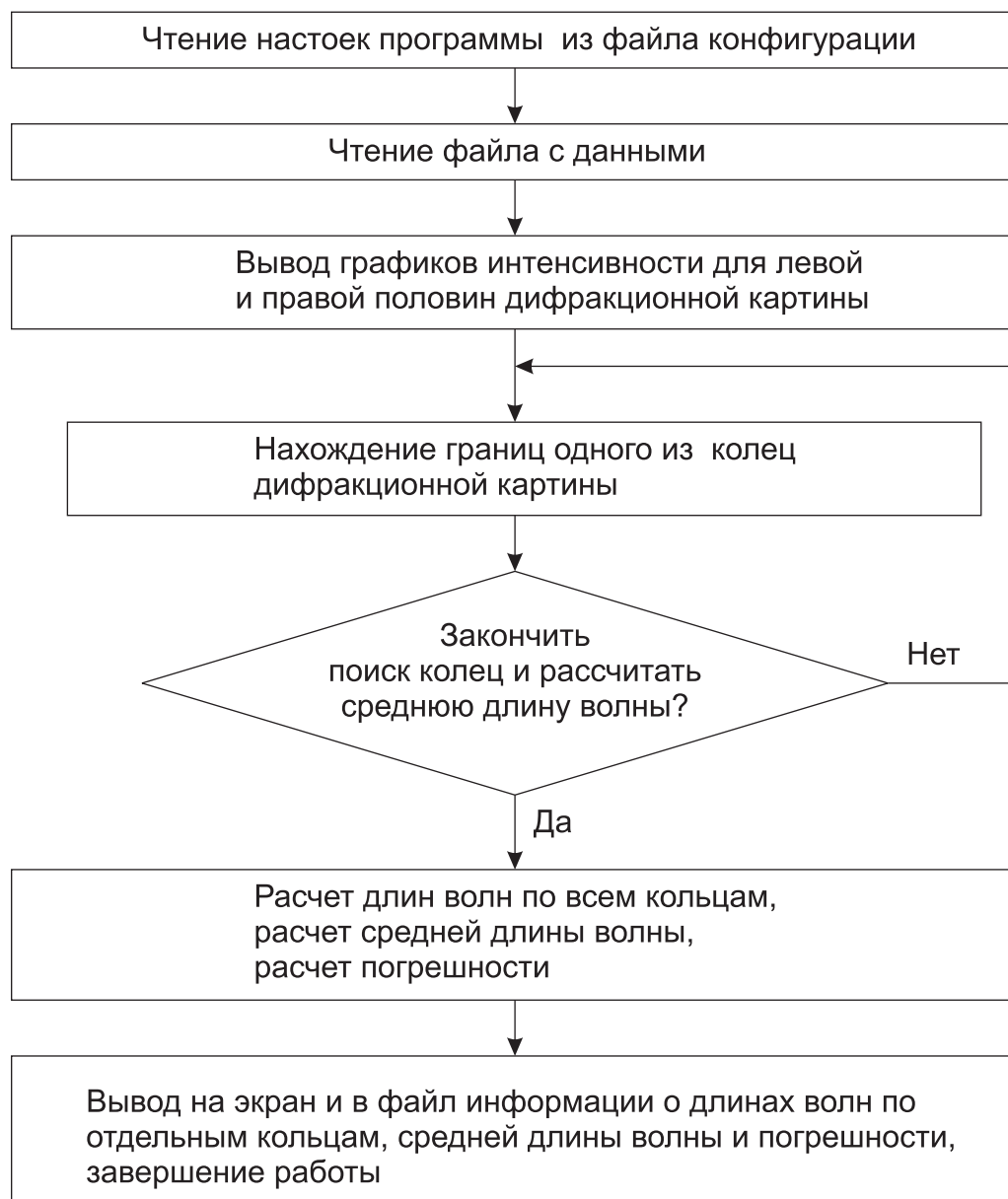


Рис. 2.6. Блок-схема программы расчета длины волны электронов по кристаллическому стандарту *ZnO Crystal*.

Для молекул  $\text{MX}_3$  с симметрией  $D_{3h}$  экспериментальный эффект сокращения может быть рассчитан по формуле:

$$\delta_e(\text{X} - \text{X}) = \sqrt{3}r_g(\text{M} - \text{X}) - r_g(\text{X} - \text{X}) . \quad (2.5)$$

Теоретический эффект сокращения в приближении малых гармонических колебаний может быть выражен через элементы матрицы среднеквадратичных амплитуд колебаний [105]:

$$\delta_c(\text{X} - \text{X}) = \frac{1}{r(\text{M}-\text{X})} \left( \frac{\sqrt{3}}{18}\Sigma_2(A_2'') - \frac{\sqrt{3}}{12}\Sigma_3(E') + \frac{1}{6}\Sigma_{34}(E') + \frac{\sqrt{3}}{12}\Sigma_4(E') \right) \quad (2.6)$$

Если  $\delta_e(\text{X}-\text{X})$  и  $\delta_c(\text{X}-\text{X})$  совпадают, это может означать, что молекула действительно имеет высокосимметричную равновесную конфигурацию.

Для более сложных молекул геометрическая конфигурация обычно описывается посредством ограниченного набора параметров, называемых независимыми. При этом остальные параметры, необходимые для полного описания геометрии молекулы, выражаются через независимые с помощью геометрических соотношений, определяемых симметрией выбранной модели. Так как  $r_g$ -параметры являются температурно-зависимыми и геометрически несогласованными (вследствие эффекта сокращения), то для решения геометрической задачи стараются использовать другие —  $r_\alpha$ -параметры, которые могут считаться первым приближением к равновесным межъядерным расстояниям  $r_e$ .

Между  $r_a$ ,  $r_g$ ,  $r_\alpha$  и  $r_e$  параметрами существует следующая связь [99, 103]:

$$r_g = r_e + \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2r} + \dots , \quad (2.7)$$

$$r_\alpha = r_e + \langle \Delta z \rangle . \quad (2.8)$$

В гармоническом приближении  $\langle \Delta z \rangle = 0$ ,

$$r_a = r_\alpha - \frac{l^2}{r} + \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2r} . \quad (2.9)$$



В традиционном подходе находит применение разница между  $r_a$  и  $r_\alpha$  параметрами

$$D = \frac{l^2}{r} - \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2r} . \quad (2.10)$$

Она может быть рассчитана по известному силовому полю молекулы, поэтому переход от  $r_a$  к  $r_\alpha$ -структуре требует, как правило, привлечения спектральной информации. В последние годы с развитием методов квантовой химии для органических и металлоорганических соединений часто используется силовое поле из квантовохимических расчетов.

Автором [106] предложен и доведен до программного воплощения другой способ оценки  $D$ -поправок, поскольку, как отмечается в работах [107, 108], величины  $D$ , рассчитанные по традиционной методике [105], завышают вклад деформационных колебаний молекулы в перпендикулярные амплитуды колебаний для пар валентно-связанных атомов и занижают его для пар валентно-несвязанных атомов. Особенно ярко это выражено для молекул, имеющих в своей структуре такие фрагменты, как линейную цепочку атомов или три связи, объединенные одним атомом и лежащие в одной плоскости.

Автор [106] в рамках приближения малых гармонических колебаний получил выражение для расчета величины  $\delta_{ij}$  аналога  $D$ -поправки в традиционном варианте:

$$\delta_{ij} = r_e^h - r_g = \langle \Delta r \rangle_T . \quad (2.11)$$

Он предположил, что в гармоническом приближении член  $\langle \Delta z \rangle$  в уравнении 2.7 не равен нулю и что величины  $\langle \Delta z \rangle$  и  $(\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle)/2r$  для пар валентно-связанных атомов компенсируют друг друга, приводя к равенству  $r_e = r_g$ . В то же время, согласно методике [106] межъядерные расстояния для пар валентно-несвязанных атомов претерпевают существенное эффективное сокращение за счет колебательного движения молекулы. Следует отметить, что значения параллельных амплитуд колебаний для

молекул типа  $\text{MX}_3$  практически не зависят от методик расчета. Поскольку вопрос о переходе от  $r_g$  к  $r_\alpha$ -структуре является в существенной мере дискуссионным, часто в литературе независимые структурные параметры молекулы приводят в виде эффективных  $r_g$  межъядерных расстояний и валентных углов  $\angle_\alpha$ , относящихся к  $r_\alpha$ -конфигурации.

## Глава 3

### Экспериментальные данные

Совместные электронографические и масс-спектрометрические эксперименты по исследованию описываемых соединений проводились с помощью комплекса аппаратуры электронограф ЭМР-100 — масс-спектрометр АПДМ-1 (см. главу 2). Электронограммы были получены при ускоряющем напряжении 75 кВ (значения длин волн электронов находились в диапазоне  $0,0440 \div 0,0467 \text{ \AA}$ ) с двух расстояний сопло-фотопластинка  $L = 338$  мм и  $L = 598$  мм. Давление остаточных газов в колонне электронографа составляло  $\sim 3 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$  Тор, давление паров исследуемого вещества  $10^{-2} \div 10^{-1}$  Тор. Верхний предел давления в ионизационной камере масс-спектрометра поддерживался порядка  $10^{-6}$  Тор. При съемках электронограмм ток электронного луча находился в пределах  $1 \div 3$  мкА.

Длина волны электронов определялась по дифракционной картине поликристаллического стандарта ZnO, съемки которой проводились до и после получения электронограмм исследуемого вещества. Отношения величины межплоскостного расстояния к порядку отражения взяты из работы [102]. Определение положения сопла ампулы и кристаллического стандарта, а также юстировка сопла ампулы относительно центра ионизационной камеры масс-спектрометра производились с помощью катетометра КМ-8 через смотровое окно.

Регистрация дифракционной картины осуществлялась на сверхконтрастных диапозитивных пластинках формата  $9 \times 12$  см. Проявление пластинок производилось в проявителе Д-11 [109].

Измерение температуры эффузионной ячейки велось с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР-5/20, прокалброванных по температурам плавления Sn, Al и Ag (воспроизводимость справочных значений составляла  $1 \div 3$  К).

Таблица 3.1. Условия съемки электронограмм и масс-спектров

	$L$	GdCl <sub>3</sub>	LaCl <sub>3</sub>	ErBr <sub>3</sub>	PrBr <sub>3</sub>	NdBr <sub>3</sub>
Температура эффу-	338	1153(10)	1298(10)	1098(10)	1110(10)	1100(10)
зионной ячейки, К	598	1166(10)	1292(10)	1092(10)	1110(10)	1100(10)
Ток луча, мкА	338	2,5	1,5	1,7	1,0	1,5
	598	1,2	1,2	1,1	0,4	0,4
Остаточное давление:						
в колонне ЭМР-100,	338	3	3	6	5	4
$\times 10^6$ мм. рт. ст.	598	3	8	16	5	5
в области масс-						
анализатора,	338	0,9	0,7	0,7	0,8	1
$\times 10^6$ мм. рт. ст.	598	3	1	2	0,5	1
Ионизирующее	338			50		
напряжение, В	598			50		

Основные условия съемки электронограмм и масс-спектров приведены в табл. 3.1. Особые условия экспериментов будут описаны отдельно.

Микрофотометрирование полученных электронограмм производилось с помощью модернизированного микрофотометра MD-100 (см. главу 2). Первичная обработка данных и получение усредненных кривых полной интенсивности  $I_{exp}(s)$  осуществлялись с помощью программы *Grid*. Фильтрация высокочастотного шума производилась с помощью пакета *Microcal Origin* по методике, описанной в 2.3.3.

Структурные параметры молекул уточнялись с помощью модифицированной программы *KCED* посредством минимизации функционала (3.1)

методом наименьших квадратов:

$$R_f = \left\{ \frac{Q_M = \sum_i^n \omega_i [(s_i M_{exp}(s_i) - k_M s_i M_t(s_i))]^2}{\sum_i^n \omega_i [(s_i M_{exp}(s_i))]^2} \right\}^{1/2}, \quad (3.1)$$

где  $\omega_i$  — значение весовой функции в точке  $s_i$ ;  $k_M$  — масштабный множитель.

Полученные величины межъядерных расстояний  $r_a$  были пересчитаны в величины  $r_g$  в соответствии с соотношением

$$r_g = r_a + \frac{l_a^2}{r_a}. \quad (3.2)$$

Поскольку экспериментальные погрешности в полученных величинах среднеквадратичных амплитуд существенно превышают различия их теоретических аналогов  $l_a, l_g, l_e$ , величина  $l_g$  приравнивалась соответствующей полученной экспериментально величине  $l_a$ .

Полные погрешности структурных параметров рассчитывались по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \text{для межъядерных расстояний: } \sigma &= \sqrt{(2,5\sigma_{LS})^2 + \sigma_{SC}^2}, \\ \text{для амплитуд: } \sigma &= 3\sigma_{LS}, \\ \text{для эффекта сокращения: } \sigma &= \sqrt{3\sigma_{r1}^2 + \sigma_{r2}^2}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $\sigma_{LS}$  — стандартное отклонение, рассчитываемое в процедуре МНК-анализа;  $\sigma_{SC}$  — масштабная погрешность, принимаемая равной 0,2 % от величины данного межъядерного расстояния.

### 3.1 Трихлорид гадолиния

Для исследования был использован коммерческий препарат квалификации х.ч. Образец испарялся из молибденовой ячейки. Съёмки электронограмм для  $L = 338$  мм и  $L = 598$  мм проводились при длинах волн

Таблица 3.2. Масс-спектр  $\text{GdCl}_3$ , зарегистрированный в ходе эксперимента

$\text{Gd}^+$	$\text{GdCl}^+$	$\text{GdCl}_2^+$	$\text{GdCl}_3^+$	$\text{Gd}_2\text{Cl}_5^+$	$\text{Gd}^{++}$	$\text{GdCl}^{++}$	$\text{GdCl}_2^{++}$	$\text{GdCl}_3^{++}$
49,7	23,5	100	7,5	1,7	61,3	21,0	7,2	4,7

электронов 0,04411 и 0,04415 Å соответственно. Основные условия съемки электронограмм и масс-спектров приведены в табл. 3.1. Масс-спектр, зарегистрированный в ходе эксперимента, представлен в таблице 3.2. При расшифровке масс-спектра предполагалось, что ионы  $\text{Gd}^+$ ,  $\text{GdCl}^+$ ,  $\text{GdCl}_2^+$ ,  $\text{GdCl}_3^+$  и все указанные в таблице двухзарядные ионы образуются из мономера, а ион  $\text{Gd}_2\text{Cl}_5^+$  — из димера. Отношение сечений ионизации димера и мономера было принято равным 2. Рассчитанная таким образом концентрация димера составила менее 0,5%.

В результате эксперимента было получено по 6 электронограмм с каждого из расстояний; все электронограммы были взяты в обработку. При фотометрировании каждой пластинки сканировалась прямоугольная область  $120 \times 7,8$  мм; число линий сканирования — 15, число точек в линии — 1200. При первичной обработке электронограмм были получены две кривые полной интенсивности рассеяния  $I_{exp}(s)$  в интервалах углов рассеяния  $s = 1,8 \div 14,1$  Å<sup>-1</sup> и  $s = 2,4 \div 24,7$  Å<sup>-1</sup>, представленные на рис. 3.1.

Окончательная расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар целиком состоит из мономера  $\text{GdCl}_3$ , т. к. при попытке обработки данных в предположении о сложном составе пара было выяснено, что содержание димерной формы слишком незначительно для того, чтобы позволить определить параметры димера и/или повлиять на параметры мономера и фактор рассогласования  $R_f$ . Этот результат согласуется с данными масс-спектрометрии, согласно которым концентрация димера составляла менее 0,5%.

Предполагалось, что молекула  $\text{GdCl}_3$  имеет структуру симметрии  $\text{C}_{3v}$  либо  $\text{D}_{3h}$ , таким образом, в модели было использовано два терма,  $\text{Gd-Cl}$  и

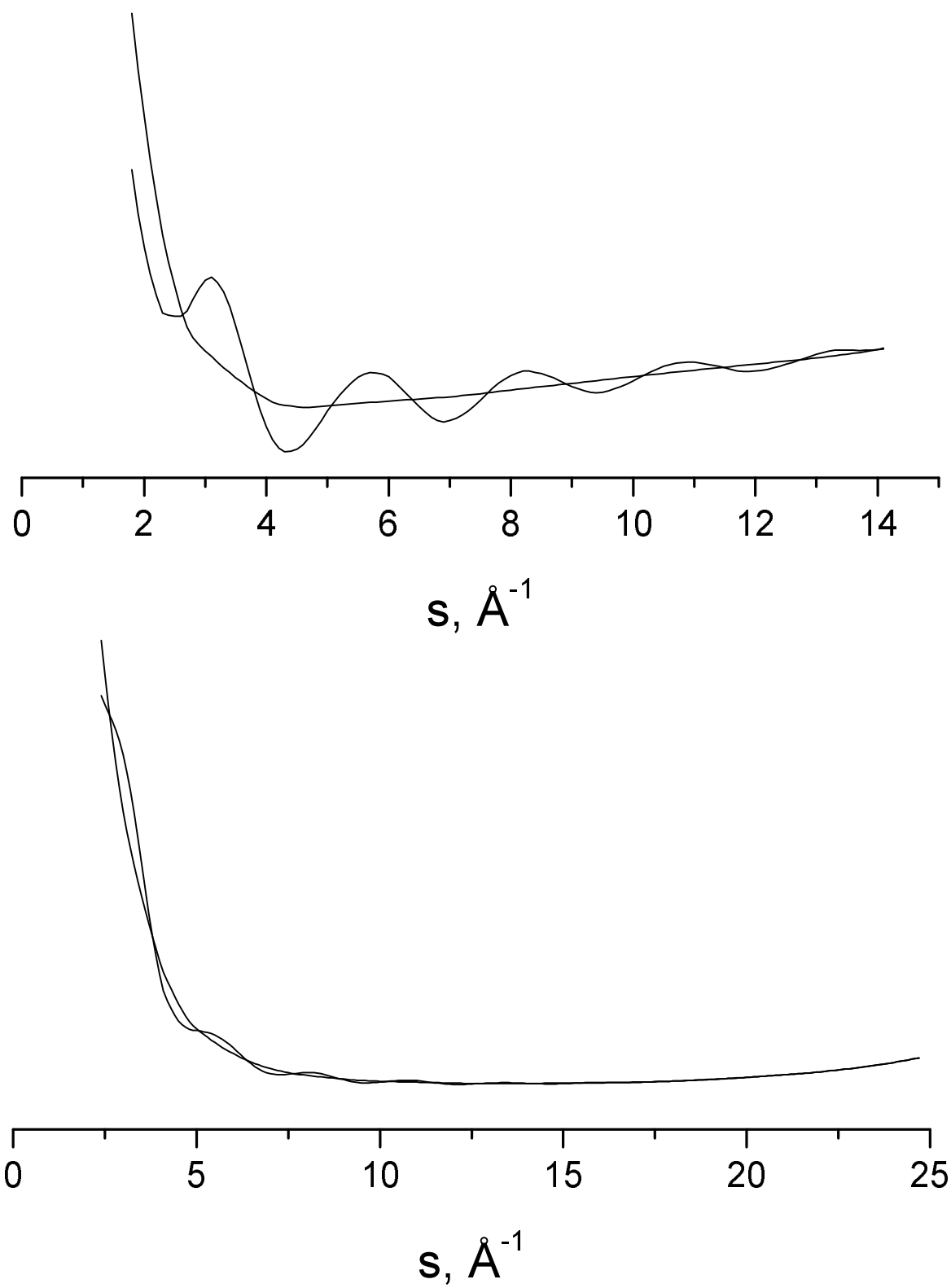


Рис. 3.1. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния и линии фона для молекулы  $\text{GdCl}_3$ .

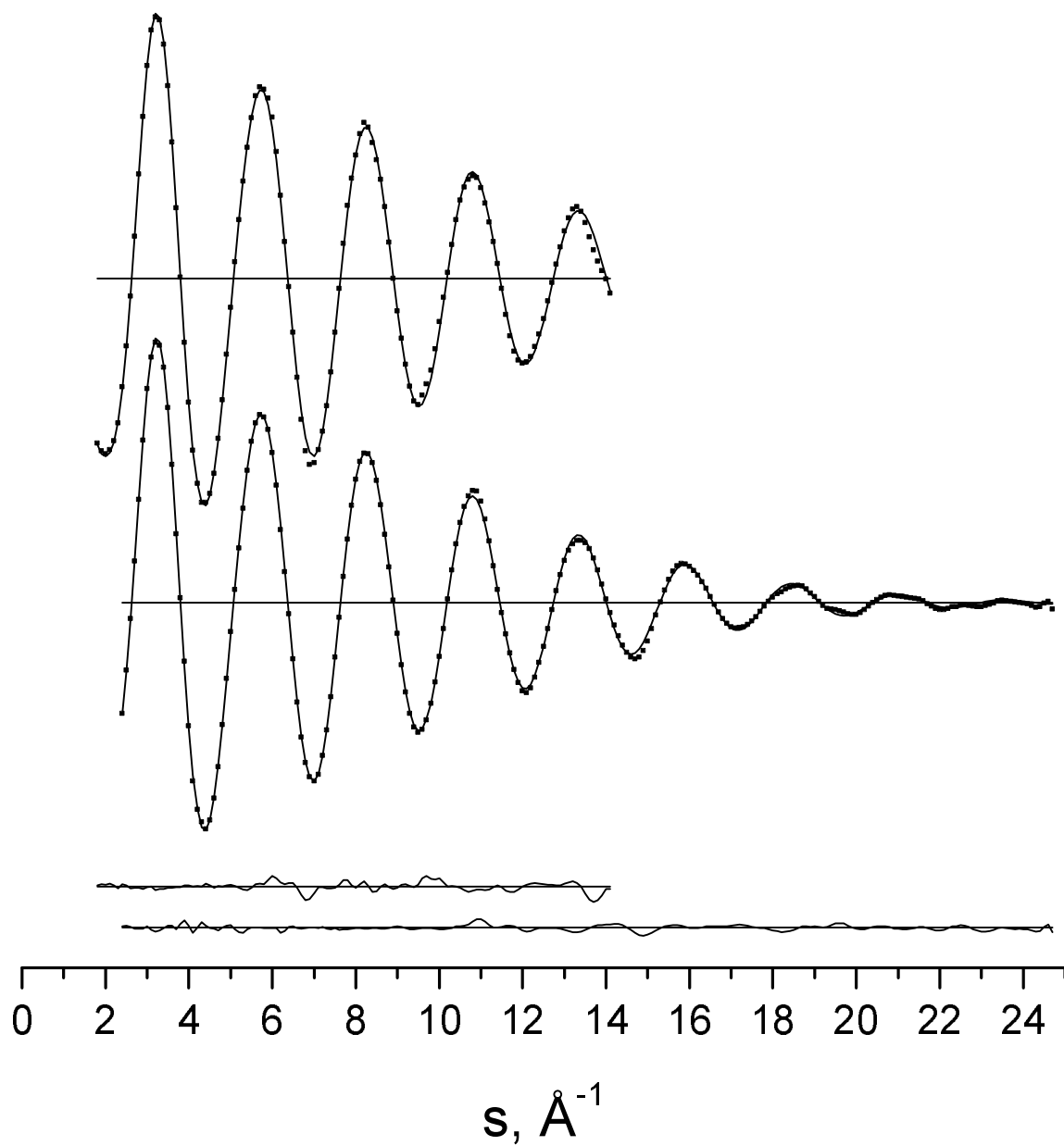


Рис. 3.2. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые интенсивности молекулярного рассеяния и разностные кривые для молекулы  $\text{GdCl}_3$ .



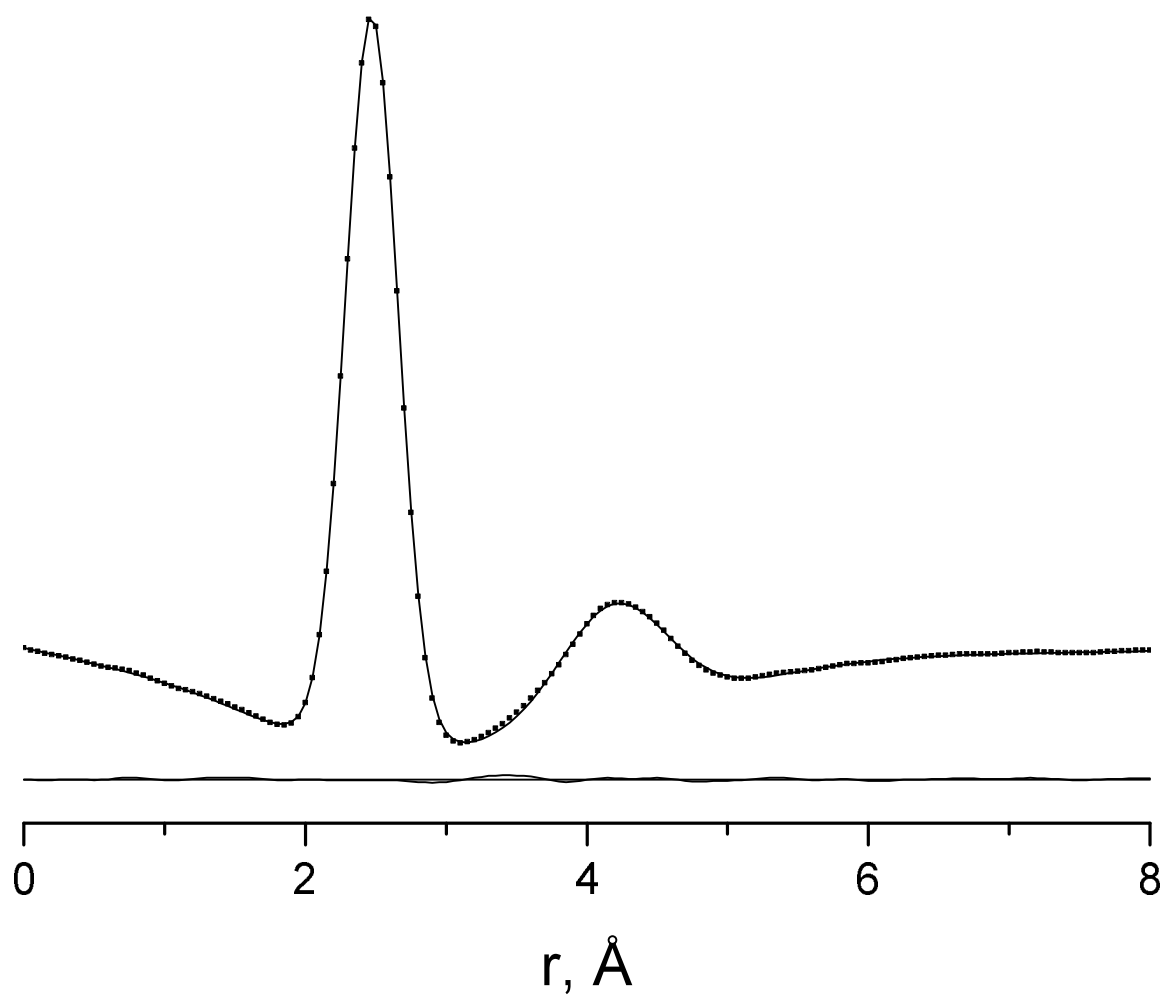


Рис. 3.3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) кривые радиального распределения и разностная кривая для молекулы  $\text{GdCl}_3$ .

Таблица 3.3. Результаты МНК-анализа для молекулы  $\text{GdCl}_3$ 

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

Таблица 3.4. Эффективные параметры молекулы  $\text{GdCl}_3$ 

$r_g(\text{Gd-Cl})$	$r_g(\text{Cl-Cl})$	$l_g(\text{Gd-Cl})$	$l_g(\text{Cl-Cl})$	$\angle_g(\text{Cl-Gd-Cl})$	$\delta(\text{Cl-Cl})$
2,4743(51)	4,2204(155)	0,0963(13)	0,3325(120)	117,0(11)	0,0652(178)

$\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ , оба с кратностью 3. В ходе анализа одновременно варьировались величины межъядерных расстояний и амплитуды колебаний термов  $\text{Gd-Cl}$  и  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  и константа асимметрии  $B(\text{Gd-Cl})$ .

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 3.3 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах,  $B(\text{Gd-Cl})$  — в Å<sup>3</sup>; параметр, отмеченный \*, был зафиксирован). В скобках указаны стандартные отклонения  $\sigma_{LS}$ . Структурные параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы  $\text{GdCl}_3$  представлены в таблице 3.4. В скобках даны полные погрешности, рассчитанные по формулам (3.3). Экспериментальные и теоретические кривые интенсивности молекулярного рассеяния  $sM(s)$  для двух расстояний «сопло-фотопластинка» и разностные кривые для молекулы  $\text{GdCl}_3$  изображены на рис. 3.2. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения и разностная кривая показаны на рис. 3.3. Матрица корреляции для молекулы  $\text{GdCl}_3$  представлена в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Матрица корреляции для молекулы  $\text{GdCl}_3$ 

	$r_a(\text{Gd-Cl})$	$r_a(\text{Cl-Cl})$	$l_a(\text{Gd-Cl})$	$l_a(\text{Cl-Cl})$	$B(\text{Gd-Cl})$	$Scale_1$	$Scale_2$
$r_a(\text{Gd-Cl})$	1,0000						
$r_a(\text{Cl-Cl})$	-0,0826	1,0000					
$l_a(\text{Gd-Cl})$	0,0191	-0,0985	1,0000				
$l_a(\text{Cl-Cl})$	0,0021	-0,0278	0,1632	1,0000			
$B(\text{Gd-Cl})$	0,8008	-0,0653	0,0206	0,0015	1,0000		
$Scale_1$	0,0275	-0,1366	0,5232	0,1660	0,0225	1,0000	
$Scale_2$	0,0139	-0,0965	0,6226	0,2144	0,0144	0,3379	1,0000

Таблица 3.6. Масс-спектр  $\text{LaCl}_3$ , зарегистрированный в ходе эксперимента

$\text{La}^+$	$\text{LaCl}^+$	$\text{LaCl}_2^+$	$\text{LaCl}_3^+$	$\text{La}^{++}$	$\text{LaCl}^{++}$	$\text{LaCl}_2^{++}$
50	28	100	5,3	23	29	7,6

### 3.2 Трихлорид лантана

Для исследования использован коммерческий препарат квалификации х.ч. Образец испарялся из молибденовой ячейки. Съёмки электронограмм для  $L = 338$  мм и  $L = 598$  мм проводились при длинах волн электронов 0,04402 и 0,04425 Å соответственно. Основные условия съёмки электронограмм и масс-спектров приведены в табл. 3.1. При расшифровке масс-спектра не было обнаружено ионов с массовым числом большим, чем у  $\text{LaCl}_3^+$  (см. табл. 3.6).

В результате эксперимента было получено 6 электронограмм с каждого из расстояний, 6 электронограмм с расстояния «сопло-фотопластинка»  $L = 598$  мм и 3 — с расстояния  $L = 338$  мм были взяты в обработку. При фотометрировании каждой пластинки с расстояния 598 мм сканировалась прямоугольная область  $120 \times 7,8$  мм; число линий сканирования — 15, число точек в линии — 1200. При фотометрировании пластинок с расстояния 338 мм

Таблица 3.7. Результаты МНК-анализа для молекулы  $\text{LaCl}_3$ 

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

Таблица 3.8. Эффективные параметры молекулы  $\text{LaCl}_3$ 

$r_g(\text{La-Cl})$	$r_g(\text{Cl-Cl})$	$l_g(\text{La-Cl})$	$l_g(\text{Cl-Cl})$	$\angle_g(\text{Cl-La-Cl})$	$\delta(\text{Cl-Cl})$
2,5893(54)	4,4091(193)	0,1046(15)	0,3581(138)	116,7(12)	0,0757(214)

сканировалась прямоугольная область  $120 \times 8,9$  мм; число линий сканирования — 33, число точек в линии — 1200. При первичной обработке электронограмм были получены две кривые полной интенсивности рассеяния  $I_{exp}(s)$  в интервалах углов рассеяния  $s = 1,8 \div 14,0 \text{ \AA}^{-1}$  и  $s = 3,8 \div 24,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Кривые полной интенсивности для обоих расстояний, а также окончательные линии фона представлены на рис. 3.4.

Ввиду того, что при расшифровке масс-спектров не было обнаружено признаков наличия димерной формы, расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар целиком состоит из мономера  $\text{LaCl}_3$ . Предполагалось, что молекула  $\text{LaCl}_3$  имеет структуру симметрии  $C_{3v}$  либо  $D_{3h}$ . Соответственно, в модели было использовано два терма,  $\text{La-Cl}$  и  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ , оба с кратностью 3. В ходе анализа одновременно варьировались величины межъядерных расстояний и амплитуды колебаний термов  $\text{La-Cl}$  и  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  и константа асимметрии  $B(\text{La-Cl})$ .

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 3.7 (расстояния и амплитуды — в  $\text{\AA}$ , углы — в градусах,  $B(\text{La-Cl})$  — в  $\text{\AA}^3$ ). В скобках указаны стандартные отклонения  $\sigma_{LS}$ . Структурные па-

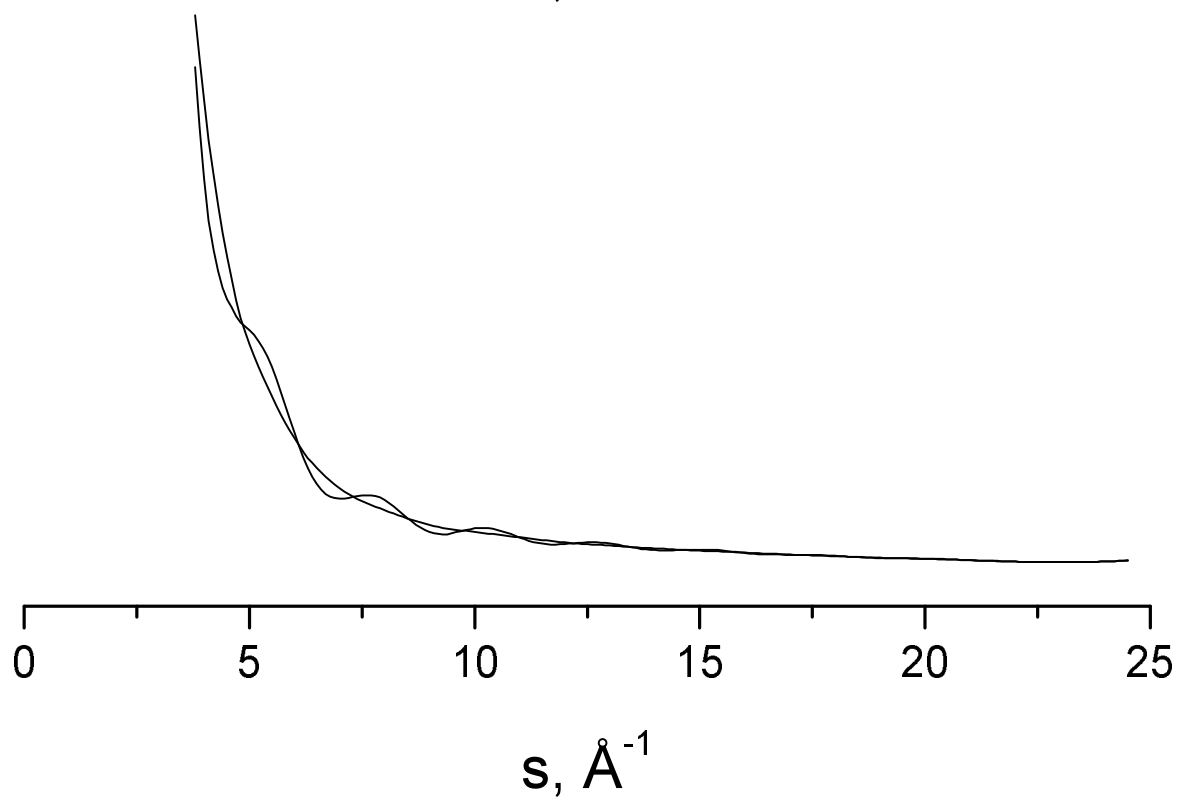
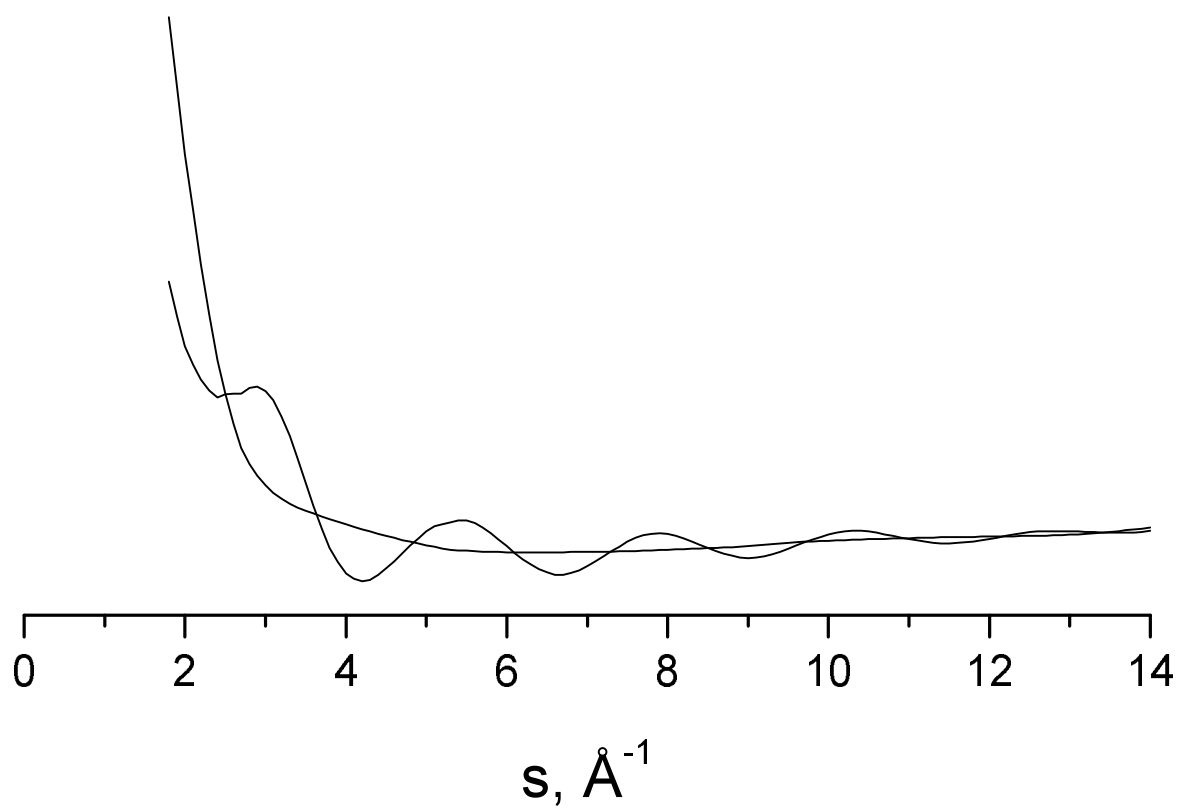


Рис. 3.4. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния и линии фона для молекулы  $\text{LaCl}_3$ .

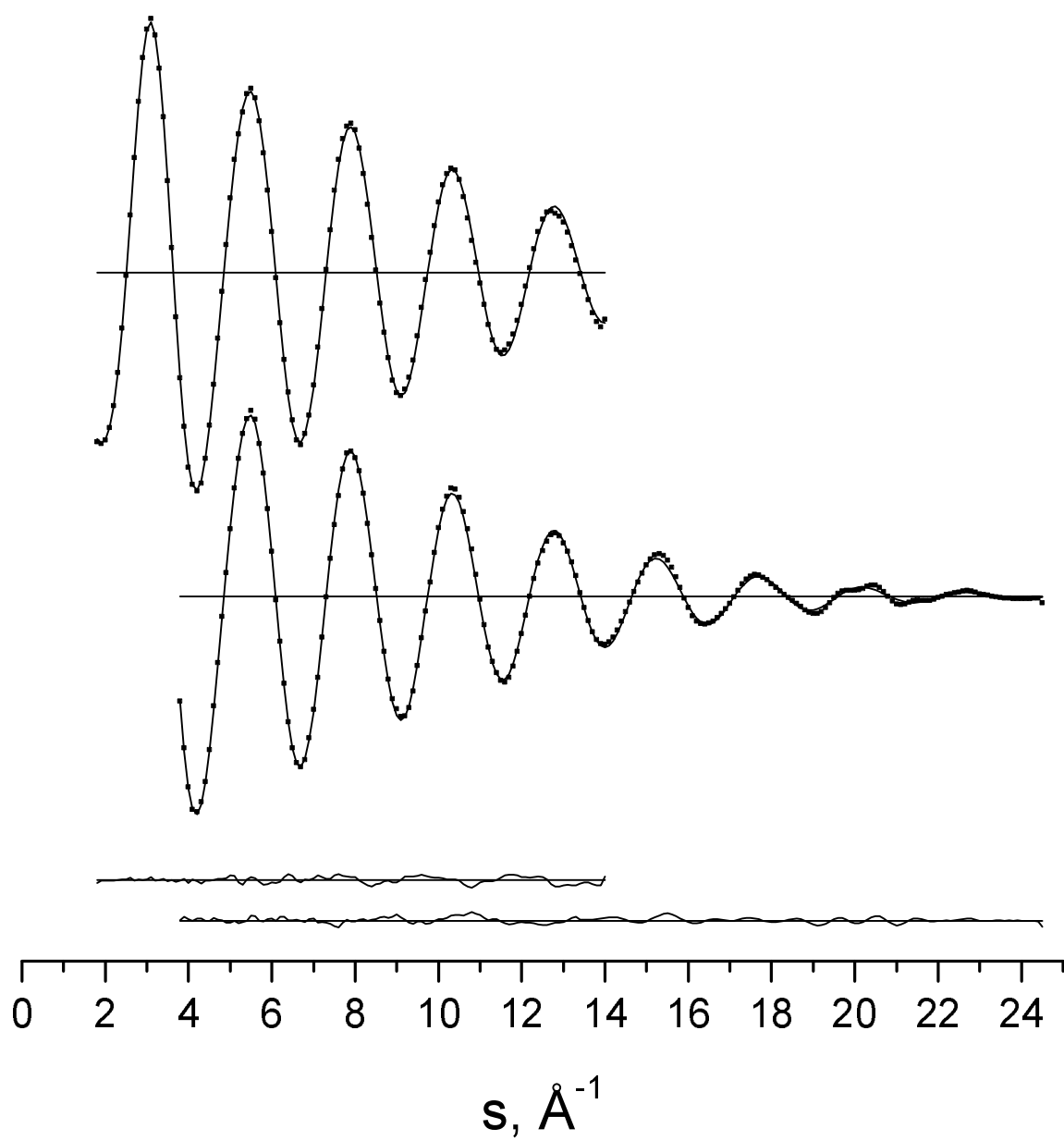


Рис. 3.5. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые интенсивности молекулярного рассеяния и разностные кривые для молекулы  $\text{LaCl}_3$ .

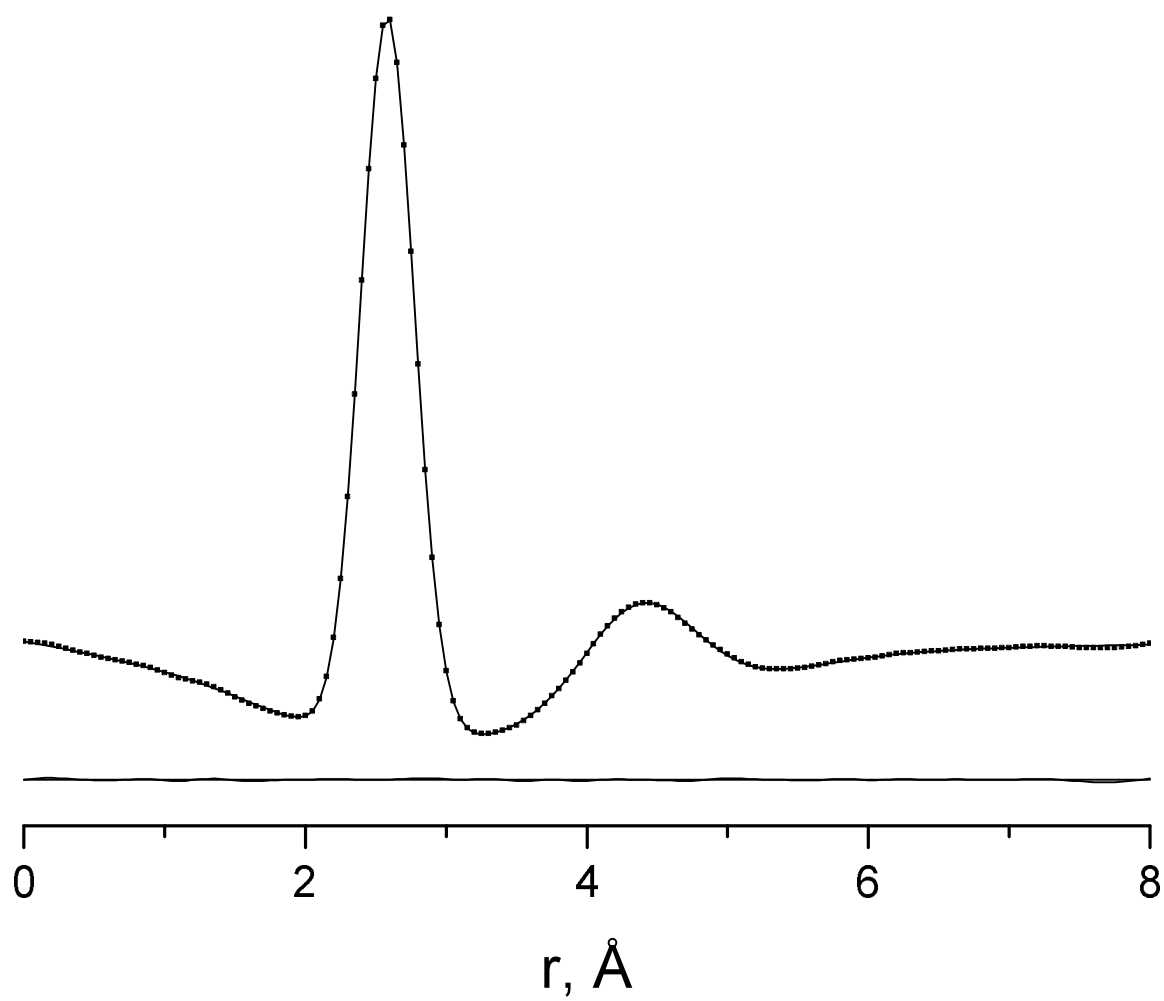


Рис. 3.6. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) кривые радиального распределения и разностная кривая для молекулы  $\text{LaCl}_3$ .

Таблица 3.9. Матрица корреляции для молекулы  $\text{LaCl}_3$ 

	$r_a(\text{La-Cl})$	$r_a(\text{Cl-Cl})$	$l_a(\text{La-Cl})$	$l_a(\text{Cl-Cl})$	$B(\text{La-Cl})$	$Scale_1$	$Scale_2$
$r_a(\text{La-Cl})$	1,0000						
$r_a(\text{Cl-Cl})$	0,0107	1,0000					
$l_a(\text{La-Cl})$	-0,0117	0,0068	1,0000				
$l_a(\text{Cl-Cl})$	0,0863	-0,0116	0,0898	1,0000			
$B(\text{La-Cl})$	0,8073	0,0047	-0,0151	0,0664	1,0000		
$Scale_1$	0,0146	-0,1001	0,5273	0,1402	0,0110	1,0000	
$Scale_2$	-0,0301	0,0946	0,6648	0,0654	-0,0274	0,3415	1,0000

параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы  $\text{LaCl}_3$  представлены в таблице 3.8. В скобках даны полные погрешности, рассчитанные по формулам (3.3). Экспериментальные и теоретические кривые интенсивности молекулярного рассеяния  $sM(s)$  для двух расстояний «сопло-фотопластинка» и разностные кривые для молекулы  $\text{LaCl}_3$  изображены на рис. 3.5. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения и разностная кривая показаны на рис. 3.6. Матрица корреляции для молекулы  $\text{LaCl}_3$  представлена в табл. 3.9.

### 3.3 Трибромид эрбия

Для исследования был использован коммерческий препарат квалификации х.ч. Образец испарялся из молибденовой ячейки с никелевым экраном. Съёмки электронограмм для  $L = 338$  мм и  $L = 598$  мм проводились при ускоряющем напряжении 75 кВ (длины волн электронов 0,04436 и 0,04480 Å соответственно). Основные условия съёмки электронограмм и масс-спектров приведены в табл. 3.1. Масс-спектр, зарегистрированный в ходе эксперимента, представлен в таблице 3.10. При расшифровке масс-спектра предполагалось, что ионы  $\text{Er}^+$ ,  $\text{ErBr}^+$ ,  $\text{ErBr}_2^+$ ,  $\text{ErBr}_3^+$  и  $\text{ErBr}^{++}$



Таблица 3.10. Масс-спектр  $\text{ErBr}_3$ , зарегистрированный в ходе эксперимента

$\text{Er}^+$	$\text{ErBr}^+$	$\text{ErBr}_2^+$	$\text{ErBr}_3^+$	$\text{Er}_2\text{Br}_5^+$	$\text{ErBr}^{++}$
63,7	32,7	100	22,7	11,2	13,1

образуются из мономера, а ион  $\text{Er}_2\text{Br}_5^+$  — из димера. Отношение сечений ионизации димера и мономера было принято равным 2. Рассчитанная таким образом концентрация димера составила 2,5%.

В результате эксперимента было получено 5 электронограмм с расстояния «сопло-фотопластинка»  $L = 338$  мм и 3 электронограммы — с расстояния  $L = 338$  мм. Все электронограммы были взяты в обработку. При первичной обработке электронограмм были получены две кривые полной интенсивности рассеяния  $I_{exp}(s)$  в интервалах углов рассеяния  $s = 1,8 \div 13,9 \text{ \AA}^{-1}$  и  $s = 3,6 \div 24,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Кривые полной интенсивности для обоих расстояний, а также окончательные линии фона изображены на рис. 3.7.

Поскольку при расшифровке масс-спектров было обнаружено наличие примерно 2,5% димера  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ , расшифровка электронограмм проводилась в предположении сложного состава пара. Предполагалось, что молекула  $\text{ErBr}_3$  имеет структуру симметрии  $C_{3v}$  либо  $D_{3h}$ . Соответственно, в модели было использовано два терма,  $\text{Er-Br}$  и  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ , оба с кратностью 3.

Для молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  испытывалась модель геометрического строения симметрии  $D_{2h}$  с четырьмя мостиковыми связями  $\text{Er-Br}_b$ , аналогичная конфигурации молекул  $\text{Lu}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{Dy}_2\text{Br}_6$  [62, 68, 82] (см. рис. 3.10). В качестве варьируемых в ходе анализа параметров были выбраны величины межъядерных расстояний и амплитуды колебаний термов  $\text{Er-Br}$  и  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  и константа асимметрии  $B(\text{Er-Br})$  мономерной молекулы, независимые геометрические параметры  $\angle \text{Er-Er-Br}_t$ ,  $r(\text{Er} \cdots \text{Er})$  и  $r(\text{Br}_b \cdots \text{Br}_b)$  молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ , а также коэффициент  $\alpha$ , связанный с концентрацией молекулярных форм пара. Кроме того, уточнялись амплитуды колебаний димера  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ .

На основании выбранных независимых параметров  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  в рамках

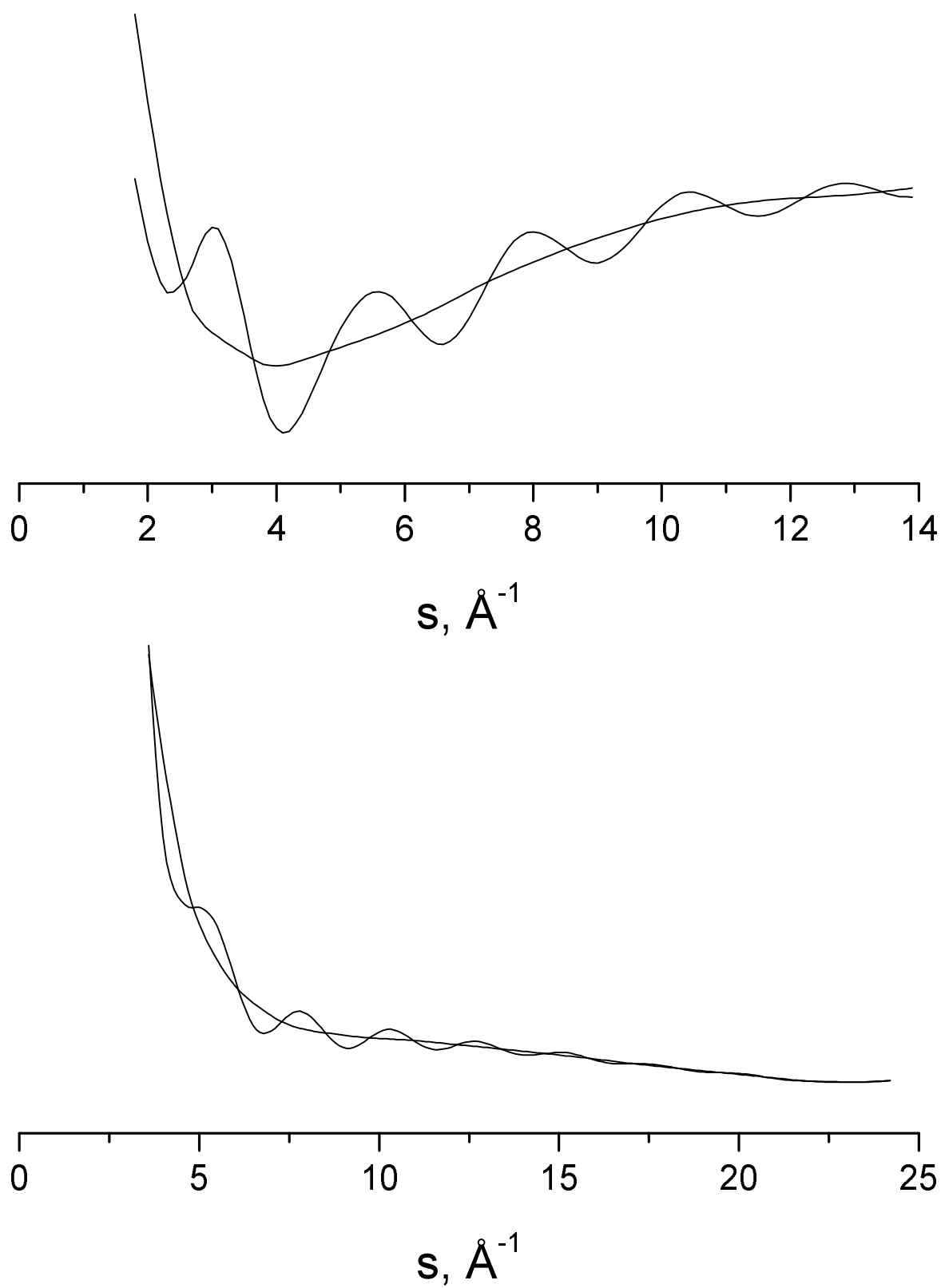


Рис. 3.7. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния и линии фона для молекулы  $\text{ErBr}_3$ .

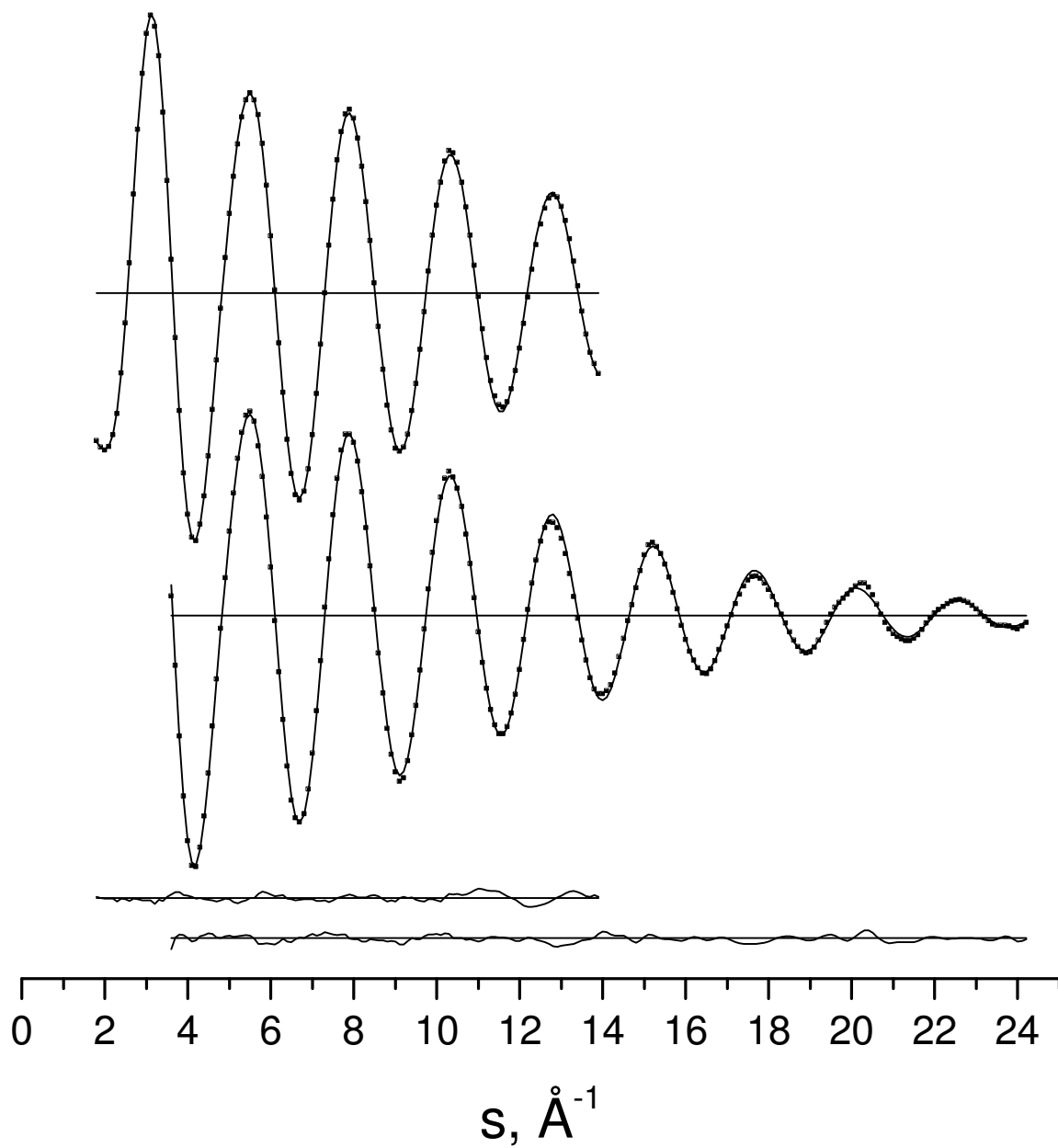


Рис. 3.8. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые интенсивности молекулярного рассеяния и разностные кривые для молекулы  $\text{ErBr}_3$ .

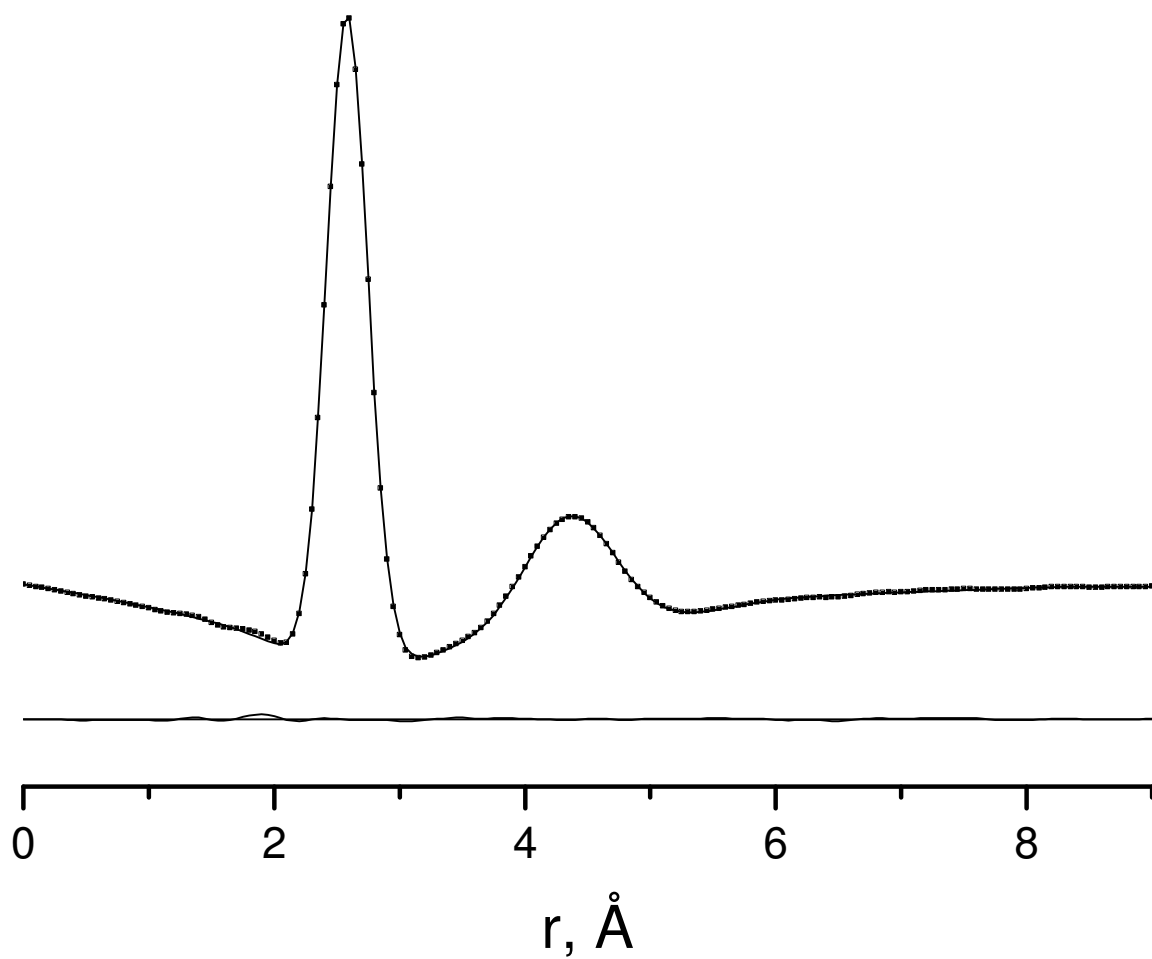


Рис. 3.9. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) кривые радиального распределения и разностная кривая для молекулы  $\text{ErBr}_3$ .

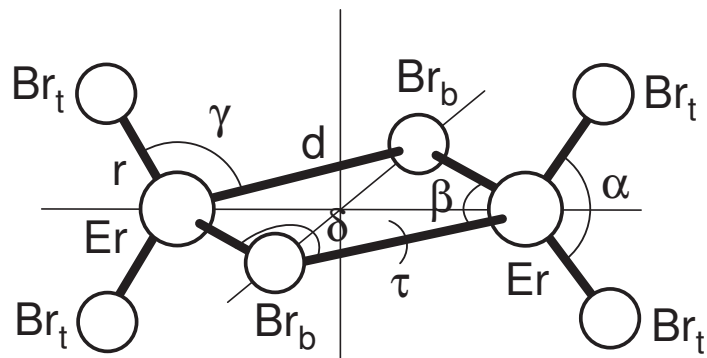


Рис. 3.10. Модель геометрического строения молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ .

Таблица 3.11. Результаты МНК-анализа для молекулы  $\text{ErBr}_3$ 

$s_{\min} - s_{\max}$	$r_a(\text{Er-Br})$	$r_a(\text{Br-Br})$	$l_a(\text{Er-Br})$	$l_a(\text{Br-Br})$	$B(\text{Er-Br})$	$R_f$
$1,8 \div 13,9$	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

Таблица 3.12. Эффективные параметры молекулы  $\text{ErBr}_3$ 

$r_g(\text{Er-Br})$	$r_g(\text{Br-Br})$	$l_g(\text{Er-Br})$	$l_g(\text{Br-Br})$	$\angle_g(\text{Br-Er-Br})$	$\delta(\text{Br-Br})$
2,5822(53)	4,3786(250)	0,0970(11)	0,3485(205)	116,0(14)	0,0939(266)

$r_\alpha$ -структуры рассчитывались все остальные межъядерные расстояния этой молекулы. Величина  $r_\alpha(\text{Er-Br}_t)$  принималась равной  $r_\alpha(\text{Er-Br})$  молекулы  $\text{ErBr}_3$ . Амплитуды и колебательные поправки к межъядерным расстояниям молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  рассчитывались по оцененному силовому полю:  $f(\text{Er-Br}_t) = 1,77$  мдин/Å;  $f(\text{Er-Br}_b) = 0,95$  мдин/Å;  $f(\text{Br}_t\text{-Er-Br}_t) = 0,45$ ;  $f(\text{Br}_b\text{-Er-Br}_b) = 0,3$ ;  $f(\text{Br}_t\text{-Er-Br}_b) = 0,405$ ;  $f(\text{Er-Br}_b\text{-Er}) = 0,4$ ;  $f(\text{Br}_b\text{-Er-Br}_b\text{-Er}) = 0,108$  мдин·Å. При оценке величин  $f_{ij}$  использованы силовые постоянные мономера  $\text{ErBr}_3$ , а также соотношение между силовыми постоянными в молекулах  $\text{LuCl}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{Cl}_6$ .

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 3.11 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах,  $B(\text{Er-Br})$  — в Å<sup>3</sup>; параметр, отмеченный \*, был зафиксирован). В скобках указаны стандартные отклонения  $\sigma_{LS}$ . Структурные параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы  $\text{ErBr}_3$  показаны в таблице 3.12. В скобках даны полные погрешности, рассчитанные по формулам (3.3). Экспериментальные и теоретические кривые интенсивности молекулярного рассеяния  $sM(s)$  для двух расстояний «сопло-фотопластинка» и разностные кривые

Таблица 3.13. Результаты МНК-анализа для молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ 

$r_a(\text{Er}-\text{Br}_t)$	$r_a(\text{Er}-\text{Br}_b)$	$l_a(\text{Er}-\text{Br}_t)$	$l_a(\text{Er}-\text{Br}_b)$	$\angle_a(\text{Er} \cdots \text{Er}-\text{Br}_t)$
2,5852(5)*	2,753(19)	0,092(18)	0,122(28)	123(7)

Таблица 3.14. Эффективные параметры молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ 

$r_g(\text{Er}-\text{Br}_t)$	$r_g(\text{Er}-\text{Br}_b)$	$\angle_g(\text{Br}_t-\text{Er}-\text{Br}_t)$	$\angle_g(\text{Br}_b-\text{Er}-\text{Br}_b)$
2,588(5)*	2,758(47)	117(7)	80(7)

\* Малая погрешность объясняется тем, что  $r_a(\text{Er}-\text{Br}_t)$  приравнено  $r_a(\text{Er}-\text{Br})$  в мономере.

изображены на рис. 3.8. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения и разностная кривая показаны на рис. 3.9.

Результаты уточнения параметров димера  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  приведены в таблице 3.13, эффективные параметры молекулы — в таблице 3.14.

### 3.4 Трибромид неодима

Для исследования был использован коммерческий препарат квалификации х.ч. Образец испарялся из молибденовой ячейки с никелевым экраном. Съемки электронограмм для  $L = 338$  мм и  $L = 598$  мм проводились при длинах волн электронов 0,04671 и 0,04670 Å соответственно. Основные условия съемки электронограмм и масс-спектров приведены в табл. 3.1. Масс-спектр, зарегистрированный в ходе эксперимента, представлен в таблице 3.15. При расшифровке масс-спектра предполагалось, что ионы  $\text{Nd}^+$ ,  $\text{NdBr}^+$ ,  $\text{NdBr}_2^+$ ,  $\text{NdBr}_3^+$ ,  $\text{Nd}^{++}$ ,  $\text{NdBr}^{++}$  и  $\text{NdBr}_2^{++}$  образуются из мономера, а ион  $\text{Nd}_2\text{Br}_5^+$  — из димера. Отношение сечений ионизации димера и мономера было принято равным 2. Рассчитанная таким образом концентрация димера составила 0,7%.

В результате эксперимента было получено 6 электронограмм с расстояния «сопло-фотопластинка»  $L = 338$  мм и 4 электронограммы — с рас-

Таблица 3.15. Масс-спектр  $\text{NdBr}_3$ , зарегистрированный в ходе эксперимента

$\text{Nd}^+$	$\text{NdBr}^+$	$\text{NdBr}_2^+$	$\text{NdBr}_3^+$	$\text{Nd}_2\text{Br}_5^+$	$\text{Nd}^{++}$	$\text{NdBr}^{++}$	$\text{NdBr}_2^{++}$
57,8	24,2	100	4,7	3,1	26,6	10,9	14,0

Таблица 3.16. Результаты МНК-анализа для молекулы  $\text{NdBr}_3$ 

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

стояния  $L = 338$  мм. Все электронограммы были взяты в обработку. При первичной обработке электронограмм получены две кривые полной интенсивности рассеяния  $I_{\text{exp}}(s)$  в интервалах углов рассеяния  $s = 1,5 \div 13,4 \text{ \AA}^{-1}$  и  $s = 3,6 \div 23,6 \text{ \AA}^{-1}$ . Кривые полной интенсивности для обоих расстояний, а также окончательные линии фона изображены на рис. 3.11.

Так как при расшифровке масс-спектров было обнаружено наличие примерно 0,7% димера  $\text{Nd}_2\text{Br}_6$ , была сделана попытка расшифровки электронограмм в предположении сложного состава пара. Однако в ходе анализа было выяснено, что при столь малой концентрации димерных молекул определить какие-либо геометрические параметры  $\text{Nd}_2\text{Br}_6$  невозможно. Было также обнаружено, что введение в обработку димера не оказывает значимого влияния на параметры мономера и фактор рассогласования. Таким образом, окончательная расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар целиком состоит из мономера  $\text{NdBr}_3$ .

Предполагалось, что молекула  $\text{NdBr}_3$  имеет структуру симметрии  $\text{C}_{3v}$  либо  $\text{D}_{3h}$ . Соответственно, в модели было использовано два терма,  $\text{Nd-Br}$  и  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ , оба с кратностью 3. В ходе анализа одновременно варьировались величины межъядерных расстояний и амплитуды колебаний термов  $\text{Nd-Br}$  и  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  и константа асимметрии  $B(\text{Nd-Br})$ .

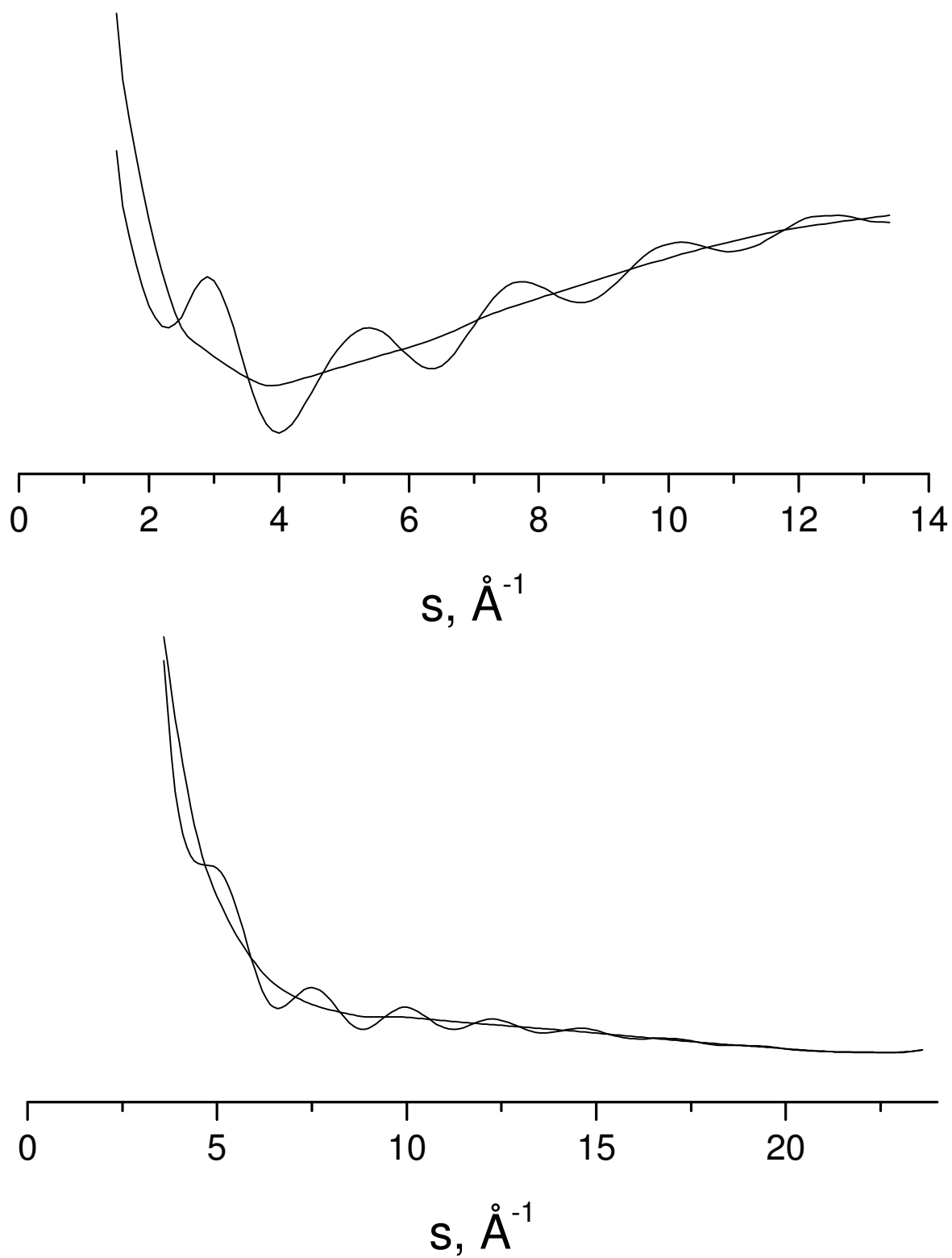


Рис. 3.11. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния и линии фона для молекулы  $\text{NdBr}_3$ .



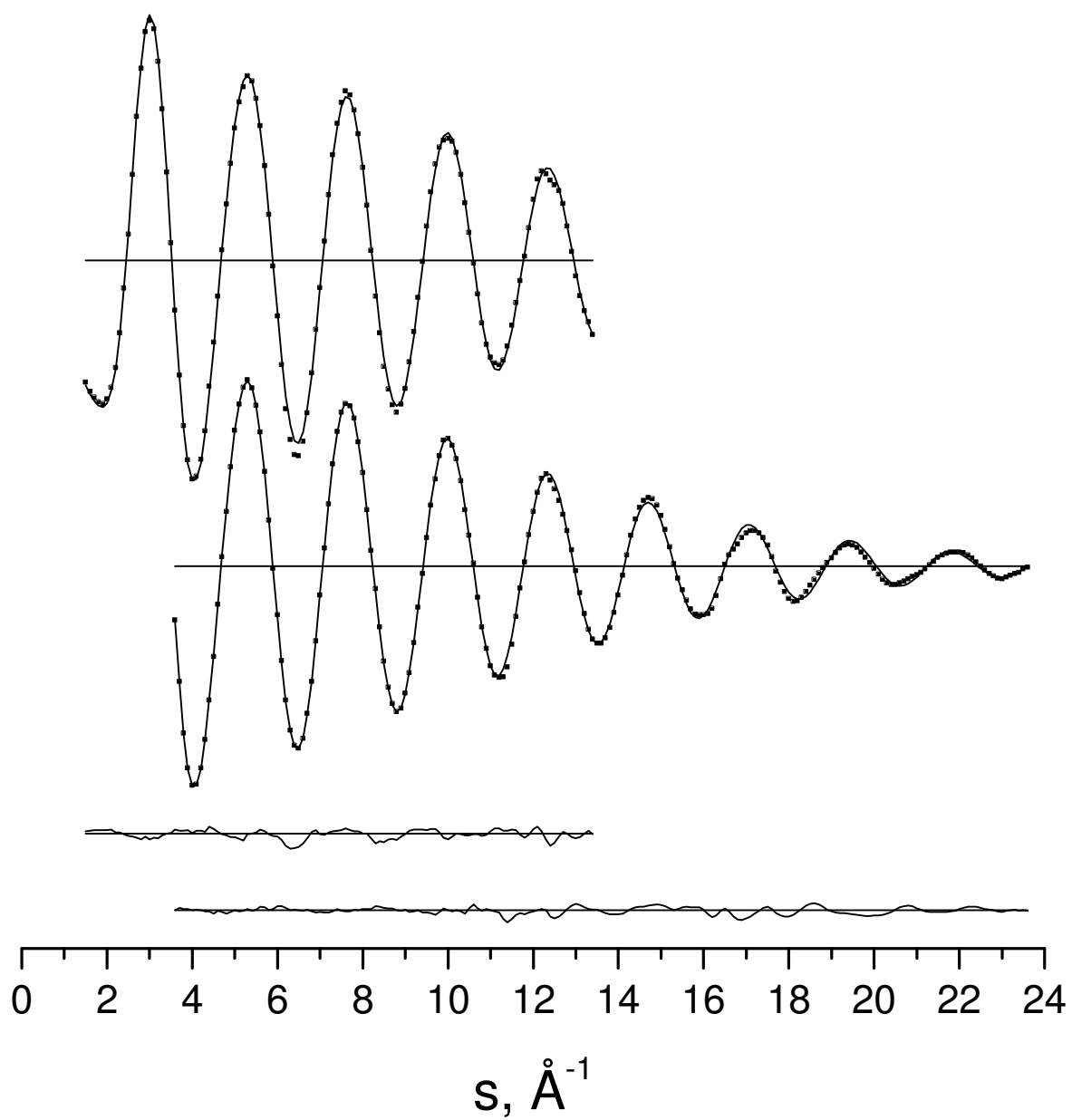


Рис. 3.12. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые интенсивности молекулярного рассеяния и разностные кривые для молекулы  $\text{NdBr}_3$ .

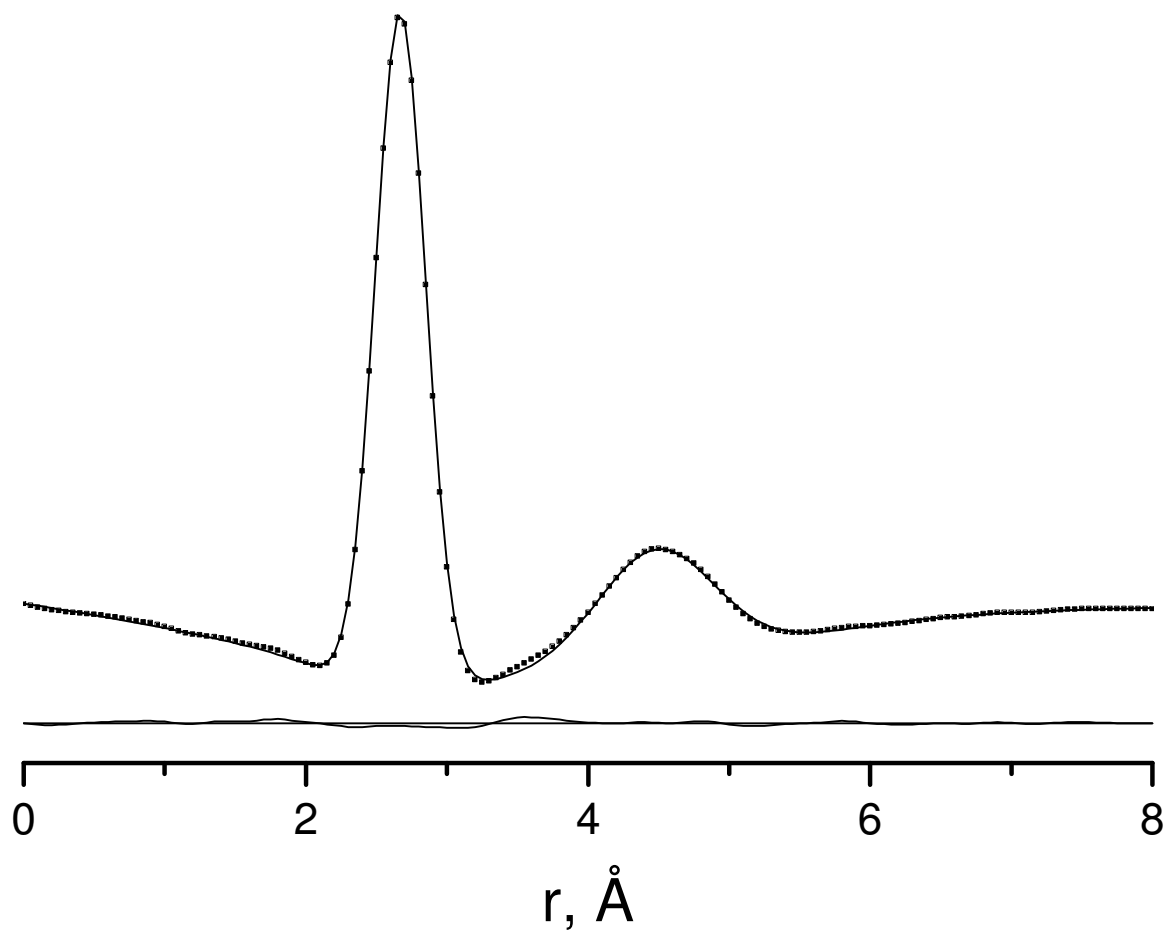


Рис. 3.13. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) кривые радиального распределения и разностная кривая для молекулы  $\text{NdBr}_3$ .

Таблица 3.17. Эффективные параметры молекулы  $\text{NdBr}_3$ 

$r_g(\text{Nd-Br})$	$r_g(\text{Br-Br})$	$l_g(\text{Nd-Br})$	$l_g(\text{Br-Br})$	$\angle_g(\text{Br-Nd-Br})$	$\delta(\text{Br-Br})$
2,6756(55)	4,5140(197)	0,1016(13)	0,3935(145)	115,0(12)	0,1203(219)

Таблица 3.18. Матрица корреляции для молекулы  $\text{NdBr}_3$ 

	$r_a(\text{Nd-Br})$	$r_a(\text{Br-Br})$	$l_a(\text{Nd-Br})$	$l_a(\text{Br-Br})$	$B(\text{Nd-Br})$	$Scale_1$	$Scale_2$
$r_a(\text{Nd-Br})$	1,0000						
$r_a(\text{Br-Br})$	-0,0123	1,0000					
$l_a(\text{Nd-Br})$	-0,0053	0,0006	1,0000				
$l_a(\text{Br-Br})$	0,0643	0,0179	0,0994	1,0000			
$B(\text{Nd-Br})$	0,7937	-0,0112	-0,0089	0,0488	1,0000		
$Scale_1$	0,0120	-0,0790	0,5238	0,1435	0,0100	1,0000	
$Scale_2$	-0,0225	0,0643	0,6485	0,0881	-0,0205	0,3366	1,0000

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 3.16 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах,  $B(\text{Nd-Br})$  — в Å<sup>3</sup>; параметр, отмеченный \*, был зафиксирован). В скобках указаны стандартные отклонения  $\sigma_{LS}$ . Структурные параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы  $\text{NdBr}_3$  показаны в таблице 3.17. В скобках даны полные погрешности, рассчитанные по формулам (3.3). Экспериментальные и теоретические кривые интенсивности молекулярного рассеяния  $sM(s)$  для двух расстояний «сопло-фотопластинка» и разностные кривые изображены на рис. 3.12. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения и разностная кривая показаны на рис. 3.13. Матрица корреляции для молекулы  $\text{NdBr}_3$  представлена в табл. 3.18.

Таблица 3.19. Масс-спектр  $\text{PrBr}_3$ , зарегистрированный в ходе эксперимента

$\text{Pr}^+$	$\text{PrBr}^+$	$\text{PrBr}_2^+$	$\text{PrBr}_3^+$	$\text{Pr}_2\text{Br}_5^+$	$\text{Pr}^{++}$	$\text{PrBr}^{++}$	$\text{PrBr}_2^{++}$
42,4	20,7	100	3,2	0,7	31,5	17,7	3,2

Таблица 3.20. Результаты МНК-анализа для молекулы  $\text{PrBr}_3$ 

$s_{\min} - s_{\max}$	$r_a(\text{Pr-Br})$	$r_a(\text{Br-Br})$	$l_a(\text{Pr-Br})$	$l_a(\text{Br-Br})$	$B(\text{Pr-Br})$	$R_f$
$1,8 \div 15,2$	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

### 3.5 Трибромид празеодима

Для исследования использовался коммерческий препарат квалификации х.ч. Образец испарялся из молибденовой ячейки с никелевым экраном. Съёмки электронограмм для  $L = 338$  мм и  $L = 598$  мм проводились при длинах волн электронов 0,04433 и 0,04431 Å соответственно. Основные условия съёмки электронограмм и масс-спектров приведены в табл. 3.1. Масс-спектр, зарегистрированный в ходе эксперимента, представлен в таблице 3.19. При расшифровке масс-спектра предполагалось, что ионы  $\text{Pr}^+$ ,  $\text{PrBr}^+$ ,  $\text{PrBr}_2^+$ ,  $\text{PrBr}_3^+$ ,  $\text{Pr}^{++}$ ,  $\text{PrBr}^{++}$  и  $\text{PrBr}_2^{++}$  образуются из мономера, а ион  $\text{Pr}_2\text{Br}_5^+$  — из димера. Отношение сечений ионизации димера и мономера было принято равным 2. Рассчитанная таким образом концентрация димера составила 0,15%.

В результате эксперимента было получено по 5 электронограмм с каждого из расстояний «сопло-фотопластинка». Все электронограммы были взяты в обработку. При первичной обработке электронограмм были получены две кривые полной интенсивности рассеяния  $I_{\text{exp}}(s)$  в интервалах углов рассеяния  $s = 1,8 \div 15,2$  Å<sup>-1</sup> и  $s = 3,3 \div 26,5$  Å<sup>-1</sup>. Кривые полной интенсивности для обоих расстояний, а также окончательные линии фона представлены

Таблица 3.21. Эффективные параметры молекулы  $\text{PrBr}_3$ 

$r_g(\text{Pr-Br})$	$r_g(\text{Br-Br})$	$l_g(\text{Nd-Br})$	$l_g(\text{Br-Br})$	$\angle_g(\text{Br-Pr-Br})$	$\delta(\text{Br-Br})$
2,6955(55)	4,5393(152)	0,1016(10)	0,3624(105)	114,7(10)	0,1294(179)

Таблица 3.22. Матрица корреляции для молекулы  $\text{PrBr}_3$ 

	$r_a(\text{Pr-Br})$	$r_a(\text{Br-Br})$	$l_a(\text{Pr-Br})$	$l_a(\text{Br-Br})$	$B(\text{Pr-Br})$	$Scale_1$	$Scale_2$
$r_a(\text{Pr-Br})$	1,0000						
$r_a(\text{Br-Br})$	-0,0503	1,0000					
$l_a(\text{Pr-Br})$	-0,0072	0,0048	1,0000				
$l_a(\text{Br-Br})$	0,0469	-0,0252	0,1246	1,0000			
$B(\text{Pr-Br})$	0,7933	-0,0393	0,0123	0,0366	1,0000		
$Scale_1$	0,0229	-0,0865	0,5358	0,1718	0,0191	1,0000	
$Scale_2$	-0,0069	0,0875	0,6213	0,1178	-0,0010	0,3297	1,0000

на рис. 3.14.

При расшифровке масс-спектров было обнаружено наличие менее 0,2% димера  $\text{Pr}_2\text{Br}_6$ . Поскольку при обработке данных по  $\text{GdCl}_3$  и  $\text{NdBr}_3$  (см. выше) было показано, что наличие в паре димера в количестве меньше 1% не влияет на определение параметров мономера, расшифровка электронограмм проводилась в предположении, что пар целиком состоит из мономера  $\text{PrBr}_3$ . Предполагалось, что молекула  $\text{PrBr}_3$  имеет структуру симметрии  $C_{3v}$  либо  $D_{3h}$ . Соответственно, в модели было использовано два терма,  $\text{Pr-Br}$  и  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ , оба с кратностью 3. В ходе анализа одновременно варьировались величины межъядерных расстояний и амплитуды колебаний термов  $\text{Pr-Br}$  и  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  и константа асимметрии  $B(\text{Pr-Br})$ .

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 3.20 (расстояния и амплитуды — в Å, углы — в градусах,  $B(\text{Pr-Br})$

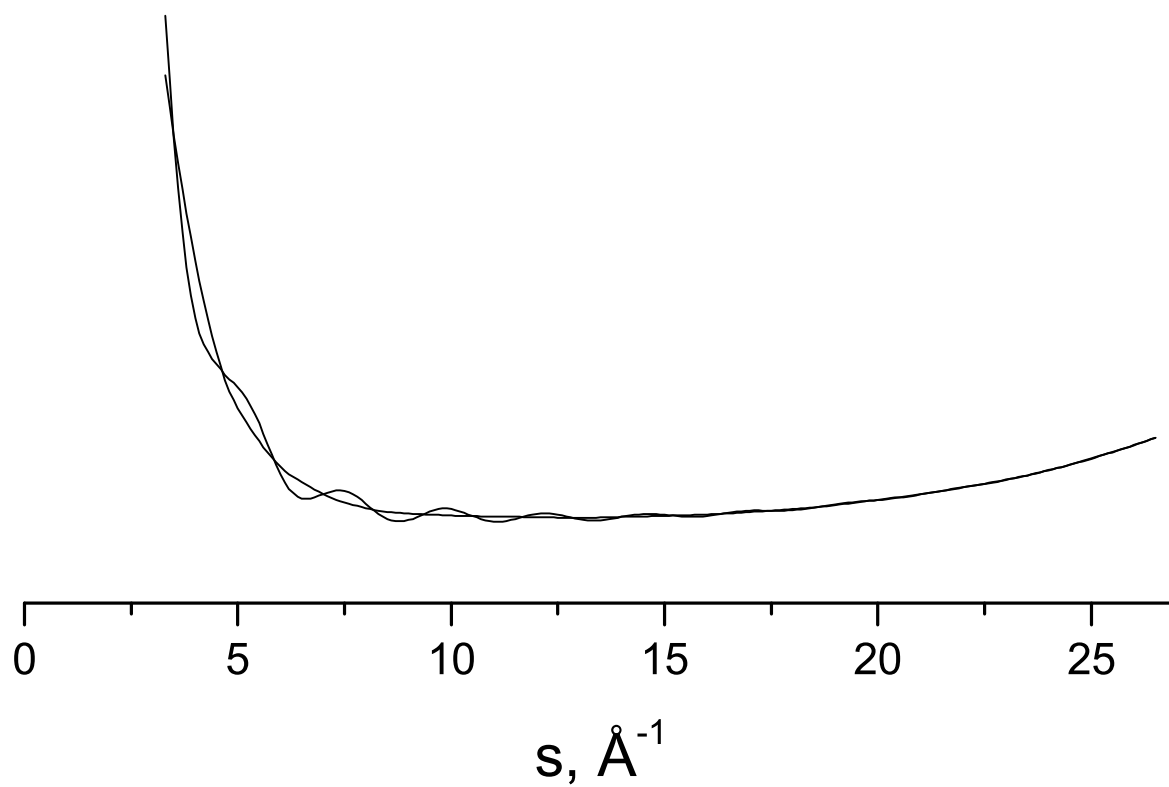
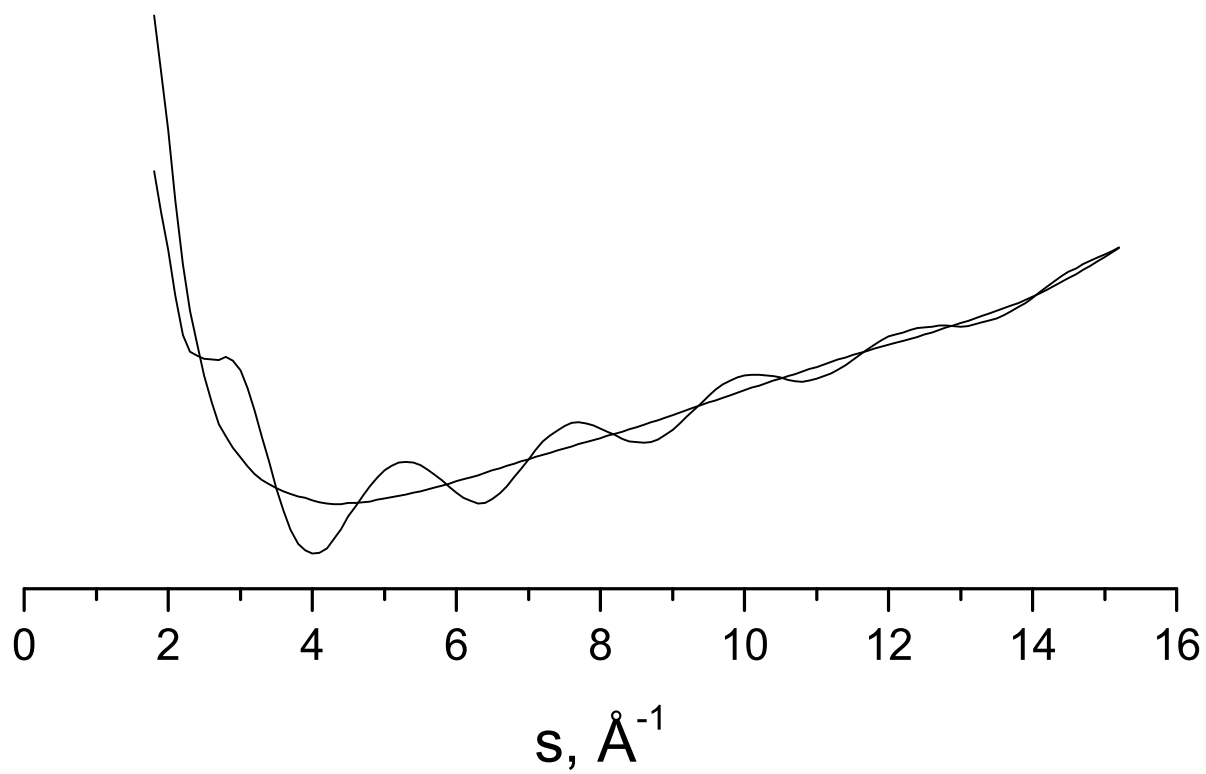


Рис. 3.14. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния и линии фона для молекулы  $\text{PrBr}_3$ .

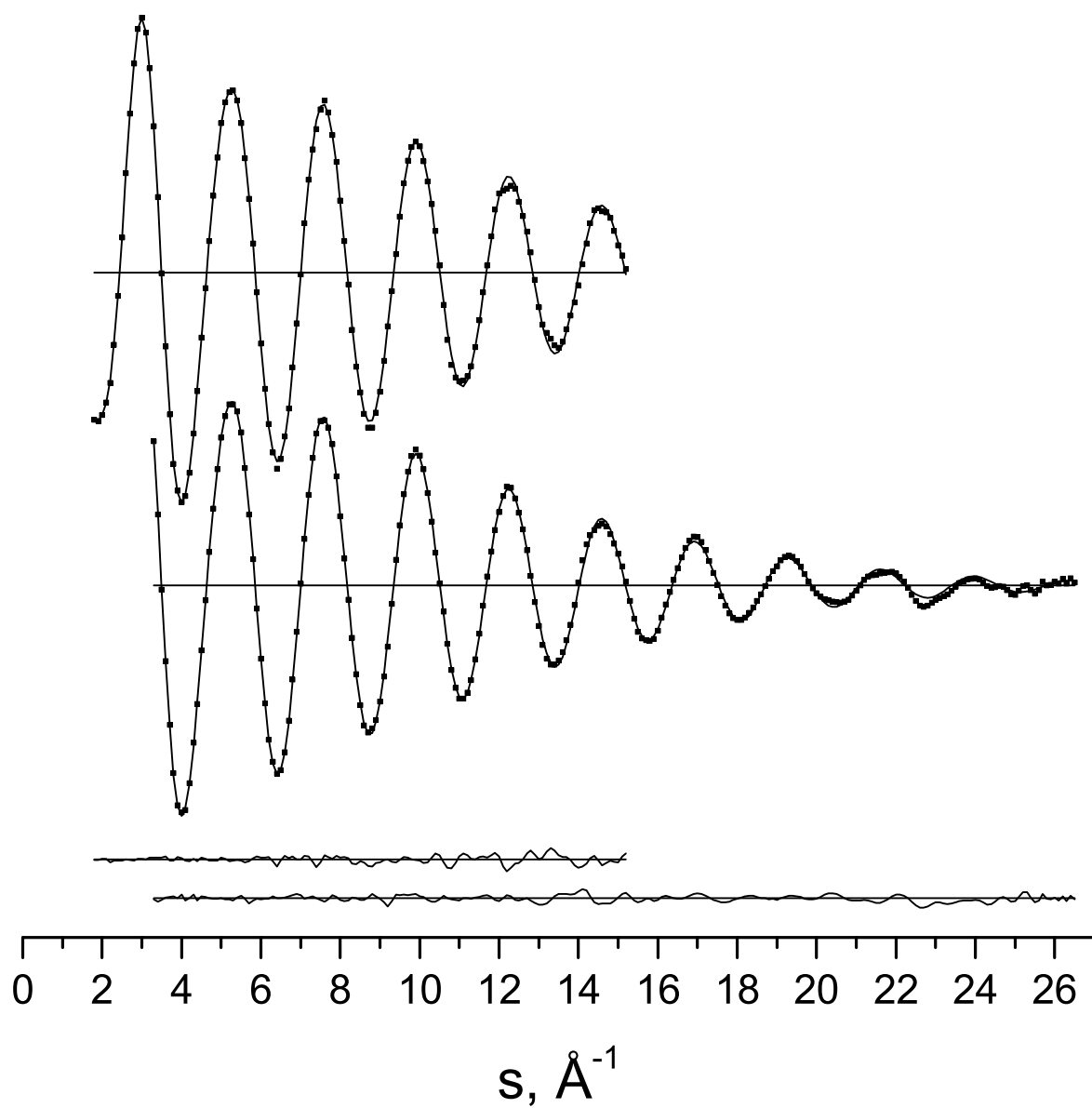


Рис. 3.15. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые интенсивности молекулярного рассеяния и разностные кривые для молекулы  $\text{PrBr}_3$ .

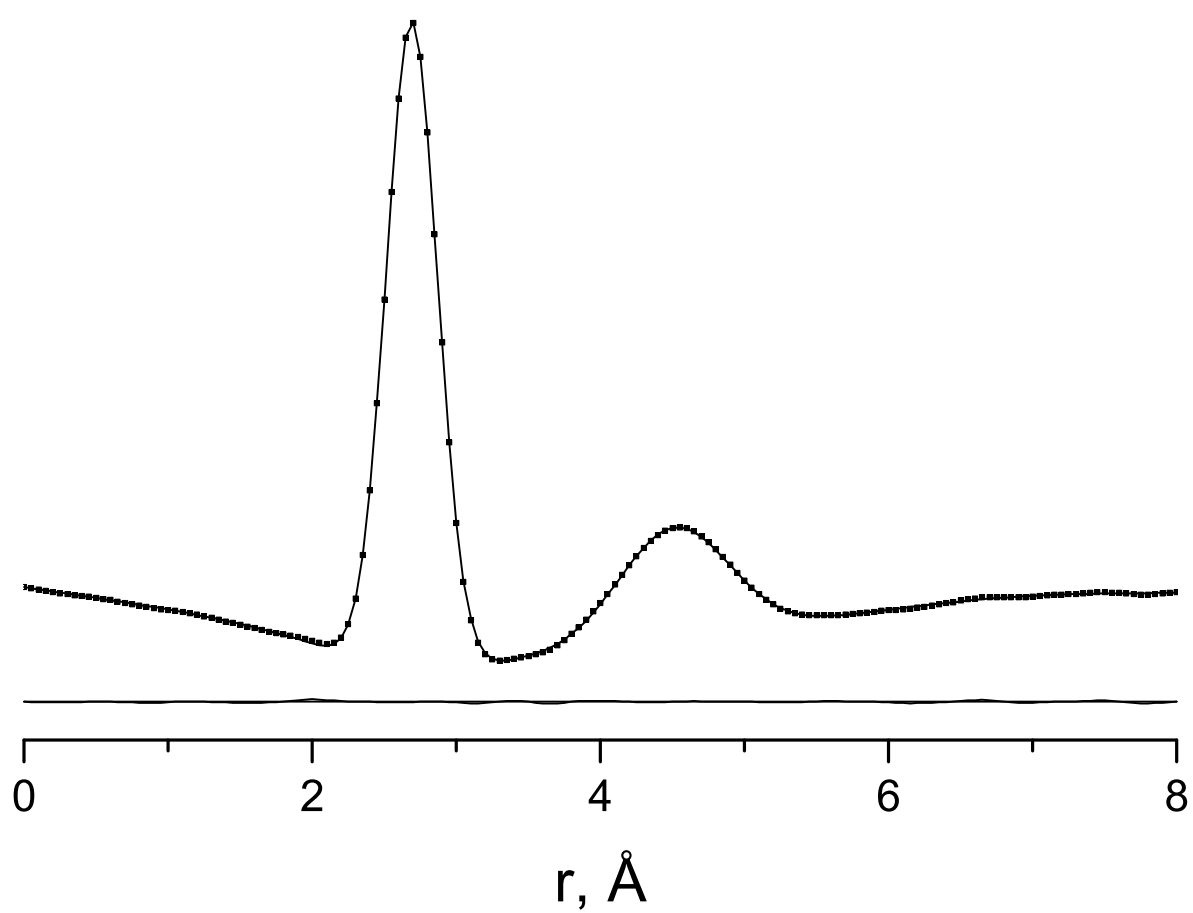


Рис. 3.16. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) кривые радиального распределения и разностная кривая для молекулы  $\text{PrBr}_3$ .



— в  $\text{\AA}^3$ ). В скобках указаны стандартные отклонения  $\sigma_{LS}$ . Структурные параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекулы  $\text{PrBr}_3$  представлены в таблице 3.21. В скобках даны полные погрешности, рассчитанные по формулам (3.3). Экспериментальные и теоретические кривые интенсивности молекулярного рассеяния  $sM(s)$  для двух расстояний «сопло-фотопластинка» и разностные кривые изображены на рис. 3.15. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения и разностная кривая показаны на рис. 3.16. Матрица корреляции для молекулы  $\text{PrBr}_3$  представлена в табл. 3.22.

## Глава 4

### Обсуждение результатов

#### 4.1 Геометрическое строение молекул трихлоридов и трибромидов лантанидов

Дискуссия о строении молекул тригалогенидов лантанидов ведется в литературе с 1959 г., когда были получены первые электронографические данные для  $\text{LaX}_3$  и  $\text{NdX}_3$  [17]. Ввиду недостатков использованной авторами методики, которые были подробно рассмотрены в главе 1 (см. 1.2.3), сделать заключение о структуре исследованных молекул  $\text{LaX}_3$  и  $\text{NdX}_3$  по данным [17] невозможно.

Систематическое изучение строения молекул трифторидов [83], трихлоридов [58–62], трибромидов [79–81] и трийодидов [85, 86] лантанидов было предпринято в 70-х гг. в ИХТИ совместно с МГУ и продолжено в 80-х гг. в МГУ. Электронографическим методом были получены структурные параметры (межъядерные расстояния и среднеквадратичные амплитуды колебаний) молекул  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$  и  $\text{HoF}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$ ,  $\text{HoCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ ,  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{NdI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$  и  $\text{LuI}_3$ .

Исследованные молекулы трифторидов лантанидов имеют пирамидальную эффективную конфигурацию с углом  $\angle_g(\text{F-Ln-F}) = 102 \div 108^\circ$ . Значительное отличие валентного угла эффективной  $r_g$ -конфигурации от  $120^\circ$  указывает на то, что и равновесная конфигурация этих молекул должна быть пирамидальной [16].

Эффективные конфигурации вышеупомянутых молекул трихлоридов лантанидов оказались пирамидальными с одинаковым в пределах погрешности углом  $\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl}) = 110 \div 113^\circ$ . Для всех вышеупомянутых молекул  $\text{LnCl}_3$  экспериментальная величина эффекта сокращения  $\delta_{exp}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$  оказалась значительно выше значений  $\delta_{calc}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ , рассчитанных в пред-

положении плоского строения молекул. Авторы [58–62] сделали вывод, что пирамидальность эффективной конфигурации изученных молекул нельзя объяснить только проявлением эффекта сокращения и что равновесная конфигурация всех изученных молекул также является пирамидальной.

Молекулы трибромидов La, Gd и Lu имеют пирамидальные эффективные конфигурации с углом  $\angle_g(\text{Br-Ln-Br}) = 113 \div 116^\circ$ . В случае  $\text{LaBr}_3$  рассчитанное значение  $\delta_{calc}(\text{Br} \cdots \text{Br})$  совпало с величиной  $\delta_{exp}(\text{Br} \cdots \text{Br})$ , полученной в ходе эксперимента. Таким образом, пирамидальность эффективной конфигурации молекулы  $\text{LaBr}_3$  может быть целиком обусловлена эффектом сокращения [63]. Для молекул  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  рассчитанная по оцененным частотам колебаний величина  $\delta_{calc}(\text{Br} \cdots \text{Br})$  оказалась несколько меньше, чем экспериментальный эффект сокращения, что, по мнению автора [63], свидетельствовало о слегка пирамидальной равновесной конфигурации молекул  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ .

Эффективные углы  $\angle_g(\text{I-Ln-I})$  в молекулах  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{NdI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$  и  $\text{LuI}_3$  находятся в диапазоне  $113 \div 116^\circ$ . Для всех молекул  $\text{LnI}_3$  обработка электронографических данных была проведена в вариантах традиционной и потенциальной методик [84]. Равновесная конфигурация молекул  $\text{LnI}_3$  по результатам работ [85, 86] является пирамидальной.

Следует подчеркнуть, что частоты колебаний рассматриваемых молекул трибромидов и трийодидов лантанидов, использованные в электронографическом анализе, были оценены сравнительным методом, т. к. экспериментальные данные по частотам деформационных колебаний для данных соединений отсутствуют.

Необходимо также отметить, что во всех вышеупомянутых работах [58–62, 79, 80, 85, 86] съемка электронограмм осуществлялась без масс-спектрального контроля состава газовой фазы и анализ дифракционной картины проводился в предположении, что пар содержал только мономерные молекулы  $\text{LnX}_3$ .

На основании результатов работ [58–62, 79, 80, 85, 86] в 80-х гг. сложилось

мнение, что все молекулы тригалогенидов лантанидов имеют пирамидальную равновесную структуру симметрии  $C_{3v}$ . Именно эта гипотеза приводится в обобщающей работе [83], где подробно анализируются результаты экспериментальных исследований этого класса соединений методами газовой электронографии, а также колебательной и электронной спектроскопии.

В 90-х гг. развитие компьютерной техники и появление эффективных методов потенциалов (ЕСР) сделали возможными *ab initio* расчеты для молекул  $LnX_3$ . Одни работы, выполненные авторами [19–22, 25, 26], дали плоскую  $D_{3h}$  конфигурацию для молекул трихлоридов, трибромидов и трийодидов лантанидов, а также и для многих трифторидов [20, 25] (см. главу 1). Согласно другим теоретическим исследованиям [23, 24, 27, 28] молекул  $LnX_3$  ( $Ln=La, Gd, Lu, X=F, Cl, Br, I$ )  $LaX_3, GdF_3$  и  $LuF_3$  имеют пирамидальную структуру,  $GdCl_3$  — плоскую либо близкую к плоской ( $\angle(Cl-Gd-Cl) > 119^\circ$ ),  $GdBr_3, GdI_3, LuCl_3, LuBr_3$  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 гг. в рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента было проведено повторное исследование трихлорида лютеция [66], а также исследование структур трихлоридов эрбия и тулия [64, 65] и трибромидов диспрозия и гольмия [68, 82]. В насыщенном паре  $LuCl_3$  и  $ErCl_3$ , а также  $DyBr_3$  было зарегистрировано наличие димерных молекул. Сравнение экспериментальной и расчетной величин эффекта сокращения для молекулы  $LuCl_3$  показало, что она имеет плоскую равновесную структуру [68]. Данный вывод отличается от сделанного ранее в работе [62]. Причиной столь серьезного отличия полученных результатов от данных раннего эксперимента, по мнению автора [68], является ошибочное заключение о составе пара, принятое при интерпретации электронографических данных [62], что привело к значительному (на 0,014 Å)

завышению межъядерного расстояния  $r(\text{Lu-Cl})$  и занижению —  $r(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ .

В случае трибромидов диспрозия и гольмия достаточно близкие к  $120^\circ$  эффективные значения углов  $\angle_g(\text{Br-Ln-Br})$  при наличии низких деформационных частот колебаний молекул вполне могут соответствовать плоской равновесной конфигурации молекул симметрии  $D_{3h}$  [68]. К сожалению, отсутствие экспериментальных значений частот  $\nu_2$  и  $\nu_4$  не позволяет сделать более уверенный вывод о строении этих молекул.

Результаты [65, 66, 68] свидетельствуют о том, что гипотеза о пирамидальном строении всех тригалогенидов лантанидов должна быть пересмотрена, а также о необходимости проведения повторных исследований ранее изученных молекул (в первую очередь, трихлоридов) с применением масс-спектрального контроля состава пара в ходе эксперимента.

Обсуждение результатов повторного изучения молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ , а также проведенных впервые структурных исследований молекул  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  в рамках совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента приведены ниже.

#### 4.1.1 Геометрическая конфигурация молекул $\text{LaCl}_3$ и $\text{GdCl}_3$

В табл. 4.1 сопоставлены параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекул, рассчитанные на основании  $r_a$ -величин (табл. 3.7 и 3.3). Поскольку в двух случаях температура эксперимента отличается незначительно, правомерно сопоставление  $r_g$ -параметров молекул без введения температурных поправок. Величина  $r_g(\text{Ln-Cl})$  так же, как  $l(\text{Ln-Cl})$ , уменьшается при переходе от  $\text{LaCl}_3$  к  $\text{GdCl}_3$ , что свидетельствует о проявлении лантанидного сжатия и увеличении жесткости связи  $\text{Ln-Cl}$  в ряду. Величина валентного угла  $\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl})$ , меньшая  $120^\circ$ , свидетельствует о пирамидальной  $r_g$ -конфигурации обеих молекул.

Одним из простейших способов определения симметрии равновесной конфигурации молекул типа  $\text{MX}_3$  является сравнение экспериментальных

Таблица 4.1. Структурные параметры молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ 

	$\text{LaCl}_3$	$\text{GdCl}_3$
$T$ , K	1295(10)	1160(10)
$r_g(\text{Ln-Cl})$ , Å	2,5893(54)	2,4743(51)
$r_g(\text{Cl-Cl})$ , Å	4,4091(193)	4,2204(155)
$l_g(\text{Ln-Cl})$ , Å	0,1046(15)	0,0963(13)
$l_g(\text{Cl-Cl})$ , Å	0,3581(138)	0,3325(120)
$\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl})$ , °	116,7(12)	117,0(11)
$\delta_{exp}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ , Å	0,0757(214)	0,0652(178)
$\delta_{calc}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ , Å	0,090(10)	0,071(10)
$r_\alpha(\text{Ln-Cl})$ , Å	2,531(6)	2,429(6)
$r_\alpha(\text{Cl-Cl})$ , Å	4,393(20)	4,205(20)
$\angle_\alpha(\text{Cl-Ln-Cl})$ , °	120,4(15)	119,9(15)

величин амплитуд колебаний и эффекта сокращения с величинами, рассчитанными в гармоническом приближении для плоской и пирамидальной структур. Величины частот колебаний, используемые для расчета силового поля молекул, заслуживают особого внимания при анализе вычисленных значений колебательных характеристик молекул.

#### 4.1.2 Частоты колебаний молекул $\text{LaCl}_3$ и $\text{GdCl}_3$

Как отмечалось в литературном обзоре, сведения о колебательных спектрах трихлоридов лантанидов (в частности,  $\text{GdCl}_3$ ) в основном получены двумя группами авторов [47, 48, 50, 51, 54, 75] и [52] и содержат принципиальные противоречия в отношении частоты деформационного колебания  $\nu_4$  (см. табл. 1.5). В настоящее время известны три экспериментальные частоты колебаний ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) молекулы  $\text{LaCl}_3$  [47] (изоляция в ксеноновой матрице), а также частота  $\nu_3$  в газовой фазе [48]. Для  $\text{GdCl}_3$  также определены три частоты в ксеноновой матрице [47] и частота  $\nu_3$  в газовой фазе [49].

Таблица 4.2. Экспериментальные значения частот колебаний и оцененные значения для газообразных  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$

Литература			$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$\text{LaCl}_3$	[48]	газ			316	
	[47]	Хе		52	300	74
$\text{GdCl}_3$	[49]	газ			326	
	[47]	Хе		53	318	82
	[52]	газ	343	64	330	46
Значения, использованные в расчетах						
$\text{LaCl}_3$	оценки по [47, 48] (вариант 1)		310	54	310	77
$\text{GdCl}_3$	оценки по [47, 49] (вариант 1)		330	57	326	84
	по данным [52] (вариант 2)		343	64	330	46

Кроме этого, второй группой авторов [52] получен ИК-спектр в газовой фазе и определены все четыре частоты. В табл. 4.2 приведены частоты колебаний из работ [47, 49] и [52] для общего объекта исследований —  $\text{GdCl}_3$ . Следует отметить неплохое, с учетом возможного матричного сдвига, согласие частот  $\nu_2$  и  $\nu_3$  из разных работ и принципиальное различие между значениями частоты  $\nu_4$ .

По мнению автора [68], выбор между двумя наборами частот может быть сделан на основании полученных в электронографическом эксперименте величин  $l(\text{Ln-Cl})$  и  $l(\text{Cl-Cl})$ . В работе [68] проводится сравнение экспериментальных колебательных характеристик с их теоретическими аналогами, рассчитанными для плоской и пирамидальной конфигурации трех молекул ( $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{TmCl}_3$  и  $\text{LuCl}_3$ ) с использованием частот колебаний, оцененных по указанным двум наборам. Автором [68] указывается, что рассчитанные значения  $l(\text{Ln-Cl})$  согласуются с экспериментальными, показывая тем самым, что валентные частоты колебаний оценены правильно. В то же время частоты, оцененные по данным [52], приводят к чрезвычайно

Таблица 4.3. Рассчитанные и экспериментальные величины амплитуд колебаний и эффекта сокращения молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$

		$l(\text{Ln-Cl}), \text{ \AA}$	$l(\text{Cl-Cl}), \text{ \AA}$	$\delta(\text{Cl} \cdots \text{Cl}), \text{ \AA}$
$\text{LaCl}_3$	Эксперимент	0,105(2)	0,358(14)	0,076(22)
	Вариант 1	0,107(3)	0,327(15)	0,090(10)
$\text{GdCl}_3$	Эксперимент	0,096(2)	0,333(12)	0,065(18)
	Вариант 1	0,095(3)	0,283(15)	0,071(10)
	Вариант 2	0,093(3)	0,488(15)	0,121(10)

завышенным значениям  $l(\text{Cl-Cl})$  как для плоской, так и для пирамидальной конфигурации. Это указывает на то, что деформационные частоты [52] не удовлетворяют электронографическим данным.

В данной работе представляется возможность провести аналогичное сравнение непосредственно для молекулы  $\text{GdCl}_3$  в связи с наличием новых экспериментальных данных о ее параметрах и структуре. Используемые значения частот колебаний для газообразных  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$  приведены в табл. 4.2.

В табл. 4.3 проводится сравнение экспериментальных колебательных характеристик с их теоретическими аналогами, рассчитанными для плоской конфигурации молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$  по модифицированному валентно-силовому полю, воспроизводящему оцененные частоты колебаний (см. табл. 4.2); указанные погрешности учитывают неопределенность в оцененных значениях частот.

Как видно из табл. 4.3, рассчитанные в варианте 1 значения  $l(\text{Ln-Cl})$  согласуются с экспериментальными, показывая тем самым, что валентные частоты колебаний как для  $\text{LaCl}_3$ , так и для  $\text{GdCl}_3$  оценены правильно. В то же время частоты набора 2 приводят к чрезвычайно завышенным значениям  $l(\text{Cl-Cl})$  и  $\delta(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ . Это указывает на то, что деформационные частоты 2 варианта не удовлетворяют электронографическим данным. Данный



Таблица 4.4. Сравнение эффективных параметров молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ , полученных в данной работе (1) и в работах [58] и [60] соответственно (2)

	T, K	$r_g(\text{Ln-Cl})$	$r_g(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$	$l_g(\text{Ln-Cl})$	$l_g(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$	$\angle_g(\text{Cl-Ln-Cl})$
$\text{LaCl}_3$						
1	1295(10)	2,589(6)	4,409(20)	0,105(2)	0,358(14)	116,7(12)
2	1400(100)	2,588(7)	4,297(76)	0,090(8)	0,336(69)	112,5(25)
$\text{GdCl}_3$						
1	1160(10)	2,474(5)	4,220(16)	0,096(2)	0,333(12)	117,0(11)
2	1300(50)	2,489(6)	4,150(43)	0,084(5)	0,312(41)	113,0(15)

вывод совпадает с заключением, сделанным в [68].

#### 4.1.3 Равновесная конфигурация молекул $\text{LaCl}_3$ и $\text{GdCl}_3$ в рамках приближения малых гармонических колебаний

Для обеих молекул рассчитанный для плоской равновесной конфигурации (в варианте 1) эффект сокращения  $\delta_{calc}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$  оказался больше экспериментального  $\delta_{exp}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ . Это показывает, что молекулы  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ , вероятно, имеют плоское строение симметрии  $D_{3h}$ . Данный вывод отличается от заключений, сделанных ранее в работах [58] и [60] соответственно.

В таблице 4.4 приведены эффективные параметры молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ , полученные в данной работе (строки №1), в сравнении с данными первых исследований [58] и [60] (строки №2). Наблюдается хорошее согласие величин  $r_g(\text{La-Cl})$  по данным обоих экспериментов. Необходимо отметить, что непосредственное сравнение этих величин не вполне корректно, т. к. в работе [58] не определялась величина константы асимметрии  $B(\text{La-Cl})$ . Тем не менее, расчет с зафиксированной  $B(\text{La-Cl}) = 0$  дал величину  $r_g(\text{La-Cl}) = 2,585$ , которая согласуется с результатами [58]. Таким образом, отличие в величинах эффективного угла  $\angle_g(\text{Cl-La-Cl})$  по-

что исключительно обусловлено разницей полученных значений расстояния  $r_g(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$ . Следует отметить очень высокую погрешность определения данного расстояния в [58], а также то, что данный параметр по сути определялся лишь по одному отрезку кривой  $sM(s)$ .

В случае  $\text{GdCl}_3$  имеет место различие в значениях расстояния  $r_g(\text{Gd}-\text{Cl})$ , полученных в данной работе и в [60], значительно превышающее погрешность определения. Причиной этого, по-видимому, является наличие в паре  $\text{GdCl}_3$  димерной формы в количестве нескольких процентов, не учтенное при расшифровке данных в работе [60]. В настоящей работе в паре  $\text{GdCl}_3$  было зафиксировано наличие 0,5 мол.% димера. Учитывая то, что доля димерных молекул в паре тригалогенидов лантанидов растет с увеличением температуры, а эксперимент [60] проводился при температуре примерно на  $150^\circ$  более высокой, данное предположение кажется весьма вероятным. Как показано в [68] на примере  $\text{LuCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$  и  $\text{DyBr}_3$ , а также в данной работе на примере  $\text{ErBr}_3$ , расшифровка данных без учета наличия димера приводит к подобному (на  $0,005 \div 0,015 \text{ \AA}$ ) завышению расстояния  $\text{Ln}-\text{Cl}$  или  $\text{Ln}-\text{Br}$ . Другой причиной разницы в значениях  $r_g(\text{Gd}-\text{Cl})$  может быть более высокая температура эксперимента [60], однако, как показывает расчет, температурная поправка в данном случае не превышает  $0,005 \text{ \AA}$  и разница температур не может быть единственной причиной указанного расхождения.

Вывод о плоской равновесной структуре симметрии  $D_{3h}$  молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$ , сделанный в данной работе, согласуется с результатами многих теоретических исследований [19–22, 25, 26, 30]. В то же время расчеты, проведенные [23, 24, 27, 28] с помощью различных вариантов метода DFT, дали пирамидальную конфигурацию для  $\text{LaCl}_3$  и плоскую либо слегка пирамидальную (в зависимости от метода) — для  $\text{GdCl}_3$ .

#### 4.1.4 Состав пара трибромидов празеодима, неодима и эрбия и параметры димера $\text{Er}_2\text{Br}_6$

Полученные во время регистрации дифракционной картины масс-спектры насыщенных паров всех изученных в данной работе трибромидов однозначно указывают на их сложный состав. Согласно масс-спектральным данным пар над  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  содержит 0,15, 0,7 и 2,5 мольных % димера соответственно.

В случаях с трибромидами празеодима и неодима из-за малой концентрации димеров попытки определения их геометрических параметров к успеху не привели. Также было выяснено, что столь малая (менее 1%) концентрация димеров не оказывает значимого влияния на определение параметров мономера и фактор рассогласования (3.1).

В случае трибромида эрбия обработка данных без учета наличия димера приводила к заметному (на  $\sim 0,005 \text{ \AA}$ ) завышению расстояния  $\text{Er-Br}$ . Из МНК-анализа электронографических данных был найден состав пара, соответствующий 3(2) мольн. % димера. Таким образом, оба экспериментальных метода, масс-спектрометрия и электронография, приводят к согласующимся результатам. Как видно из таблиц 3.13 и 3.14, несмотря на малую концентрацию, основные параметры молекулы  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  все же удается определить, хотя и с весьма существенной погрешностью.

#### 4.1.5 Геометрическая конфигурация молекул $\text{PrBr}_3$ , $\text{NdBr}_3$ и $\text{ErBr}_3$

В табл. 4.5 сопоставлены параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекул, рассчитанные на основании  $r_a$ -величин (табл. 3.11, 3.16 и 3.20). Поскольку во всех случаях температура эксперимента одинакова в пределах погрешности измерения, сопоставление  $r_g$ -параметров молекул производится без введения температурных поправок. Величина  $r_g(\text{Ln-Br})$  так же, как  $l(\text{Ln-Br})$ , уменьшается при переходе от  $\text{PrBr}_3$  к  $\text{ErBr}_3$ , что свидетельствует о проявлении лантанидного сжатия и увеличении жесткости связи  $\text{Ln-Br}$

Таблица 4.5. Эффективные параметры молекул  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$ 

	$\text{PrBr}_3$	$\text{NdBr}_3$	$\text{ErBr}_3$
$T$ , К	1100(10)	1110(10)	1095(10)
$r_g(\text{Ln-Br})$ , Å	2,6955(55)	2,6756(55)	2,5822(53)
$r_g(\text{Br-Br})$ , Å	4,5393(152)	4,5140(197)	4,3786(250)
$l_g(\text{Ln-Br})$ , Å	0,1016(10)	0,1016(13)	0,0970(11)
$l_g(\text{Br-Br})$ , Å	0,3624(105)	0,3935(145)	0,3485(205)
$\angle_g(\text{Br-Ln-Br})$ , °	114,7(10)	115,0(12)	116,0(14)
$\delta_{exp}(\text{Br} \cdots \text{Br})$ , Å	0,1294(179)	0,1203(219)	0,0939(266)

в ряду. Величина валентного угла  $\angle_g(\text{Br-Ln-Br})$ , меньшая  $120^\circ$ , свидетельствует о пирамидальной  $r_g$ -конфигурации всех трех молекул. Однако такие достаточно близкие к  $120^\circ$  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  $\nu_2$  и  $\nu_4$  не позволяет сделать однозначный вывод о строении исследованных молекул. В работе [68] колебательные характеристики, найденные в электронографическом эксперименте, использованы для нахождения частот  $\nu_i$ . При решении этой задачи рассматривались три модели, которые отличаются либо симметрией геометрической конфигурации, либо способом описания ядерной динамики. Первая модель соответствует молекуле с плоской конфигурацией ( $D_{3h}$ ), ядра которой совершают малые гармонические колебания. Вторая модель отвечает пирамидальной молекуле ( $C_{3v}$ ). В третьем варианте использована так называемая динамическая модель в варианте плоской симметричной молекулы типа  $\text{MX}_3$  [68].

Приведенные в работе [68] частоты, по-видимому, являются в настоящее время наиболее надежными для молекул трибромидов лантанидов. На их основе с учетом известной закономерности роста частот в ряду  $\text{La-Lu}$  в

Таблица 4.6. Оцененные значения частот колебаний для газообразных  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$

		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$\text{PrBr}_3$	по данным [68]	230	34	230	44
$\text{NdBr}_3$	по данным [68]	230	34	230	44
$\text{ErBr}_3$	по данным [68]	245	38	245	48

Таблица 4.7. Рассчитанные и экспериментальные величины амплитуд колебаний и эффекта сокращения молекул  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$

		$l(\text{Ln-Br}), \text{\AA}$	$l(\text{Br-Br}), \text{\AA}$	$\delta(\text{Br} \cdots \text{Br}), \text{\AA}$
$\text{PrBr}_3$	Эксперимент	0,102(2)	0,362(11)	0,129(18)
	Расчет	0,098(5)	0,363(20)	0,122(20)
$\text{NdBr}_3$	Эксперимент	0,102(2)	0,394(15)	0,120(22)
	Расчет	0,098(5)	0,362(20)	0,120(20)
$\text{ErBr}_3$	Эксперимент	0,097(2)	0,349(21)	0,094(27)
	Расчет	0,090(5)	0,329(20)	0,095(20)

данной работе были сделаны оценки частот колебаний в молекулах  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$ , приведенные в табл. 4.6.

В табл. 4.7 проводится сравнение экспериментальных колебательных характеристик с их теоретическими аналогами, рассчитанными для плоской конфигурации молекул  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  в рамках приближения малых гармонических колебаний по модифицированному валентно-силовому полю, воспроизводящему оцененные частоты колебаний (см. табл. 4.6); указанные погрешности учитывают неопределенность в оцененных значениях частот.

Окончательные выводы о равновесной конфигурации исследованных молекул трибромидов лантанидов сделать по-прежнему невозможно из-за отсутствия экспериментальных значений частот деформационных колеба-

ний. Изученные в ходе данной работы молекулы  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$ , по-видимому, имеют плоскую  $D_{3h}$  либо квазиплоскую равновесную структуру.

## 4.2 Величины межъядерных расстояний Ln-X в исследованных молекулах трихлоридов и трибромидов лантанидов

Для сопоставления найденных экспериментально величин межъядерных расстояний с результатами *ab initio* расчетов [20–28, 30] необходимо осуществить переход от  $r_g$  к  $r_e$ -параметрам. В настоящее время нет единого мнения о наиболее корректном способе такого перехода. Наиболее распространенным является пересчет по известной формуле [99, 103]

$$r_g = r_e + \langle \Delta z \rangle + \frac{U}{2r_e} + \delta r_{rot} , \quad (4.1)$$

где  $\langle \Delta z \rangle$  — поправка на динамическую ангармоничность колебаний,  $\langle \Delta z \rangle = \frac{3}{2}al^2(\text{Ln-X})$ ,  $a$  — константа ангармоничности, вычисляемая на основании средней прочности связи и валентной силовой постоянной;  $\delta r_{rot}$  — поправка на центробежное растяжение (оценена равной 0,0009 Å для трихлоридов, 0,0007 Å для трибромидов);  $U = \langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle$  — перпендикулярные среднеквадратичные амплитуды колебаний.

В гармоническом приближении  $\langle \Delta z \rangle = 0$ , и формула 4.1 будет выглядеть следующим образом:

$$r_g = r_e + \frac{U}{2r_e} + \delta r_{rot} . \quad (4.2)$$

Однако, во многих работах, в том числе и в [106], высказывается мнение, что традиционная схема расчета [99, 103] дает неоправданно завышенные поправки на перпендикулярные колебания к расстояниям между валентно-связанными атомами и существенно заниженные — к расстояниям между валентно-несвязанными атомами, особенно, сильно удаленными

Таблица 4.8. Величины эффективных и равновесных (рассчитанных по разным схемам) межъядерных расстояний Ln-X

	$r_g$	$r_e$ (4.1)	$r_e$ (4.2)	$r_e$ (4.3)	<i>Ab initio</i> расчеты
LaCl <sub>3</sub>	2,589(6)	2,508	2,530	2,588	2,598 [30]; 2,61 [24, 27]; 2,64÷2,68 [21, 25]
GdCl <sub>3</sub>	2,474(6)	2,409	2,428	2,473	2,50÷2,52 [24, 27]; 2,53÷2,56 [20, 25, 26]
PrBr <sub>3</sub>	2,696(6)	2,596	2,617	2,695	2,75 [20]
NdBr <sub>3</sub>	2,676(6)	2,576	2,597	2,675	2,74 [20]
ErBr <sub>3</sub>	2,582(6)	2,503	2,520	2,582	2,63 [20]

друг от друга. В отличие от традиционной методики, из подхода [106] следует, что для валентно-связанных атомов величина  $\langle \Delta z \rangle \neq 0$  и практически полностью компенсирует вклад от  $U/2r_e$ , то есть:

$$r_g = r_e + \delta r_{rot} . \quad (4.3)$$

В таблице 4.8 приведены величины эффективного и равновесного, рассчитанного по разным схемам, межъядерного расстояния молекул. Несмотря на различия в  $r_e(\text{Ln-X})$ , полученных по формулам 4.2 и 4.3, эти значения существенно меньше величин, рассчитанных квантовохимическими методами.

На рис. 4.1 показаны имевшиеся ранее в литературе и полученные в данной работе экспериментальные величины межъядерных расстояний в сравнении с ионными радиусами  $\text{Ln}^{3+}$  (данные из [110]). Сплошными квадратами нанесены данные экспериментов 70-х годов [58–62, 79–81], светлыми — результаты последних исследований с масс-спектральным контролем состава пара: [64–66, 68, 82] и данной работы.

Необходимо отметить, что точки, соответствующие расстояниям Ln-Cl в молекулах TbCl<sub>3</sub> и HoCl<sub>3</sub>, лежат значительно выше линии, соединяющей

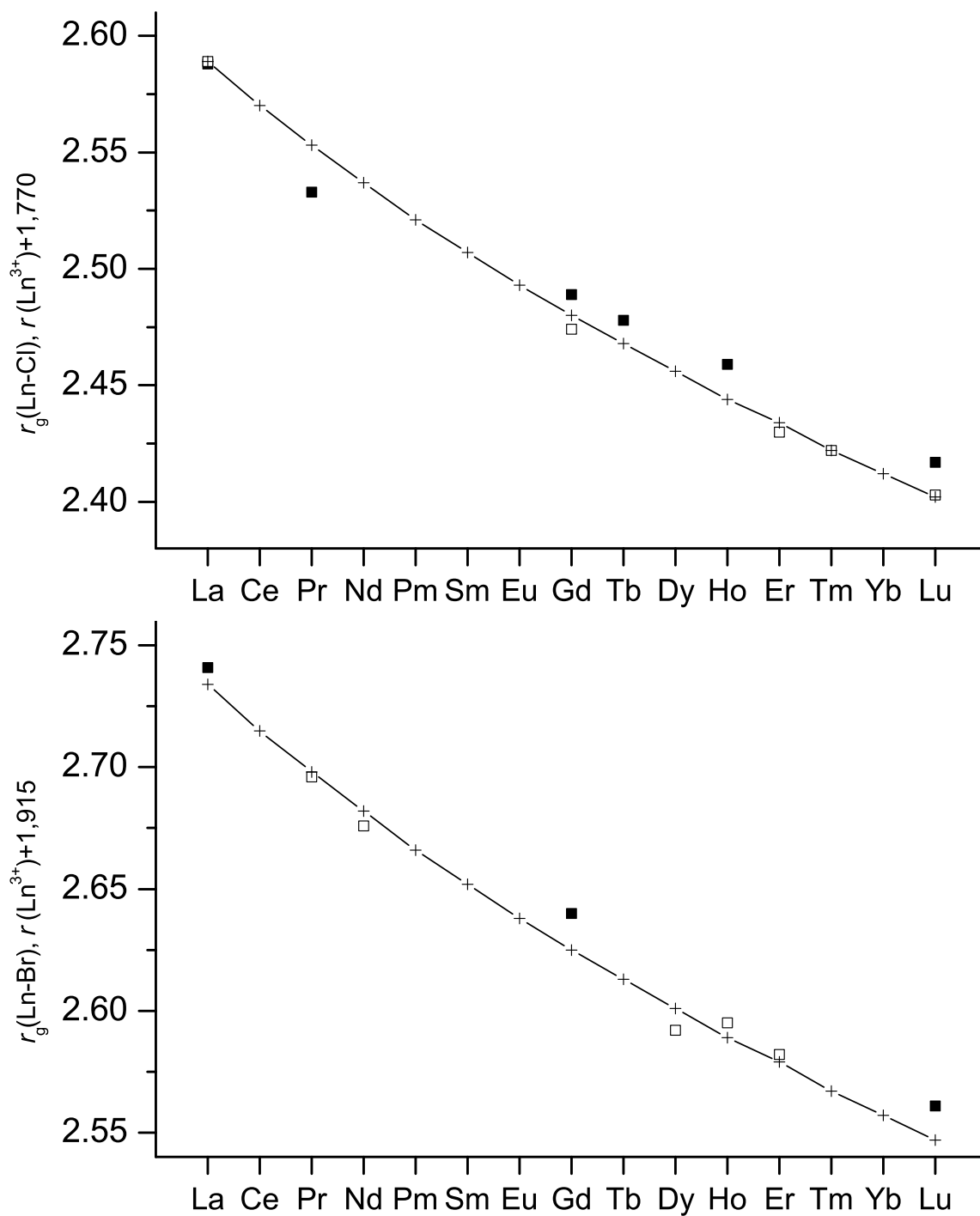


Рис. 4.1. Зависимость величин межъядерных расстояний  $r(\text{Ln-X})$  в молекулах тригалогенидов лантанидов и радиусов трехзарядных ионов  $\text{Ln}^{3+}$  от порядкового номера лантанида.



точки, соответствующие расстояниям Gd-Cl и Lu-Cl, полученные в последних экспериментах. Этот факт позволяет предположить, что в экспериментах с TbCl<sub>3</sub> и HoCl<sub>3</sub> имела место ситуация, аналогичная ранним исследованиям молекул GdCl<sub>3</sub> и LuCl<sub>3</sub> — 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<sub>3</sub> и HoCl<sub>3</sub> с масс-спектральным контролем состава пара в ходе эксперимента. Похожая ситуация наблюдается и в случае расстояния Ln-Br в молекулах GdBr<sub>3</sub> и LuBr<sub>3</sub>.

### 4.3 Заключение

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 неверна.

Как показывает пример с LaCl<sub>3</sub> и GdCl<sub>3</sub>, выводы о структуре изученных ранее молекул LnCl<sub>3</sub> могут быть ошибочными в тех случаях, когда обработка данных производилась без учета наличия в насыщенном паре димерных молекул или при анализе было получено значение расстояния Cl...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 отсутствие надежной информации о полных наборах частот колебаний, а также отсутствие проверенной схемы адекватного теоретического описания ядерной динамики молекул этого класса.

Следует отметить, что результаты данной работы свидетельствуют о плоской конфигурации молекул трихлоридов, в которых атом лантанида имеет сферически симметричную 4f-оболочку. Таким образом, в случаях  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$  наблюдается согласие модели [15] и экспериментальных данных.

Информация о ряде трибромидов лантанидов существенно дополнена. Исследованные в данной работе молекулы  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  имеют в эффективной конфигурации валентный угол  $115\div 116^\circ$  — такой же, как в исследованных ранее в работе [68]  $\text{DyBr}_3$  и  $\text{HoBr}_3$ . Таким образом, предположение об отличном от других трибромидов строении молекулы  $\text{ErBr}_3$ , которое можно было бы ожидать по аналогии с трихлоридом [64], не подтвердилось.

Результаты данной работы показывают необходимость пересмотра ранних экспериментальных данных и позволяют рекомендовать проведение повторного исследования молекул  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$  и, возможно,  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$  с обязательным масс-спектральным контролем состава пара в ходе эксперимента.

## 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 ( $\text{PrBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  изучены впервые). Установлено, что пар  $\text{LaCl}_3$  при температуре 1295(10) К состоит из мономера, пар  $\text{GdCl}_3$  при  $T = 1160(10)$  К — из мономера  $\text{GdCl}_3$  (99,5 мол.%) и димерной формы  $\text{Gd}_2\text{Cl}_6$ , пар  $\text{PrBr}_3$  при  $T = 1100(10)$  К — из мономера  $\text{PrBr}_3$  (99,8 мол.%) и димера  $\text{Pr}_2\text{Br}_6$ , пар  $\text{NdBr}_3$  при  $T = 1110(10)$  К — из мономера  $\text{NdBr}_3$  (99,3 мол.%) и димера  $\text{Nd}_2\text{Br}_6$ , пар  $\text{ErBr}_3$  при  $T = 1095(10)$  К — из мономеров  $\text{ErBr}_3$  (97,5(2) мол.%) и димера  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ .
2. Найдено, что эффективная структура всех исследованных мономерных тригалогенидов лантанидов пирамидальна. В случае  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3$  учет колебательных поправок при переходе от  $r_g$  к  $r_\alpha$ -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  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  и  $\text{ErBr}_3$  согласуются с плоской равновесной конфигурацией симметрии  $D_{3h}$ . Определены основные геометрические параметры димера  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ .
4. Разработаны методики микрофотометрирования электронограмм и обработки данных, получаемых с помощью системы автоматического фотометрирования.

## Литература

1. Kent R. A., Zmbov K. F., Kanaan A. S., Besenbruch G., McDonald G. D., Margrave G. Z. — Mass spectrometric studies at high temperatures - X. The sublimation pressure of scandium (III), yttrium (III) and lanthanum (III) trifluorides. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 1419–1427.
2. Besenbruch C., Charhn T. V., Zmbov K. F. — J. Less. Comm. Metals, 1967, v. 12, p. 375.
3. Zmbov K. F., Margrave G. Z. — J. Less. Comm. Metals, 1967, v. 12, p. 494.
4. Mar R. W., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 888.
5. Lim M., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1762.
6. Skinner H. B., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 108.
7. Суворов А. В. Автореферат канд. диссертации. — ЛГУ, 1968.
8. Суворов А. В., Кржижановская Е. К., Новиков Г. И. — Давление насыщенного пара фторидов некоторых редкоземельных элементов. — Журн. неорг. химии, 1966, т. 11, с. 2685.
9. Hauge R. H., Hastie J. W., Margrave J. Z. — Force constants and geometric of matrix isolated rare-earth trifluorides. — J. Less. Comm. Metals, 1971, v. 23, №4, p. 359–365.
10. Wesley R. D., DeKock C. W. — Geometries and infrared spectra of matrix-isolated rare-earth halides:  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$ , and  $\text{EuF}_3$ . — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, №8, p. 3866–3877.

11. Lesiecki M., Nibler J. W., DeKock C. W. — Laser-excited Raman spectra of matrix-isolated praseodymium trifluorides. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, №3, p. 1352–1353.
12. Kaiser E. W., Falconer W. E., Klemperer W. — Electric deflection of molecular beam of lanthanide di- and trifluorides. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, №11, p. 5392–5398.
13. Muehter A. A., Dyke T. R., Falconer W. E., Klemperer W. — J.Chem.Phys., 1975, v. 63, p. 1231.
14. Hastie J. W., Hauge R. H., Margrave J. L. — Geometries and entropies of metals trifluorides from infrared spectra: ScF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>, and GdF<sub>3</sub>. — J. Less. Common Metals, 1975, v. 39, №2, p. 1452–1453.
15. Molnar J., Hargittai M. — Prediction of Molecular Shape of Lanthanide Trihalides. — J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 10780–10784.
16. Засорин Е. З., Иванов А. А., Ермолаева Л. И., Спиридонов В. П. — Строение молекул трифторидов скандия, ванадия, хрома, празеодима, гадолиния и гольмия по электронографическим данным. — Журн. физ. химии, 1989, т. 63, №3, с. 669–673.
17. Акишин П. А., Наумов В. А., Татевский В. М. — Электронографическое исследование строения молекул парообразных галогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима. — Вестн. Моск. Ун-та, сер. Мат., Мех., Астр., Физ., Хим., 1959, т. 2, №1, с. 229–236.
18. Nibler J. W. — Raman matrix isolation spectroscopy. — Adv. Raman Spectrosc., 1972, v. 1, p. 70–75.
19. Dolg M., Stoll H., Preuss H. — Pseudopotential study on rare earth dihalides and trihalides. — J. Mol. Struct., 1991, v. 235, p. 67–79.

20. Cundari T. R., Sommerer S. O., Strohecker L. A., Tippett L. — Effective core potential studies of lanthanide complexes. — *J. Chem. Phys.*, 1995, v. 103, №16, p. 7058–7063.
21. Bella S. D., Lanza G., Fragala I. L. — Equilibrium geometries and harmonic vibrational frequencies of lanthanum trihalides  $\text{LaX}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ). A relativistic effective core potential ab initio MO study. — *Chem. Phys. Letters*, 1993, v. 214, p. 598–603.
22. Lanza G., Fragala I. L. — A relativistic effective core potential ab initio study of molecular geometries and vibrational frequencies trihalides  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}, \text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ). — *Chem. Phys. Letters*, 1996, v. 255, p. 341–346.
23. Adamo C., Maldivi P. — Ionic versus covalent character in lanthanide complexes. A hybrid density functional study. — *Chem. Phys. Letters*, 1997, v. 268, p. 61–68.
24. Adamo C., Maldivi P. — A Theoretical Study of Bonding in Lanthanide Trihalides by Density Functional Methods. — *J. Phys. Chem. A*, 1998, v. 102, p. 6812–6820.
25. Joubert L., Picard G., Legendre J.-J. — Structural and Thermochemical ab Initio Studies of Lanthanide Trihalide Molecules with Pseudopotentials. — *Inorg. Chem.*, 1998, v. 37, p. 1984–1991.
26. Tsuchiya T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K. — Theoretical study of electronic and geometric structures of a series of lanthanide trihalides  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu}; \text{X}=\text{Cl}, \text{F}$ ). — *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, v. 461–462, p. 203–222.
27. Vetere V., Adamo C., Maldivi P. — Performance of the ‘parameter free’ PBE0 functional for the modeling of molecular properties of heavy metals. — *Chem. Phys. Letters*, 2000, v. 325, p. 99–105.

28. Adamo C., Barone V. — Structures and Properties of Lanthanide and Actinide Complexes by a New Density Functional Approach: Lanthanum, Gadolinium, Lutetium, and Thorium Halides as Case Studies. — *J. Comput. Chem.*, 2000, v. 21, №13, p. 1153–1166.
29. Соломоник В. Г., Марочко О. Ю. — Строение и колебательные спектры молекул  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  и  $\text{LaF}_3$  по данным неэмпирических расчетов методом CISD+Q. — *Журн. структ. химии*, 2000, т. 41, №5, с. 885–895.
30. Соломоник В. Г., Марочко О. Ю. — Строение и колебательные спектры молекул  $\text{MHal}_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ ;  $\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) по данным неэмпирических расчетов методом CISD+Q. — *Журн. физ. химии*, 2000, т. 74, №12, с. 2296–2298.
31. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — Испарение трихлоридов редкоземельных элементов. — *Журн. неорг. химии*, 1963, т. 8, с. 1526–1527.
32. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — Давление насыщенного пара хлоридов иттрия, празеодима, гадолиния, тербия и диспрозия. — *Журн. неорг. химии*, 1969, т. 14, с. 3165–3167.
33. Fischer W. — *Z. anorg. and aMg. Chem.*, 1939, B. 242, S. 161.
34. Shimazaki E., Niwa K. — Dampfdruckmessungen an Halogeniden der seltenen Erden. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1962, B. 99, №314, S. 21–34.
35. Новиков Г. И., Баев А. К. — Давление насыщенного пара хлоридов трехвалентных лантана, церия, празеодима и неодима. — *Журн. неорг. химии*, 1962, т. 7, №6, с. 1349–1352.
36. Harrison E. R. — *J. Appl. Chem.*, 1952, v. 2, p. 601.
37. McKinley J. D. — Mass spectrum of yttrium chloride vapor. — *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 2245–2246.

38. Hastie G. W., Ficalora P., Margrave J. Z. — J. Less. Comm. Metals, 1968, v. 14, p. 83.
39. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — Термодинамика процессов парообразования трихлоридов РЗЭ. — Рукопись представлена БТИ им. С. М. Кирова. Деп. в ВИНТИ, 1970, №2343.
40. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — Давление диссоциации трихлоридов самария, европия и иттербия. — Журн. неорг. химии, 1964, т. 9, с. 773.
41. Дудчик Г. П. Автореферат канд. диссертации. — БГУ, Минск, 1970.
42. Hirayama C., Castle R. M. — Mass spectra of earth triiodides. — J. Chem. Phys., 1973, v. 77, №26, p. 3110–3114.
43. Pogrebnoi A. M., Kudin L. S., Kuznetsov A. Y., Butman M. F. — Molecular and ionic clusters in saturated vapor over lutetium trichloride. — Rapid commun. in mass spectrometry, 1997, v. 11, p. 1536–1546.
44. Kudin L. S., Pogrebnoi A. M., Kuznetsov A. Y., Butman M. F., Burdukovskaya G. G. — Thermodynamic properties of neutral and charged species in saturated vapors over Sm, Yb, Dy, Ho and Lu chlorides. — High Temp.–High Press., 1997, v. 29, p. 389–396.
45. Кузнецов А. Ю. Масс-спектрометрическое исследование нейтральной и ионной компонент высокотемпературного пара над хлоридами диспрозия, гольмия, иттербия и лутеция. Автореферат канд. дис. — ИГХТА, Иваново, 1996.
46. Хасаншин И. В. Термодинамическое исследование некоторых хлоридов лантанидов методом высокотемпературной масс-спектрометрии ( $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{TbCl}_3$ ,  $\text{TmCl}_3$ ). Автореферат канд. дис. — ИГХТУ, Иваново, 1999.



47. Перов П. А., Недяк С. В., Мальцев А. А. — Исследование ИК-спектров поглощения паров над  $\text{ScBr}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{LuCl}_3$  методом матричной изоляции в матрице из инертного газа. — Вестн. МГУ, сер. «Химия», 1975, т. 16, №3, с. 281–283.
48. Селиванов Г. К., Секачев Ю. Н., Мальцев А. А. — Частоты антисимметричных валентных колебаний молекул тригалогенидов скандия, иттрия, лантана и некоторых лантанидов. — ЖФХ, 1973, т. 47, №8, с. 2182.
49. Селиванов Г. К. Автореферат канд. диссертации. — МГУ, Москва, 1972.
50. Локтюшина Н. С., ИК-спектры галогенидов лантанидов в инертных матрицах, МГУ, Москва, 1984.
51. Зайцев С. А., Локтюшина Н. С., Осин С. Б., Шевельков В. Ф. — Тез. докл. 3 Всес. совещ. по химии низк. т-р, Москва, 18-20 дек. 1985. — М., 1985, с. 228–230.
52. Kovacs A., Konings R. J. M., Booij A. S. — High-temperature infrared spectra of rare earth trihalides. Part 1.  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$  and  $\text{DyCl}_3$ . — *Vibr. Spectroscopy*, 1995, v. 10, p. 65–70.
53. Wells J. C., Gruber J. B., Milton L. — Far infrared spectra of vaporized neodymium trihalides. — *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 24, p. 391–397.
54. Локтюшина Н. С., Осин С. Б., Мальцев А. А. — ИК спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия атомов лантанидов с молекулярным хлором в матрице из аргона. — ЖНХ, 1983, т. 28, №9, с. 2436–2438.

55. Kovacs A., Konings R. J. M., Booij A. S. — High-temperature infrared spectra of rare earth trihalides. Part 1.  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$  and  $\text{DyCl}_3$ . — Chem. Phys. Letters, 1997, v. 268, p. 207–212.
56. Акишин П. А., Наумов В. А., Татевский В. М. — Электронографическое исследование строения молекул галогенидов галлия и иттрия. — Кристаллография, 1959, т. 4, с. 194–200.
57. Наумов В. А., Акишин П. А. — Электронографическое исследование строения молекулы  $\text{ScF}_3$  в парах и оценка межатомных расстояний скандий-галоген в молекулах  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{ScBr}_3$  и  $\text{ScI}_3$ . — Вестн. Моск. Унта, сер. Мат., Мех., Астр., Физ., Хим., 1961, №2, с. 3–6.
58. Данилова Т. Г., Гиричев Г. В., Гиричева Н. И. и др. — Электронографическое исследование строения молекулы  $\text{LaCl}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1979, т. 22, №1, с. 101–102.
59. Гиричев Г. В., Данилова Т. Г., Гиричева Н. И. и др. — Электронографическое исследование строения молекул  $\text{PrCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1978, т. 21, №5, с. 627–629.
60. Данилова Т. Г., Гиричев Г. В., Гиричева Н. И. и др. — Электронографическое исследование строения молекулы  $\text{GdCl}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1977, т. 20, №7, с. 1069–1071.
61. Гиричев Г. В., Данилова Т. Г., Гиричева Н. И. и др. — Электронографическое исследование строения молекулы  $\text{TbCl}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1978, т. 20, №8, с. 1233–1234.
62. Гиричева Н. И., Засорин Е. З., Гиричев Г. В. и др. — Электронографическое исследование строения молекулы  $\text{LuCl}_3$ . — Журн. структ. химии, 1976, т. 17, №5, с. 797–801.

63. Гиричева Н. И. Электронографическое исследование некоторых тригалогенидов редкоземельных элементов. Дис... канд. хим. наук. — ИХТИ, Иваново, 1975.
64. Гиричева Н. И., Гиричев Г. В., Шлыков С. А., Пелипец О. В. — Структура мономерной и димерной молекул трихлорида эрбия по данным ЭГ и МС эксперимента. — Журн. структ. химии, 2000, т. 41, №2, с. 283–291.
65. Гиричева Н. И., Гиричев Г. В., Краснов А. В. — Строение молекулы  $TmCl_3$  по данным синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента. — Журн. структ. химии, 2000, т. 41, №1, с. 185–189.
66. Гиричева Н. И., Гиричев Г. В., Краснов А. В., Краснова О. Г. — Строение мономерной и димерной молекул трихлорида лютеция. — Журн. структ. химии, 2000, т. 41, №3, с. 480–488.
67. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — Давление насыщенного пара хлоридов гольмия, тулия и лютеция. — Рукопись представлена БТИ им. С. М. Кирова. Деп. в ВИНТИ, 1969, №849.
68. Гиричева Н. И. Строение молекул некоторых соединений d- и f-элементов с неорганическими и органическими лигандами. Дис... докт. хим. наук. — Ивановский государственный университет, Иваново, 2000.
69. Kovács A. — Theoretical study of rare earth trihalide dimers  $Ln_2X_6$  ( $Ln=La, Dy$ ;  $X=F, Cl, Br, I$ ). — Chem. Phys. Letters, 2000, v. 319, p. 238–246.
70. Махмадмуродов А., Дудчик Г. П., Поляченко О. Г. — Давление насыщенного пара трибромидов иттрия и гольмия. — Рук. деп. в ВИНТИ 11 июня 1975 г., 1975, №1681.

71. Дудчик Г. П., Махмадмуродов А., Поляченко О. Г. — Давление насыщенного пара трибромидов La, Ce, Pr и Nd. — Рук. деп. в ВИНТИ 10 апреля 1975 г., 1975, №985.
72. Weigel F., Trinkl G. — Z. anorg. and aMg. Chem., 1970, B. 377, S. 228.
73. Brewer G. The fusion and vaporization data of the halides. National Nuclear Energy Series , IV , Bd. 198. — McGiraw–Hill, New-York, 1950.
74. Махмадмуродов А., Дудчик Г. П., Поляченко О. Г. — Давление насыщенного пара бромидов редкоземельных элементов и иттрия. — Рук. деп. в ВИНТИ 24 июня 1975 г., 1975, №1886.
75. Локтюшина Н. С., Зайцев С. А., Осин С. Б., Шевельков В. Ф. — К вопросу о частотах полносимметричных колебаний тригалогенидов лантанидов. ИК-спектры молекул трихлорида и трибромида гольмия в матрицах из аргона.. — Вестн. МГУ, сер. «Химия», 1987, т. 28, №3, с. 434–436.
76. Локтюшина Н. С., Мальцев А. А. — ИК-спектры трибромидов и трийодидов некоторых лантанидов в матрицах из инертных газов. — Журн. физ. химии, 1984, т. 58, №10, с. 2631–2633.
77. Осин С. Б., Локтюшина Н. С. — ИК-спектроскопическое изучение продуктов реакции атомов гольмия и европия с молекулами брома и йода в матрицах из аргона. — Журн. неорг. химии, 1987, т. 32, №12, с. 2918–2922.
78. Molnar J., Konings R. J. M., Kolonits M., M.Hargittai — Molecular structure of CeI<sub>3</sub> from gas-phase electron diffraction and vibrational spectroscopy. — J. Mol. Struct., 1996, v. 375, p. 223–229.

79. Гиричева Н. И., Засорин Е. З., Гиричев Г. В., Краснов К. С., Спиридонов В. П. — Строение и частоты колебаний молекулы  $\text{LaBr}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1977, т. 20, №2, с. 284–285.
80. Гиричева Н. И., Засорин Е. З., Гиричев Г. В., Краснов К. С., Спиридонов В. П. — Электронографическое исследование строения молекул  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1974, т. 17, №4, с. 616–618.
81. Гиричева Н. И., Засорин Е. З., Гиричев Г. В., Краснов К. С., Спиридонов В. П. — К вопросу о равновесной конфигурации молекул  $\text{GdBr}_3$  и  $\text{LuBr}_3$ . — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1974, т. 17, №5, с. 762–763.
82. Краснов А. В. Исследование строения молекул  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{TmCl}_3$ ,  $\text{LuCl}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{HoBr}_3$ ,  $\text{DyBr}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{Br}_6$  в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента. Дис... канд. хим. наук. — ИГХТУ, Иваново, 2000.
83. Засорин Е. З. — Строение молекул тригалогенидов редкоземельных элементов по электронографическим и спектральным данным. — Журн. физ. химии, 1988, т. 62, №4, с. 883–895.
84. Spiridonov V. P., Gershikov A. G., Zasorin E. Z., Butayev B. S. The Determination of Harmonic Potential Function from Diffraction Information — Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances. — Budapest: Akademiai Kiado, 1981.
85. Попенко Н. И., Засорин Е. З., Спиридонов В. П., Иванов А. А. — Электронографическое исследование строения молекулы трииодида празеодима. — Рукопись представлена МГУ. Деп. в ВИНТИ, 1978, №780.
86. Popenko N. I., Zasorin E. Z., Spiridonov V. P., Ivanov A. A. — An electron diffraction study of molecular structures of  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{NdI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$  and  $\text{LuI}_3$ . — Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 31, p. L371–L373.

87. Треммел Я., Бохатка Ш., Берец И., Харгиттаи И. — Присоединение квадрупольного масс-спектрометра к электронографу ЭГ 100А. — Приборы и техника эксперимента, 1978, №4, с. 251–252.
88. Sultz G., Tremmel J., Hargittai I., Berecz I., Bohatka S., Kagramanov N. D., Maltsev A. K., Nefedov O. M. — Combined Electron Diffraction/Mass Spectrometric Investigation of the Molecular Structure of Germanium Dichloride. — J. Mol. Struct., 1979, v. 55, №2, p. 207–214.
89. Гиричев Г. В., Шлыков С. А., Петрова В. Н., Субботина Н. Ю., Лапшина С. Б., Данилова Т. Г. — Аппаратура и методика совместного электронографического и масс-спектрального эксперимента и их применение к исследованию молекул тригалогенидов титана. — Изв. вузов «Химия и хим. техн.», 1988, т. 31, №8, с. 46–51.
90. Шлыков С. А., Гиричев Г. В. — Радиочастотный масс-спектрометр на базе АПДМ-1 с диапазоном масс 1–1600 а.е.м. — Приборы и техника эксперимента, 1988, №2, с. 141–142.
91. Гиричев Г. В., Шлыков С. А., Ревичев Ю. Ф. — Аппаратура для исследования структуры молекул валентно-ненасыщенных соединений. — Приборы и техника эксперимента, 1986, №4, с. 167–169.
92. Шлыков С. А. Методика и аппаратура для совместного электронографического и масс-спектрального исследования паров со сложным составом и структура молекул  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiI}_3$ . Дис... канд. хим. наук. — ИХТИ, Иваново, 1988.
93. Гиричев Г. В., Уткин А. Н., Ревичев Ю. Ф. — Модернизация электронографа ЭМР-100 для исследования газов. — Приборы и техника эксперимента, 1984, №2, с. 187–190.

94. Сысоев А. А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. — М.: Энергоиздат, 1983.
95. Гиричев Г. В. Электронографическое исследование молекул тетрабромидов и тетраиодидов титана, циркония и гафния. Дис... канд. хим. наук. — ИХТИ, Иваново, 1974.
96. Van Loock J. F., Van den Enden L., Geise H. J. — Microprocessor controlled densitometer for electron diffraction. — J. Phys. E.: Sci. Instrum., 1983, v. 16, p. 255.
97. Попик М. В. — Система автоматизации и математической обработки эксперимента в газовой электронографии на базе IBM PC/AT. — Кристаллография, 1994, т. 39, №2, с. 332–336.
98. Gundersen S., Strand T. G. — A Commercial Scanner Applied as a Microdensitometer for Gas Electron Diffraction Photographic Plates. — J. Appl. Cryst., 1996, v. 29, p. 638–645.
99. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии, т. 1. — М.: Высшая школа, 1987.
100. Мое О., Strand T. G. — A digital fourier filter applied to the electron diffraction microphotometer data of gaseous benzene. — J. Mol. Struct., 1985, v. 128, p. 13–19.
101. Strand T. G. — Studies on the gas-phase electron diffraction data of tungsten hexachloride and lead tetrachloride in view of digital fourier filtering, three-atom scattering and accuracy of scattering functions. — Acta Chem. Scand., 1994, v. 48, p. 960–966.
102. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961.

103. Вилков Л. В., Спиридонов В. П., Засорин Е. З. и др. Теоретические основы газовой электронографии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974.
104. Devis M. I. Electron diffraction in gases. — New York, Marsel Bekker, 1961.
105. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. — М.: Мир, 1971.
106. Sipachev V. A. — The vibration effects in electron diffraction and microwave experiments. — J. Mol. Struct. (Theochem.), 1985, v. 121, p. 143–151.
107. Гершиков А. Г. — Кинематическая и динамическая ангармоничность колебаний в структурном анализе многоатомных молекул. — Хим. Физика, 1984, т. 3, №4, с. 503–510.
108. Gershikov A. G., Spiridonov V. P., Zasorin E. Z. — Curvilinearity effects in electron diffraction. Part II. Structure analysis of planar molecules of  $AB_3$  type. — J. Mol. Struct., 1983, v. 99, p. 1–7.
109. Микулин В. П. Фотографический рецептурный справочник. — М.: Искусство, 1972.
110. Waber J. T., Cromer D. T. — Orbital radii of atoms and ions. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 4116–4123.



## 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 трибромиды 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.