

УДК 539.27:544.18:621.384.8:544.666:544.668

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ErCl_3 И YbCl_3 ПО ДАННЫМ СИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА© 2009 Н.И. Гиричева^{1*}, С.А. Шлыков², Г.В. Гиричев², Е.В. Чернова¹, Е.А. Лапыкина¹¹Ивановский государственный университет²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 20 февраля 2008 г.

Насыщенные пары ErCl_3 и YbCl_3 исследованы в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента при температуре 1165 и 1170 К соответственно. В парах соединений наряду с мономерными молекулярными формами обнаружено незначительное количество димеров (до 3 мол.%). Определены параметры r_g -эффективной конфигурации мономерных молекул. Для молекул ErCl_3 и YbCl_3 величины межъядерных расстояний $r_g(\text{Ln}-\text{Cl})$ составили 2,436(5) и 2,416(5) Å, а значения валентных углов $\angle_g(\text{Cl}-\text{Ln}-\text{Cl})$ — 117,0(10)° и 117,2(10)° соответственно. Методами HF, B3LYP и MP2 с использованием сочетания энергетически-согласованного квазирелятивистского основного потенциала ECP_D, включающего 4f-электроны [$\text{Kr}4d^{10}4f^n$], с контрактированным валентным базисным набором [5s4p3d] для атомов Er и Yb и базиса MIDIX [4s3p1d] для атомов хлора выполнены расчеты равновесной конфигурации и частот колебаний мономерных и димерных молекул. Теоретически рассчитаны параметры эффективной r_g -конфигурации мономерных молекул, соответствующие температуре эксперимента. Показано, что различие между рассчитанным равновесным $r_c(\text{Ln}-\text{Cl})$ и рассчитанным температурно-усредненным $r_g(\text{Ln}-\text{Cl})$ расстояниями составляет 0,001—0,002 Å и не превышает погрешности определения $r_g(\text{Ln}-\text{Cl})$ параметра в электронографическом эксперименте. Показано, что экспериментальные параметры r_g -структуры не противоречат представлению о плоской равновесной геометрической конфигурации молекул ErCl_3 и YbCl_3 .

Ключевые слова: газовая электронография, масс-спектрометрия, трихлорид эрбия, трихлорид иттербия, состав пара, молекулярная структура, частоты колебаний, квантово-химические расчеты, ангармоничность колебаний.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные данные о геометрическом строении и частотах колебаний молекулы YbCl_3 в литературе отсутствуют. Молекула ErCl_3 была ранее изучена методом газовой электронографии авторами [1]. Эффективный валентный угол $\angle_g(\text{Cl}-\text{Er}-\text{Cl})$ существенно отличался от 120°, что послужило основанием для заключения о пирамидальности равновесной конфигурации молекулы ErCl_3 . Однако продолжение электронографических исследований рядов трихлоридов [2—5] и трибромидов [6—10] лантанидов (в том числе трибромида эрбия [7]) показали, что все молекулы LnHal_3 имеют незначительную пирамидальность эффективной конфигурации с валентным углом $\angle_g(\text{Hal}-\text{Ln}-\text{Hal})$ 115—117°, которая не противоречит представлениям о плоской или квазиплоской равновесной конфигурации молекул. Авторы работы [11], в которой исследован ИК спектр матрично-изолированных молекул ErCl_3 , также склоняются

* E-mail: g.v.girichev@mail.ru

в пользу их плоского строения, поскольку в области валентных частот обнаружена единственная полоса, отнесенная к дважды вырожденному колебанию $\nu_3(E')$ плоской молекулы. Эти аргументы явились основой для повторного экспериментального изучения строения молекулы ErCl_3 .

Теоретическое исследование строения и колебательного спектра молекул ErCl_3 и YbCl_3 было выполнено в работе [12] методом MP2 с эффективным остовным потенциалом ECP_D для атомов лантанидов и базисом VDZd для хлора. Получена плоская равновесная конфигурация обеих молекул и отмечено незначительное изменение геометрических и колебательных характеристик при переходе от ErCl_3 к YbCl_3 . В работе [13] в рамках плоской структуры молекул выполнен расчет межъядерного расстояния $r_e(\text{Er—Cl})$ и $r_e(\text{Yb—Cl})$ методом многоконфигурационного взаимодействия с эффективными остовными потенциалами на атомах лантанидов и хлора MCSCF/ECP_S, ECP_{Sd}, а в работе [14] расстояние $r_e(\text{Er—Cl})$ получено методом CISD + Q/ECP_{Df}, ECP_{Dd}. Следует отметить, что рассчитанные в работах [12, 13] расстояния $r_e(\text{Er—Cl})$ на 0,05 Å превышают экспериментальное значение $r_g(\text{Er—Cl})$ [1].

В данной работе приводятся результаты исследования трихлоридов эрбия и иттербия электронографическим методом с масс-спектральным контролем состава пара, а также результаты теоретического исследования геометрии и ядерной динамики свободных молекул ErCl_3 и YbCl_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводился на комплексе аппаратуры "электронограф/масс-спектрометр", построенном на базе серийных приборов ЭМР-100 и АПДМ-1 [15]. Препараты ErCl_3 и YbCl_3 (квалификации х.ч.) испарялись из графитовой ячейки при температуре 1165(10) и 1170(10) К соответственно. Сопло ячейки имело размеры (диаметр×длина) 0,6×1,6 мм, отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло >500. Температуру ампулы измеряли термпарой ВР-5/20.

Из литературы известно, что нагрев тригалогенидов некоторых лантанидов может сопровождаться диспропорционированием на дигалогенид и соответствующий молекулярный галоген. Так, тригалогениды европия переходят в газовую фазу исключительно в виде молекул EuX_2 и, в небольших количествах, в виде их димеров. Галоген же переходит в газовую фазу при относительно низких температурах на стадии разложения твердой фазы тригалогенида европия, приводящей к образованию твердого дигалогенида (см., например, [16]). Известно также, что галогениды самария и иттербия имеют склонность к такому диспропорционированию. В работе [17] было установлено, что быстрый нагрев образцов трихлоридов обоих отмеченных лантанидов приводит к заметному разложению и к сложному составу газовой фазы, состоящей из сопоставимых количеств ди- и трихлоридов, а также их димеров. В то же время, согласно данным тех же авторов, очень медленный подъем температуры исходного образца позволяет этого избежать, поскольку следы кристаллизационной воды при медленном нагреве в вакууме покидают конденсированную фазу, не катализируя процесс диспропорционирования.

В нашем случае при сублимации YbCl_3 не было обнаружено никаких признаков диспропорционирования, несмотря на то, что специальных мер по обезвоживанию влажного исходного препарата не предпринималось. Все операции с препаратом проводили на воздухе. Достижение рабочей температуры проводили в режиме быстрого нагрева (≤ 1 ч). На начальном этапе при низких (~100—200 °С) температурах происходила отгонка H_2O и HCl . Следов молекулярного хлора, который мог бы свидетельствовать о диспропорционировании трихлорида на ди-хлорид и хлор, в масс-спектре не обнаружено во всем изученном диапазоне температур 100—900 °С. Зарегистрированный масс-спектр (табл. 1) согласуется с масс-спектрами YbCl_3 , полученными ранее в других работах [17—19].

Анализ масс-спектральных данных показал, что в насыщенном паре над ErCl_3 и YbCl_3 наряду с мономерными молекулами присутствует незначительное количество димеров (до 2—4 мол.%). Других молекулярных форм в парах обнаружено не было. В табл. 1 приведены масс-

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры электронного удара паров ErCl₃ и YbCl₃ ($U_{\text{иониз}} = 50$ В)

Вещество	Литература	T, К	Относительная интенсивность ионов						Димер χ мол.% ^a МС/ЭГ
			Ln ⁺	LnCl ⁺	LnCl ₂ ⁺	LnCl ₃ ⁺	Ln ₂ Cl ₄ ⁺	Ln ₂ Cl ₅ ⁺	
ErCl ₃	Наст. работа [20] ^b	1165	48	22	100	18	—	9	2,2/1,5(10)
		1065	17,7	15,1	100	18,3	—	15,2	
YbCl ₃	Наст. работа [17] ^b [18] ^b [19] ^b	1170	56	54	100	10	6	10	3,6/1,5(10)
		1072	13,9	46,0	100	14,8	— ^b	— ^b	
		973	30,0	39,6	100	12,1	—	—	
		1063	27,0	41,4	100	10,0	—	—	

^a Относительная концентрация димеров в насыщенном паре (в мол.%), найденная по отношению токов ионов в масс-спектре и в анализе МНК интенсивности рассеяния электронов (см. раздел "Структурный анализ").

^b В цитируемых работах масс-спектры были получены при следующих значениях ионизирующего напряжения $U_{\text{ион}}$: 30 [17], 30 [18], 40 [19], 30 В [20].

^b В работе [17] авторы отмечают, что в масс-спектре YbCl₃ присутствуют, кроме указанных, также ионы Yb₂Cl₄⁺ и Yb₂Cl₅⁺, хотя численные значения относительных интенсивностей этих ионов не приводятся.

спектры паров ErCl₃ и YbCl₃, зарегистрированные во время съемки электронограмм, а также масс-спектры, зарегистрированные другими авторами.

Съемки электронограмм проводили с двух расстояний сопло ампулы—фотопленка $L_1 = 598$ мм и $L_2 = 338$ мм.

Как отмечено выше, в данной работе выполнено повторное электронографическое исследование трихлорида эрбия. Причина полученной высокой пирамидальности молекулы ErCl₃, найденной в работе [1], оставалась неясной. Возможно, она была связана с недостаточно надежным определением функций интенсивности рассеяния $I(s)$ и фона $G(s)$ в области малых углов рассеяния s .

Поскольку неопределенность в эффективной пирамидальности молекул трихлоридов лантанидов LnCl₃ в основном определяется погрешностями в параметрах терма Cl...Cl, который вносит заметный вклад в функцию $I(s)$ только в области малых углов рассеяния (до $s \approx 9 \text{ \AA}^{-1}$), для повышения надежности определения параметра $r_g(\text{Cl}\dots\text{Cl})$, наряду с традиционным экспериментом для ErCl₃ ($L_1 = 598$ мм при $U_{\text{уск}} = 70$ кВ и $L_2 = 338$ мм при $U_{\text{уск}} = 74$ кВ), был выполнен дополнительный эксперимент при условиях $L_1 = 598$ мм и $U_{\text{уск}} = 44$ кВ, который позволил получить функцию $I(s)$ в области малых углов рассеяния $s = 0,9 - 11,8 \text{ \AA}^{-1}$.

Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO. Фотометрирование электронограмм проводили на модернизированном микрофотометре MD-100 (Carl Zeiss, Jena) по процедуре, описанной в работе [21]. Расчет молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проведен в соответствии с выражением $sM(s) = \left(\frac{I(s)}{G(s)} - 1 \right) \cdot s$,

где $I(s)$ — полная интенсивность рассеяния электронов; $G(s)$ — линия фона.

Экспериментальные и теоретические кривые приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния и их разности приведены на рис. 1.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Анализ МНК функции $sM(s)$ проводили с помощью модифицированной версии программы KCED [22] с учетом сложного состава пара:

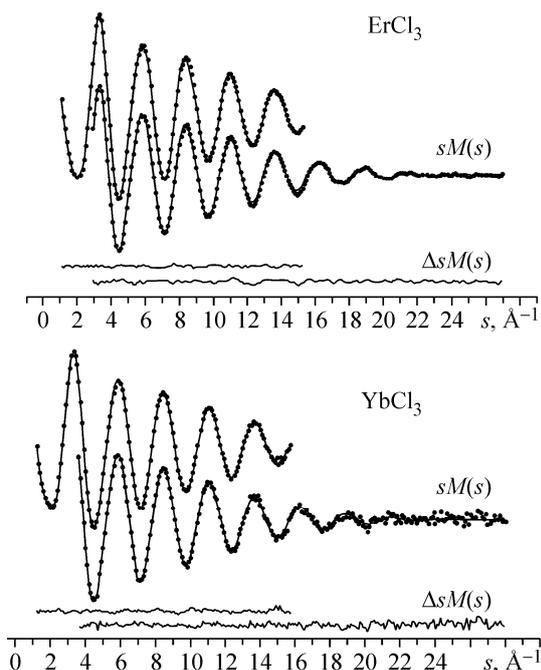


Рис. 1. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ (экспериментальная — точки, теоретическая — сплошная линия) и кривые разности $\Delta sM(s)$ для молекул ErCl_3 и YbCl_3 , соответствующие разным расстояниям сопло эффузионной ячейки—фотопленка

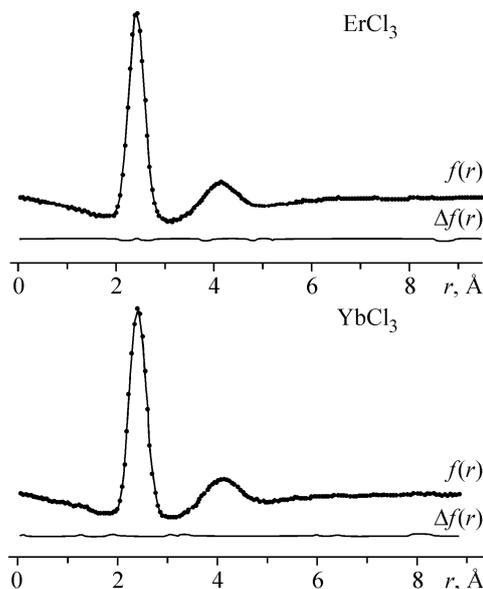


Рис. 2. Функции радиального распределения $f(r)$ (экспериментальная — точки, теоретическая — сплошная линия) и кривые разности $\Delta f(r)$ для молекул ErCl_3 и YbCl_3

$$sM_{\text{теор}}(s) = \alpha sM_{\text{теор}}(s)\text{LnCl}_3 + (1 - \alpha) \cdot sM_{\text{теор}}(s)\text{Ln}_2\text{Cl}_6.$$

Предполагалось, что молекулы ErCl_3 и YbCl_3 имеют ось симметрии третьего порядка. Для димерных молекул Ln_2Cl_6 принимали модель геометрического строения симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Ln—Cl_b . В качестве независимых параметров функции $sM(s)$ были выбраны коэффициент α , связанный с концентрацией молекулярных форм, межъядерное расстояние $r_a(\text{Ln—Cl})$, амплитуды колебаний $l(\text{Ln—Cl})$ и $l(\text{Cl—Cl})$, константа асимметрии $B(\text{Ln—Cl})$ и валентный угол $\angle_a(\text{Cl—Ln—Cl})$ мономерной молекулы, а также параметры димерной молекулы — валентные углы $\angle(\text{Cl}_t\text{—Ln—Cl}_t)$, $\angle(\text{Cl}_t\text{—Ln—Cl}_b)$ и величины $\Delta_1 = r_{h1}(\text{Ln—Cl}_t) - r_{h1}(\text{Ln—Cl})$ и $\Delta_2 = r_{h1}(\text{Ln—Cl}_b) - r_{h1}(\text{Ln—Cl})$. Параметры Δ_1 и Δ_2 устанавливают соответствие между длиной концевых и мостиковых связей в димере и длиной связи Ln—Cl в мономере.

Поскольку концентрация димерных молекул в паре невелика, определить все параметры молекул Ln_2Cl_6 не представляется возможным. В процессе анализа МНК уточняли лишь длины концевых и мостиковых связей для димеров Ln_2Cl_6 , связанные с расстоянием $r_{h1}(\text{Ln—Cl})$ мономера через разницу $\Delta_1 = -0,011$ и $\Delta_2 = 0,198 \text{ \AA}$, рассчитанную квантово-химически (HF/ECP_D, MIDIX). Вычисленные значения валентных углов в димере $\angle(\text{Cl}_t\text{—Ln—Cl}_t)$ и $\angle(\text{Cl}_t\text{—Ln—Cl}_b)$, равные 120° и 112° соответственно, в процессе анализа МНК функции $sM(s)$ не варьировали.

Зависимые межъядерные расстояния в димерной молекуле Ln_2Cl_6 рассчитывали в рамках r_{h1} -структуры. Необходимые для перехода от r_a -к r_{h1} -параметрам величины колебательных поправок ($\Delta r = r_a - r_{h1}$), а также величины амплитуд колебаний димеров Ln_2Cl_6 рассчитаны по программе SHRINK [23] с использованием масштабированных силовых постоянных, полученных методом HF/ECP_D, MIDIX.

Результаты анализа МНК отдельных отрезков функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, соответствующих расстояниям сопло ампулы—фотопленка $L_1 = 598$ и $L_2 = 338$ мм, а также результаты совместной обработки двух кривых, полученных при близких ускоряющих напряжениях, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры мономерных молекул ErCl₃ и YbCl₃ по результатам анализа МНК функций $sM(s)$

$s_{\min} - s_{\max}, \text{Å}^{-1}$	$r_a(\text{Ln}-\text{Cl}), \text{Å}$	$r_a(\text{Cl}\dots\text{Cl}), \text{Å}$	$l(\text{Ln}-\text{Cl}), \text{Å}$	$l(\text{Cl}\dots\text{Cl}), \text{Å}$	$B(\text{Ln}-\text{Cl}), \text{Å}^3 \cdot 10^5$	$R_f, \%$
ErCl ₃						
0,9—11,8	2,4303(6)*	4,1200(37)	0,0916(7)	0,2910(31)	5,2(9)	1,9
1,1—15,2	2,4335(4)	4,1385(36)	0,0905(4)	0,2998(29)	4,5(4)	1,8
2,9—26,9	2,4296(6)	4,1438(60)	0,0850(5)	0,2934(46)	2,5(4)	3,6
1,1—26,9	2,4326(4)	4,1320(38)	0,0887(3)	0,2989(29)	4,0(5)	3,0
YbCl ₃						
1,1—15,7	2,4131(5)	4,0992(43)	0,0871(5)	0,2910(35)	0,8(5)	2,2
3,2—27,5	2,4121(6)	4,1055(68)	0,0856(5)	0,2933(48)	1,0(4)	3,8
1,2—27,5	2,4127(4)	4,1027(37)	0,0866(3)	0,2927(28)	1,1(5)	3,0

* В скобках приведены стандартные отклонения $\sigma_{\text{МНК}}$.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и рассчитанные значения эффективных r_g -параметров (Å, град.) мономерных молекул ErCl₃ и YbCl₃

	$r_g(\text{Ln}-\text{Cl})$	$r_g(\text{Cl}\dots\text{Cl})$	$\angle_g \text{ClLnCl}$	$l(\text{Ln}-\text{Cl})$	$l(\text{Cl}\dots\text{Cl})$	$\delta(\text{Cl}\dots\text{Cl})$
ErCl ₃ , $T = 1134(20) \text{ K}$						
Эксп. [1]	2,430(5)	4,036(19)	112,3(20)	0,093(2)	0,308(15)	0,174(21)
ErCl ₃ , $T = 1165(10) \text{ K}$						
Эксп. наст. работа	2,436(5)	4,154(13)	117,0(10)	0,089(1)	0,299(9)	0,065(15)
HF	2,462	4,185	116,4	0,087	0,324	0,079
B3LYP	2,431	4,096	114,8	0,088	0,348	0,115
MP2	2,419	4,089	115,4	0,083	0,359	0,100
YbCl ₃ , $T = 1170(10) \text{ K}$						
Эксп. наст. работа	2,416(5)	4,124(12)	117,2(10)	0,087(1)	0,293(9)	0,061(15)
HF	2,437	4,149	116,7	0,087	0,319	0,072
B3LYP	2,408	4,066	115,2	0,086	0,332	0,104
MP2	2,395	4,067	116,3	0,082	0,348	0,080

Структурные параметры эффективной r_g -конфигурации мономерных молекул, найденные в результате электронографического эксперимента, представлены в табл. 3. Термически усредненные расстояния r_g рассчитаны на основании экспериментальных r_a -параметров, полученных при совместной обработке двух отрезков функции $sM(s)$ в интервале углов рассеяния $s = 1,1—26,9 \text{ Å}^{-1}$ для ErCl₃ и $s = 1,2—28,0 \text{ Å}^{-1}$ для YbCl₃.

Экспериментальные и теоретические функции радиального распределения и их разности показаны на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы ErCl₃ и YbCl₃ имеют открытую оболочку с разным числом $4f$ -электронов центрального атома. Электронная конфигурация $4f^{13}5s^25p^6$ трехзарядного иона Yb³⁺, стремящегося заполнить $4f$ -оболочку, и меньшая средняя энергия разрыва связи $E(\text{Yb}-\text{Cl}) = 95 \text{ ккал/моль}$ в молекуле YbCl₃ по сравнению с $E(\text{Er}-\text{Cl}) = 111 \text{ ккал/моль}$ в молекуле ErCl₃ позволяют пред-

положить, что соединения трехвалентного иттербия должны быть менее устойчивы, чем соединения эрбия, для которого трехвалентное состояние является предпочтительным (величины $E(\text{Ln—Cl})$ рассчитаны по данным работы [24]).

Различие в энергии связи может отразиться на геометрических и колебательных характеристиках двух рассматриваемых молекул. Поэтому вызывает особый интерес сопоставление результатов для ErCl_3 и YbCl_3 , полученных в настоящей работе.

Состав пара. Давление насыщенного пара, достаточное для проведения синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, было достигнуто при температуре 1165 и 1170 К для ErCl_3 и YbCl_3 соответственно. Как отмечалось выше, при сублимации YbCl_3 не было обнаружено никаких признаков термического диспропорционирования препарата. Масс-спектрометрические данные (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что в насыщенном паре как ErCl_3 , так и YbCl_3 присутствуют мономерные и димерные формы, причем количество димеров не превышает 4 мол.%. Наибольшую относительную интенсивность в масс-спектрах обоих соединений имеет ион со стехиометрией LnCl_2^+ . Результаты анализа МНК функции $sM(s)$ подтверждают масс-спектральные данные о незначительной концентрации димерных молекул в парах (см. табл. 1). Из анализа МНК электронографических данных было найдено, что насыщенный пар в условиях ЭГ/МС эксперимента состоял из мономерной и димерной молекулярных форм, и содержание мономера составило одинаковую для обоих исследуемых веществ величину 98,5(5) %.

Наблюдается хорошее согласие между значениями концентрации молекулярных форм, найденными по отношению токов ионов в масс-спектре и при анализе МНК приведенной интенсивности рассеяния электронов (см. табл. 1).

Параметры эффективной конфигурации. В табл. 3 приведены экспериментальные значения эффективных параметров молекул ErCl_3 и YbCl_3 , причем для первой из них — данные старого и нового эксперимента.

Полученные результаты для молекулы ErCl_3 подтвердили правильность рекомендуемого в работе [1] межъядерного расстояния $r_g(\text{Er—Cl})$. Однако эффективная пирамидальность молекулы оказалась существенно меньше и сравнима с эффективной пирамидальностью других молекул трихлоридов лантанидов [2—5]. В этом убеждают результаты трех независимых определений: при $L_1 = 598$ мм и $U_{\text{уск}} = 44$ кВ, $L_1 = 598$ мм и $U_{\text{уск}} = 70$ кВ, $L_2 = 338$ мм и $U_{\text{уск}} = 74$ кВ, в каждом из которых получены согласующиеся в пределах $3\sigma_{\text{МНК}}$ значения структурных параметров молекулы ErCl_3 (см. табл. 2).

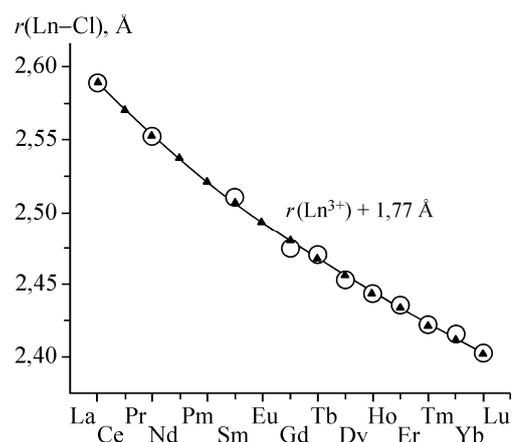
В силу того, что иттербий отличается от своих ближайших соседей способностью проявлять переменную валентность, выполненный эксперимент по YbCl_3 имеет особую значимость для установления зависимости геометрических и колебательных характеристик от электронного строения атома лантанида в ряду трихлоридов $\text{LaCl}_3\text{—LuCl}_3$.

Как видно из табл. 3, экспериментальные величины колебательных характеристик — амплитуд колебаний и эффекта сокращения — для двух молекул близки. Кроме того, молекулы имеют одинаковые значения эффективного валентного угла. Отличия наблюдаются лишь в межъядерных расстояниях, которые отражают эффект лантанидного сжатия. Таким образом, различие систем близлежащих электронных состояний, обусловленных различным числом 4f-электронов центрального атома, не оказывает заметного влияния на параметры эффективной ядерной конфигурации молекулы и ее динамику. Это подтверждается и характером зависимости эффективного межъядерного расстояния $r_g(\text{Ln—Cl})$ от порядкового номера атома металла $Z(\text{Ln})$, которая является плавной (рис. 3) и симбатной по отношению к аналогичной зависимости радиусов трехзарядных ионов Ln^{3+} [29]. Подобная зависимость $r(\text{Ln—Cl})$ от $Z(\text{Ln})$ была приведена в обзоре [30], однако она базировалась на меньшем числе экспериментальных точек, поскольку межъядерные расстояния в молекулах SmCl_3 [5], TmCl_3 [3], ErCl_3 и YbCl_3 [наст. работа] были определены позднее.

Теоретические исследования. Полученные нами экспериментальные параметры молекул тригалогенидов лантанидов могут быть полезны для тестирования и выбора оптимального метода расчета геометрических и колебательных характеристик молекул этого ряда.

Рис. 3. Зависимость межъядерных расстояний $r_g(\text{Ln—Cl})$ от порядкового номера атома лантанида в ряду трихлоридов LaCl₃—LuCl₃.

Кружки — экспериментальные данные (диаметры кружков равны удвоенной погрешности определения величин $r_g(\text{Ln—Cl})$). Треугольники — величины радиусов трехзарядных ионов Ln³⁺ [29], смещенные по оси y на 1,77 Å



Равновесная конфигурация и частоты колебаний. Обычно авторы квантово-химических расчетов для сопоставления с экспериментом используют параметры равновесной конфигурации молекул и гармонические частоты колебаний, несмотря на то что по физическому смыслу они отличаются от экспериментальных.

В табл. 4 для молекул ErCl₃ и YbCl₃, кроме литературных данных, показаны результаты выполненных нами расчетов геометрии и частот нормальных колебаний. В табл. 5 приведены рассчитанные геометрические параметры димерных молекул Er₂Cl₆ и Yb₂Cl₆. Все расчеты выполнены методами HF, B3LYP и MP2. При этом для атомов Ln был использован энергетически согласованный квазирелятивистский остовный потенциал ECP_D [25], включающий 4*f*-электроны атомов лантанидов [Kr4*d*¹⁰4*f*^{*n*}], в сочетании с контрактированным валентным базисным набором [5*s*4*p*3*d*]; для атомов хлора использован полноэлектронный базис MIDIX [4*s*3*p*1*d*] [26].

Остовный потенциал ECP_D не предназначен для описания магнитных свойств и электронных спектров молекул, включающих атомы лантанидов. Он предполагает квазистационарное состояние 4*f*-оболочки, которое, по сути, моделирует смесь низколежащих электронных 4*f*^{*n*} состояний атома Ln. Однако ECP_D, по нашему мнению, может быть использован для расчета геометрических параметров и силового поля молекул, поскольку 4*f*^{*n*} оболочка атомов Ln имеет малую протяженность и экранирована от валентных 5*d*- и 6*s*-электронов заполненными 5*s*²5*p*⁶-

Т а б л и ц а 4

Равновесное расстояние $r_e(\text{Ln—Cl})$ (Å) и гармонические частоты колебаний ω_i (см⁻¹) молекул YbCl₃ и ErCl₃ (симметрия D_{3h})

Метод расчета	$r_e(\text{Ln—Cl})$	$\omega_1(A'_1)$	$\omega_2(A'_2)$	$\omega_3(E')$	$\omega_4(E')$
ErCl ₃					
HF/ECP _D , MIDIX	2,460	335	51	360	75
B3LYP/ECP _D , MIDIX	2,432	337	19	363	76
MP2/ECP _D , MIDIX	2,419	349	46	379	68
MCSCF/ECP _S , ECP _{Sd} [13]	2,48*				
MP2/ECP _D , VDZ _d [12]	2,48	314	41	338	72
YbCl ₃					
HF/ECP _D , MIDIX	2,435	339	55	363	76
B3LYP/ECP _D , MIDIX	2,407	341	28	366	76
MP2/ECP _D , MIDIX	2,393	353	51	382	68
CISD+Q/ECP _{Df} , ECP _{Dd} [14]	2,438*				
MCSCF/ECP _S , ECP _{Sd} [13]	2,47*				
MP2/ECP _D , VDZ _d [12]	2,46	317	43	341	73

* Оптимизация расстояния $r(\text{Ln—Cl})$ в рамках D_{3h} -симметрии.

Рассчитанные равновесные геометрические параметры димерных молекул Er_2Cl_6 и Yb_2Cl_6 (Å, град.)

Метод*	$r_e(\text{Ln—Cl}_l)$	$r_e(\text{Ln—Cl}_b)$	$\angle(\text{Cl}_l\text{LnCl}_l)$	$\angle(\text{Cl}_l\text{LnCl}_b)$	$\angle(\text{Cl}_b\text{LnCl}_b)$
Er_2Cl_6					
V3LYP	2,418	2,619	118,6	112,4	83,6
HF	2,449	2,658	120,2	112,0	82,3
MP2	2,404	2,593	120,6	111,5	84,8
Yb_2Cl_6					
V3LYP	2,394	2,592	119,0	112,1	84,2
HF	2,424	2,631	120,7	111,8	82,8
MP2	2,379	2,564	121,2	111,2	85,5

* Во всех расчетах использовано сочетание энергетически-согласованного квазирелятивистского остовного потенциала ECP_D , включающего $4f$ -электроны атомов лантаноидов [$\text{Kr}4d^{10}4f^n$], с контрактированным валентным базисным набором $[5s4p3d]$ для атомов Ln [25] и полноэлектронного базиса MIDIX с контракцией $[5s4p2d]$ для атома хлора [26].

подоболочками. В этом случае ядерную конфигурацию молекулы и ее параметры следует считать условно "равновесными".

Для обеих молекул YbCl_3 и ErCl_3 в расчетах получена плоская равновесная конфигурация.

При переходе от метода HF к V3LYP и далее к MP2 расчетное значение $r_e(\text{Ln—Cl})$ заметно уменьшается, и это уменьшение сопровождается ростом валентных частот $\omega_1(A'_1)$ и $\omega_3(E')$. Сильнее всего от метода расчета зависит значение частоты $\omega_2(A''_2)$, ответственной за структурную нежесткость молекул. Причем методы HF и MP2 приводят к большим величинам $\omega_2(A''_2)$ и характеризуют молекулы YbCl_3 и ErCl_3 как существенно более жесткие, чем метод V3LYP.

Использование метода MP2 в сочетании с потенциалом ECP_D на атомах Ln и базиса VDZd [12] вместо базиса MIDIX на атомах хлора приводит к увеличению расстояния $r_e(\text{Ln—Cl})$ на 0,06 Å и уменьшению валентных частот колебаний, причем расчетное расстояние становится еще больше отличным от экспериментального.

Таким образом, наблюдается сильная зависимость рассчитанных расстояний $r_e(\text{Ln—Cl})$ и частот колебаний от сочетания метод/базис. Это обстоятельство делает полученные нами экспериментальные параметры молекул тригалогенидов лантанидов полезными для тестирования и оптимизации методов расчета геометрических и колебательных характеристик молекул этого ряда.

Расчет параметров эффективной r_g -конфигурации молекул. Как отмечалось выше, непосредственно сравнивать параметры r_e и r_g не корректно из-за их разного физического смысла. Поэтому нами был использован метод [27], позволяющий теоретически рассчитать эффективные r_g -параметры на основе потенциальных функций, полученных сканированием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль нормальных координат в рамках выбранного квантово-химического метода.

Расчет r_g -структуры, основанный на квантово-химическом анализе ППЭ, позволяет учесть как ангармоничность потенциальной функции, так и характер смещений ядер при внутримолекулярных движениях, форма которых может существенно отличаться от линейризованных координат, используемых в теории малых гармонических колебаний.

Для исследуемых молекул ErCl_3 и YbCl_3 методами HF, V3LYP и MP2 выполнено исследование сечений ППЭ вдоль нормальных координат Q_1 полносимметричного колебания A'_1 и Q_2 и неплоского колебания A''_2 . Определена ангармоничность этих колебаний, вносящая основной

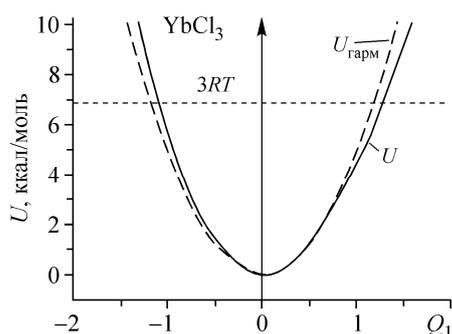


Рис. 4. Потенциальная функция $U(Q_1)$ для молекулы YbCl₃, полученная сканированием ППЭ вдоль координаты Q_1 полностью симметричного колебания A'_1 в варианте V3LYP/ECR_D, MIDIX (сплошная линия). Квадратичная функция (штриховая линия) рассчитана по формуле $U_{\text{гарм}}(Q_k) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_k^2$, где ω_1 — гармоническая частота колебания A'_1

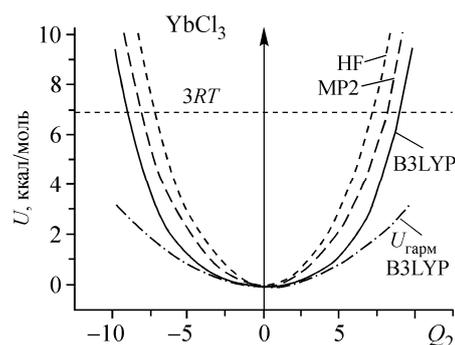


Рис. 5. Потенциальная функция $U_{\text{анг}}(Q_2)$ молекулы YbCl₃, полученная сканированием ППЭ вдоль координаты Q_2 колебания выхода из плоскости (HF, V3LYP, MP2 в сочетании с ECR_D, MIDIX). Тонкими линиями показана квадратичная функция $U_{\text{гарм}}(Q_2) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_2^2 Q_2^2$ (метод V3LYP)

вклад в различие между эффективным и равновесным расстоянием Ln—Cl и заметно влияющая на величину эффекта сокращения $\delta(\text{Cl}\dots\text{Cl})$.

На рис. 4 и 5 показаны потенциальные функции полностью симметричного валентного колебания A'_1 (V3LYP/ECR_D, MIDIX) и колебания выхода из плоскости A''_2 (HF, V3LYP, MP2 в сочетании с ECR_D, MIDIX) молекулы YbCl₃. Аналогичный вид имеют графики функций $U(Q_1)$ и $U(Q_2)$ молекулы ErCl₃. Координата Q_2 связана с мгновенной высотой пирамиды, возникающей при неплоском колебании, и соответствует модели "нежесткий инвертор" [27].

На тех же рисунках даны квадратичные функции $U_{\text{гарм}}(Q_k)$, рассчитанные по формуле

$$U_{\text{гарм}}(Q_k) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_k^2,$$

где ω_k — гармоническая частота колебания, полученная по стандартной процедуре в программе Gaussian-03 [28].

Ангармоничность потенциальных функций $U(Q_1)$ для исследуемых молекул оказалась невелика. Она приводит к некоторому эффективному удлинению межъядерного расстояния Ln—Cl (см. ниже) и практически не влияет на величину амплитуды $l(\text{Ln—Cl})$.

Вследствие симметричности ангармонической функции $U(Q_2)$ неплоского колебания среднее значение координаты $\langle Q_2 \rangle$ равно нулю и не зависит от метода расчета. В то же время метод расчета оказывает исключительно сильное влияние на вид функций $U(Q_2)$ (см. рис. 5) и значения гармонической частоты колебания $\omega_2(A''_2)$ (см. табл. 4). Особенно большое отличие между гармонической и ангармонической функциями $U(Q_2)$ наблюдается при использовании метода V3LYP (см. рис. 5). Использование в этом случае гармонической функции $U_{\text{гарм}}(Q_2)$ вместо $U_{\text{анг}}(Q_2)$ при расчете колебательных характеристик молекулы ведет к результатам, весьма далеким от экспериментальных и существенно отличающимся от рассчитанных в ангармоническом приближении. Так, замена $U_{\text{анг}}(Q_2)$ на гармоническую функцию $U_{\text{гарм}}(Q_2)$ приводит к величинам $\delta(\text{Cl}\dots\text{Cl}) = 0,235 \text{ \AA}$, $\angle_g(\text{ClYbCl}) = 109,6^\circ$, $l(\text{Cl}\dots\text{Cl}) = 0,484 \text{ \AA}$ вместо значений, приведенных в табл. 3 (строка V3LYP).

При неплоском колебании происходит изменение валентного угла и мгновенного межъядерного расстояния $r_i(\text{Ln—Cl})$. В методах HF, V3LYP и MP2 получено сходное уменьшение $r_i(\text{Ln—Cl})$ при увеличении координаты Q_2 . Таким образом, за счет неплоского колебания усредненное расстояние $\langle r(\text{Ln—Cl}) \rangle$ будет эффективно уменьшаться с увеличением амплитуды данного колебания (см. ниже).

Как отмечено выше, расчеты методами HF, V3LYP и MP2 в сочетании с ECP_D, MIDIX приводят к плоской равновесной конфигурации обеих молекул. Минимум потенциальной функции неплоского колебания симметрии A_2'' соответствует координате $Q_2 = 0$ (см. рис. 5, Q_2 определяется мгновенной высотой пирамиды).

Однако структурная нежесткость молекул, связанная с пирамидальной инверсией, предсказываемая методами HF, V3LYP и MP2, оказывается различной.

Из сопоставления значений рассчитанных колебательных характеристик $I(\text{Ln—Cl})$, $I(\text{Cl...Cl})$ и $\delta(\text{Cl...Cl})$ с экспериментальными величинами (см. табл. 3) можно сделать вывод, что метод V3LYP приводит к эффективной пирамидальности молекул, которая существенно превышает экспериментальную. Метод формально самого низкого теоретического уровня — HF — наиболее удачно описывает ядерную динамику молекул и воспроизводит экспериментальные колебательные характеристики с учетом погрешности определения последних. Поэтому можно полагать, что частоты колебаний и форма потенциала неплоского колебания $U(Q_2)$ (см. рис. 5) молекул ErCl_3 и YbCl_3 близки к тем, которые получены методом HF/ECP_D, MIDIX.

Преимущество метода V3LYP состоит в лучшем определении межъядерного расстояния $r_g(\text{Ln—Cl})$.

Различие между величинами равновесного $r_e(\text{Ln—Cl})$ и эффективного $r_g(\text{Ln—Cl})$ расстояний. Рассчитанная величина $r_g(\text{Ln—Cl})$ учитывает ангармоничность полносимметричного ν_1 и неплоского ν_2 колебаний (вырожденные колебания $\nu_3(E')$ и $\nu_4(E')$ не дают вклада в эффективное изменение межъядерного расстояния Ln—Cl [27]). Ангармоничность функции $U(Q_1)$ приводит к эффективному увеличению расстояния $r(\text{Ln—X})$ на $\sim 0,003\text{—}0,004 \text{ \AA}$, а ангармоничность функции $U(Q_2)$ и зависимость расстояния $r(\text{M—X})$ от координаты Q_2 — к его эффективному сокращению на $0,003\text{—}0,004 \text{ \AA}$. Суммарное изменение межъядерного расстояния Ln—Cl оказывается незначительным (см. табл. 3) и в несколько раз меньше экспериментальной погрешности параметра $r_g(\text{Ln—Cl})$. В результате появляется возможность непосредственно сравнивать величины разных по физическому смыслу параметров $r_e(\text{Ln—Cl})$ и $r_g(\text{Ln—Cl})$.

Проводя такое сопоставление, можно сделать вывод, что значения $r_e(\text{Ln—Cl})$ молекул трихлоридов Er и Yb , рассчитанные в работах [12, 13], являются существенно завышенными по сравнению с экспериментальными $r_g(\text{Ln—Cl})$.

Отметим, что сделанный вывод о небольшом различии между величинами равновесного $r_e(\text{Ln—Cl})$ и эффективного $r_g(\text{Ln—Cl})$ расстояний при высокой температуре (более 1000 К) для данной группы молекул основан на более высоком приближении описания ядерной динамики по сравнению с традиционным подходом, опирающимся на учет температурных эффектов в гармоническом приближении и линеаризованных колебательных координатах, а ангармонических эффектов — в приближении квазидвухатомной молекулы [31].

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32804.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Пелинец О.В. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 2. — С. 285 — 293.
2. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Краснов А.В., Краснова О.Г. // Там же. — № 3. — С. 480 — 488.
3. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Краснов А.В. // Там же. — № 1. — С. 185 — 189.
4. Giricheva N.I., Zakharov A.V., Shlykov S.A., Girichev G.V. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 2000. — P. 3401 — 3403.
5. Гиричева Н.И., Шлыков С.А., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 5. — С. 855 — 865.
6. Гиричева Н.И., Шлыков С.А., Чернова Е.В. и др. // Там же. — 2005. — **46**, № 6. — С. 1031 — 1037.
7. Zakharov A.V., Giricheva N.I., Vogt N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 2001. — P. 3160 — 3162.
8. Zakharov A.V., Vogt N., Shlykov S.A. et al. // Struct. Chem. — 2003. — **14**, N 2. — С. 193 — 197.
9. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 1. — С. 50 — 58.

10. *Zakharov A.V., Vogt N., Shlykov S.A. et al.* // J. Mol. Struct. – 2004. – **707**. – P. 147 – 152.
11. *Перов П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. Химия. – 1975. – **16**, № 3. – С. 281 – 283.
12. *Joubert L., Picard G., Legendre J.J.* // Inorg. Chem. – 1998. – **37**. – P. 1984.
13. *Cundari T.R., Sommerer S.O., Strohecker L.A., Tippett L.* // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**. – P. 7058.
14. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1991. – **235**. – P. 67.
15. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техн. эксперим. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169; *Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. – 1984. – № 2. – С. 187 – 190.
16. *Пелипец О.В.* // Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Иваново: ИГХТУ, 2000.
17. *Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др.* // Журн. физич. химии. – 1997. – **71**, № 2. – С. 216–221.
18. *Червонный А.Д.* // Автореф. дисс. канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1975 (цитировано по [17]).
19. *Евдокимов В.И., Балугев А.В., Сапегин А.М.* // Отчет. № Гос. регистрации 80072637. ИНХП АН СССР, Черногловка. – 1984. – С. 63 (цитировано по [17]).
20. *Погребной А.М., Моталов В.Б., Кузнецов А.Ю. и др.* // Журн. неорг. химии. – 2002. – **47**, № 1. – С. 102 – 106.
21. *Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И.* // Изв. вузов. Технол. текстил. пром-ти. – 2000. – **2**. – С. 142 – 146.
22. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stølevik R.* // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
23. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. – 2001. – **67**. – P. 567– 568.
24. *Сапегин А.М., Балугев А.В., Евдокимов В.И.* // Журн. физ. химии. – 1984. – № 12. – С. 2955 – 2957.
25. *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. – 1989. – **75**. – P. 173.
26. *Easton R.E., Giesen D.J., Welch A. et al.* // Ibid. – 1996. – **93**. – P.281.
27. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Смородин С.В.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 452 – 461. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Смородин С.В.* // Там же. – № 4. – С. 643 – 649.
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
29. *Waber J.T., Cromer P.T.* // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**, N 12. – P. 4116 – 4123.
30. *Hargittai M.* // Chem. Rev. – 2000. – **100**, N 6. – P. 2233 – 2301.
31. *Bartell L.S.* // J. Chem. Phys. – 1963. – **38**. – P. 1827 – 1833.