

УДК 539.194

Е.И. ВОЙТ, А.В. ВОЙТ, В.К. ГОНЧАРУК, В.И. СЕРГИЕНКО

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПЕНТАФТОРИДА НИОБИЯ

В рамках нерелятивистского приближения метода ДВ- X_α исследовано геометрическое и электронное строение различных конфигураций пентафторида ниобия. В кластерном приближении показано, что для жидкой и газообразной фаз наиболее вероятно присутствие мономера NbF_5 в различных геометрических конфигурациях и циклического тримера $[\text{NbF}_5]_3$ (симметрии D_{3h}). Образование бесконечных цепей $[\text{NbF}_5]_n$ маловероятно. Значения рассчитанных геометрических параметров для наиболее устойчивых кластеров находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Строение пентафторида ниобия в жидкой и газовой фазах являлось объектом пристального внимания многих авторов [1—9], однако до настоящего времени многие вопросы не получили однозначного разрешения. На основании результатов различных экспериментов было предложено несколько моделей строения молекулы пентафторида ниобия: мономеры в виде тригональной бипирамиды (симметрия D_{3h}) [1, 2], тетрагональной пирамиды (C_{4v}) [3, 4], димеры (D_{2h}) [8], цистримеры (D_{3h}) [5—8], тетрамеры (D_{4h}) [6, 8, 9].

В настоящей работе в рамках нерелятивистского приближения дискретно-вариационного метода (ДВМ- X_α) [10] проведено исследование геометрического и электронного строения пентафторида ниобия. Детали расчетов приведены в работе [11]. В качестве базиса использовали численные функции Хартри — Фока, рассчитанные для атома Nb в состоянии $D_{5/2}$ и атома F в состоянии $P_{1/2}$. Для Nb базис был дополнен поляризационной $5p$ -функцией с экспонентой 1,5, а для F — диффузной $3d$ -функцией с экспонентой 2. Квантовохимические расчеты пентагалогенидов ниобия проводились и ранее [12], но нам неизвестны попытки систематического исследования электронного и геометрического строения кластеров пентафторида ниобия.

МОНОМЕР NbF_5

Изолированный мономер NbF_5 (аналогично MoF_5 [11]) был рассмотрен в трех возможных конфигурациях — тригональной бипирамиды (D_{3h}), тетрагональной пирамиды (C_{4v}) и искаженной тригональной бипирамиды (C_{2v}) (рис. 1). Как было установлено [11], именно эта низкосимметричная конфигурация является наиболее выгодной для MoF_5 . Модель симметрии C_{2v} также была признана наиболее удачной для молекул CrF_5 и MoCl_5 авторами работ [13, 14] при описании электронографических данных. Проведенные нами расчеты показали, что для пен-

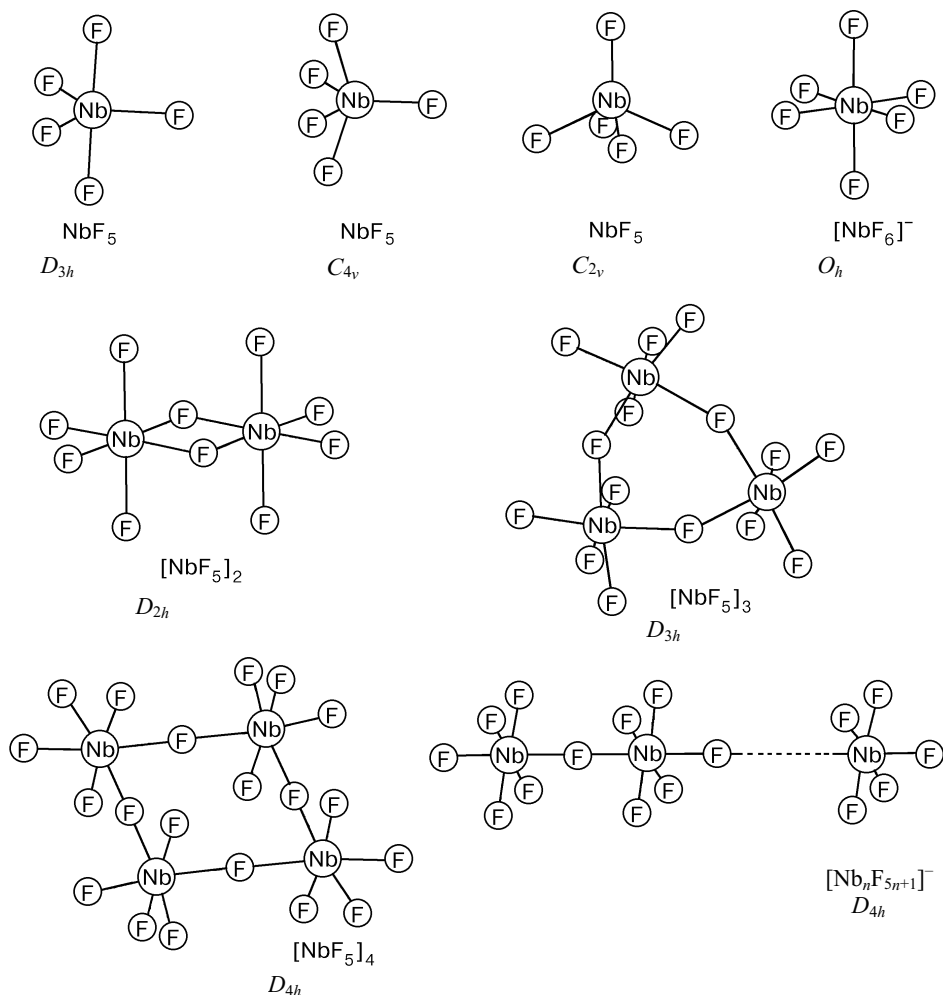


Рис. 1. Геометрические конфигурации различных кластеров пентафторида ниобия

тафторида ниобия эта закономерность сохраняется, но в отличие от пентафторида молибдена разность значений полных энергий этих конфигураций мономеров незначительна ($\sim 0,3$ эВ), что позволяет предполагать возможность проявления эффекта псевдообращения или существования при нормальных условиях динамического равновесия между различными конфигурациями.

В дальнейшем при вычислении энергий образования более сложных систем мы использовали полную энергию мономера NbF_5 в виде искаженной тригональной бипирамиды (C_{2v}). Электронные характеристики и оптимальные геометрические параметры искаженной бипирамиды NbF_5 приведены в табл. 1, там же представлены данные для других исследованных кластеров.

Т а б л и ц а 1

Параметры геометрического и электронного строения кластеров [NbF₅]_n

Параметры	NbF ₅ (C _{2v})	[NbF ₅] ₂ (D _{2h})	[NbF ₅] ₃ (D _{3h}) Кольцо	[NbF ₅] ₄ (D _{4h}) Тетрамер
R _{экв} , Å	1,89, 1,87	1,88	1,84	1,82
R _{акс}	1,88			1,86
R _{мост}		2,14	2,03	2,09
α, град	95,0, 119,1	42,1	170,0, 87,4	169,8, 92,6
QNb	1,586	1,560	1,594	1,581
QF _{экв}	-0,326, -0,311	-0,293	-0,305	-0,310
QF _{акс}	-0,319	-0,305	-0,311	-0,296
QF _{мост}		-0,363	-0,360	-0,368
P(Nb—F) _{экв}	0,177, 0,172	0,179	0,176	0,175
P(Nb—F) _{акс}	0,183	0,182	0,177	0,175
P(Nb—F) _{мост}		0,112	0,118	0,121
q(4d)Nb	2,963	2,969	2,928	2,925
q(5s)Nb	0,080	0,113	0,111	0,118
q(5p)Nb	0,325	0,312	0,323	0,354
q(2p)F _{экв}	5,360, 5,362	5,351	5,351	5,341
q(2p)F _{акс}	5,363	5,336	5,361	5,357
q(2p)F _{мост}		5,416	5,441	5,446
q(2s)F _{экв}	1,943, 1,945	1,942	1,939	1,941
q(2s)F _{акс}	1,944	1,945	1,942	1,941
q(2s)F _{мост}		1,937	1,917	1,922
E _{взмо} , эВ	-8,947	-9,953	-9,962	-9,827
E _{нсм} , эВ	-4,448	-5,676	-5,163	-5,351
E _{total} , а.е.	-4255,952	-8511,960	-12767,963	-17023,940
ΔE _{обр} , эВ		-1,53	-2,89	-3,59
ΔE _{полим} , эВ		-0,76	-0,96	-0,90

ДИМЕР Nb₂F₁₀

Расчет димера Nb₂F₁₀ был проведен для кластера в виде двух октаэдров, соединенных ребром (см. рис. 1). Оптимизировались расстояния Nb—F, Nb—F_{мост} и угол F_{мост}—Nb—F_{мост} (см. табл. 1). В структуре димера отчетливо выделяются мостиковые атомы фтора. По сравнению с концевыми связями Nb—F_{конц} расстояние Nb—F_{мост} значительно увеличено (2,14 Å). Аналогичным образом проявляется отличие F_{мост} и F_{конц} при анализе значений других параметров электронного строения системы — эффективных зарядов, заселенностей перекрытия АО и заселенностей отдельных АО атомов фтора. Энергия образования димера по пути реакции 2NbF₅ = Nb₂F₁₀ равна -1,53 эВ. Таким образом, согласно нашим расчетам, образование димеров обсуждаемой структуры энергетически оправдано, что предполагает возможность образования таких частиц в газообразной и конденсированных фазах. Из рассмотрения электронных характеристик следует, что при образовании димера понижается ионность связи Nb—F для концевых атомов фтора, а связь Nb—F_{мост} становится существенно более ионной. Увеличивается роль в образовании комплекса молекулярных орбиталей, состоящих из 4d- (незначительно) и 5s-АО Nb. Исходя из порядков перекрытия связей Nb—F, можно говорить об увеличении прочности связи Nb—F с концевыми атомами

фтора (0,176, 0,181 е) и образовании ослабленной связи $N - F_{\text{мост}}$ (0,110 е). Судя по порядкам перекрытия связей между атомами ниобия (-0,129 е), в димере предложенной конфигурации обнаруживается довольно большое отталкивание между центральными атомами. Но эффект $4d(\text{Nb}) - 2p_{\sigma}(\text{F})$ связывания превосходит это отталкивание, что и является причиной стабильности комплекса.

ТРИМЕРЫ $[\text{NbF}_5]_3$

При исследовании пентафторида молибдена [11] было показано, что образование тримерных цепочек Mo_3F_{15} (C_{2v}) из двух октаэдров и тригональной бипирамиды с мостиковыми атомами фтора в *транс*- и *цис*-положениях не приводит к выигрышу энергии. Энергия образования подобной *транс*-цепочки пентафторида ниобия $[\text{NbF}_5]_3$ также высока (2,97 эВ), что исключает возможность образования такого кластера. Попытка найти оптимальную геометрическую конфигурацию аналогичной *цис*-цепочки $[\text{NbF}_5]_3$ также оказалась неудачной.

В случае образования циклического тримера симметрии D_{3h} (см. рис. 1) из мономеров (симметрии C_{2v}) был получен значительный энергетический выигрыш $\Delta E = -2,89$ эВ. Как показывает анализ параметров электронной структуры циклического тримера, это, видимо, обусловлено повышением ковалентности связей $\text{Nb} - \text{F}$ и уменьшением отталкивания между атомами ниобия (заселенность перекрытия связей $\text{Nb} - \text{Nb}$ уже -0,05 е). Наибольший эффект в повышение стабильности системы вносят МО, построенные с доминирующим участием $2p_{\sigma}$ -АО мостиковых атомов фтора.

ТЕТРАМЕР $[\text{NbF}_5]_4$

Для подтверждения корректности выбранного расчетного метода нами было проведено исследование одной ячейки реально существующей кристаллической фазы пентафторида ниобия Nb_4F_{20} , предложенной Эдвардсом в [15] (см. рис. 1). Исследование проводилось в конфигурации замкнутого квадрата симметрии D_{4h} . Как и следовало ожидать, возможность образования тетрамера подтверждает отрицательное значение энергии образования по пути объединения мономеров (-3,59 эВ). По нашим расчетам аксиальные атомы фтора наклонены в сторону от кольца на $2,6^\circ$, а экваториальные атомы F отклоняются в сторону кольца на $10,2^\circ$ от октаэдрического положения. Расстояния $\text{Nb} - F_{\text{акс}}$ (1,86 Å), $\text{Nb} - F_{\text{экв}}$ (1,82 Å), $\text{Nb} - F_{\text{мост}}$ (2,09 Å) удовлетворительно совпадают с кристаллографическими данными. Понижение симметрии тетрамера до D_{2h} в рассмотренном кластере в отличие от пентафторида молибдена [11] не приводит к понижению энергии, однако следует отметить структурную нежесткость исследуемой системы, поскольку попарное изменение длин мостиковых связей на 0,02 Å приводит к изменению полной энергии всего на 0,07 эВ.

ПОЛИМЕРЫ $[\text{Nb}_n\text{F}_{5n+1}]^-$

Исследование бесконечных *транс*-цепей, предложенных как модель строения пентафторидов некоторых переходных элементов [16, 17], было проведено на кластерах $[\text{Nb}_n\text{F}_{5n+1}]^-$ (где $n = 1, 2, 3, 4, 5$) (см. рис. 1). Для каждого кластера оптимизировались расстояния $\text{Nb} - F_{\text{мост}}$ и $\text{Nb} - F_{\text{конц}}$. Оптимальные геометрические параметры и некоторые электронные характеристики систем приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры геометрического и электронного строения полимерных кластеров [Nb_nF_{5n+1}]⁻

Параметр	[NbF ₆] ⁻ (O _h)	[Nb ₂ F ₁₁] ⁻ (D _{4h})	[Nb ₃ F ₁₆] ⁻ (D _{4h})	[Nb ₄ F ₂₁] ⁻ (D _{4h})	[Nb ₅ F ₂₆] ⁻ (D _{4h})
R _{конц} , Å	1,91	1,89	1,80	1,79	1,79
R _{мост} , Å		2,00	2,00	2,00	2,00
QNb	1,322	1,442	1,567	1,584	1,599
QF _{конц}	-0,387	-0,353	-0,325	-0,322	-0,317
QF _{мост}		-0,363	-0,363	-0,359	-0,358
P(Nb—F _{конц})	0,176	0,181	0,163	0,158	0,158
P(Nb—F _{мост})		0,107	0,129	0,113	0,120
E _{total} , а.е.	-4355,704	-8611,676	-12867,640	-17123,602	-21379,559
ΔE _{обр} , эВ		-0,55	-0,86	-1,14	-1,28
ΔE _{полим} , эВ		-0,28	-0,29	-0,29	-0,26

Энергия полимеризации определялась как удельная энергия образования ($E_{\text{полим}} = E_{\text{обр}}/n$), $E_{\text{обр}}$ рассчитывалась по пути реакции $[\text{NbF}_6]^- + (n-1)[\text{NbF}_5] = [\text{Nb}_n\text{F}_{5n+1}]^-$. Из результатов расчета следует, что при удлинении цепи энергия полимеризации сохраняется приблизительно постоянной и равной примерно -0,28 эВ. Видно, что образование полимерных цепей такого строения возможно, но значительно менее выгодно, чем образование замкнутого триядерного кольца.

На рис. 2 представлена диаграмма молекулярных орбиталей исследованных систем. На диаграмме отмечена только группа валентных МО, принимающих заметное участие в образовании комплексов. Все МО разбиты на несколько групп: I — группа связывающих МО, построенная как комбинация 4d-АО Nb и 2p-АО F, II — слабосвязывающих и антисвязывающих МО, состоящая из основных вкладов 2p-АО различных атомов фтора с небольшой примесью 4d-, 5s-АО центрального атома, III — группа НСМО с основным вкладом 4d-АО Nb. Расчеты показывают, что все рассмотренные кластеры имеют сходную структуру энергетических уровней. В I группе молекулярные орбитали расположены в следующем порядке: в самом низу МО, состоящие из 2p_σ-АО F_{мост} и 4d-АО Nb, затем 2p_π-АО F_{мост} и 4d-АО Nb, выше МО, состоящие из 2p_σ-АО F_{конц} и 4d-АО Nb, и, наконец, 2p_π-АО F_{конц} и 4d-АО Nb. Во второй группе сохраняется тот же порядок 2p-АО фтора, причем МО, состоящие из 2p_π-АО F_{конц}, являются антисвязывающими. ВЗМО для всех кластеров состоит из групповых вкладов 2p_π-АО концевых атомов фтора. В образовании комплекса заметны две противоположные тенденции: с одной стороны, стремление систем к увеличению 4d — 2p перекрывания, с другой — нарастающее отталкивание отрицательно заряженных атомов фтора при их сближении. Образование мостиковой связи стабилизирует все исследованные системы.

В случае димеров электростатическое отталкивание атомов фтора заметно уменьшено по сравнению с мономером (C_{2v}) за счет удлинения мостиковых расстояний и перераспределения избытка отрицательного заряда атомов фтора на два центральных атома. Как следует из проведенного анализа, основной вклад в связывание в системе вносит взаимодействие АО 2p_σ(F_{мост}) — 4d(Nb), тогда как эффекты разрыхления связей Nb—F обусловлены взаимодействием АО 2p_π(F_к) — 4d(Nb). Основной вклад в снижение стабильности обсуждаемого комплекса вносит отталкивание атомов ниобия, что подтверждается увеличением расщепле-

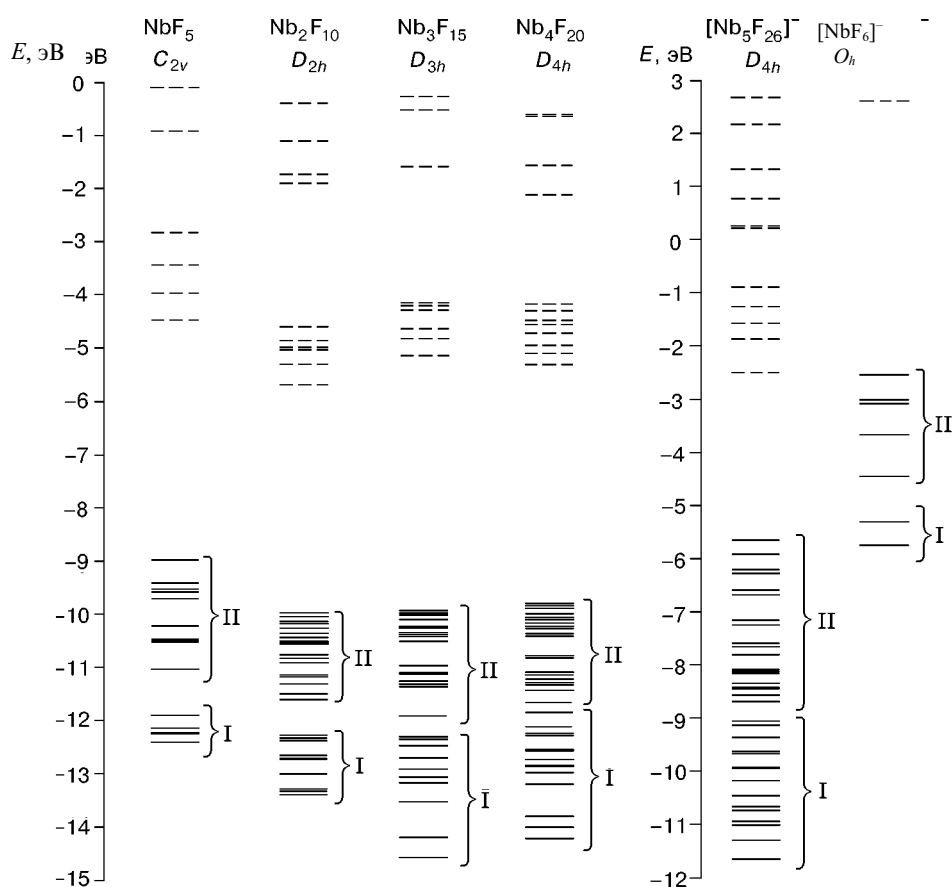


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней исследованных кластеров пентафторида ниобия

ния d -орбиталей ниобия в поле лигандов. В кольцевой структуре уже заметна значительная стабилизация МО состава $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xy}$ — $2p_{\sigma}$ F_{мост} по сравнению с димером. Отталкивание атомов Nb практически исчезает, вследствие чего укорачивается мостиковая связь и увеличивается заселенность перекрывания связи Nb — F_{мост}. Заряды на атомах фтора распределяются более равномерно. В тетрамере наблюдается полная аналогия с тримером, но все группы молекулярных орбиталей немного расширены из-за возросшего количества звеньев. В случае образования бесконечных цепей трудно так отчетливо разделить диаграммы молекулярных орбиталей на отдельные группы, но основные закономерности расположения молекулярных орбиталей сохраняются.

Таким образом, на основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы.

В жидкой и газообразной фазах пентафторида ниобия вероятнее всего существует динамическое равновесие между мономерами NbF₅ различной конфигурации и ассоциатами, из которых наиболее предпочтителен циклический тример [NbF₅]₃ (D_{3h}). В области низких температур мономер будет существовать в основном в виде искаженной тригональной бипирамиды (C_{2v}). Часто поднимаемый (при интерпретации колебательных спектров) вопрос о точечной группе симметрии молекулы пентафторида ниобия в жидкой и газовой фазах [18, 19] нам представляется некорректным в силу вытекающей из расчетов структурной нежесткости. Та же

структурная нежесткость, обнаруженная в ассоциатах пентафторида ниобия, особенно в тетрамере [NbF₅]₄, является одной из предпосылок его стеклообразующей способности [20].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32672а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaunt J., Ainscough J.B. // Spectrochim Acta. – 1956. – **10**. – P. 57.
2. Selig A., Reis A., Gasner E.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – **30**. – P. 2087.
3. So S.P. // J. Mol. Struct. – 1973. – **16**. – P. 311.
4. Acquista N., Abramowitz S. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 12. – P. 5221.
5. Beattie I.R., Livingston K.M.S., Ozin G.A. et al. // J. Chem. Soc. – 1969. – **A**. – P. 958.
6. Mayilavelan S., Balakishnan R. // J. Mol. Struct. – 1988. – **178**. – P. 201 – 206.
7. Brunvoll I., Ischenko A.A., Spiridonov V.P. // Acta Chem. Scand. – 1980. – **A**, N 35. – P. 733 – 735.
8. Preiss H. // Z. Anorg. All. Chem. – 1972. – **389**. – P. 280 – 292.
9. Спиридонов В.П., Романов Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. – 1968. – С. 10 – 14.
10. Gutsev G.L., Levin A.A. // J. Chem. Phys. – 1974. – **51**, N 3. – P. 459.
11. Войт Е.И., Войт А.В., Гончарук В.К., Сергиенко В.И. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 3. – С. 460 – 467.
12. Сураева Н.И., Ионова Г.В., Перишина В.Г. и др. // Журн. неорганической химии. – 1996. – **41**, № 7. – P. 1190 – 1197.
13. Faegri K., Martinsen K-G., Strand T.G., Volden H.V. // Acta Chem. Scand. – 1993. – **47**. – P. 547 – 553.
14. Jacobs E.J., Hedberg L., Hedberg K. et al. // J. Phys. Chem. – 1984. – **88**, N 10. – P. 1935 – 1936.
15. Edwards A.J. // Chem. Comm. – 1964. – **A**. – P. 3714 – 3718.
16. Икорский В.Н., Халдоиниди К.А. // Тез. докл. VI Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. – Новосибирск, 1981. – С. 50.
17. Edwards A.J., Jones G.R. // J. Chem. Soc. – 1969. – **A**. – P. 1951 – 1954.
18. Ramaswamy K., Ramanathan P. // Spectrosc. Lett. – 1979. – **12**. – P. 293.
19. Redington R.L., Aljjibury A.L.K. // J. Mol. Spectrosc. – 1971. – **37**. – P. 494.
20. Федоров П.П. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 6. – С. 1141 – 1152.

Институт химии ДВО РАН
пр. Столетия Владивостока, 159
Владивосток 690022
E-mail: chemi@online.ru

Статья поступила
15 мая 1998 г.