

УДК 539.27:544.18:621.384.8:546.669

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ LuBr₃ 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.

Насыщенный пар трибромида лютеция исследован в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента при температуре 1161(10) К. В паре наряду с мономерными молекулярными формами обнаружено незначительное (до 3 мол.%) количество димеров. Определены параметры эффективной конфигурации мономерной молекулы. Величина межъядерного расстояния $r_g(\text{Lu—Br})$ составила 2,553(5) Å, а значение эффективного валентного угла $\angle_g(\text{Br—Lu—Br})$ равно 115,3(10)°. С использованием потенциальных функций, полученных методом B3LYP при сканировании ППЭ вдоль колебательных координат, рассчитаны температурно-усредненные r_g -параметры, которые сравниваются с аналогичными экспериментальными величинами. Показано, что геометрическая модель молекулы LuBr₃ симметрии D_{3h} не противоречит экспериментальным данным. Теоретически исследована зависимость r_g -параметров молекулы LuBr₃ от температуры пара.

Ключевые слова: газовая электронография, масс-спектрометрия, трибромид лютеция, молекулярная структура, частоты колебаний.

Строение молекулы LuBr₃ методом газовой электронографии изучается повторно. В ходе первого исследования, выполненного в 1974 г., были получены значения межъядерных расстояний $r_g(\text{Lu—Br})$ и $r_g(\text{Br...Br})$ и соответствующих среднеквадратичных амплитуд колебаний [1]. Большая величина амплитуд колебаний $l(\text{Br...Br})$ при температуре эксперимента 1200(100) К, а также меньшая рассеивающая способность терма Br...Br по сравнению с термом Lu—Br обуславливают незначительный вклад в экспериментальную кривую молекулярной составляющей интенсивности от рассеяния на паре атомов Br...Br и затрудняют установление симметрии молекулы [1].

Определение симметрии равновесной геометрической конфигурации молекулы LuBr₃ в работе [1] выполнено путем сравнения экспериментального и теоретического эффектов сокращения $\delta(\text{Br...Br})$. Последний был рассчитан по оцененным частотам колебаний. Отметим, что спектроскопические исследования трибромидов лантанидов [2, 3] во время выполнения работы [1] еще не были проведены.

Величина $\delta(\text{Br...Br})$ молекулы LuBr₃, рассчитанная в гармоническом приближении по оцененным частотам колебаний, оказалась несколько меньше, чем разница $\sqrt{3}r_g(\text{Lu—Br}) - r_g(\text{Br...Br})$. Это, по мнению авторов [1], свидетельствовало о слегка пирамидальной равновесной конфигурации молекулы LuBr₃. Экспериментальный материал, полученный в работе [1], был детально проанализирован автором [4], и было сделано то же заключение о строении этой молекулы. Эти данные, верные в отношении межъядерного расстояния Lu—Br и ошибочные,

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

как будет показано ниже, в отношении симметрии, вошли во все справочные издания и обзоры (см., например, [5—7]). Важно отметить, что надежность сделанных авторами [1, 4] выводов о типе симметрии молекулы LuBr_3 в значительной степени зависела от величин оцененных частот колебаний и применимости гармонического приближения для описания ядерной динамики этой молекулы.

Кроме того, для испарения препарата в работе [1] была использована градиентная ампула, в результате чего погрешность в измерении температуры пара оказалась большой. В то же время точное определение температуры эксперимента важно для сопоставления экспериментальных и теоретических значений амплитуд колебаний и эффектов сокращения, которые существенно зависят от температуры.

Геометрическое строение молекулы LuBr_3 изучалось в ряде работ с помощью квантово-химических расчетов, результаты которых подробно проанализированы в обзоре [6]. Все эти работы предсказывают плоскую геометрию молекулы симметрии D_{3h} , однако, в зависимости от выбранного метода расчета и набора базисных функций, величина равновесного межъядерного расстояния колеблется в пределах $0,05 \text{ \AA}$, что на порядок больше точности рутинного электронографического эксперимента.

Со времени первого изучения строения молекулы трибромид лютетия аппаратура и методика электронографического эксперимента претерпели значительные изменения. Настоящее исследование выполнено с использованием комплекса аппаратуры, объединяющей возможности электронографического и масс-спектрометрического экспериментов (ЭГ/МС). Благодаря более совершенной дифракционной технике и компьютерной системе микрофотометрирования, увеличена точность и расширены границы определения функции полной интенсивности рассеяния электронов $I(s)$. Появилась возможность проводить непрерывный мониторинг состава пара в процессе электронографического эксперимента.

В настоящей работе приведены результаты ЭГ/МС исследования насыщенного пара трибромид лютетия. Рассмотрены вопросы о составе пара, геометрическом строении мономерных молекул LuBr_3 , возможности использования метода ВЗЛР и различных остовных потенциалов для атома лютетия при расчете равновесной геометрической конфигурации, частот колебаний и параметров эффективной r_g -конфигурации, о зависимости r_g -параметров молекулы LuBr_3 от температуры пара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводился на комплексе аппаратуры "электронограф/масс-спектрометр", построенном на базе серийных приборов ЭМР-100 и АПДМ-1 [8]. Препарат LuBr_3 (коммерческий, х.ч.) испарялся из графитовой ячейки при температуре $1161(10) \text{ K}$. Температуру ампулы измеряли термпарой ВР-5/20. Сопло ячейки имело размеры (диаметр×длина) $0,6 \times 1,5 \text{ мм}$, отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло >500 . Длину волны электронов определяли по дифракционной картине от кристаллического стандарта ZnO . Ускоряющее напряжение составляло 84 кВ . Съемки электронограмм проводили с двух расстояний сопло ампулы—фотопластинка $L_1 = 598 \text{ мм}$ и $L_2 = 338 \text{ мм}$. Одновременно со съемкой электронограмм регистрировали масс-спектры пара.

Масс-спектр электронного удара (ионизирующее напряжение 50 В) насыщенного пара трибромид лютетия, зарегистрированный во время съемки электронограмм, содержал пять пиков, отнесенных к ионам $\text{Lu}^+(37)$, $\text{LuBr}^+(35)$, $\text{LuBr}_2^+(100)$, $\text{LuBr}_3^+(21)$, $\text{Lu}_2\text{Br}_5^+(12)$. В скобках указана относительная интенсивность токов ионов.

Анализ масс-спектральных данных показал, что в насыщенном паре наряду с мономерными молекулами присутствует незначительное количество димеров (3 мол.%). Других молекулярных форм в паре обнаружено не было. При определении состава пара предполагалось, что ион Lu_2Br_5^+ происходил из димера, а все остальные ионы — из мономера. Соотношение сечений ионизации Lu_2Br_6 и LuBr_3 было принято равным 2:1.

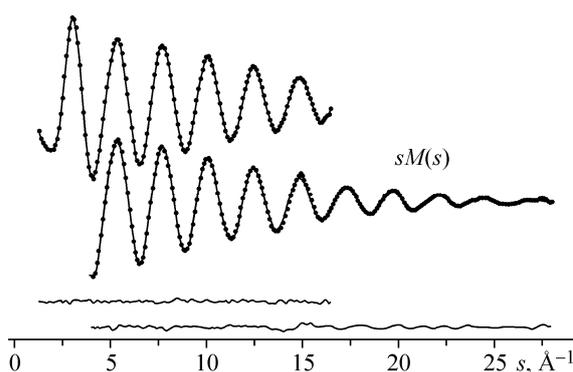


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ и их разности для трибромид лутеция

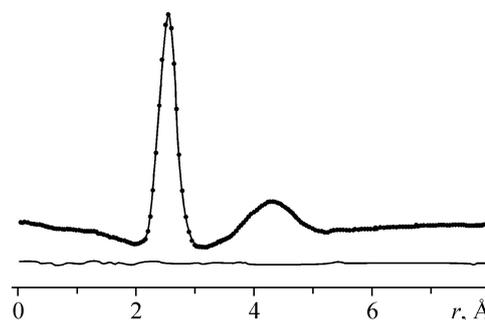


Рис. 2. Функция радиального распределения $f(r)$ (точки — эксперимент, линия — теория) и кривая разности для трибромид лутеция

Фотометрирование электронограмм проводили на модернизированном микрофотометре MD-100 (Carl Zeiss, Jena) по процедуре, описанной в работе [9]. 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 $sM(s)$ и их разности приведены на рис. 1.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Анализ функции $sM(s)$ методом наименьших квадратов проводили с помощью модифицированной версии программы KCED [10] с учетом сложного состава пара:

$$sM_{\text{теор}}(s) = \alpha sM_{\text{теор}}(s)\text{LuBr}_3 + (1 - \alpha) \cdot sM_{\text{теор}}(s)\text{Lu}_2\text{Br}_6.$$

Предполагалось, что мономерная молекула LuBr₃ имеет ось симметрии третьего порядка. Для димерных молекул Lu₂Br₆ принималась модель геометрического строения симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Lu—Br_b.

В качестве независимых параметров функции $sM(s)$ были выбраны: коэффициент α , связанный с концентрацией молекулярных форм, межъядерное расстояние $r(\text{Lu—Br})$, амплитуды колебаний $l(\text{Lu—Br})$ и $l(\text{Br} \dots \text{Br})$, константа асимметрии $B(\text{Lu—Br})$ и валентный угол $\angle(\text{Br—Lu—Br})$ мономерной молекулы, а также параметры димерной молекулы: валентные углы $\angle(\text{Br}_t\text{—Lu—Br}_t)$, $\angle(\text{Br}_t\text{—Lu—Br}_b)$ и величины $\Delta_1 = r_{h1}(\text{Lu—Br}_t) - r_{h1}(\text{Lu—Br})$ и $\Delta_2 = r_{h1}(\text{Lu—Br}_b) - r_{h1}(\text{Lu—Br})$. Параметры Δ_1 и Δ_2 устанавливают соответствие между концевыми и мостиковыми связями димера и связью Lu—Br в мономере. Поскольку концентрация димерных молекул в паре невелика, определить все параметры молекул Lu₂Br₆ не представляется возможным. В процессе анализа МНК уточнялись лишь длины концевых и мостиковых связей для димеров Lu₂Br₆, связанные с величиной расстояния $r_{h1}(\text{Lu—Br})$ мономера через разницы $\Delta_1 = -0,011 \text{ \AA}$ и $\Delta_2 = 0,200 \text{ \AA}$, рассчитанные квантово-химически (B3LYP/ECP_D, MIDIX). Вычисленные значения валентных углов в димере $\angle(\text{Br}_t\text{—Lu—Br}_t)$ и $\angle(\text{Br}_t\text{—Lu—Br}_b)$, равные 118° и 112°, не варьировались в процессе анализа МНК функции $sM(s)$.

Зависимые межъядерные расстояния в димерной молекуле Lu₂Br₆ рассчитывали в рамках r_{h1} -структуры. Необходимые для перехода от r_a - к r_{h1} -параметрам величины Δr поправок ($r_{h1} = r_a + \Delta r$), а также величины амплитуд колебаний димеров Lu₂Br₆ рассчитаны по программе [11] с использованием масштабированных силовых постоянных, полученных методом B3LYP/ECP_D, MIDIX.

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа МНК функции $sM(s)$ для молекулы LuBr_3

$s_{\min} \rightarrow s_{\max}, \text{Å}^{-1}$	$r_a(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$r_a(\text{Br...Br}), \text{Å}$	$l(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$l(\text{Br...Br}), \text{Å}$	$B(\text{Lu—Br}) \cdot 10^5, \text{Å}^3$	$R_f, \%$
1,5—16,3	2,5530(6)*	4,2734(52)	0,0921(5)	0,3466(39)	2,1(5)	2,7
4,2—28,0	2,5477(5)	4,3012(97)	0,0925(4)	0,3517(54)	1,6(2)	3,7
1,5—28,0	2,5499(4)	4,2866(52)	0,0924(3)	0,3491(35)	2,0(3)	3,8

* В скобках приведена величина $\sigma_{\text{МНК}}$.

Отметим, что наибольшими коэффициентами корреляции при анализе МНК оказались $B(\text{Lu—Br})/r(\text{Lu—Br}) = 0,92$, $\alpha/r(\text{Lu—Br}) = 0,88$, $\alpha/l(\text{Lu—Br}) = 0,71$, а также $\alpha/B(\text{Lu—Br}) = 0,76$. Корреляция между другими варьируемыми параметрами была существенно ниже.

Результаты анализа МНК отдельных отрезков функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, соответствующих расстояниям сопло ампулы—фотопластинка $L_1 = 598$ и $L_2 = 338$ мм, а также результаты совместной обработки двух кривых приведены в табл. 1. Структурные параметры эффективной r_g -конфигурации мономерной молекулы представлены в табл. 2. Экспериментальные и теоретические функции радиального распределения и их разности показаны на рис. 2.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные (газовая электронография, ЭГ) и рассчитанные (методы V3LYP/ECP_D^a , MIDIX^b и V3LYP/ECP_S , ECP_S^b) эффективные r_g -параметры молекулы LuBr_3 . Рассчитанные величины равновесного межъядерного расстояния $r_e(\text{Lu—Br})$ и гармонических частот колебаний

Метод	Параметры эффективной r_g -конфигурации					
	$r_g(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$r_g(\text{Br...Br}), \text{Å}$	$\angle_g(\text{BrLuBr}), \text{град.}$	$l(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$l(\text{Br...Br}), \text{Å}$	$\delta(\text{Br...Br}), \text{Å}$
ЭГ, [1] $T = 1200(100)$ К	2,561(6)	4,308(33)	114,5(18)	0,089(3)	0,333(31)	0,128(35)
ЭГ, наст. работа $T = 1161(10)$ К	2,553(5)	4,315(16)	115,3(10)	0,092(2)	0,349(11)	0,107(18)
V3LYP/ECP_D , MIDIX наст. работа	2,565	4,346	115,8	0,094	0,350	0,098
V3LYP/ECP_S , ECP_S наст. работа	2,559	4,326	115,4	0,098	0,354	0,106

Метод	Параметры эффективной r_e -конфигурации				
	$r_e(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$\omega_{e1}(A'_1), \text{см}^{-1}$	$\omega_{e2}(A'_2), \text{см}^{-1}$	$\omega_{e3}(E'), \text{см}^{-1}$	$\omega_{e4}(E'), \text{см}^{-1}$
V3LYP/ECP_D , MIDIX , наст. работа	2,564	205	30	253	50
V3LYP/ECP_S , ECP_S , наст. работа	2,558	200	21	244	50
PBE0/ECP_D , ECP_{Dd} [22]	2,566	201	25	245	49
CISD+Q/ECP_{Sf} , ECP_{Sd} [23]	2,555	214	35	263	55
V3P/ECP_S , ECP_{Sd} [24]	2,552	198	36	252	53

^a ECP_D — сочетание энергетически-согласованного квазирелятивистского остонового потенциала, включающего $4f$ -электроны $[\text{Kr}4d^{10}4f^n]$ с контрактированным валентным базисным набором $[5s4p3d]$ для атома лютетия [13];

^b MIDIX — полноэлектронный базис с контракцией $[5s4p3d]$ для атома брома [14];

^b ECP_S — сочетание атомных остовов $[\text{Ar}3d^{10}]$ для Lu и Br с контрактированным валентным базисным набором $[2s3p]$ для атома брома и $[10s8p5d4f3g]$ для атома лютетия [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав пара над LuBr₃. Как следует из масс-спектров, в насыщенном паре при температуре ЭГ эксперимента наряду с мономерными молекулами присутствуют димеры в количестве, не превышающем 3 мол.%. В результате анализа МНК функции $sM(s)$ были подтверждены масс-спектральные данные о незначительной концентрации димерных молекул в парах. Наблюдается полное соответствие между концентрацией молекулярных форм пара во время синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, найденной по отношению токов ионов в масс-спектре и по интенсивности рассеяния электронов (МС/ЭГ). Мольная доля димеров $\chi(\text{Lu}_2\text{Br}_6)$ составила 3,0/2,7(4) мол.%.

Параметры эффективной r_g -конфигурации мономера. Эффективные расстояния r_g рассчитаны на основании найденных при анализе МНК функции $sM(s)$ величин $r_a(\text{Lu—Br})$ и $r_a(\text{Br...Br})$ по формуле:

$$r_g = r_a + l^2/r_a.$$

В табл. 2 представлены параметры эффективной r_g -конфигурации молекулы трибромида лютеция, полученные в двух независимых электронографических экспериментах (настоящая работа и [1]). Кроме того, для сравнения в ней даны r_g -параметры, рассчитанные нами теоретически с использованием метода ВЗЛР [12].

Отмеченное выше изменение методик электронографического эксперимента и обработки его результатов привело к уменьшению погрешности определения параметров r_g -конфигурации молекулы LuBr₃. В работе [1] при интерпретации дифракционной картины не было учтено наличие димера в насыщенном паре трибромида лютеция, что могло привести к эффективному увеличению расстояния $r_g(\text{Lu—Br})$ и уменьшению $r_g(\text{Br...Br})$, как было показано в работе [16] на примере LuCl₃. Несмотря на то что параметры молекулы LuBr₃, полученные в двух экспериментах, согласуются в пределах погрешности, колебательные характеристики из последнего эксперимента соответствуют надежно определенной температуре. Поэтому они являются более предпочтительными для сопоставления с результатами квантово-химических расчетов.

Отметим, что параметры r_g -структуры молекул являются экспериментальным материалом, свободным от приближений, используемых при моделировании ядерной динамики.

За редким исключением (см., например, [17, 18]) авторы квантово-химических расчетов ограничиваются определением равновесных геометрических параметров молекул и гармонических частот колебаний. Однако для сравнения "эксперимент/теория" необходимо использовать расчетные параметры молекулы, адекватные по физическому смыслу экспериментальным.

Поэтому мы не ограничились традиционным результатом квантово-химических расчетов — равновесной геометрией и гармоническим силовым полем молекулы, а теоретически рассчитали геометрические и колебательные характеристики r_g -структуры молекулы, соответствующие температуре электронографического эксперимента (см. табл. 2). Методика расчета, включающая сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль колебательных координат Q_k , определение функции плотности вероятности $P(Q_k)$ и усреднение мгновенных конфигураций, возникающих при колебаниях молекулы, изложена в работах [19, 20].

Предложенная в этих работах методика расчета r_g -структуры позволяет учесть как ангармоничность потенциальной функции (рис. 3), так и характер смещения ядер при внутримолекулярных движениях, форма которых может существенно отличаться от линейризованных смещений, используемых в теории малых гармонических колебаний.

На рис. 3 изображены потенциальные функции $U(Q_1)$ и $U(Q_2)$, полученные в расчетах (на теоретическом уровне ВЗЛР/ЕСР_D, MIDIX) сканированием ППЭ вдоль координат Q_1 и Q_2 для полностью симметричного валентного колебания A_1' и неплоского деформационного колебания A_2'' (координата Q_2 связана с мгновенной высотой пирамиды, возникающей при неплоском колебании, и соответствует модели "нежесткий инвертор" [19]). На том же рисунке даны квадратичные функции $U_{\text{harm}}(Q_k)$, рассчитанные по формуле

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

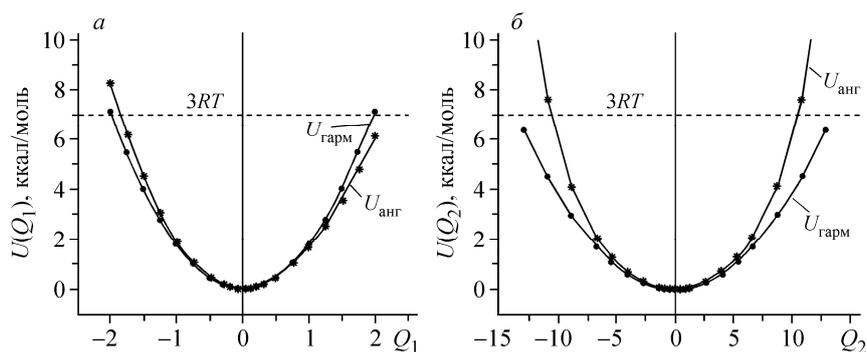


Рис. 3. Звездочками показаны потенциальные функции $U(Q_1)$ и $U(Q_2)$, полученные сканированием ППЭ вдоль координат $Q_1(A'_1)$ и $Q_2(A''_2)$ в варианте расчетов V3LYP/ECP_D, MIDIX. Точками показаны квадратичные функции, рассчитанные по формуле $U_{\text{гарм}}(Q_k) = 1/2 \cdot 4\pi^2 c^2 \omega_k^2 Q_k^2$, где ω_k — гармоническая частота колебания

где ω_k — гармоническая частота колебания, полученная по стандартной процедуре в программе Gaussian-03 [21].

Ангармоничность этих колебаний вносит основной вклад в различие между эффективным и равновесным расстоянием Lu—Br. Как видно из рис. 3, а, ангармоничность потенциальной функции $U(Q_1)$ оказалась невелика. Она приводит к небольшому эффективному удлинению $\langle R_l - r_e \rangle_T$ межъядерного расстояния Lu—Br, равному в рассматриваемом случае 0,004 Å.

В силу симметричности ангармонической функции неплоского колебания $U(Q_2)$ среднее значение координаты $\langle Q_2 \rangle$ равно нулю. Однако мгновенное значение межъядерного расстояния оказалось зависимым от координаты Q_2 (или от валентного угла Br—Lu—Br). Это приводит к тому, что в модели "нежесткий инвертор" эффективное значение межъядерного расстояния Lu—Br, получаемое усреднением в диапазоне значений Q_2 , определяемом уровнем $3RT$ (см. рис. 3, б), оказывается короче по сравнению с равновесным на 0,003 Å.

Ангармоничность функции $U(Q_2)$ существенно влияет на температурно-зависимые колебательные характеристики молекулы. Так, замена $U_{\text{анг}}(Q_2)$ на гармоническую функцию $U_{\text{гарм}}(Q_2)$ приводит к величинам $\delta(\text{Br} \dots \text{Br}) = 0,133 \text{ \AA}$, $\angle_g(\text{BrLuBr}) = 114,3^\circ$, $l(\text{Br} \dots \text{Br}) = 0,378 \text{ \AA}$, вместо значений, данных в табл. 2 (строка ECP_D, MIDIX).

Рассчитанная величина $r_g(\text{Lu—Br})$ учитывает ангармоничность полносимметричного ν_1 и неплоского ν_2 колебаний (вырожденные колебания $\nu_3(E')$ и $\nu_4(E')$ не приводят к эффективному изменению межъядерного расстояния Lu—Br). Разность между значениями эффективного r_g и равновесного r_e межъядерных расстояний Lu—Br оказывается малой (см. табл. 2) и не превышает экспериментальной погрешности определения параметра $r_g(\text{Lu—Br})$.

Как видно из табл. 2, предложенный метод моделирования экспериментально наблюдаемых величин в основном воспроизводит результаты, полученные методом газовой электронографии. Можно заключить, что геометрическая модель молекулы LuBr₃ симметрии D_{3h} , фигурирующая в расчетах, не противоречит экспериментальным данным. Рассчитанные нами значения $r_e(\text{Lu—Br})$ и $\omega_{\text{ек}}$ близки к величинам, полученным в расчетах аналогичного или более высокого уровня [22—24], которые также предсказывают плоское строение молекулы LuBr₃.

Рассмотренный случай молекулы LuBr₃ является, по-видимому, одним из наиболее простых среди молекул тригалогенидов лантанидов, поскольку у молекулы нет низколежащих возбужденных электронных состояний, которые могли бы быть заметно заселены в условиях выполненного электронографического эксперимента, и что, в свою очередь, затруднило бы понимание физического смысла полученных структурных параметров. Таким образом, и новые электронографические данные, и все квантово-химические расчеты последних лет свидетельствуют в пользу равновесной конфигурации D_{3h} симметрии в молекуле LuBr₃.

Следует отметить, что экспериментальная величина $l(\text{Lu—Br})$ может использоваться для проверки надежности рассчитанных валентных частот ω_{e1} и ω_{e3} , ангармоничность колебаний

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные ($T = 1161(10)^\circ\text{C}$) и рассчитанные параметры r_g -конфигурации молекулы LuBr₃, соответствующие разным температурам. (Сканирование ППЭ вдоль колебательных координат выполнено методом V3LYP/ECP_D, MIDIX)

$T, ^\circ\text{C}$	$r_g(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$r_g(\text{Br...Br}), \text{Å}$	$l(\text{Lu—Br}), \text{Å}$	$l(\text{Br...Br}), \text{Å}$	$\angle_g(\text{BrLuBr}), \text{град.}$	$\delta(\text{Br...Br}), \text{Å}$
700	2,565	4,378	0,072	0,269	117,2	0,064
1000	2,565	4,356	0,087	0,324	116,2	0,087
1161	2,566	4,346	0,094	0,350	115,8	0,098
1161 эксп.	2,553(5)	4,315(16)	0,092(2)	0,349(11)	115,3(10)	0,107(18)

которых невелика. Поскольку в базисе ECP_S, ECP_S рассчитанная величина $l(\text{Lu—Br})$ оказалась больше экспериментальной, то это может указывать на занижение валентных частот в данном варианте расчета.

Теоретическое исследование температурной зависимости параметров r_g -конфигурации. Метод газовой электронографии является интегральным методом. Поэтому определяемая с его помощью структура является усредненной по всем заселенным в условиях эксперимента электронным, колебательным и вращательным состояниям. Таким образом, параметры r_g -структуры являются температурно-зависимыми. Для экспериментального исследования подобной зависимости необходимо провести электронографический эксперимент при нескольких существенно отличающихся друг от друга температурах. Однако соединения тригалогенидов лантанидов LnX₃ являются малолетучими, из-за чего эксперимент при разных температурах трудно-выполним. Поэтому нами выполнено теоретическое моделирование зависимости эффективных r_g -параметров от температуры на примере молекулы LuBr₃. В табл. 3 приведены рассчитанные для трех температур эффективные r_g -параметры этой молекулы.

Рассчитанная величина эффективного расстояния $r_g(\text{Lu—Br})$ практически не меняется с изменением температуры и остается близкой к равновесному значению $r_e(\text{Lu—Br}) = 2,564 \text{ Å}$. В то же время с ростом температуры происходит заметное сокращение расстояния $r_g(\text{Br...Br})$, уменьшение валентного угла $\angle_g(\text{BrLuBr})$ и возрастание эффективной пирамидальности молекулы. Существенно увеличиваются и амплитуды колебаний $l(\text{Lu—Br})$ и $l(\text{Br...Br})$.

Из анализа температурной зависимости r_g -параметров молекулы LuBr₃ можно сделать заключения, которые следует учитывать при сопоставлении геометрических и колебательных характеристик в ряду LaX₃—LuX₃:

— в рядах молекул LnX₃ можно проводить сопоставление полученных при разных температурах эффективных расстояний $r_g(\text{Ln—X})$ из-за их слабой зависимости от температуры;

— для молекул LnX₃ из-за малой разницы между r_g и r_e допустимо непосредственно сравнивать величины разных по физическому смыслу параметров — $r_g(\text{Ln—X})$, определенных в электронографическом эксперименте, и равновесных расстояний $r_e(\text{Ln—X})$, получаемых в квантово-химических расчетах;

— среднеквадратичные амплитуды колебаний и эффект сокращения существенно зависят от температуры, поэтому их можно сравнивать только после приведения к одной температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-32804).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Гиричев Г.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. — 1974. — **17**, вып. 5. — С. 762 — 763.
2. Kovács A., Konings R.J.M. // Chem. Phys. Lett. — 1997. — **268**, N 3, 4. — P. 207.
3. Локтюшина Н.С., Мальцев А.А. // Журн. физ. химии. — 1984. — **58**. — С. 1602.
4. Засорин Е.З. // Там же. — 1988. — **62**, № 4. — С. 883 — 895.
5. Hargittai M. // Chem. Rev. — 2000. — **100**. — P. 2233 — 2301.

6. Kovács A., Konings R.J.M. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2004. – **33**, N 1. – P. 377 – 404.
7. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справ. Ред. К.С. Краснов. – Л.: Химия, 1979.
8. 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.
9. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // *Изв. вузов. Технол. текстил. пром.* – 2000. – **2**. – С. 142 – 146.
10. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stølevik R. // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
11. Sipachev V.A. // *J. Mol. Struct.* – 2001. – P. 567 – 568. Sipachev V.A. // *Ibid.* – 1985. – **121**. – P. 143. Sipachev V.A. // In: *Advances in Molecular Structure Research* / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai. – N. Y.: JAI Press, 1999. – **5**. – P. 263.
12. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
13. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. // *Theor. Chim. Acta.* – 1989. – **75**. – P. 173 – 174.
14. Easton R.E., Giesen D.J., Welch A. et al. // *Ibid.* – 1996. – **93**. – P. 281.
15. Cao X.Y., Dolg M. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2002. – **581**. – P. 139. Leininger T., Nicklass A., Stoll H. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1996. – **105**. – P. 1052 – 1059.
16. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Краснов А.В., Краснова О.Г. // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**, № 3. – С. 480 – 488.
17. Lanza G., Minichino C. // *Chem. Phys. Chem.* – 2004. – **5**. – P. 120 – 123.
18. Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – P. 122 – 134.
19. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Смородин С.В. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 3. – С. 452 – 461.
20. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Смородин С.В. // Там же. – № 4. – С. 643 – 649.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven 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., M. Hada, Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Knox X. Li 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 03, Revision B.03 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.* – 2003.
22. Adamo C., Barone V. // *J. Comput. Chem.* – 2000. – **21**, N 13. – P. 1153 – 1166.
23. Соломоник В.Г., Марочко О.Ю. // *Журн. физ. химии.* – 2000. – **74**, № 12. – С. 2296 – 2298.
24. Adamo C., Maldivi P. // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – **102**. – P. 6812 – 6820.