

В.Н. Купреев, Е.З. Засорин, В.П. Спиридонов,
Г.И. Новиков, И.М. Жарский

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРООБРАЗНОГО ТРИХЛОРИДА ИТТРИЯ

К настоящему времени в литературе имеется целый ряд работ, посвященных строению тригалогенидов элементов подгруппы скандия и редкоземельных элементов (р.з.э.). Однако, несмотря на это, в вопросе о типе геометрической конфигурации указанных соединений все же не существует единой точки зрения.

Так, согласно теоретическим расчетам, выполненным по методу валентных связей [1], геометрическая конфигурация молекул тригалогенидов иттрия и р.з.э. должна быть пирамидальной (симметрия C_{3v}). Результаты раннего электронографического исследования структуры паробразных молекул тригалогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима [2,3] были интерпретированы в терминах плоской конфигурации (симметрии D_{3h}). Авторы работ [2,3] отметили также отсутствие димерных молекул в парах над исследованными соединениями. Это в какой-то мере послужило основанием, чтобы хлориды иттрия и р.з.э. считать недимеризующимися. Изучение поведения молекулярных пучков фторидов р.з.э. в неоднородном электрическом поле [4] не позволяет сделать однозначный вывод о типе симметрии исследуемых молекул. Данные же спектроскопических исследований разных авторов [5,6] противоречивы.

Тем не менее в ходе электронографического исследования трибромидов гадолиния и лютеция [7,8], проведенного в настоящее время с использованием более совершенных методик съемки и расшифровки электронограмм, получены результаты, свидетельствующие, так же как и расчеты авторов [1], в пользу пирамидальной эффективной конфигурации паробразных молекул.

В рамках исследований структуры комплексных соединений, на основе хлорида иттрия и хлоридов щелочных металлов, которые осуществляются методом газовой электронографии в условиях сложного состава пара и требуют знания молекулярных параметров компонентов пара над исследуемыми системами, нами было проведено повторное электронографическое определение структуры трихлорида иттрия.

Экспериментальная часть работы выполнена на серийном электронографе ЭГ-100А, модернизированном с целью повыше-

ния точности и надежности экспериментальных результатов, а также осуществления высокотемпературных исследований. Модернизация производилась с учетом опыта эксплуатации подобных приборов в лаборатории газовой электронографии химического факультета МГУ [9].

Препарат трихлорида иттрия получен путем хлорирующего обжига оксалата [10]. Очистка вещества производилась перегонкой в вакууме при температуре 900°C . Загрузка препарата в ампулу и снаряжение испарителя осуществлялись в сухой камере. Электронограммы исследуемого соединения снимались при ускоряющем напряжении 40 кВ ($\lambda = 0,0612 \text{ \AA}$) и 60 кВ ($\lambda = 0,0496 \text{ \AA}$) и расстоянии "сопло -- фотопластинка" ~ 400 мм. Испарение препарата осуществлялось из молибденовой ампулы с соплом барабанного типа (диаметр 0,5 мм, длина канала 5 мм, отношение площади сопла к поверхности испарения $\sim 10^{-4}$) при температуре сопла $1000 \pm 20^{\circ}\text{C}$. Давление пара при этой температуре составляло ~ 3 мм рт. ст. [11]. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой и в течение опыта поддерживалась постоянной. Для нагрева ампулы использовались два нагревательных элемента типа [12]. Применение второго нагревателя позволило устранить градиент между соплом и внутренним объемом ампулы, который, согласно [7], достигает $\sim 200^{\circ}\text{C}$. Очевидно, что предложенную методику испарения можно применять к веществам со сложным составом пара.

Для защиты фотоэмульсии от светового излучения раскаленных деталей аппаратуры фотопластинки предварительно покрывались тонким слоем черной туши, которая перед проявлением размачивалась и смывалась водой. Начало достижения необходимого давления пара вещества контролировалось с помощью термопары, а также по дифракционной картине на флюоресцирующем экране прибора. Нестабильность длины волны электронов в ходе эксперимента ($\sim 0,1\%$) контролировалась по электронограммам кристаллической ZnO .

В ходе эксперимента было получено шесть серий электронограмм (по три серии для каждого напряжения). Для фотометрирования было выбрано 12 электронограмм (по шесть для каждого напряжения), полученных в одинаковых температурных условиях и с примерно равными плотностями почернений, укладываемыми на линейный участок характеристической кривой. Каждая из отобранных электронограмм фотометрировалась на микрофотометре МФ-4 по нескольким радиусам и диаметрам с записью на ленту потенциометра ЭПП-09. В ходе записи при-

менялось покачивание фотопластинки на $15-20^\circ$ от направления движения предметного столика. На микрофотометрических записях уточнялось положение центра электронограммы. Для дальнейшей обработки отбирались записи с приблизительно одинаковым ходом линии фона.

В результате первичной обработки электронограмм [13] получены два отрезка усредненной полной интенсивности рассеяния $\bar{I}(s)$ в интервалах $s = 2,6 - 15,3 \text{ \AA}^{-1}$ и $s = 2,2 - 17,6 \text{ \AA}^{-1}$. В комплекс программ "Экрафон" [13] были внесены изменения, позволяющие контролировать согласование микрофотометрических записей между собой путем выдачи на АЦПУ графиков всех $I_{\text{эксп}}^{(k)}(s)$ и $\bar{I}_{\text{эксп}}(s)$, а также путем расчета величин, называемых нормированным среднеквадратичным отклонением:

$$Q_{\text{норм}}^{(k)} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N \left[\bar{I}_{\text{эксп}}(s_i) - \theta_k I_{\text{эксп}}^{(k)}(s_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^N \left[\bar{I}_{\text{эксп}}(s_i) \right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

где θ_k -- коэффициент нормировки "k"-й кривой $I(s)$.

Плавная гладкая линия, проведенная на графиках $\bar{I}(s)$ по методике огибающих, служила начальным приближением к фону $G(s)$. Выделение молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ выполнялось на основе соотношения $M(s) = [\bar{I}(s) - G(s)] / G(s)$.

Поскольку содержание димерных молекул Y_2Cl_6 при температуре эксперимента, по данным [14], не превышает 0,4% от общего давления пара, то расшифровка электронограмм производилась в расчете на мономерный состав пара.

Начальное приближение к структуре исследуемой молекулы было получено на основе кривых радиального распределения $f(r/s_{\text{min}}, s_{\text{max}})$. Уточнение структурных параметров осуществлялось методом наименьших квадратов применительно к функции $sM(s)$ [15] в варианте одновременного и независимого варьирования величин межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний. При расчете теоретической функции $sM(s)$ использовались модули и фазы атомных амплитуд из работы Кокса и Бонэма [16].

Расчеты выполнялись на ЭВМ БЭСМ-4 в ВЦ МГУ и М-220 в Институте математики АН БССР. В ходе структурного ана-

Табл. 1. Матрица корреляции структурных параметров молекулы YCl_3

	h	r (Y-Cl)	r(Cl...Cl)	l(Y-Cl)	l(Cl...Cl)
h	1,000	-0,050	-0,066	0,765	-0,321
r(Y-Cl)		1,000	-0,070	0,108	0,046
r(Cl...Cl)			1,000	-0,054	-0,072
l(Y-Cl)				1,000	0,240
l(Cl...Cl)					1,000

лиза на основе тенденций в разностной кривой $s\Delta M(s)$ были внесены некоторые изменения в первоначальную линию фона, которые не привели к существенным сдвигам структурных параметров, а лишь значительно уменьшили величину $Q_{\text{норм}}$ — корня квадратного из нормированной суммы квадратов отклонений экспериментальной и теоретической кривых $sM(s)$ (от 0,323 до 0,121 соответственно).

В полную ошибку определения межъядерных расстояний, рассчитанную по методике [17], включена систематическая, оцениваемая нами в 0,3%. Ошибка в величинах амплитуд колебаний принята равной 3σ (σ — стандартная ошибка, полученная по методу наименьших квадратов). Ошибка в величине валентного угла рассчитана с учетом приведенных ошибок в значениях межъядерных расстояний. В табл. 1 приведена матрица корреляции, полученная на заключительной стадии структурного анализа. Согласование экспериментальных данных с теоретическими иллюстрируется на рис. 1 на примере функций $sM(s)$.

Рис. 1. Кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния для молекулы YCl_3 :

а — теоретическая (нанесена точками) и экспериментальная после исправления линии фона (сплошная линия) кривые $sM(s)$
 б — разностная кривая $s\Delta M(s)$.

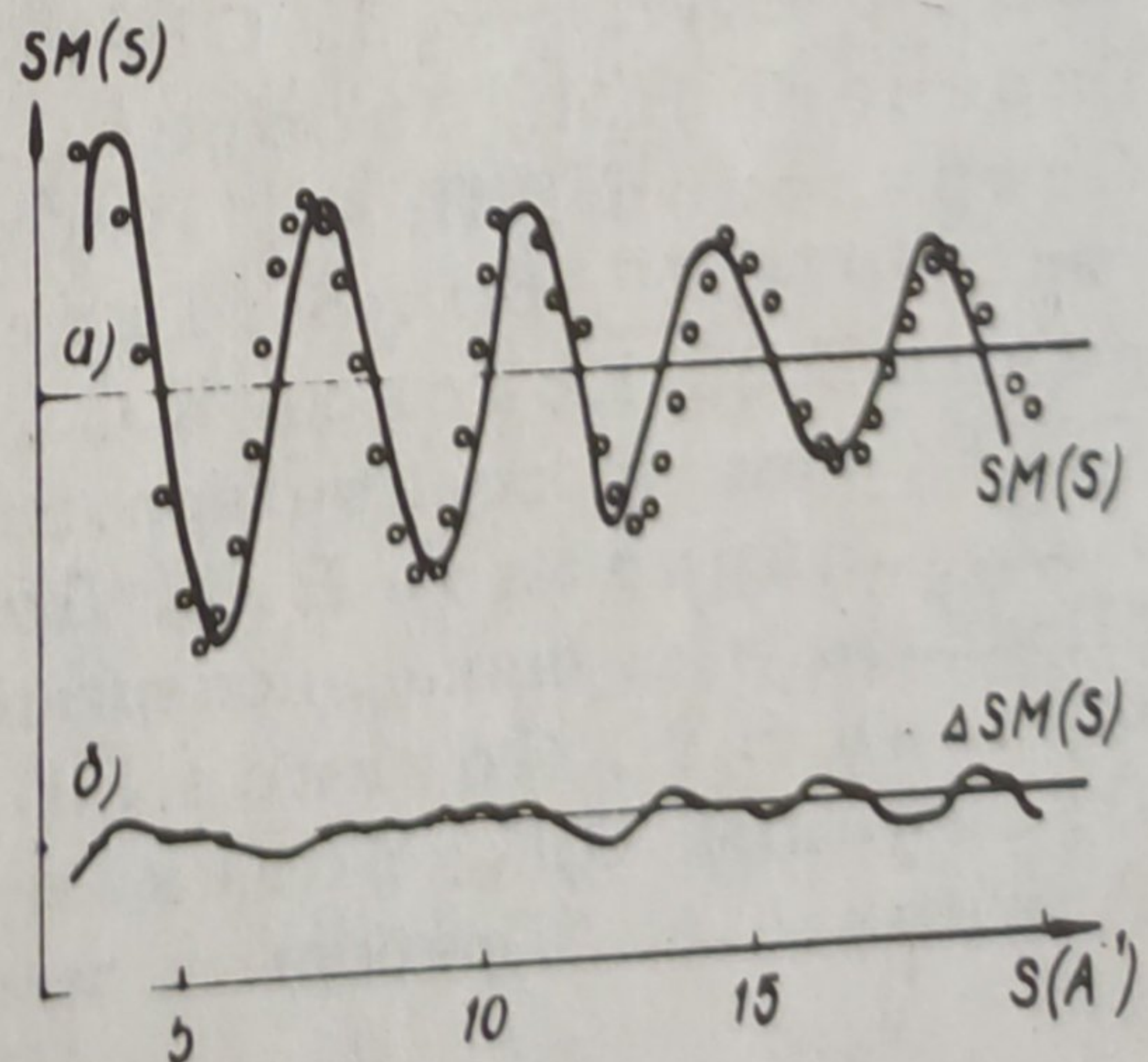


Табл. 2. Структурные параметры молекулы YCl_3 , Å

Тип параметра	До исправления линии фона		После исправления линии фона		Рекомендуемые величины*	
	ra	la	ra	la	rg	lg
Y-Cl	2,435	0,094	2,439	0,095	2,44(1)	0,09(1)
Cl...Cl	4,094	0,327	4,053	0,317	4,08(3)	0,32(3)
$\angle ClYCl$	114°		112°		113,5°±2°	

*В скобках приведена величина ошибки в единицах последней значащей цифры.

Как видно из табл. 2, значения структурных параметров трихлорида иттрия, полученные в настоящей работе, существенно отличаются от данных предыдущего электронографического исследования [$r(Y-Cl) = 2,47 \pm 0,03 \text{ Å}$ и $l(Y-Cl) = 0,068 \text{ Å}$] и указывают на пирамидальное строение (симметрия C_{3v}) парообразных молекул YCl_3 .

Л и т е р а т у р а

1. Чаркин О.П., Деткина М.Е. — Ж.структ. хим. 1964, 5, 921.
2. Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М. — "Кристаллография", 1959, 4, 2.
3. Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М. — "Вестн. Моск. ун-та им. М.В. Ломоносова", (1959), 1, 229.
4. Keiser E.W., Falconer W.E., Klempere W.J. Chem. Phys. (1972), 56, 5392.
5. Hauge R.H., Hastie J.W., Margrave J.Z. J. Less-Comm. Metals, (1971), 23, 359.
6. Wesley R.D., De Kock C.W. — J. Chem. Phys., (1971), 55, 3866.
7. Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Гиричев Г.В., Краснов К.С., Спиридонов В.П. — "Изв. вузов СССР. Хим. и хим. технология", 1974, 17, 616.
8. Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Гиричев Г.В., Краснов К.С., Спиридонов В.П. — "Изв. вузов СССР. Хим. и хим. технология", 1974, 17, 762.
9. Иванов А.Д., Спиридонов В.П., Демидов А.В., Засорин Е.З. — "Приборы и техника эксперимента", 1974, №2, 270.
10. Толмачева В.Д., Новиков Г.И. — ЖПХ, (1965), №5, 1160.
11. Поляченко О.Г., Новиков Г.И. — ЖНХ, (1963), 8, 2818.
12. Иванов А.А. "Приборы и техника эксперимента", (1974), № 2,

287. 13. Веденеев Е.П. Программа для обработки результатов электронографических исследований. М., 1969. 14. Hastie J.W., Ficalora P.J., Margrave J.L.-- J. Less-Comm Metals. (1968), 14, 83. 15. Iwasaki M., Fritsch F.N., Hedberg K.H.-- Acta Cryst. (1964), 17, 533. 16. Cox H., Jr, Bonham R.A.-- J. Chem. Phys. (1967), 47, 2599. 17. Morino Y., Iijima T. -- Bull. Chem. Soc. Japan (1962), 35, 1661.