

УДК 539.27+621.384.83

Г.В. ГИРИЧЕВ, А.В. КРАСНОВ, Н.И. ГИРИЧЕВА, О.Г. КРАСНОВА

**ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФТОРИДА ТОРИЯ**

В рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента исследовано строение молекулы ThF₄. Определены термически средние величины межъядерных расстояний при температуре 1370 ± 20 К: $r_g(\text{Th—F}) = 2,124(5) \text{ \AA}$, $r_g(\text{F—F}) = 3,418(31) \text{ \AA}$, $\delta(\text{F—F}) = 0,049(32) \text{ \AA}$, $\angle\text{F—Th—F} = 107,2(1,7)^\circ$, согласующиеся с тетраэдрическим строением молекулы. При совместном анализе электронографических и спектроскопических данных рассчитаны недостающие частоты колебаний молекулы ThF₄: $\nu_1 = 620(30) \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 115(15) \text{ см}^{-1}$.

ThF₄ является одним из трех тетрафторидов *f*-элементов, для молекул которых с помощью электронографического метода определены структурные параметры, причем для CeF₄ и UF₄ повторная интерпретация электронографических данных выполнена нами в 1995—1996 гг. [1, 2]. Возврат к этим объектам обусловлен появлением спектроскопической информации [2—5], использование которой в структурном анализе при расшифровке дифракционной картины позволило сделать более определенные выводы о геометрическом строении молекул CeF₄ и UF₄.

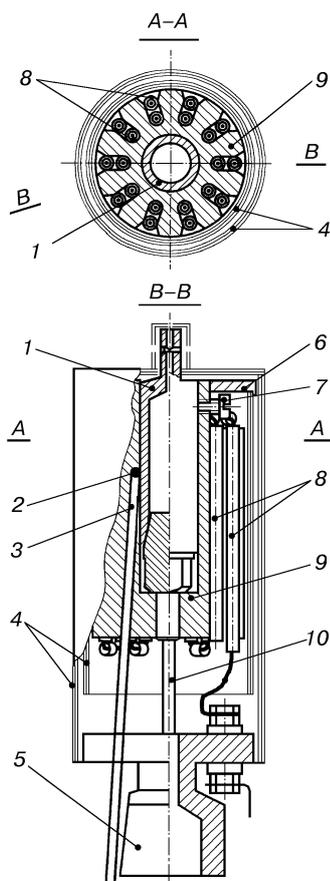
Первая попытка электронографического исследования тетрафторида тория была предпринята в 1969 г. [6]. Однако в работе [6] были найдены лишь параметры термина Th—F ($r_a = 2,14(1) \text{ \AA}$, $l = 0,09(1) \text{ \AA}$). Этот результат был предопределен тем, что авторы [6] проводили структурный анализ исходя из предположения о том, что электронограмма содержит информацию о расстоянии F—F, недостаточную для полного определения геометрической конфигурации. Таким образом, в работе [6] вопрос о геометрической конфигурации молекулы ThF₄ детально не рассматривался.

Термодинамические данные для ThF₄ согласуются с тетраэдрической конфигурацией молекулы [7]. В ИК спектре паров тетрафторида тория [3] при температуре 1200 °С зарегистрирована широкая полоса с максимумом 520 см⁻¹, а в ИК спектрах изолированных в матрицах из Ar молекул ThF₄ [4] обнаружены две полосы поглощения, одна из которых имеет сложный контур в области 520—530 см⁻¹ (530—540 см⁻¹ в матрице из Ne) и отнесена авторами [4] к валентному колебанию $\nu_3(\text{F}_2)$, а вторая широкая полоса поглощения с максимумом 140 см⁻¹ отнесена к $\nu_4(\text{F}_2)$ тетраэдрической молекулы. Отсутствие явления дихроизма в спектре, так же как и отсутствие полосы, соответствующей полностью симметричному колебанию, свойственно молекулам, имеющим тетраэдрическое строение [4]. Однако сложная структура полосы $\nu_3(\text{F}_2)$, наблюдавшаяся в работе [4], допускает и иное заключение о симметрии конфигурации молекулы ThF₄, что делает целесообразным ее дальнейшие структурные исследования.

В настоящей работе приведены результаты электронографического исследования паров ThF_4 , позволившего получить более полный по сравнению с работой [6] набор структурных параметров и сделать более обоснованные заключения о геометрическом строении молекулы ThF_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемки электронограмм производились на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [8]. Высокая температура, при которой достигается необходимое для съемок электронограмм давление паров ThF_4 , являлась серьезным препятствием для проведения эксперимента. Поскольку известный способ защиты фотопластинки от светового излучения посредством полива эмульсионного слоя тушью приводит к заметному ухудшению качества регистрируемой дифракционной картины, нами была использована идея, положенная в основу конструкции высокотемпературного испарителя, предназначенного для применения в электронографе с горизонтальным расположением оптической оси [9]. На рис. 1 показана разработанная нами конструкция, позволяющая проводить съемку электронограмм паров без нанесения защитных слоев на эмульсию фотопластинки вплоть до 1300°C . Эффузионная ячейка 1 помещается в молибденовый блок 9, снабженный термопарой 3 со спаем 2, находящимся в той же температурной зоне, что и препарат. Необходимая температура достигается с помощью омического нагревателя 8, выполненного по бифилярной схеме с целью компенсации его магнитного поля. Для уменьшения радиационных потерь блок 9 помещен в систему экранов 4, укрепленных с помощью шайбы 6 и несущей конструкции 5. С целью тепловой развязки блок закреплен на вольфрамовых стержнях 10.



Для уменьшения радиационных потерь блок 9 помещен в систему экранов 4, укрепленных с помощью шайбы 6 и несущей конструкции 5. С целью тепловой развязки блок закреплен на вольфрамовых стержнях 10.

При съемках электронограмм ThF_4 использована эффузионная ячейка, выполненная из молибдена. Температура была измерена посредством вольфрам-ренийевой термопары ВР 5/20 и составила $1370(20)\text{K}$. Электронограммы получены для двух различных расстояний соплу эффузионной ячейки — фотопластинка.

Одновременно со съемкой электронограмм проводилась запись масс-спектров. Были зарегистрированы следующие ионы (в скобках приведена их относительная интенсивность): $\text{Th}^+(5)$, $\text{ThF}^+(18)$, $\text{ThF}_2^+(28)$, $\text{ThF}_3^+(100)$. Последняя не изменялась в широком температурном интервале. Отсутствие молекулярного иона MF_n^+ (где n — степень окисления металла в данном соединении) наряду с максимальной интенсивностью тока иона MF_{n-1}^+ характерно для масс-спектров валентно-насыщенных

Рис. 1. Конструкция высокотемпературного испарителя: 1 — эффузионная ячейка; 2 — высокотемпературный спай термопары; 3 — термопара; 4 — тепловые экраны; 5 — кронштейн для крепления ячейки; 6 — молибденовая шайба; 7 — винт для крепления эффузионной ячейки; 8 — нагреватель из вольфрамовой проволоки в алуновом изоляторе; 9 — молибденовый блок; 10 — вольфрамовые стержни для крепления блока

Т а б л и ц а 1

Условия съемки электронограмм и масс-спектров тетрафторида тория

Расстояние сопло эффузионной ячейки — фотопластинка, мм	338	598
Ток луча, мкА	3,2	2,4
Ионизирующее напряжение, В	50	50
Температура эффузионной ячейки, К	1371(20)	1367(20)
Длина волны электронов, Å	0,04390(6)	0,04405(6)
Время экспонирования электронограмм, мин	2,5	1
Остаточное давление в колонне ЭМР-100, мм рт.ст.	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, Å ⁻¹	$4,6 \div 25,2$	$1,8 \div 14,8$

фторидов MF_n. Поскольку в масс-спектре тетрафторида тория ионы с массой, большей 251 а.е.м., не обнаружены, все зарегистрированные ионы можно отнести к одному молекулярному предшественнику — ThF₄.

Длина волны электронов определялась по дифракционной картине кристаллического ZnO. Фотопластинки проявлены в проявителе Д11 [10].

Электронограммы отфотометрированы на фотометре МФ-4М с шагом 0,5 мм. Функция полной интенсивности рассеяния для каждого расстояния сопло эффузионной ячейки — фотопластинка рассчитана по восьми микрофотограммам в рамках схемы первичной обработки, описанной авторами [11].

Основные условия проведения электронографического эксперимента приведены в табл. 1.

При расчете функций $g(s)$ термов Th—F и F—F использованы амплитуды и фазы атомного рассеяния, взятые из работы [12]. Для выделения приведенной молекулярной интенсивности рассеяния использовалась графическая процедура.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Определение структурных параметров проводили посредством МНК анализа функции приведенной молекулярной интенсивности рассеяния $sM(s)$ с использованием модернизированной программы [13] с минимизируемым функционалом:

$$Y = \sum W_s [sM_{\text{эксп}}(s) - \text{scale} \cdot sM_{\text{теор}}(s)]^2,$$

где W_s — весовая функция; scale — масштабный множитель.

В соответствии с масс-спектрометрическими данными теоретический аналог функции молекулярной составляющей интенсивности $sM(s)$ описывал рассеяние электронов на одной молекулярной форме — ThF₄. При этом в отличие от работы [6] учитывались оба терма молекулы — Th—F и F—F. Независимо варьируемыми параметрами функции $sM(s)$ являлись величины межъядерных расстояний r_a (Th—F) и r_b (F—F), а также амплитуд колебаний l (Th—F) и l (F—F). Кратность термов, равная четырем для терма Th—F и шести для терма F—F, соответствовала тетраэдрическому строению молекулы ThF₄. Однако независимое определение параметров двух термов позволяет проверить правомерность постулата о T_d -симметрии молекулы.

В табл. 2 приведены результаты МНК анализа, полученные для двух отрезков функции $sM(s)$, а также результат их совместной обработки (3-я строка). Видно, что параметры основного терма Th—F, соответствующие двум отрезкам $sM(s)$, согласуются между собой в пределах $\sigma_{\text{МНК}}$. Существенно большее различие на-

Т а б л и ц а 2

Результаты МНК анализа функции $sM(s)$ молекулы ThF_4

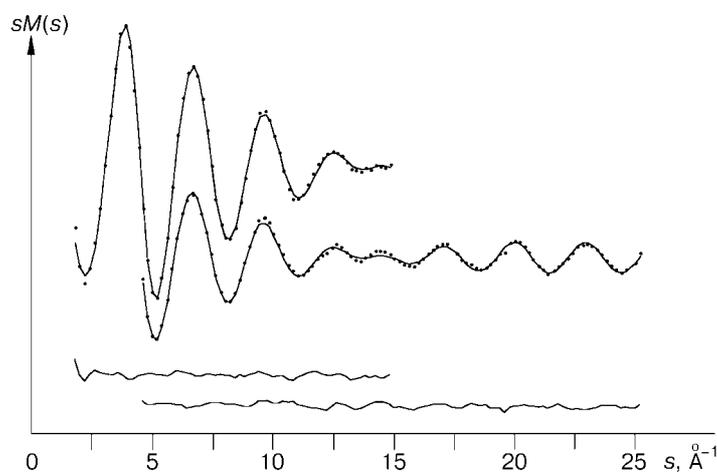
$s_{\min} \div s_{\max}, \text{ \AA}^{-1}$	$r_a(\text{Th—F}), \text{ \AA}$	$l(\text{Th—F}), \text{ \AA}$	$r_a(\text{F—F}), \text{ \AA}$	$l(\text{Th—F}), \text{ \AA}$	$R_f, \%^{**}$
1,8÷14,8	2,1217(8)*	0,067(3)	3,382(14)	0,340(10)	3,28
4,6÷25,2	2,121(1)	0,071(2)	3,412(21)	0,286(14)	8,17
1,8÷25,2	2,1213(6)	0,071(1)	3,386(12)	0,330(8)	4,67
1,8÷25,2	2,120(2)	0,069(2)	—	—	9,14

* В скобках приведена $\sigma_{\text{МНК}}$.** Фактор расхождения теоретической и экспериментальной кривых $sM(s)$ рассчитывался по уравнению

$$R_f = 100 \left[\frac{\sum W(s) (sM_{\text{эксп}}(s) - \text{scale} \cdot sM_{\text{теор}}(s))^2}{\sum W(s) (sM_{\text{эксп}}(s))^2} \right]^{1/2}.$$

блюдается в параметрах термина F—F, что обусловлено меньшей рассеивающей способностью атомов этого термина, а следовательно, и большей погрешностью определения соответствующих ему характеристик $r_a(\text{F—F})$ и $l(\text{F—F})$. Отметим, что большая амплитуда колебаний ядер термина F—F приводит к тому, что осциллирующая составляющая функции $sM(s)$, отвечающая этому терму, быстро затухает с ростом s . Поэтому вклад термина F—F в экспериментальную функцию $sM(s)$ меньше для отрезка, начинающегося с $s = 4,6 \text{ \AA}^{-1}$, и надежность определения параметров ниже. В частности, существенной в этом случае становится корреляция между параметрами термина F—F и функцией фона $G(s)$, наименее надежно определяемой на концах отрезков $sM_{\text{эксп}}(s)$.

В качестве количественного критерия необходимости учета вклада от термина F—F в дифракционную картину может выступать разность величин фактора расхождения R_f (3-я и 4-я строки табл. 2). В варианте 4 предполагалось, что дифракционная картина содержит информацию лишь о терме Th—F, в результате чего согласие между экспериментальной и теоретической функциями $sM(s)$ существенно ухудшилось. На рис. 2 приведены экспериментальная и теоретическая

Рис. 2. Функции приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ и кривые разности для молекулы ThF_4

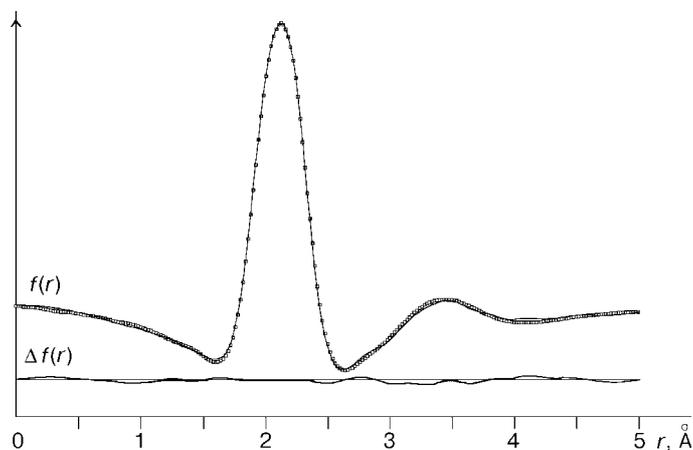


Рис. 3. Функции радиального распределения и кривая разности для молекулы ThF₄

функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, а на рис. 3 — функции радиального распределения $f(r)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия молекулы

На основании параметров r_a функции $sM(s)$ (см. табл. 2, 3-я строка) были рассчитаны термически средние величины межъядерных расстояний, характеризующие равновесный ансамбль молекул ThF₄ при температуре 1370 К:

$$\begin{aligned} r_g(\text{Th—F}) &= 2,124(5) \text{ \AA}, & r_g(\text{F—F}) &= 3,418(31) \text{ \AA}, \\ \delta(\text{F—F}) &= 0,049(32) \text{ \AA}, & \angle\text{F—Th—F} &= 107,2(1,7)^\circ. \end{aligned}$$

В скобках дана погрешность, рассчитанная для межъядерных расстояний по формуле $(\sigma_{\text{сист}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, а для угла принята равной $2,5\sigma_{\text{МНК}}$.

Величина $r_a(\text{Th—F})$, полученная в нашей работе, на $0,018 \text{ \AA}$ меньше значения, рекомендованного авторами [6], хотя с учетом полной погрешности определения $r_a(\text{Th—F})$ можно считать, что наши результаты и данные [6] согласуются.

Для доказательства тетраэдрического строения молекулы необходимо сравнить экспериментальную величину эффекта сокращения $\sigma_{\text{ЭГ}}(\text{F—F})$ и рассчитанную по спектроскопическим данным. Однако для молекулы ThF₄ известны только две частоты колебаний $\nu_3(\text{F}_2)$ и $\nu_4(\text{F}_2)$, в то время как для расчета $\delta_{\text{СП}}(\text{F—F})$ необходимо знание еще и частоты $\nu_2(E)$:

$$\delta_{\text{СП}}(\text{F—F}) = \sqrt{6} / r(\text{Th—F}) [\frac{1}{72} \sum(E) - \frac{1}{12} \sum(F_2) + \frac{1}{12} \sum_{12}(F_{12}) + \frac{5}{48} \sum_2(F_2)],$$

где \sum — элементы матрицы среднеквадратичных амплитуд колебаний. Составляющая $\delta_{\text{СП}}(\text{F—F})$, связанная с частотами $\nu_3(\text{F}_2)$ и $\nu_4(\text{F}_2)$ (элементы $\sum_1(\text{F}_2)$, $\sum_{12}(\text{F}_2)$, $\sum_2(\text{F}_2)$), равна $0,024 \text{ \AA}$. Если рассматривать тетрафториды Ti, Zr и Hf, для которых все частоты нормальных колебаний хорошо известны [14, 15], то рассчитанное для температуры 1370 К значение $\sqrt{6/72} \sum(E) / r(\text{Th—F})$, равное вкладу формы колебания типа E в эффект сокращения, не превысит $0,01 \text{ \AA}$. Пола-

гая, что величина $\nu_2(E)$ в молекуле ThF_4 не будет более чем в два раза превышать ν_2 в перечисленных выше тетрафторидах, можно заключить, что реальная величина $\delta_{\text{сп}}(\text{F—F})$ будет больше $0,024 \text{ \AA}$ и в пределах погрешности будет совпадать с $\delta_{\text{эт}}(\text{F—F})$, указывая на тетраэдрическое строение молекулы ThF_4 .

Частоты колебаний

Как отмечалось выше, в работе [4] найдены лишь две частоты колебаний молекулы ThF_4 (табл. 3). Для определения недостающих частот молекулы ThF_4 нами использована методика, развитая в работе [16], которая основана на совместном анализе электронографических и спектроскопических данных. При этом минимизировался функционал

$$Q = \sum W(s)[sM_{\text{эксп}}(s) - \text{scale} \cdot sM_{\text{теор}}(s)]^2 + \sum W(s)[\nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{теор}}]^2,$$

в котором теоретическая функция молекулярной составляющей интенсивности рассеяния и теоретические значения частот колебаний определяются пятью силовыми постоянными тетраэдрической молекулы. Для определения последних достаточно четырех обобщенных амплитуд колебаний $l(\text{Th—F})$, $l(\text{F—F})$, $u(\text{Th—F})$, $u(\text{F—F})$ и одной частоты. Поскольку значение ν_3 в работе [4] найдено с большей точностью, чем ν_4 , именно ν_3 была использована в качестве дополнительной информации к электронографическим данным. Частоты, полученные таким образом, приведены в табл. 3. Погрешность в значениях ν_i учитывает корреляцию между силовыми постоянными. Там же приведены частоты колебаний молекул CeF_4 и UF_4 .

В пределах погрешности величины амплитуд колебаний молекулы ThF_4 совпадают с частотами UF_4 . Однако можно отметить небольшое увеличение частоты ν_3 и валентной силовой постоянной UF_4 по сравнению с ThF_4 , аналогичное росту частот колебаний в ряду трифторидов лантанидов [17].

Т а б л и ц а 3

Геометрические, колебательные и энергетические характеристики тетрафторидов Ce, Th и U

Параметр	CeF_4	ThF_4	UF_4
r_{α} , Å	2,009(5) [1]	2,087(5)	2,017(5) [2]
ν_1 , см^{-1}	608 [4]	620(30)	625 [2]
ν_2 , см^{-1}	134 [4]	115(15)	(123) [2]
ν_3 , см^{-1}	563 [4]	520 [3] 535 [4]	539 [2]
ν_4 , см^{-1}	134 [4]	140 [4] 120(20)	114 [2]
f_r , мдин/ Å^*	3,29	3,24	3,30
E , кДж/моль**	598	665 ÷ 686	609
$r_{\text{max}}(n-1)p\text{-AO}$, Å [15]	0,778	0,880	0,843

* Величины силовой постоянной растяжения связи рассчитаны по частотам колебаний молекул в приближении модифицированного валентно-силового поля.

** Величины средних энергий разрыва связи рассчитаны при использовании теплот образования газообразных тетрафторидов Ce [19], Th [7] и U [20].

Эффект актинидного сжатия

В табл. 3 сравниваются геометрические, колебательные и энергетические характеристики тетрафторидов Се, Th и U и положения максимумов электронной плотности для внешней $(n-1)p$ -атомной орбитали четырехзарядных ионов Се⁴⁺, Th⁴⁺ и U⁴⁺.

Следует отметить интересный факт: при анализе рассчитанных в работе [18] величин $r_{\max}(n-1)p$ -атомных орбиталей четырехзарядных ионов, а также аналогичных характеристик для различных атомных орбиталей в атомах Th и U видно проявление эффекта актинидного сжатия, которое при переходе от Th к U не превышает величины $0,037 \text{ \AA}$. В то же время разница между экспериментальными значениями $r_{\alpha}(\text{Th—F}) - r_{\alpha}(\text{U—F})$ составляет $0,07(1) \text{ \AA}$. Также очень существенна разница средних энергий разрыва связей $E(\text{Th—F})$ и $E(\text{U—F})$, которая составляет $56\text{—}77 \text{ кДж/моль}$ (см. табл. 3). Для примера, сокращение межъядерных расстояний в ряду LaCl₃—LuCl₃ равно $0,18 \text{ \AA}$, а средние энергии разрыва связи во всем ряду трифторидов лантанидов изменяются от $630,0$ до $581,9 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, создается впечатление, что проявление эффекта актинидного сжатия существеннее, чем лантанидного.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-009852а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричева Н.И., Краснова О.Г., Гиричев Г.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 2. – С. 239 – 246.
2. Konings R.J.M., Booji A.S., Kovacs A. et al. // J. Mol. Struct. – 1996. – **378**. – P. 121 – 131.
3. Buchler A., Berkowitz-Mattuck J.B., Dugre D.H. // J. Chem. Phys. – 1961. – **34**, N 6. – P. 2202 – 2206.
4. Бухмарина В.Н., Герасимов А.Ю., Предтеченский Ю.Б., Шклярник В.Г. // Оптика и спектроскопия. – 1992. – **72**, № 1. – С. 69 – 74.
5. Бухмарина В.Н., Предтеченский Ю.Б., Шклярник В.Г. // Там же. – 1987. – **62**, № 5. – С. 1187 – 1188.
6. Ежов Ю.С., Акишин П.А., Рамбиди Н.Г. // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 4. – С. 571 – 575.
7. Lau K.H., Brittain R.D., Hildenbrand D.L. // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**, N 2. – P. 1158 – 1164.
8. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техн. эксперимента. – 1986. – **4**. – С. 167 – 169.
9. Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Гиричев Г.В. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1974. – **17**, № 4. – С. 616 – 618.
10. Микулин В.П. Фотографический рецептурный справочник. – М.: Искусство, 1972. – С. 138.
11. Ермолаева Л.И., Засорин Е.З., Бутаев Б.С. Математическое обеспечение структурного анализа молекул методом газовой электронографии. I. Программа первичной обработки экспериментальных данных. – М.: МГУ, 1979. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4203, 1979.
12. Bonham R.A., Schafer L. International tables of X-ray crystallography. – Birmingham, 1973. – СН. 25.
13. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevic R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **21**. – P. 3224 – 3234.
14. Alexander L.E., Beattie I.R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1972. – **16**. – P. 1745 – 1750.
15. Бухмарина В.Н. Добычин С.Л., Предтеченский Ю.Б., Шклярник В.Г. // Журн. физ. химии. – 1986. – **60**, № 7. – С. 1775 – 1777.

16. *Spiridonov V.P., Gershikov A.G., Zazorin E.Z., Butayev B.S.* Diffraction Studies on non-crystalline substances. – Budapest: Akademiai Kiado, 1981. – P. 159 – 195.
17. *Hauge R.H., Hasti J.W., Margrave J.L.* // J. Less. Comm. Metals. – 1971. – **23**. – P. 359.
18. *Waber J.T., Cromer D.T.* // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 4116 – 4123.
19. *Dworkin A.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – **34**. – P. 135 – 138.
20. *Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. – 1977. – **66**. – P. 4788.

*Ивановский государственный
химико-технологический университет
Ивановский государственный
университет
E-mail: girichev@icti.ivanovo.su*

*Статья поступила
12 января 1998 г.*
