

УДК 539.27:539.194

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ScBr₃ И Sc₂Br₆ ПО ДАННЫМ СИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2007 С.А. Шлыков*, А.В. Захаров, Г.В. Гиричев

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 19 апреля 2006 г.*

Проведено исследование структуры мономерной и димерной молекул трибромида скандия посредством синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента при температуре $T = 888(10)$ К, а также квантовохимических расчетов. Экспериментальные данные о структурных параметрах молекулы ScBr₃ получены впервые; также впервые исследована молекулярная структура димерной молекулы Sc₂Br₆. Установлено, что молекула ScBr₃ имеет эффективную конфигурацию симметрии C_{3v} с расстоянием $r_g(\text{Sc—Br}) = 2,430(3)$ Å и валентным углом $\angle_g(\text{Br—Sc—Br}) = 117,6(5)^\circ$. Равновесная структура данной молекулы является плоской, симметрии D_{3h}. Молекула Sc₂Br₆ согласно теоретическому исследованию методами DFT и MP2, подтвержденному результатами анализа электронографических данных, имеет равновесную структуру симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Sc—Br.

Ключевые слова: газовая электронография, квантовая химия, масс-спектрометрия, трибромид скандия, димер трибромида скандия, молекулярная структура, частоты колебаний.

Структуру молекулы ScF₃ неоднократно изучали методом газовой электронографии [1—3]. В первом исследовании, проведенном Акишиным и Наумовым в 1961 г. [1], было найдено, что указанная молекула имеет симметрию D_{3h}, однако авторы не приняли во внимание эффект сокращения расстояния F...F и предполагали, что $r_g(\text{F...F}) = \sqrt{3}r_g(\text{Sc—F})$. Согласно данным работы [2] молекула ScF₃ должна иметь пирамидальную структуру с валентным углом $\angle_g(\text{F—Sc—F}) = 110,0 \pm 2,5^\circ$. Наконец, результаты последнего исследования [3] молекулы трифторида скандия согласуются с предположением о плоской равновесной структуре этой молекулы.

Недавно проведенное квантовохимическое исследование строения молекулы ScF₃ [4], включающее расчет эффективной геометрии и среднеквадратичных амплитуд колебаний, демонстрирует хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными величинами [3], подтверждая заключение о структуре симметрии D_{3h}. Экспериментальные и расчетные данные о строении димерной молекулы Sc₂F₆ в литературе отсутствуют.

Мономерная и димерная молекулы трихлорида скандия были изучены в 1998 г. с помощью газовой электронографии и квантовохимических расчетов в работе [5], по данным которой молекула ScCl₃ имеет плоскую равновесную структуру симметрии D_{3h}, а молекула Sc₂Cl₆ — структуру симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Sc—Cl_b.

Экспериментальные исследования структуры молекулы трибромида скандия, а также данные о строении молекулы димера трибромида скандия (как экспериментальные, так и теоретические) в настоящее время отсутствуют.

Структуру молекул ScI₃ и Sc₂I₆ впервые изучили в 1995—1997 гг. Ежов и др. [6, 7]. Согласно этим данным, молекула ScI₃ является плоской (симметрия D_{3h}), а структура Sc₂I₆ аналогична структуре димера трихлорида скандия. В работе [7] сообщалось, что при температуре

* E-mail: shlykov@isuct.ru

1050 К пар над ScI_3 на 79(3) % состоял из димерных молекул. Однако такая высокая степень димеризации пара противоречит имеющимся в литературе данным.

Масс-спектрометрическое исследование пара над ScI_3 в диапазоне температур 766—801 К и эффузионный эксперимент по методу Кнудсена с расчетом потери веса в диапазоне температур 782—872 К, проведенные Хираямой и др. [8], показали, что концентрация молекул Sc_2I_6 при $T = 872$ К составляла 7 мол. %. Расчеты в [8] проводили в предположении, что соотношение сечений ионизации Sc_2I_6 и ScI_3 составляет 1:1. Позднее в работе [9] была проведена интерпретация данных [8] с использованием соотношения сечений ионизации 1,5:1. Экстраполяцией по уравнению, приведенному в работе [8], мы провели верхнюю оценку концентрации димерных молекул при температуре 1050 К эксперимента [7], которая составила 25 мол. %, что существенно ниже величины 75—79 %, предлагаемой авторами работ [6, 7].

Указанное обстоятельство привело к необходимости изучения структуры мономерной и димерной молекул трииодида скандия с помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента и квантовохимических расчетов, результаты которого были недавно опубликованы [10]. Согласно результатам [10], насыщенный пар над ScI_3 при температуре 896(10) К содержал от 3 до 4 % димера. Состав пара определяли двумя независимыми методами — по масс-спектрам, записанным во время съемки электронограмм, и из МНК-анализа электронографических данных, и составил (мол. % димера): $3,9 \pm 0,6$ (МС, отношение сечений ионизации 2:1) и $3,4 \pm 0,5$ (ЭГ). Пересчет результатов [8] с принятым соотношением сечений ионизации димер:мономер как 2:1 приводит к величине концентрации димера, хорошо согласующейся с данными [10]. Таким образом, концентрация Sc_2I_6 , рекомендуемая в работах [6, 7], представляется сильно завышенной.

В работе [10] показано, что молекула ScI_3 имеет равновесную структуру симметрии D_{3h} , а молекула Sc_2I_6 — структуру симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Sc—I_b , сходную со структурой Sc_2Cl_6 [5]. Данные [6, 7] согласуются с результатами [10] в том, что касается симметрии равновесной геометрии мономерной и димерной молекул, но структурные параметры находятся в противоречии. Так, расстояние $r_g(\text{Sc—I}) = 2,62(2)$ Å при указанной в работе [6] температуре $T = 1050$ К значительно (на $0,03$ Å) меньше расстояния $2,650(5)$ Å [10] для более низкой температуры $T = 896(10)$ К. Разница $\Delta r = r_a(\text{Sc—I}_b) - r_a(\text{Sc—I}_i)$ расстояний в димерной молекуле Sc_2I_6 , приведенная в работе [7], равна $0,13(2)$ Å. Эта величина противоречит всей имеющейся в литературе информации о строении димеров аналогичной структуры, согласно которой разница этих расстояний должна составлять около $0,2$ Å (см., например, [5, 11—16]). По данным работы [10] $\Delta r = 0,18(4)$ Å из ЭГ эксперимента и $0,193$ Å из расчета методом МР2.

Проведенное в 2000 г. теоретическое исследование молекул тригалогенидов скандия методом CISD(Q) [17] свидетельствует о плоской равновесной структуре симметрии D_{3h} для всех четырех мономерных молекул ScX_3 , где $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

ИК спектры поглощения молекул ScCl_3 , ScBr_3 и ScI_3 в газовой фазе были изучены Селивановым и др. [18]. Во всех случаях было зарегистрировано только по одной широкой полосе поглощения, которые были отнесены авторами [18] к частоте колебаний ν_3 соответствующих молекул. Полос, которые могли быть отнесены к частотам ν_1 симметричных валентных колебаний, обнаружено не было. Область ниже 100 см^{-1} , где следует ожидать появления полос, относящихся к частотам ν_2 и ν_4 , не была исследована.

В работе [19] в ИК спектре поглощения ScBr_3 в матрице из Кг были обнаружены три полосы, отнесенные к частотам колебаний ν_2 , ν_3 и ν_4 . Отсутствие полосы, которая могла бы быть отнесена к частоте ν_1 , может свидетельствовать либо о ее малой интенсивности, либо о том, что соответствующая частота не активна в ИК спектре (в случае, если молекула ScBr_3 имеет симметрию D_{3h}). Однако авторы работы [19] указывают, что ответ на данный вопрос может быть получен лишь после дополнительных исследований ИК и, в особенности, КР спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [20—22]. Коммерческий образец трибромид

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры насыщенного пара над ScBr₃ (температура 888(10) К, ионизирующее напряжение 50 В), полученные при съемке электронограмм с двух расстояний L сопло—фотопластинка

L , мм	Sc ⁺	Br ⁺	ScBr ⁺	ScBr ₂ ⁺	ScBr ₃ ⁺	Sc ₂ Br ₅ ⁺
598	28(3)	53(2)	37(1)	100	35(1)	31(1)
338	28(3)	41(3)	36(2)	100	37(1)	33(1)

Примечание. В скобках приведены погрешности σ , рассчитанные на основе статистического разброса данных, полученных при записи серии масс-спектров в ходе съемки электронограмм (серии из трех и четырех масс-спектров для $L_1 = 598$ и $L_2 = 338$ мм соответственно).

Соотношение сечений ионизации Sc₂Br₆ и ScBr₃ было принято равным 2:1. Согласно полученным масс-спектрам в насыщенном паре над ScBr₃ при температуре 888(10) К присутствовало 7,3(3) и 7,6(4) мол. % димерных молекул при съемке электронограмм с длинного ($L_1 = 598$ мм) и короткого ($L_2 = 338$ мм) расстояний сопло—фотопластинка соответственно. Каких-либо летучих примесей в паре при температуре эксперимента зафиксировано не было.

Для регистрации электронограмм использовали пленку фирмы "Кодак" для электронной микроскопии (тип SO-163). При ускоряющем напряжении 67 кВ были получены 6 и 5 электронограмм для L_1 и L_2 соответственно. Длину волны электронов определяли по дифракционным картинам поликристаллического ZnO и она составила для $\lambda_{L_1} = 0,04599(5)$ и $\lambda_{L_2} = 0,04581(4)$ Å. Оптическую плотность измеряли с помощью модифицированного микроденситометра MD-100 (Carl Zeiss, Jena) с компьютерным управлением [23]. Первичную обработку данных и определение длины волны электронов проводили с использованием методики, описанной в [24].

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты геометрии, а также силового поля и частот колебаний молекул ScBr₃ и Sc₂Br₆ проводили с помощью программы GAMESS [25]. Были использованы методы DFT (гибридный функционал B3LYP), MP2 и CCSD(T), последний только для молекулы ScBr₃. Для атома скандия использовали валентный трехэкспонентный базис (14s11p6d3f/10s8p3d1f), полученный из базиса Вахтерса (14s9p5d/10s8p3d) [26] со следующими модификациями [25]: наиболее диффузная s -функция была заменена s -функцией с показателем экспоненты $\alpha_s = 0,077533$, перекрывающей область $3s-4s$; для описания области $4p$ были добавлены две p -функции с α_p , равными 0,137 и 0,053; d - и f -функции были взяты из работ

скандия (ScBr₃·6H₂O, квалификация "х.ч.", осушенный в вакууме при медленном подъеме температуры) испаряли при $T = 888(10)$ К из молибденовой ампулы псевдобарабанного типа с цилиндрическим эффузионным соплом размером 0,6×1,2 мм (диаметр×длина). Отношение площади поверхности испарения к площади эффузионного отверстия превышало 500.

Мониторинг состава пара осуществляли при помощи съемки масс-спектров в течение всех основных стадий эксперимента, от начала нагрева образца до экспозиции фотопленок. Полученные масс-спектры насыщенного пара над ScBr₃ представлены в табл. 1. Предполагалось, что все ионы, кроме Sc₂Br₅⁺, образуются только из мономера ScBr₃. Соотношение сечений

ионизации Sc₂Br₆ и ScBr₃ было принято равным 2:1. Согласно полученным масс-спектрам в насыщенном паре над ScBr₃ при температуре 888(10) К присутствовало 7,3(3) и 7,6(4) мол. % димерных молекул при съемке электронограмм с длинного ($L_1 = 598$ мм) и короткого ($L_2 = 338$ мм) расстояний сопло—фотопластинка соответственно. Каких-либо летучих примесей в паре при температуре эксперимента зафиксировано не было.

Для регистрации электронограмм использовали пленку фирмы "Кодак" для электронной микроскопии (тип SO-163). При ускоряющем напряжении 67 кВ были получены 6 и 5 электронограмм для L_1 и L_2 соответственно. Длину волны электронов определяли по дифракционным картинам поликристаллического ZnO и она составила для $\lambda_{L_1} = 0,04599(5)$ и $\lambda_{L_2} = 0,04581(4)$ Å. Оптическую плотность измеряли с помощью модифицированного микроденситометра MD-100 (Carl Zeiss, Jena) с компьютерным управлением [23]. Первичную обработку данных и определение длины волны электронов проводили с использованием методики, описанной в [24].

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры молекул ScBr₃ и Sc₂Br₆, полученные в результате квантовохимических расчетов

Параметр	DFT(B3LYP)	MP2	CCSD(T)	CISD(Q) [17]
Мономер				
$r_e(\text{Sc—Br})$, Å	2,435	2,420	2,434	2,436
$\alpha_e(\text{Br—Sc—Br})$, град.	120	120	120	120
Димер				
$r_e(\text{Sc—Br}_t)$, Å	2,428	2,410	—	—
$r_e(\text{Sc—Br}_b)$, Å	2,645	2,606	—	—
$\alpha_e(\text{Br}_t\text{—Sc—Br}_t)$, град.	115,5	117,4	—	—
$\alpha_e(\text{Br}_b\text{—Sc—Br}_b)$, град.	90,8	91,6	—	—
Δr_{b-t} , Å*	0,217	0,196	—	—

* Разность расстояний $\Delta r_{b-t} = [r(\text{Sc—Br}_b) - r(\text{Sc—Br}_t)]$ в димерной молекуле.

[27] и [28] соответственно. Релятивистские эффекты учитывали согласно [29]. В случае атомов брома остовные оболочки ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) описывали релятивистским эффективным остовным потенциалом [30], а для описания валентных оболочек использовался набор базисных функций ($14s10p2d1f / 3s3p2d1f$) [31]. Релятивистские эффективные остовные потенциалы и наборы базисных функций были взяты из базы данных [32].

Структурные параметры молекул ScBr_3 и Sc_2Br_6 , полученные в результате квантовохимических расчетов в нашей работе, приведены в табл. 2. Там же для сравнения даны параметры мономера ScBr_3 из работы [17]. Рассчитанные частоты колебаний молекулы ScBr_3 приведены в табл. 3.

Расчеты с использованием всех трех методов (DFT, MP2 и CCSD(T)) дали плоскую равновесную структуру молекулы ScBr_3 . Аналогичный результат был получен ранее методом CISD(Q) в работе [17].

В соответствии с результатами нашего теоретического исследования димерная молекула Sc_2Br_6 имеет структуру симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями $\text{Sc}-\text{Br}$, показанную на рис. 1. Она аналогична структурам молекул Sc_2I_6 [10] и Sc_2Cl_6 [5], а также структурам димеров тригалогенидов лантанидов (см. электронографические исследования Lu_2Cl_6 [13], Er_2Br_6 [15] и Ce_2I_6 [11] и квантовохимические расчеты молекул La_2Br_6 и Dy_2Br_6 [14], а также обзоры [12, 16]). Рассчитанные частоты колебаний молекулы димера трибромида скандия приведены в табл. 4.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

МНК-анализ проводили с использованием модифицированного варианта программы KCED-35 [33]. Для расчета функций $g(s)$ использовали амплитуды и фазы атомного рассеяния из работы [34].

Предполагали, что молекула ScBr_3 имеет ось симметрии третьего порядка. В качестве независимых параметров были взяты межъядерные расстояния $r_a(\text{Sc}-\text{Br})$ и $r_a(\text{Br}\dots\text{Br})$, среднеквадратичные амплитуды колебаний $l(\text{Sc}-\text{Br})$ и $l(\text{Br}\dots\text{Br})$ и константа асимметрии $\kappa(\text{Sc}-\text{Br})$. Константу асимметрии $\kappa(\text{Br}\dots\text{Br})$ принимали равной нулю.

Для димерной молекулы Sc_2Br_6 была принята структура симметрии D_{2h} с четырьмя мости-

Т а б л и ц а 4

Частоты колебаний молекулы Sc_2Br_6 , полученные в результате квантовохимических расчетов

№ моды	Симметрия	Частота, cm^{-1}		Интенсивность в ИК спектре, km/mole	№ моды	Симметрия	Частота, cm^{-1}		Интенсивность в ИК спектре, km/mole
		DFT	MP2				DFT	MP2	
1	A_g	343	365	–	10	A_u	28	28	–
2	A_g	180	193	–	11	B_{1u}	375	400	248,0
3	A_g	95	107	–	12	B_{1u}	72	74	0,08
4	A_g	45	45	–	13	B_{1u}	17	9	0,30
5	B_{1g}	187	216	–	14	B_{2u}	259	288	65,6
6	B_{1g}	63	67	–	15	B_{2u}	47	49	5,92
7	B_{2g}	369	393	–	16	B_{3u}	314	335	275,2
8	B_{2g}	48	50	–	17	B_{3u}	173	186	16,3
9	B_{3g}	49	48	–	18	B_{3u}	63	62	1,73

Т а б л и ц а 3

Частоты колебаний молекулы ScBr_3

Метод	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
DFT	211	61	380	62
MP2	221	67	401	62
CCSD(T)	218	70	395	62
CISD(Q) [17]	223	76	404	64
Эксп. [18]*	–	–	378	–
Эксп. [19]**	(200)	62	370	100

* ИК спектр поглощения в газовой фазе.

** ИК спектр поглощения в матрице из инертного газа (Kr), в скобках приведена оценка.

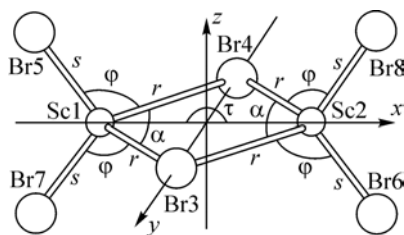


Рис. 1. Структура, нумерация атомов и внутренние координаты молекулы Sc₂Br₆

ковыми связями Sc—Br_b (см. рис. 1), полученная в результате нашего теоретического исследования (см. выше). В процессе МНК-анализа данную структуру описывали четырьмя независимыми параметрами: расстоянием $r(\text{Sc—Br}_i)$, которое определяли из расстояния $r(\text{Sc—Br})$ в мономере через фиксированную разность $\Delta r_{\text{t-mon}} = [r(\text{Sc—Br}_i) - r(\text{Sc—Br})]$, взятую из квантовохимического расчета методом MP2 ($\Delta r_{\text{t-m}} = -0,0098 \text{ \AA}$), разностью между расстояниями $\Delta r_{\text{b-t}} = [r(\text{Sc—Br}_b) - r(\text{Sc—Br}_i)]$ и углами $\angle(\text{Br}_b\text{—Sc—Br}_i)$ и $\angle(\text{Br}_t\text{—Sc—Br}_i)$. Коэффициент, соответствующий отношению концентраций молекулярных форм в паре, также уточняли в качестве независимого параметра.

Анализ данных о параметрах молекулы Sc₂Br₆ проводили в рамках геометрически согласованной структуры r_{hl} . Для перехода от r_{a} - к r_{hl} -параметрам нами был применен набор поправок, рассчитанный с использованием силового поля данной молекулы, полученного в результате расчета методом MP2, посредством программы Shrink [35] (так называемое второе приближение, учитывающее нелинейность при переходе от декартовых к внутренним координатам). Стартовые значения среднеквадратичных амплитуд также были взяты из данного расчета. Амплитуды уточняли в группах, соответствующих отдельным пикам на кривой радиального распределения. По этой причине значения амплитуд колебаний в молекуле димера имеют погрешности, одинаковые с погрешностями тех амплитуд в мономере, в группе с которыми они уточнялись.

Параметры, полученные в ходе МНК-анализа экспериментальных функций $sM(s)$ с учетом и без учета наличия в паре димерной формы, приведены в табл. 5. Экспериментальные и теоретические кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, а также разностные кривые показаны на рис. 2. На рис. 3 приведены экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения $f(r)$, а также разностные кривые, полученные при окончательной обработке с учетом наличия в паре димерных молекул (верхняя кривая), а также при

Т а б л и ц а 5

Эффективные r_{a} -параметры молекул ScBr₃ и Sc₂Br₆, полученные в ходе МНК-анализа экспериментальных функций $sM(s)$

Параметр	$s, \text{ \AA}^{-1}$			
	1,5—14,5	2,8—26,0	1,5—26,0	1,5—26,0
Мономер				
$r_{\text{a}}(\text{Sc—Br}), \text{ \AA}$	2,4291(3)	2,4284(5)	2,4288(4)	2,4375(5)
$r_{\text{a}}(\text{Br} \dots \text{Br}), \text{ \AA}$	4,147(2)	4,136(4)	4,141(2)	4,126(2)
$l(\text{Sc—Br}), \text{ \AA}$	0,0784(5)	0,0815(4)	0,0809(4)	0,0858(4)
$l(\text{Br} \dots \text{Br}), \text{ \AA}$	0,271(2)	0,267(2)	0,270(2)	0,274(2)
$k(\text{Sc—Br}), \text{ \AA}^3$	$1,4 \cdot 10^{-5*}$	$1,4(2) \cdot 10^{-5}$	$1,4(2) \cdot 10^{-5}$	$4,4(2) \cdot 10^{-5}$
Димер				
$r_{\text{a}}(\text{Sc—Br}_b), \text{ \AA}$	2,613(5)	2,617(7)	2,615(5)	—
$\angle_{\text{a}}(\text{Br}_b\text{—Sc—Br}_i), \text{ град.}$	112(2)	112(2)	112(2)	—
$\angle_{\text{a}}(\text{Br}_t\text{—Sc—Br}_i), \text{ град.}$	117(4)	116(8)	117(4)	—
$l(\text{Sc—Br}_b), \text{ \AA}$	0,1140(5)	0,1137(4)	0,1138(4)	—
$l(\text{Br}_t \dots \text{Br}_i), \text{ \AA}$	0,268(2)	0,267(2)	0,268(2)	—
$l(\text{Br}_b \dots \text{Br}_b), \text{ \AA}$	0,171(2)	0,170(2)	0,171(2)	—
$l(\text{Sc} \dots \text{Sc}), \text{ \AA}$	0,175(2)	0,174(2)	0,175(2)	—
$R_f, \%$	1,9	3,9	3,2	4,0
$\chi_{\text{dim}}, \text{ мол. } \%$	7,8(4)	7,0(5)	7,1(4)	0*

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

*Фиксированное значение.

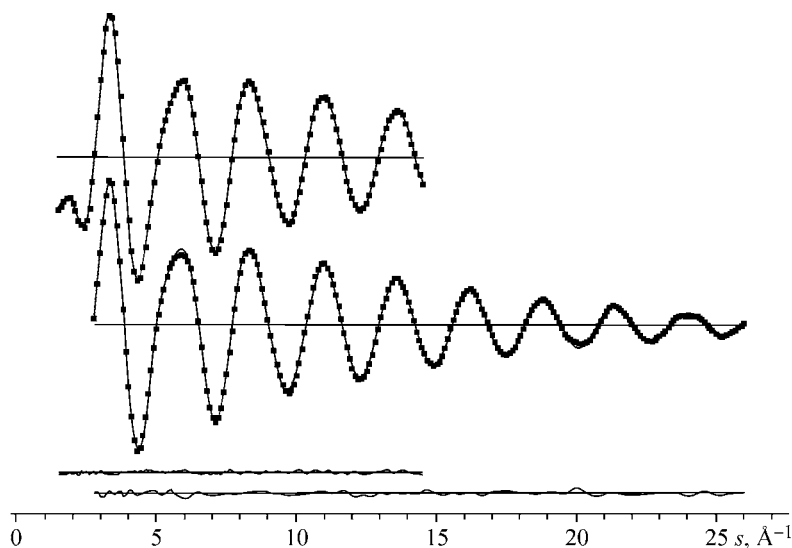


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, а также разностные кривые (внизу)

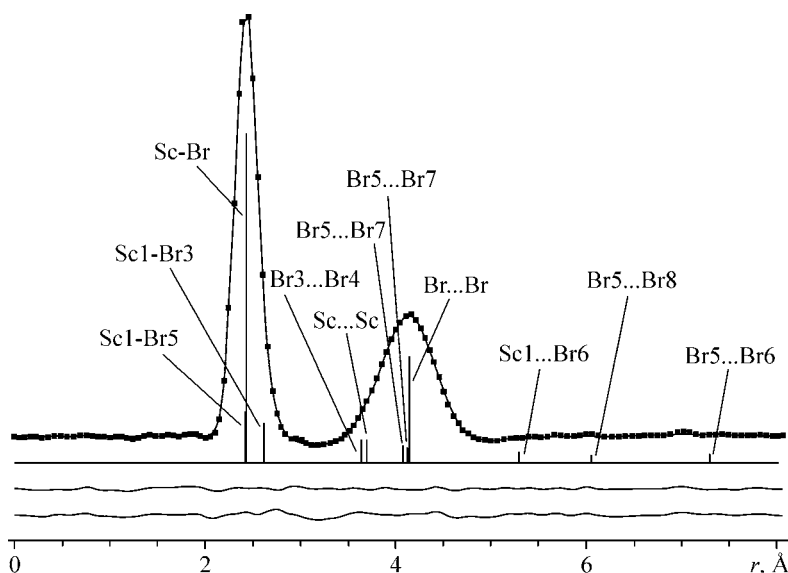


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) кривые радиального распределения $f(r)$, а также разностные кривые, полученные при обработке с учетом наличия в паре димерных молекул (верхняя кривая) и без учета димера (нижняя кривая)

обработке без учета димера (нижняя кривая). В табл. 6 представлены термически средние r_g -параметры структуры молекул ScBr_3 и Sc_2Br_6 в сравнении с результатами квантовохимического исследования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение состава насыщенного пара над ScBr_3 , выполненное в нашей работе двумя независимыми методами — по масс-спектрам, записанным во время съемки электронограмм, и по ЭГ данным, — показало, что при температуре 888(10) К пар содержал от 7 до 8 % димера. Расчеты по масс-спектрам проводили в предположении, что соотношение сечений ионизации Sc_2Br_6 и ScBr_3 составляет 2:1. При этом наблюдали хорошее согласие между масс-спектральными и электронографическими данными по составу пара (7,4(4) и 7,1(9) мол. % димера соответственно). Следует отметить, что для соотношения сечений ионизации димер : мономер 1,5:1 согласовать результаты определения состава пара двумя методами (с помощью масс-спектров и электронографического анализа) невозможно. Согласно нашим данным, ниж-

Экспериментальные термически средние r_g -параметры структуры молекул ScBr₃ и Sc₂Br₆ в сравнении с результатами квантовохимического исследования

Параметр	ЭГ		MP2		CCSD(T)	
Расстояния и среднеквадратичные амплитуды, Å						
	r_g	l	r_e	l	r_e	l
Sc—Br	2,431(3)	0,081(2)	2,420	0,079	2,434	0,080
Br...Br	4,159(7)	0,270(4)	4,191	0,262	4,216	0,260
Sc—Br _t	2,422(3)	0,080(2)	2,410	0,079		
Sc—Br _b	2,619(12)	0,114(2)	2,606	0,113		
Sc...Sc	3,70(12)	0,175(4)	3,634	0,174		
Br _b ...Br _b	3,64(12)	0,171(4)	3,735	0,170		
Br _t ...Br _t	4,09(25)	0,268(4)	4,117	0,267		
Br _b ...Br _t	4,15(8)	0,338(4)	4,141	0,337		
Валентные углы, град.						
	\angle_g	\angle_α	\angle_e		\angle_e	
Br—Sc—Br	117,6(5)		120		120	
Sc—Br _b —Sc		91(4)	88,4			
Br _t —Sc—Br _t		117(5)	117,4			
Эффект сокращения						
$\delta(\text{Br}...\text{Br})$	0,053(8)		0,062		0,059	

Примечание. В скобках приведены полные погрешности, рассчитанные по следующим формулам: для расстояний $\sigma = [(2,5\sigma_{\text{МНК}})^2 + \sigma_{\text{масс}}^2]^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масс}} = 0,001r$ (исходя из погрешности в определении длины волны, составляющей 0,1%); для амплитуд $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

ная оценка соотношения сечений ионизации Sc₂Br₆ и ScBr₃ составляет 1,8:1.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что молекула ScBr₃ в газовой фазе при $T = 888(10)$ К имеет эффективную структуру симметрии C_{3v} с валентным углом $\angle_g(\text{Br—Sc—Br}) = 117,6(5)^\circ$. Поскольку это значение близко к 120° , можно предположить, что молекула трибромида скандия имеет плоскую равновесную структуру симметрии D_{3h} , а пирамидальность эффективной структуры связана исключительно с усреднением по различным колебательным состояниям молекулы. Для того чтобы проверить данную гипотезу, необходимо сравнить экспериментальный и теоретический эффекты сокращения, причем последний может быть рассчитан как с использованием силового поля, полученного из квантовохимических расчетов, так и с помощью экспериментальных значений частот колебаний из работ [18, 19].

Расчет в гармоническом приближении в криволинейных координатах (программа Shrink, второе приближение [35]) с использованием силовых полей из расчетов методами MP2 и CCSD(T) дал эффекты сокращения $\delta_{\text{расч}}(\text{Br}...\text{Br}) = 0,062$ и $0,058$ Å соответственно. Первое значение несколько выше экспериментального $\delta(\text{Br}...\text{Br}) = 0,053(8)$, второе согласуется с ним в пределах погрешности. Расчет с использованием частот колебаний из работ [19] ($\nu_1 = 200$ см⁻¹ (оценка), $\nu_2 = 62$ см⁻¹, $\nu_4 = 100$ см⁻¹ (ИК спектр в матрице из Kr)) и [18] ($\nu_3 = 378$ см⁻¹, ИК спектр в газовой фазе) дал эффект сокращения $\delta_{\text{расч}}(\text{Br}...\text{Br}) = 0,058$ Å, также совпадающий с экспериментальным в пределах погрешности последнего.

Вышеприведенные результаты вместе с данными теоретического исследования позволяют утверждать, что молекула трибромида скандия имеет плоскую равновесную структуру симметрии D_{3h} , аналогично молекулам ScCl₃ [5] и ScI₃ [10].

Необходимо также особо отметить, что анализ электронографических данных без учета наличия в паре димерной формы приводит к значениям $r_g(\text{Br—Sc—Br}) = 2,440(3)$ Å, $\angle_g(\text{Br—Sc—Br}) = 116,2(5)^\circ$ и $\delta(\text{Br}...\text{Br}) = 0,083$ Å, $R_f = 4,0$ %. Такой результат однозначно свидетельствует о том, что игнорирование наличия в паре в условиях электронографического эксперимента даже относительно небольшого (не более 8 %) количества димерной формы при обработке данных может привести к неверным выводам о строении молекулы. Наличие информации о составе пара при прове-

дении электронографического эксперимента становится в подобных случаях необходимым условием получения точных структурных данных.

Частоты колебаний, полученные из квантовохимических расчетов, а также отдельные экспериментальные значения частот [18, 19] (см. табл. 3) в совокупности с электронографическими данными об амплитудах колебаний позволяют сделать некоторые рекомендации относительно наиболее достоверных значений частот. Величина ν_3 в ИК спектре поглощения в матрице из инертного газа [19] ниже наблюдаемой в ИК спектре в газовой фазе [18] на 8 см^{-1} , и это позволяет предположить, что частота ν_2 в работе [19] также может быть заниженной. Учитывая это обстоятельство, наилучшее согласие с экспериментальными значениями частот ν_2 и ν_3 имеет расчет методом CCSD(T). Расчет методом MP2 дал несколько завышенное значение частоты ν_3 , данные работы [17] — завышенные значения ν_2 и ν_3 . Оценка частоты ν_1 в работе [19] явно занижена, поскольку расчеты методами MP2, CCSD(T) (наша работа) и CISD(Q) [17] дали примерно одинаковые значения ν_1 , превышающие оцененное в среднем на 20 см^{-1} . В расчете методом DFT занижены все значения частот (возможно, кроме ν_3).

Найденное в работе значение [19] частоты $\nu_4 = 100 \text{ см}^{-1}$ следует признать завышенным. Причины этой ошибки легко объяснимы. Во-первых, значения частот деформационных колебаний ν_2 и ν_4 в молекуле ScBr_3 очень близки — по данным расчета методами MP2 и CCSD(T) разница составляет лишь $5\text{--}8 \text{ см}^{-1}$. Во-вторых, согласно расчету методом MP2 интенсивность полосы в ИК спектре, соответствующей частоте ν_4 , меньше интенсивности полосы, соответствующей частоте ν_2 , более чем на порядок. Указанные обстоятельства не позволяют наблюдать соответствующие полосы в ИК спектре по отдельности. По этой причине значение частоты $\nu_2 = 62 \text{ см}^{-1}$, приведенное в работе [19], соответствует полосе, общей для частот колебаний ν_2 и ν_4 .

Еще одним обстоятельством, которое могло ввести в заблуждение авторов работы [19], является высказываемое ими предположение о соотношении значений частот ν_2 и ν_4 . При оценке частот колебаний не изученных экспериментально тригалогенидов РЗЭ авторы приняли, что $\nu_2 < \nu_4$. Это соотношение действительно справедливо для всех изученных тригалогенидов лантанидов (см. [16]), а также для трифторида [4] и трихлорида [5] скандия. В случае же ScBr_3 и ScI_3 [10] имеет место обратное соотношение: $\nu_2 > \nu_4$, которое, очевидно, связано с тем, что в двух этих случаях масса атома галогена превышает массу атома металла.

Удовлетворительного объяснения наличия полосы в районе 100 см^{-1} в спектре, полученном авторами [19], мы привести не можем. Частоты, близкие к указанной величине, отсутствуют в рассчитанных ИК спектрах как мономерной, так и димерной молекул. К сожалению, в работе [19] не приведены интенсивности полос и/или вид спектра, что еще более затрудняет поиск возможных объяснений.

Расчеты среднеквадратичных амплитуд колебаний в гармоническом приближении с использованием силовых полей, полученных в результате квантовохимических расчетов, и их сравнение с экспериментальными подтверждают вышеизложенные заключения. Значение амплитуды $l(\text{Sc—Br}) = 0,081(2) \text{ \AA}$, полученное в результате анализа электронографических данных, лучше всего согласуется с теоретическим значением $l_{\text{расч}}(\text{Sc—Br}) = 0,080 \text{ \AA}$, рассчитанным по данным исследования методом CCSD(T). Все расчетные значения амплитуды $l(\text{Br}\dots\text{Br})$ несколько (в среднем на $0,01 \text{ \AA}$) занижены по сравнению с экспериментальными. В то же время расчет с использованием частоты $\nu_4 = 100 \text{ см}^{-1}$ из работы [19] дал величину амплитуды $l_{\text{расч}}(\text{Br}\dots\text{Br}) = 0,177 \text{ \AA}$, которая ниже экспериментальной на $0,093 \text{ \AA}$. Это еще раз свидетельствует о том, что значение частоты $\nu_4 = 100 \text{ см}^{-1}$ в работе [19] определено неверно.

Димерная молекула Sc_2Br_6 по результатам экспериментального и теоретического исследований имеет структуру симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Sc—Br_b , аналогичную структурам молекул Sc_2I_6 [10] и Sc_2Cl_6 [5] (см. рис. 1). Как видно из табл. 6, электронографические и квантовохимические данные для димера хорошо согласуются между собой. Характерной особенностью всех изученных димерных молекул типа M_2X_6 , имеющих подобную структуру, является величина разности Δr_{b-t} между мостиковым и терминальным расстояниями металл—галоген ($r(\text{M—X}_b)$ и $r(\text{M—X}_t)$ соответственно), равная примерно $0,2 \text{ \AA}$ (см. обзоры структур тригалоген-

нидов и их димеров [12, 16], а также отдельные исследования [5, 10, 11, 13 — 15]).

В нашем случае величина Δr_{b-t} составляет 0,197(12), 0,217 и 0,196 Å (ЭГ и расчеты методами DFT и MP2 соответственно). Можно отметить, что данная величина практически не зависит от атома галогена, что хорошо видно на примере галогенидов скандия. В случае Sc₂I₆ Δr_{b-t} составляет 0,18(4), 0,216 и 0,193 Å (ЭГ и расчеты методами DFT и MP2 соответственно, работа [10]), в случае Sc₂Cl₆ — 0,19(3) и 0,215 Å (ЭГ и расчеты методом DFT, работа [5]). Все это еще раз подтверждает описанную выше особенность строения молекул димеров тригалогенидов.

В литературе отсутствует какая-либо информация о колебательных спектрах молекулы Sc₂Br₆ как экспериментальных, так и теоретических. По результатам данной работы можно рекомендовать набор частот колебаний, полученный в результате расчета силового поля методом MP2 (см. табл. 4), за исключением колебания, соответствующего "складыванию" цикла Sc—Br_b—Sc—Br_t (координата τ на рис. 1, мода № 13 в табл. 4). При использовании реализованного в программах для квантовохимических расчетов гармонического колебательного анализа данная частота определяется весьма плохо (аналогичная проблема имела место и в случае Sc₂I₆, см. [10]), и для ее надежного расчета необходим учет формы потенциальной функции соответствующего колебания.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акишин П.А., Наумов В.А. // Журн. структур. химии. — 1961. — **2**. — С. 3 — 6.
2. Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Гиричев Г.В. и др. // Там же. — 1976. — **17**. — С. 797 — 801.
3. Засорин Е.З., Иванов А.А., Ермолаева Л.И., Спиридонов В.П. // Журн. физ. химии. — 1989. — **63**. — С. 669 — 673.
4. Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E. // J. Chem. Phys. — 2005. — **122**. — P. 094322-1 — 094322-12.
5. Haaland A., Martinsen K.-G., Shorokhov D.J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1998. — P. 2787 — 2791.
6. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. // Журн. физ. химии. — 1995. — **69**. — С. 2099 — 2101.
7. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. // Журн. структур. химии. — 1997. — **38**. — С. 489 — 494.
8. Hirayama C., Castle P.M., Snider W.E., Klenovsky R.L. // J. Less-Common Met. — 1978. — **57**. — P. 69 — 77.
9. Work D.E. // Ibid. — 1980. — **69**. — P. 383 — 387.
10. Zakharov A.V., Shlykov S.A., Haaland A. et al. // J. Mol. Struct. — 2005. — **752**. — P. 1 — 8.
11. Molnar J., Konings R.J.M., Kolonits M., Hargittai M. // Ibid. — 1996. — **375**. — P. 223 — 229.
12. Hargittai M. // Chem. Rev. — 2000. — **100**. — P. 2233 — 2301.
13. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Краснов А.В., Краснова О.Г. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**. — С. 480 — 488.
14. Kovács A. // Chem. Phys. Lett. — 2000. — **319**. — P. 238 — 246.
15. Zakharov A.V., Giricheva N.I., Vogt N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 2001. — P. 3160 — 3162.
16. Kovács A., Konings R.J.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 2004. — **33**, N 1. — P. 377 — 404.
17. Соломоник В.Г., Марочко О.Ю. // Журн. физ. химии. — 2000. — **74**. — С. 2296 — 2298.
18. Селиванов Г.К., Секачев Ю.Н., Мальцев А.А. // Там же. — 1973. — **47**. — С. 2182.
19. Перов П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А. // Вестник МГУ. Сер. Химия. — 1975. — № 3. — С. 281 — 283.
20. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. — 1984. — **2**. — С. 187 — 190.
21. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Там же. — 1986. — **4**. — С. 167 — 169.
22. Шлыков С.А., Гиричев Г.В. // Там же. — 1988. — **2**. — С. 141 — 142.
23. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. — 2000. — № 2. — С. 142 — 146.
24. Zakharov A.V., Vogt N., Shlykov S.A. et al. // J. Mol. Struct. — 2004. — **707**. — P. 147 — 152.
25. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. — 1993. — **14**. — P. 1347 — 1363.
26. Wachters A.J.H. // J. Chem. Phys. — 1970. — **52**. — P. 1033 — 1036.
27. Rappe A.K., Smedley T.A., Goddard III W.A. // J. Phys. Chem. — 1981. — **85**. — P. 2607 — 2611.
28. Bauschlicher C.W., Jr., Langhoff S.R., Barnes L.A. // J. Chem. Phys. — 1989. — **91**. — P. 2399 — 2411.
29. Fedorov D.G., Nakajima T., Hirao K. // Chem. Phys. Lett. — 2001. — **335**. — P. 183 — 187.
30. Bergner A., Dolg M., Küchle W. et al. // Mol. Phys. — 1993. — **80**. — P. 1431 — 1441.
31. Martin J.M.L., Sundermann A. // J. Chem. Phys. — 2001. — **114**. — P. 3408 — 3420.
32. The Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, P. O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U. S. Department of Energy.
33. Anderson B., Seip H.M., Strand T.G., Stølevik R. // Acta Chem. Scand. — 1969. — **23**. — P. 3224 — 3234.
34. Ross A.W., Fink M., Hilderbrandt R.L. International tables for crystallography. C. — Dodrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992.
35. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1985. — **121**. — P. 143 — 151.