

Термодинамические функции димерных молекул трихлоридов лантана и лантанидов, $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{г})$

Горохов Л.Н. (l.gorokhov@g23.relcom.ru), Осина Е.Л.

Институт теплофизики экстремальных состояний
Объединенного института высоких температур РАН, Москва

Введение. Пары галогенидов лантанидов состоят в основном из мономерных молекул LnX_3 . Наряду с этим, в парах присутствуют в относительно небольших количествах и более сложные комплексы, в первую очередь димерные молекулы Ln_2X_6 . Таким образом, для термодинамического моделирования процессов с участием галогенидов лантанидов необходимы термодинамические данные не только для мономерных, но также и димерных молекул. В настоящей работе изложены результаты выбора молекулярных постоянных и расчета термодинамических функций димерных молекул трихлоридов лантанидов, $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{г})$. Экспериментальные данные по молекулярным постоянным этих соединений практически отсутствуют. В обзоре М. Харгиттаи [1] приведены неопубликованные экспериментальные и расчетные данные МакКензи и др. (ссылка [422] в работе [1]) по структуре молекул Dy_2Cl_6 . Гиричева и др. [2, 3] исследовали строение Er_2Cl_6 и Lu_2Cl_6 . Спектры этих молекул не изучены. Недавно опубликованы результаты квантово-механических расчетов Ковача [4] для La_2Cl_6 и Dy_2Cl_6 , полученные методом функционала плотности (DFT) в варианте B3-P86. В работе Капала и др. [5] приведены результаты расчетов методом функционала плотности (вариант B3LYP) для Ce_2Cl_6 , Pr_2Cl_6 , Nd_2Cl_6 и Dy_2Cl_6 . В отчете по проекту РФФИ [6] изложены результаты прецизионных *ab initio* расчетов Соломоника и др. строения и частот колебаний молекул La_2Cl_6 и Lu_2Cl_6 . Сведения об электронных уровнях димерных молекул трихлоридов лантанидов в литературе отсутствуют. В связи с этим большинство молекулярных постоянных рассматриваемых соединений, необходимых для расчета их термодинамических функций, в настоящей работе оценены. Впервые рассчитаны таблицы термодинамических функций для всего ряда молекул Ln_2Cl_6 в интервале температур 298.15 - 3000 К. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-03-32194).

Структура и геометрические параметры. На основании результатов работ [1-6] и в согласии с данными более ранних исследований подобных соединений [7] для димерных молекул трихлоридов лантана и лантанидов Ln_2Cl_6 принята мостиковая структура точечной группы симметрии D_{2h} , в которой концевые атомы хлора Cl_t лежат в плоскости,

перпендикулярной плоскости кольца $\text{Ln}-\text{Cl}_b - \text{Ln}-\text{Cl}_b$ (Cl_b – атом хлора в мостике), с числом симметрии $\sigma = 4$. (рис. 1).

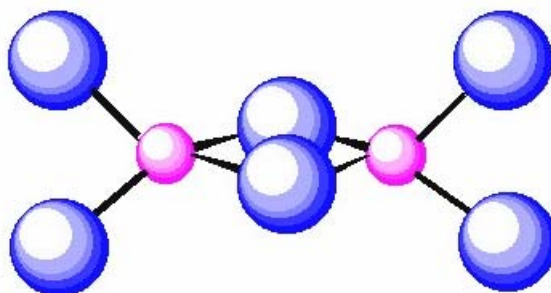


Рис. 1. Структура молекул Ln_2Cl_6

Произведения моментов инерции $I_{AB}I_C$ вычислены по структурным параметрам, приведенным в табл. 1. Значения концевых межатомных расстояний $r(\text{Ln}-\text{Cl})_t$ в молекулах Ln_2Cl_6 приняты по экспериментальным данным, приведенным в [1-3], и результатам квантово-химических расчетов [5, 6]. Для остальных димерных молекул эти расстояния оценены нами по соответствующим величинам для молекул LnCl_3 , с учетом плавного уменьшения их значений в ряду $\text{La}_2\text{Cl}_6 - \text{Lu}_2\text{Cl}_6$ вследствие лантанидного сжатия. Величины $r(\text{Ln}-\text{Cl})_b$, для которых отсутствуют литературные данные, приняты, исходя из разности $r(\text{Ln}-\text{Cl})_b - r(\text{Ln}-\text{Cl})_t = 0.2 \text{ \AA}$, полученной в [1-6], а также имеющей достаточно постоянное значение для родственных молекул Al_2Cl_6 и Ga_2Cl_6 [7]. Значения углов $\angle\text{Cl}_t-\text{Ln}-\text{Cl}_t$ и $\angle\text{Cl}_b-\text{Ln}-\text{Cl}_b$ приняты по имеющимся литературным данным [1-6] или оценены на основании этих данных. Приняты следующие значения погрешностей оцененных молекулярных постоянных: $r(\text{Ln}-\text{Cl})_t - 0.02 \text{ \AA}$, $r(\text{Ln}-\text{Cl})_b - 0.03 \text{ \AA}$, $\angle\text{Cl}_t-\text{Ln}-\text{Cl}_t$ и $\angle\text{Cl}_b-\text{Ln}-\text{Cl}_b - 5^\circ$. В случае величин, найденных из экспериментальных данных, погрешности взяты из соответствующих работ [1-3].

Таблица 1. Принятые структурные параметры молекул $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\Gamma)$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$)

Молекула	$r(\text{Ln-Cl})_t$	$r(\text{Ln-Cl})_b$	$\angle \text{Cl}_t\text{-Ln-Cl}_t$	$\angle \text{Cl}_b\text{-Ln-Cl}_b$
	Å		град	
La_2Cl_6	2.58	2.81	116	81
Ce_2Cl_6	2.57	2.78	116.5	83
Pr_2Cl_6	2.55	2.75	116	83
Nd_2Cl_6	2.53	2.74	116	81
Pm_2Cl_6	2.53	2.73	117	83
Sm_2Cl_6	2.52	2.72	117	83
Eu_2Cl_6	2.50	2.70	117	83
Gd_2Cl_6	2.47	2.67	117	83
Tb_2Cl_6	2.47	2.67	117	84
Dy_2Cl_6	2.45	2.68	117	84
Ho_2Cl_6	2.45	2.65	117	84
Er_2Cl_6	2.44	2.65	117	84
Tm_2Cl_6	2.42	2.62	118	84
Yb_2Cl_6	2.41	2.61	118	84
Lu_2Cl_6	2.37	2.59	119	84

Частоты колебаний. Частоты колебаний димерных молекул Ln_2Cl_6 оценены главным образом на основании результатов прецизионных *ab initio* расчетов Соломоника и др. [6], проведенных для La_2Cl_6 и Lu_2Cl_6 , с учетом данных квантово-химических расчетов [4, 5], полученных методом DFT. Наличие надежных данных для первого и последнего членов ряда лантанидов удобно в том отношении, что позволяет проводить оценку молекулярных констант остальных молекул с использованием концепции лантанидного сжатия. Следует отметить, что в расчетах Капала и др. [5] для значения частоты неплоского колебания ν_{11} молекул Ce_2Cl_6 , Pr_2Cl_6 , Nd_2Cl_6 получены величины 12, 10, 12 см^{-1} соответственно, а для Dy_2Cl_6 – 22 см^{-1} . Три первые значения представляются слишком низкими, а последнее – слишком высоким для этой частоты колебания, если сравнивать их с экспериментально

Таблица 2. Значения молекулярных постоянных, принятые для расчета термодинамических функций молекул $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ ($\nu_i - \text{см}^{-1}$, $I_A \cdot I_B \cdot I_C \cdot 10^{117} - \text{г}^3 \cdot \text{см}^6$; число симметрии $\sigma = 4$)

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}	ν_{13}	ν_{14}	ν_{15}	ν_{16}	ν_{17}	ν_{18}	$I_A \cdot I_B \cdot I_C$
La_2Cl_6	337	336	324	340	240	202	237	240	53	31	15	96	64	62	38	81	47	33	$5.02 \cdot 10^7$
Ce_2Cl_6	337	337	337	337	232	232	232	232	54	32	15	96	65	63	39	82	48	34	$4.69 \cdot 10^7$
Pr_2Cl_6	340	340	340	340	235	235	235	235	55	33	15	97	67	65	40	84	50	35	$4.45 \cdot 10^7$
Nd_2Cl_6	345	345	345	345	240	240	240	240	56	34	15	97	70	66	41	86	51	36	$4.50 \cdot 10^7$
Pm_2Cl_6	350	350	350	350	242	242	242	242	57	35	15	98	72	68	42	88	53	37	$4.34 \cdot 10^7$
Sm_2Cl_6	355	355	355	355	245	245	245	245	57	35	15	98	73	69	43	90	54	38	$4.36 \cdot 10^7$
Eu_2Cl_6	358	358	358	358	250	250	250	250	58	36	15	99	75	70	45	91	55	39	$4.195 \cdot 10^7$
Gd_2Cl_6	360	360	360	360	252	252	252	252	59	37	15	99	76	71	46	92	56	40	$4.02 \cdot 10^7$
Tb_2Cl_6	363	363	363	363	255	255	255	255	59	38	15	100	77	72	47	93	57	41	$3.99 \cdot 10^7$
Dy_2Cl_6	365	365	365	365	257	257	257	257	60	38	15	100	78	74	48	94	59	42	$4.03 \cdot 10^7$
Ho_2Cl_6	368	368	368	368	260	260	260	260	61	39	15	101	80	75	49	96	60	43	$3.93 \cdot 10^7$
Er_2Cl_6	370	370	370	370	265	265	265	265	62	40	15	102	81	76	50	97	61	44	$3.93 \cdot 10^7$
Tm_2Cl_6	373	373	373	373	270	270	270	270	63	41	15	103	82	78	51	98	62	45	$3.73 \cdot 10^7$
Yb_2Cl_6	380	380	380	380	272	272	272	272	64	42	15	104	83	80	52	100	63	46	$3.71 \cdot 10^7$
Lu_2Cl_6	380	387	369	390	271	244	293	294	65	43	15	104	84	81	53	101	63	46	$3.49 \cdot 10^7$

найденными значениями в Al_2Cl_6 и Ga_2Cl_6 [7]. Значения валентных частот колебаний связей Ln-Cl_t (ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4) и Ln-Cl_b (ν_5, ν_6, ν_7 и ν_8) для La_2Cl_6 и Lu_2Cl_6 приняты по результатам работы [6]. Величины валентных частот колебаний концевых связей $\nu(\text{Ln-Cl}_t)$ других молекул Ln_2Cl_6 приняты одинаковыми; они оценены по соответствующим величинам в молекулах LnCl_3 и результатам расчета [6]. Значения валентных частот колебаний мостиковых связей $\nu(\text{Ln-Cl}_b)$ также приняты одинаковыми. Они оценены по соответствующим значениям $\nu(\text{Ln-Cl}_t)$, при этом использовано соотношение между их величинами из расчета [6]: $\nu(\text{Ln-Cl}_t)/\nu(\text{Ln-Cl}_b) = 1.43$. Значение частоты неплоского колебания ν_{11} принято одинаковым для всего ряда молекул Ln_2Cl_6 . Величины остальных деформационных частот колебаний оценены по данным работы [6].

Вклад возбужденных электронных состояний. При расчете термодинамических функций молекул с незавершенной электронной оболочкой необходим учет их возбужденных электронных состояний. Для мономерных и димерных молекул галогенидов лантанидов такие данные отсутствуют. В случае мономерных молекул набор возбужденных электронных состояний обычно принимается таким же, как и для ионов Ln^{3+} – либо свободных [8], либо находящихся в кристаллической матрице $\text{LaCl}_3(\kappa)$ [9]. В данной работе при расчете электронного вклада в термодинамические функции молекул Ln_2Cl_6 было принято, что так же, как и в случае димерных молекул триодидов лантанидов [10], он равен удвоенному электронному вкладу соответствующих мономерных молекул, LnCl_3 . Электронные вклады мономерных молекул $\text{CeCl}_3, \text{PrCl}_3, \text{SmCl}_3, \text{EuCl}_3, \text{TbCl}_3$ и YbCl_3 были рассчитаны с использованием энергий возбужденных электронных состояний, полученных в результате *ab initio* расчетов в работе Тсучия и др. [11]. В случае PrCl_3 и SmCl_3 к ним были добавлены значения более высоких энергий до 10000 см^{-1} для соответствующих ионов Ln^{3+} из справочника Мартина и др. [8]. В случае молекул $\text{NdCl}_3, \text{PmCl}_3, \text{DyCl}_3, \text{HoCl}_3, \text{ErCl}_3$ и TmCl_3 для низшего по энергии электронного мультиплета основного электронного термина были использованы данные для соответствующих ионов в кристаллической матрице LaCl_3 из таблиц Моррисона и Ливита [9], а величины энергий более высоких возбужденных состояний (до 10000 см^{-1}) приняты по справочнику Мартина и др. [8]. Ионы $\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ и Lu^{3+} имеют электронные оболочки $\dots 4f^0, \dots 4f^7$ и $\dots 4f^{14}$ соответственно с высокими значениями возбужденных электронных состояний, поэтому термодинамические функции для этих молекул вычислены с учетом только основных электронных состояний.

Результаты расчетов. Термодинамические функции димерных молекул трихлоридов лантана и лантанидов, $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{г})$, рассчитаны в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” с учетом вклада возбужденных электронных состояний по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 2, в интервале температур 298.15 – 3000 К для давления $p = 1$ атм. С целью иллюстрации в табл. 3 приведены значения термодинамических функций молекул La_2Cl_6 , Dy_2Cl_6 , Pr_2Cl_6 и Lu_2Cl_6 для температур 298.15, 1000 и 1500 К.

В табл. 4 приведены коэффициенты уравнения, аппроксимирующего с высокой точностью значения приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$:

$$\begin{aligned}\Phi^\circ(T) &= -(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T = S^\circ(T) - (H^\circ(T) - H^\circ(0))/T = \\ &= a + b \ln x + cx^{-2} + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},\end{aligned}$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$. Вид уравнения соответствует виду, принятому в фундаментальном справочном издании [7]. Значения коэффициентов этого уравнения для всех молекул Ln_2Cl_6 получены для двух интервалов температур, 298.15 – 1500 и 1500 – 3000 К, с помощью метода наименьших квадратов по программам, использованным при подготовке справочника [7]. Погрешности значений приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, обусловленные приближенным характером расчета и неточностью принятых значений молекулярных постоянных, по нашей оценке не превышают 20 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ при температуре 1000 К и 30 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ при 3000 К. Приведенное выше уравнение дает возможность рассчитать значения других термодинамических функций, используя известные соотношения между ними [7].

Обсуждение. Ранее в работе Капала и др. [5] были рассчитаны таблицы термодинамических функций молекул Ce_2Cl_6 , Pr_2Cl_6 , Nd_2Cl_6 и Dy_2Cl_6 . Из анализа приведенных в работе [5] значений термодинамических функций следует, что в этой работе не учтены возбужденные электронные состояния, а статистический вес основного электронного состояния принят равным 1. Кроме того, как указывалось ранее, авторы [5] приняли, по нашему мнению, слишком низкое (Ce_2Cl_6 , Pr_2Cl_6 , Nd_2Cl_6) или слишком высокое (Dy_2Cl_6) значение частоты неплоского колебания ν_{11} . Этими обстоятельствами объясняются большие различия между значениями термодинамических функций, приведенными в работе

Таблица 3. Термодинамические функции молекул $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$).

T	Ln_2Cl_6	C_p°	Φ°	S°	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	Ln_2Cl_6	C_p°	Φ°	S°	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹			кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹			кДж·моль ⁻¹
	La₂Cl₆					Dy₂Cl₆				
298.15		172.816	441.507	579.528	41.151		171.672	469.360	606.508	40.892
1000		181.934	628.771	796.073	167.302		184.561	655.807	823.109	167.304
1500		182.478	697.677	869.965	258.432		190.324	725.015	899.031	261.024
	Pr₂Cl₆					Lu₂Cl₆				
298.15		176.096	465.373	609.099	42.852		169.617	420.172	551.717	39.220
1000		193.311	658.848	832.425	173.577		181.588	602.035	766.655	164.620
1500		197.879	730.776	911.803	271.540		182.323	670.029	840.451	255.634

Таблица 4. Значения констант аппроксимационного уравнения для $\Phi^\circ(T)$.

Ln_2Cl_6	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
298.15-1500 К							
La_2Cl_6	1027.857	180.7192	-0.00400871	1.56005	23.716	-61.9797	83.3682
Ce_2Cl_6	1010.988	166.1664	-0.000673399	0.978784	202.307	-280.381	62.2582
Pr_2Cl_6	1012.799	165.9384	-0.000659511	0.888605	225.316	-350.553	289.519
Nd_2Cl_6	1003.976	163.0926	-0.000261692	0.76547	255.508	-403.858	295.657
Pm_2Cl_6	991.9749	162.3516	-0.00221787	1.03722	348.837	-785.679	930.620
Sm_2Cl_6	1083.756	197.9976	-0.0056346	2.00251	27.6024	-90.4397	164.323
Eu_2Cl_6	1098.329	204.5848	-0.00624681	2.13987	-33.1001	71.1039	-157.37
Gd_2Cl_6	1043.964	180.0067	-0.00456626	1.68453	31.3592	-81.8775	110.065
Tb_2Cl_6	1026.465	174.9706	-0.00266649	1.30961	164.648	-267.903	180.815
Dy_2Cl_6	1068.271	184.8491	-0.00490529	1.71288	-58.7635	273.571	-330.558
Ho_2Cl_6	1057.152	181.9112	-0.00433870	1.53766	2.84935	-2.84324	85.8192
Er_2Cl_6	1047.917	179.9390	-0.00417478	1.50501	34.7007	-108.573	203.610
Tm_2Cl_6	1043.461	180.2997	-0.00424526	1.49733	27.0788	-83.6659	192.070
Yb_2Cl_6	1152.905	228.7345	-0.0120299	3.25839	-387.984	830.795	-949.851
Lu_2Cl_6	994.1215	179.1941	-0.00509527	1.79303	40.0839	-104.617	140.599
1500-3000 К							
La_2Cl_6	1033.848	182.9184	-0.00493814	1.66029	-0.0089752	0.01029	-0.004786
Ce_2Cl_6	1101.906	205.5443	-0.0206816	3.40537	-52.7576	30.877	-9.56289
Pr_2Cl_6	1115.023	219.4118	-0.119163	6.48643	-40.9654	8.96013	0.151075
Nd_2Cl_6	1127.596	224.9166	-0.112706	6.63566	-72.9868	33.0847	-8.19064
Pm_2Cl_6	1124.545	223.5870	-0.102212	6.29732	-65.508	27.182	-6.06778
Sm_2Cl_6	1107.776	215.3745	-0.0857991	4.84339	-24.6036	-4.37383	5.17019
Eu_2Cl_6	1117.965	214.8049	-0.0166059	3.00934	-68.6274	37.9108	-11.2477
Gd_2Cl_6	1051.884	182.9139	-0.00578558	1.81687	0.005533	-0.001970	0.0005446
Tb_2Cl_6	1112.054	216.7711	-0.0689563	5.04665	-64.4811	32.319	-8.8689
Dy_2Cl_6	1012.265	165.3880	-0.0311257	1.48933	135.222	-108.805	38.7563
Ho_2Cl_6	1020.374	164.9259	0.00576088	0.364422	93.3865	-66.7872	22.1828
Er_2Cl_6	1020.425	163.6414	0.0304239	-0.319892	78.4775	-52.2857	16.6708
Tm_2Cl_6	1000.237	156.4160	0.0407407	-0.971714	112.16	-75.7085	24.2646
Yb_2Cl_6	1040.572	183.1505	0.0222844	0.515205	-0.692244	0.467767	-0.159318
Lu_2Cl_6	1004.236	182.9059	-0.00664099	1.96165	0.0320627	-0.022201	0.0080677

[5] и рассчитанными нами. При этом из-за отсутствия вклада возбужденных электронных состояний значения термодинамических функций в работе [5] оказываются существенно более низкими по сравнению с рассчитанными нами. Так, в случае Dy_2Cl_6 различие в значениях $\Phi^\circ(1000K)$ составляет $26.4 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, из которых $\approx 10 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ связано с различиями в принятых молекулярных постоянных, а остальное расхождение возникает из-за пренебрежения авторами [5] вкладом возбужденных электронных состояний. Этот пример демонстрирует чрезвычайно важную роль учета электронного вклада при расчете термодинамических функций молекул с незавершенной электронной оболочкой.

Список литературы

1. Hargittai M., Chem. Rev, 2000, V. 100, p. 2233.
2. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Пелипец О.В., Ж. структ. химии, 2000, Т 41, с. 231.
3. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Краснов А.В., Краснов О.Г., Ж. структ. химии, 2000, Т. 41, с. 338.
4. Kovacs A., Chem. Phys. Letters, 2000, V. 319, p. 238.
5. Kapala J., Roszak S., Cesaro S. N., Miller M., J.Alloys Comp., 2002, v.345, p.90-99.
6. Отчет по проекту РФФИ №01-03-32194 за 2003 год.
7. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. “Термодинамические свойства индивидуальных веществ”. 3-е изд.. М.. Наука. 1978-1982.
8. Martin W.C., Zalubas R., Hagan L., “Atomic Energy Levels. The-Rare-Earth Elements”, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Washington, 1978
9. Morrison C.A., Leavitt R.P., Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals. In “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, V. 5, North-Holland Publishing Company, 1982.
10. Gorokhov L.N., Bergman G.A., Osina E.L., Yungman V.S., в сборнике: “High Temperature Materials Chemistry”, Proceedings of the 10th International IUPAC Conference, 10 to 14 April 2000, Forschungszentrum Juelich, Germany, Part I, p.103-106, Ed. Hilpert K., Froben F.W., Singheiser L.
11. Tsuchiya T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K., J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1999, V.461-462 p. 203.