

О. П. ЧАРКИН

**О СТРУКТУРЕ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 11 III 1971)

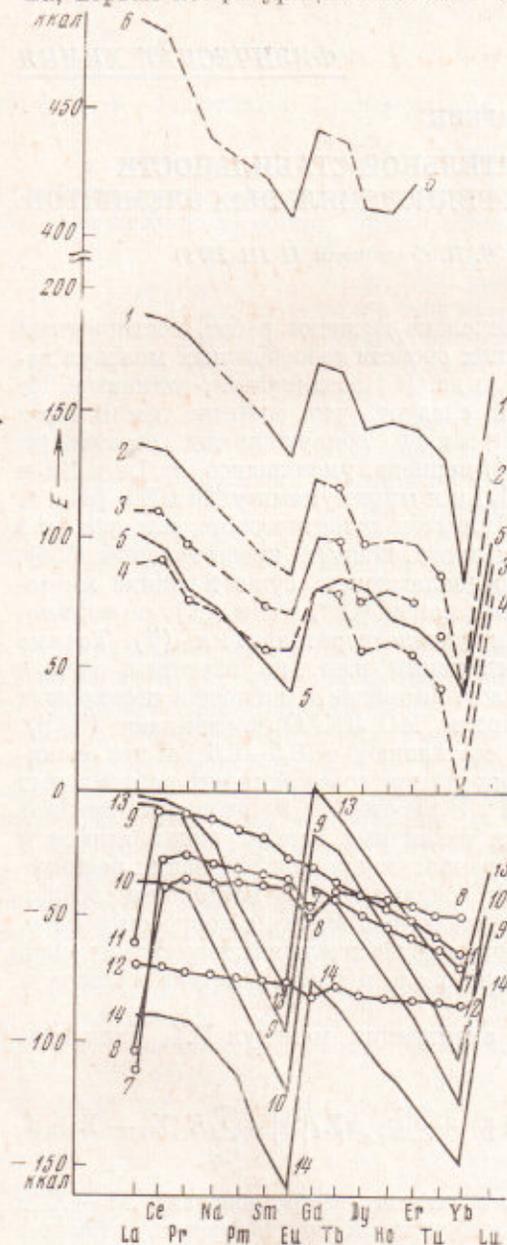
В последние 5 лет появилось несколько десятков работ, посвященных изучению строения и термодимических свойств газообразных молекул галогенидов (<sup>1-3</sup>), халькогенидов (<sup>6-9</sup>) и др. (<sup>10</sup>) соединений *f*-элементов. Из масс-спектрометрических измерений следует, что энергии атомизации ( $D_{ат}$ ) одновалентных соединений лантанидов обнаруживают отчетливую «вторичную периодичность» вдоль *4f*-периода, уменьшаясь от La к Eu и от Gd к Yb, с максимумами у La, Gd, Lu и минимумами у Eu и Yb (рис. 1, экспериментальные кривые *1—6*). Попытки теоретического истолкования этого факта сделаны лишь в рамках чисто ионных представлений (<sup>6, 8</sup>), хотя электростатические модели, предполагающие существование многозарядных одноатомных отрицательных ионов ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  и др.), по-видимому, в принципе не могут считаться удовлетворительными (<sup>11</sup>). Точные расчеты электронных структур соединений р.з.э. не известны, однако расчеты двухатомных молекул окислов, фторидов и нитридов переходных и щелочноземельных металлов методом МО ЛКАО показывают (<sup>12, 13</sup>), что эффективные заряды на атомах составляют  $\sim 0,5-0,6 \bar{e}$  и что значительно более естественно искать корреляции со свойствами нейтральных атомов  $M^0$  и однозарядных ионов  $M^+$ . В работе (<sup>14</sup>) из атомных спектров были оценены энергии возбуждения различных конфигураций атомов и ионов лантанидов, но не был решен вопрос, какие конфигурации реализуются в качестве валентных в разных соединениях. В настоящем сообщении делается попытка рассмотреть этот вопрос вместе с вопросом о качественных закономерностях в структуре и относительной термодимической стабильности газообразных соединений р.з.э. в рамках метода «атомов в молекуле» (<sup>15</sup>).

В рамках этого метода энергия атомизации молекул  $MX_k$  записывается в виде:

$$D_{ат}(MX_k) = \sum_i^k E(M-X_i) - [E_{в.с}(M|_0^k) + \sum_i E_{в.с.}(X_i|_0^1)] - \sum_{i>j} E(X_i-X_j), \quad (1)$$

где первый и третий члены — полные энергии взаимодействий  $M-X_i$  и  $X_i-X_j$ , а второй член — энергия возбуждения составляющих атомов в валентные состояния. Поскольку параметры волновых функций *f*, *d*, *s*, *p*-орбит атомов *f*-элементов (<sup>16, 17</sup>) и межатомные расстояния  $M-X$  меняются монотонно с ростом порядкового номера атома *M*, можно ожидать, что первый и третий члены в (1), зависящие от этих параметров, будут меняться также монотонно и что немонотонный характер  $D_{ат}(MX_k)$  должен определяться ходом энергий возбуждения валентных состояний  $E_{в.с.}(M)$  атомов металлов (рис. 1, кривые *7—14*). Действительно, из рис. 1 видно, что энергии —  $E_{в.с.}$  конфигураций  $4f^{x-3}5d^26s$ ,  $4f^{x-2}5d6s6p$  (кривые *9* и *10*),  $4f^{x-3}6s6p^2$  и др. обнаруживают четкую качественную корреляцию с энергиями  $D_{ат}$  соединений двух- ( $M^{II}$ ) и трехвалентных ( $M^{III}$ ) лантанидов, что свидетельствует в пользу того, что в этих соединениях в качест-

ве валентных реализуются конфигурации  $5d^26s$ ,  $5d6s6p$ ,  $6s6p^2$ , где три валентных электрона сверх  $4f^{x-3}$ -оболочки расположены на  $5d$ -,  $6s$ - или  $6p$ -уровнях, как это имеет место у Sc, Y и La (<sup>18</sup>). Так же, как у Sc, Y и La, первая конфигурация наиболее выгодна и принимает, по-видимому,



преобладающее участие в связи, так как ей соответствуют наименьшая  $E_{n.c}$  и наибольшая прочность образующихся связей  $M-X$ . У ионов  $M^+$  наиболее выгодна конфигурация  $4f^{x-5}5d6s$ .

К сожалению, из-за отсутствия точных расчетов сейчас нет возможности определить количественно степень участия  $f$ -орбит в связи в соединениях р.з.э. Однако известно, что у  $f$ -а.о. максимумы распределения электронной плотности лежат значительно ближе к ядру, чем у  $d$ ,  $s$ ,  $p$ -а.о. Орбитальные потенциалы ионизации  $I_i(h)^*$  (<sup>19</sup>), рассчитанные нами для атомов и ионов р.з.э. из атомных спектров, показывают, что для конфигураций с  $4f^{x-3}$ - (а тем более,  $4f^{x-4}$  и т. д.) оболочкой  $4f$ -уровни лежат значительно (на 15–25 эв) глубже, чем  $5d$ -,  $6s$ -,  $6p$ -уровни\*\*.

Факт, что  $f$ -орбиты энергетически и пространственно значительно сильнее, чем  $d$ ,  $s$  и  $p$ , локализованы в атомном остове, свидетельствует против существенного участия  $4f$ -орбит в свя-

Рис. 1. Энергии валентных состояний атомов и энергии атомизации молекул соединений р.з.э.: 1 —  $D(MO)$ ; 2 —  $D(MS)$ ; 3 —  $D(MSe)$ ; 4 —  $D(MTe)$ ; 5 —  $\Delta H_{образ}$  ( $M$ , газ); 6 —  $D_{ат}(MF_3)$ ; 7 —  $E_{n.c}(f^{x-2}ds, M^0)$ ; 8 —  $E_{n.c}(f^{x-2}sp, M^0)$ ; 9 —  $E_{n.c}(f^{x-3}d^2s, M^0)$ ; 10 —  $E_{n.c}(f^{x-3}dsp, M^0)$ ; 11 —  $E_{n.c}(f^{x-2}d, M^+)$ ; 12 —  $E_{n.c}(f^{x-2}s, M^+)$ ; 13 —  $E_{n.c}(f^{x-3}ds, M^+)$ ; 14 —  $E_{n.c}(f^{x-3}sp, M^+)$

зи в простых (не комплексных) молекулах соединений лантанидов. Степень этой локализации увеличивается с ростом заряда атома и с увеличением  $k$  в  $4f^{x-k}$ -оболочке, так что для четырехвалентных ( $M^{IV}$ ) р.з.э. наи-

\*  $i$  — орбита, с которой удаляется электрон;  $h$  — валентная конфигурация атома или иона.

\*\* Например, у  $Yb^{2+}$ :  $I_{4f}(4f^{13}5d) = 31,50$ ,  $I_{5d}(4f^{13}5d) = 20,59$ ,  $I_{6s}(4f^{13}6s) = 21,11$ ,  $I_{6p}(4f^{13}6p) = 15,75$  эв; у  $Yb^+$  различие больше:  $I_{4f}(4f^{13}5d6s) \cong 30,00$ ,  $I_{5d}(4f^{13}5d6s) = 12,54$ ,  $I_{6s}(4f^{13}5d6s) = 13,07$ ,  $I_{6s}(4f^{13}6s6p) = 15,33$ ,  $I_{6p}(4f^{13}6s6p) = 9,96$  эв; у атома  $Yb^0$  с конфигурацией  $4f^{13}6s5d^2$  разница между  $I_{4f}$  и  $I_{5d,6s}$  составляет не менее 20 эв и т. д.

более вероятны валентные конфигурации  $4f^{n-4}5d^26s$  и  $4f^{n-4}5d^26s6p$ , как это имеет место у Ti, Zr, Hf (<sup>13</sup>) \*.

Можно ожидать поэтому, что газообразные соединения двух- и трехвалентных р.з.э. типа  $MX_3$ ,  $MX_2$  и  $MX_Y$ , где X — типично одновалентный (галогены и др.), а Y — типично двухвалентный (халькогены и др.) лиганды, по ряду характеристик, в частности, геометрическому строению, должны быть близкими к аналогичным соединениям Sc, Y и La, а соединения четырехвалентных р.з.э. — к соединениям Ti, Zr и Hf. Молекулы  $MX_4$  должны иметь тетраэдрическое,  $MX_3$  и  $MX_2Y$  — неплоское (пирамидальное) строение с углом  $\sim 110^\circ$ , молекулы  $MY_2$ ,  $MX_2$  и  $MX_Y$  — нелинейное строение с углом  $100-120^\circ$  \*\*. Экспериментальные данные имеются только для трифторидов (<sup>4</sup>) и двуокисей (<sup>9</sup>) р.з.э. и свидетельствуют в пользу неплоского и нелинейного строения их соответственно.

Так как атомы  $M^{II}$  и  $M^{III}$  имеют общую валентную конфигурацию  $5d^26s$ , то энергии атомизации молекул  $MX_3$ ,  $MX_2$ ,  $MY$ ,  $MYX$  должны проявлять ту же вторичную периодичность, что и кривые 1-6 (рис. 1) для широкого круга заместителей X и Y. Ту же форму должны иметь  $D_{ac}$  ионов  $MX_2^+$  и  $MY^+$ . Ход кривых —  $E_{n,c}(5d^26s)$  у атомов  $M^{IV}$ , а вместе с ним и  $D_{ac}$  молекул  $MX_4$ ,  $MYX_2$ ,  $MY_2$ , качественно должны быть схожими с кривыми —  $E_{n,c}(M^{III}, 5d^26s)$ ,  $D_{ac}(MX_3)$  и т. д., но сдвинуты на единицу в сторону увеличения порядковых номеров р.з.э. (с максимумами у Ce, Tb и минимумами у Gd, Lu).

В работе (<sup>14</sup>) отмечалось, что у соединений переходных металлов первые члены  $E(M-X)$  в (1) менее чувствительны к изменению валентности центрального атома, нежели  $E_{n,c}(M_0^k)$ , и что для энергий разрыва связей должно приближенно выполняться соотношение:

$$D(X_{k-1}M-X) \cong E(M-X) - \Delta E_{n,c}(M|_{k-1}^k), \quad (2)$$

где  $\Delta E_{n,c}(M|_{k-1}^k)$  — энергия возбуждения атома M из  $(k-1)$ -валентного состояния в  $k$ -валентное. У атомов р.з.э. величина  $\Delta E_{n,c}(M_{II}^{III})$  мала ( $\sim 15-25$  ккал), и в рамках нашей модели следует ожидать, что у тригалогенидов отрыв первого атома галогена требует наибольших затрат по сравнению с последующими:  $D(X_3M-X) \approx D(YM-X) \gg \geq D(XM-X) \geq D(M-X)$ , причем величины  $D(YM-X)$ ,  $D(X_2M-X)$  будут весьма слабо меняться вдоль периода за счет небольшого вклада  $fd$ - и  $fs$ -взаимодействий в  $\Delta E_{n,c}(M_{II}^{III})$ . Действительно, у фторидов Nd, Gd, Ho и Er (как и у фторидов Sc и Y) экспериментальные энергии  $D(F_2M-F)$  на  $10-20$  ккал больше, чем  $D(FM-F)$  и  $D(M-F)$ ; и лежат в узких пределах  $158 \pm 7$  ккал (<sup>1</sup>) (при экспериментальной погрешности  $\pm 10$  ккал).

Так как  $E_{n,c}(d^2s)$  у атомов  $M^0$  и  $E_{n,c}(ds)$  у ионов  $M^+$  отличаются лишь на  $10-25$  ккал, то потенциалы ионизации (п.и.) молекул  $MX_2$  и  $MY$  (см. соотношения (5) в (<sup>14</sup>)) должны быть близкими (совпадать в пределах  $\pm 0,5-1,0$  эв) к п.и. атомов M. Действительно, экспериментальные потенциалы появления ионов  $MF_2^+$  из  $MF_2$  и п.и. окислов и сульфидов (<sup>6,8</sup>) лишь на  $0,5-0,9$  эв выше, чем п.и. (M) (при экспериментальной погрешности  $\pm 0,5$  эв).

Энергии четырехвалентных конфигураций типа  $5d^26s$  в атомных спектрах отсутствуют, однако их можно приближенно оценить, используя экс-

\* К тем же выводам о валентных конфигурациях р.з.э. ( $d^2(sp)^1 + d^1(sp)^2$  у  $M^{III}$  и  $d^3(sp)^1 + d^2(sp)^2$  у  $M^{IV}$ ) пришли авторы (<sup>20</sup>) при изучении химических сдвигов рентгеновских эмиссионных линий у кристаллических окислов и галогенидов лантанидов.

\*\* Вместе с тем, из-за сближения  $E_{n,c}(d^2s)$  с  $E_{n,c}(dsp)$  у  $M^{III}$  и  $E_{n,c}(d^2s)$  с  $E_{n,c}(d^2sp)$  у  $M^{IV}$  и вероятного увеличения вклада  $6p$ -орбит, не исключена возможность некоторого увеличения угла у  $MX_2$ ,  $MY_2$  и  $MX_Y$  от Ce к Lu и постепенного искажения тетраэдрического строения у  $MX_4$  и пирамидального строения у  $MX_3$  с появлением неравноценных по длине связей  $M-X$ .

периментальный факт, что энергии возбуждения  $4f \rightarrow 5d$  в рядах типа  $M^0, f^{x-2}s^2 - M^+, f^{x-3}s - M^{2+}, f^{x-2}$  и т. д. для конфигураций с одинаковым числом  $f$ -электронов слабо зависят от степени ионизации атома. Оценки показывают, что если одно-, двух- и трехвалентные состояния требовали умеренных  $E_{в.с} \approx 60-100$  ккал, то возбуждение  $M^{III} \rightarrow M^{IV}$  сопровождается резким увеличением  $\Delta E_{в.с}$  на 120—250 ккал. Поэтому соединения четырехвалентных лантанидов должны быть малоустойчивыми к отщеплению одного лиганда, энергии  $D(X_3M - X)$  и  $D(XYM - X)$  должны быть значительно (на 50—80 ккал) меньше, чем  $D(X_2M - X)$ ,  $D(YM - X)$ ,  $D(XM - X)$ ; энергии  $D(X_2M = Y)$  и  $D(YM = Y)$  — значительно меньше, чем  $D(XM = Y)$  и т. д. Энергии возбуждения  $f^{x-3}ds \rightarrow f^{x-1}d^2s$  у ионов  $M^+$  столь же велики, поэтому ионы  $MX_3^+$  и  $MYX^+$  также должны быть малоустойчивыми, а п. и. ( $MX_3$ ) и п.и. ( $MYX$ ) — значительно (на 4—6 эв) выше, чем п.и. ( $M$ ).

Весьма скудный материал по атомным спектрам актинидов позволяет заключить, что соотношения в энергиях  $E_{в.с}(f^{x-k})$  при разных  $k$  у актинидов в общем те же, что и у лантанидов. Поэтому многие сделанные выводы, в том числе о геометрическом строении, вторичной периодичности (несколько менее отчетливо выраженной) и др., должны быть справедливы и в случае  $5f$ -элементов. Основное отличие состоит в том, что у актинидов энергии возбуждения состояний  $M^{IV}, M^V$  и т. д. значительно меньше, чем у лантанидов, хотя вдоль периода  $E_{в.с}(M^{III}, 5f^{x-1}6d^27s)$  также возрастает от Th к Cm и от Bk к Lr. Например, у Th конфигурация  $6d^27s^2$  является основной, а  $E_{в.с}(6d^27s) = 19$  ккал (у  $Ce^{IV}$  — более 150 ккал) и т. д. Поэтому для актинидов гораздо более характерны соединения с высокими валентностями (особенно для элементов, соседних справа от Th и Bk, в меньшей степени — для соседних слева от Cm и Lr), а энергии разрыва связей (кроме Cm, Lr и их ближайших левых соседей) должны значительно лучше удовлетворять правилу аддитивности, как это имеет место у соединений  $d$ -элементов подгрупп Ti, V и Cr (<sup>21</sup>).

Институт новых химических проблем  
Академия наук СССР  
Москва

Поступило  
9 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. F. Zmbov, J. L. Margrave, Adv. chem. ser., 72, 267 (1968). <sup>2</sup> R. Kent, J. Am. Chem. Soc., 90, 5657 (1968). <sup>3</sup> H. B. Skinner, A. N. Searsy, J. Phys. Chem., 72, 3375 (1968). <sup>4</sup> R. H. Hauge, J. W. Hastie, J. L. Margrave, VIII—th Rare-earth Res. Conf. Reno, 1970. <sup>5</sup> K. F. Zmbov, J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 1378 (1970). <sup>6</sup> S. Smoes, P. Coppens et al., Trans. Farad. Soc., 64, 630 (1968); 65, 682 (1969); 66, 800 (1970). <sup>7</sup> E. D. Cater, E. G. Rouh, R. J. Thorn, J. Chem. Phys., 49, 5244 (1968). <sup>8</sup> L. L. Ames, P. N. Walsh, D. White, J. Phys. Chem., 71, 2702 (1967). <sup>9</sup> M. Kaufmann, J. Meunter, W. Klemperer, J. Chem. Phys., 47, 3365 (1967). <sup>10</sup> K. Gingerich, J. Chem. Soc. D, 1969, 9. <sup>11</sup> А. А. Левин, М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Усп. хим., 38, 193 (1969). <sup>12</sup> K. D. Carlson, C. Mosser, J. Chem. Phys., 43, 2408 (1965); 44, 3259 (1966); 46, 35, 4963 (1968). <sup>13</sup> M. Yoshimine, J. Phys. Soc. Japan, 25, 1100 (1968). <sup>14</sup> О. П. Чаркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 41. <sup>15</sup> А. Б. Садыкина, Е. В. Сильченко, О. П. Чаркин, ВИНТИ АН СССР, Деп. № 2791-71, 2 апр., 1971. <sup>16</sup> T. Waber, D. T. Cromer, D. Liberman, J. Chem. Phys., 51, 664 (1969). <sup>17</sup> G. L. Malli, J. Chem. Phys., 47, 2247 (1967); 48, 1088, 1092 (1968); 50, 174 (1969). <sup>18</sup> О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина, ЖСХ, 5, 921, 924 (1964); 6, 579 (1965). <sup>19</sup> Г. В. Бобькина, О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина, в сборн. Структура молекул и квантовая химия, Киев, 1970. <sup>20</sup> О. И. Сумбаев, ЖЭТФ, 57, 1715 (1969). <sup>21</sup> О. П. Чаркин, Вестн. ЛГУ, сер. физ.-хим., 22, № 4, 92 (1969).