

На правах рукописи



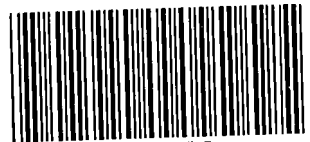
Сергеев Дмитрий Николаевич

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ
БРОМИДОВ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Eu, Yb) ПО ДАННЫМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

02.00.04 – физическая химия

10 НОЯ 2011

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



4859200

Иваново – 2011 г.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Бутман Михаил Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Лопатин Сергей Игоревич

доктор химических наук, доцент
Шлыков Сергей Александрович

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
г. Москва

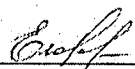
Защита состоится «28» ноября 2011 г. в 10⁰⁰ часов в ауд. Г-205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovnet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат диссертации разослан «27» октября 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций
Д 212.063.06


Е.В. Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Степень заполнения $4f$ – оболочки лантаноидов во многом определяет физико-химические свойства их соединений, которые имеют широкое практическое применение. В частности, галогениды лантаноидов используются в оптических, сцинтилляционных и светоизлучающих устройствах, катализаторах, применяются для получения металлов лантаноидов и др. Энергетические характеристики молекул и ионов галогенидов лантаноидов – энергии атомизации, диссоциации, ионизации, сродство к электрону, энтальпии образования – необходимы для моделирования и оптимизации химических процессов, с одной стороны, и развития теории химической связи в соединениях f – элементов, с другой.

Использование метода высокотемпературной масс-спектрометрии для получения надежных энергетических характеристик галогенидов лантаноидов зависит от их термической устойчивости, свойственной преимущественно тригалогенидам LnX_3 , которые к настоящему времени изучены наиболее полно. Исключениями являются тригалогениды Sm , Eu и Yb . Неустойчивость дигалогенидов этих элементов обусловлена их диспропорционированием при высоких температурах. Процесс испарения LnX_2 и LnX_3 приводит к сложному и подверженному изменениям составу пара. Это диктует необходимость развития специальных методик для получения энергетических характеристик молекул и ионов. Настоящая работа посвящена решению этой проблемы и является продолжением систематических исследований бромидов лантаноидов, которые проводятся в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии ИГХТУ с 2006 г. при поддержке грантами РФФИ (№06-03-32496 «Закономерности ионной и молекулярной сублимации кристаллов LnX_3 и MLnX_4 » и №09-03-97536 «Гетерофазный синтез и термохимия отрицательных ионов галогенидов лантаноидов»).

Цель работы – получение энергетических характеристик молекул и ионов бромидов лантаноидов Sm , Eu и Yb , что подразумевает решение следующих задач:

- расшифровка масс-спектров и отнесение ионов молекулярным предшественникам при испарении SmBr_3 , YbBr_3 , SmBr_2 , EuBr_2 и YbBr_2 ;
- наблюдение *in situ* газообразных продуктов реакций разложения и диспропорционирования и выявление степени устойчивости объектов исследования при высоких температурах;
- развитие метода экстраполированных разностей для определения энергий появления ионов из молекул;
- определение энергетических характеристик (энергий атомизации и энтальпий образования) молекул LnBr_n ($n = 1-3$) независимыми методами, основанными на измерении констант равновесия газофазных реакций и пороговых величин с использованием внутреннего стандарта;
- изучение термодинамики испарения;

- обнаружение отрицательных ионов вида LnBr_n^- ($n = 3-4$), определение их термодинамических свойств и использование в комплексном анализе процессов испарения LnBr_2 и LnBr_3 ;

- установление закономерности в изменении энергии химической связи в ряду $\text{LnBr} - \text{LnBr}^+ - \text{LnBr}_2 - \text{LnBr}_2^+ - \text{LnBr}_3 - \text{LnBr}_3^+ - \text{LnBr}_4 - \text{LnBr}_4^-$.

Научная новизна.

В работе впервые были получены следующие результаты:

- зарегистрированы масс-спектры при испарении LnBr_2 и LnBr_3 в виде молекул (Yb, Sm) и отрицательных ионов (Yb, Eu, Sm);

- развит комплексный подход для анализа закономерностей испарения термически нестабильных соединений, включающий совместный анализ температурных зависимостей масс-спектров, функций эффективности ионизации и соотношения разных форм молекул-ассоциатов и отрицательных кластерных ионов;

- разработана методика получения и обработки индивидуальных кривых эффективности ионизации в случае сложного и подверженного изменениям состава пара;

- предложен алгоритм расчета энергий появления ионов и энергий атомизации молекул на основе метода экстраполированных разностей;

- определены энергии появления ионов из молекул LnBr_2 (Yb, Eu, Sm) и LnBr_3 (Yb, Sm);

- рассчитаны энергии атомизации и энтальпии образования 8 молекул: LnBr (Yb, Eu, Sm), LnBr_2 (Yb, Eu, Sm) и LnBr_3 (Yb, Sm) и 5 ионов: LnBr_3^- (Yb, Eu, Sm) и LnBr_4^- (Yb, Sm).

Положения, выносимые на защиту:

- молекулярный и ионный состав пара при испарении SmBr_2 , YbBr_2 , SmBr_3 , YbBr_3 и EuBr_2 ;

- методика расчета индивидуальных масс-спектров молекул, основанная на решении систем уравнений ионных токов с коэффициентами фрагментации в качестве неизвестных параметров;

- методика определения энергий появления ионов и энергий атомизации молекул в рамках метода экстраполированных разностей;

- энергии появления ионов из молекул LnBr_2 (Yb, Eu, Sm) и LnBr_3 (Yb, Sm);

- энергии атомизации молекул LnBr (Yb, Eu, Sm), LnBr_2 (Yb, Eu, Sm) и LnBr_3 (Yb, Sm);

- энтальпии образования ионов LnBr_3^- (Yb, Eu, Sm) и LnBr_4^- (Yb, Sm);

- энтальпии сублимации EuBr_2 .

Практическая значимость. Комплексный подход и методики определения энергетических характеристик молекул и ионов, развитые в данной работе, могут быть использованы для исследования соединений неустойчивых в конденсированном состоянии при высоких температурах. Рассчитанные энергетические характеристики могут быть использованы для оптимизации высокотем-

пературных технологических процессов при моделировании химических реакций с участием ди- и трибромидов лантаноидов.

Термодинамические данные переданы в Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного Института высоких температур РАН для пополнения базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ автоматизированного банка данных ИВТАНТЕРМО.

Результаты настоящей работы рекомендованы к использованию в научных коллективах, применяющих метод высокотемпературной масс-спектрометрии и занимающихся химией соединений лантаноидов: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт проблем химической физики РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра им. И.В. Тананаева РАН, Ивановский государственный университет.

Личный вклад автора. Развитие методических подходов и их математическая реализация. Планирование и выполнение экспериментальных исследований, проведение обработки полученных данных, анализ и обсуждение с научным руководителем результатов работы.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XVI и XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Суздаль – 2007 и Казань – 2009); XV и XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва – 2008 и 2010, диплом 1-й степени); VII Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново – 2008, диплом 2-й степени); The 6th China-Russia-Korea International Symposium about Advances on Chemical Engineering and New Materials Science (Daejeon, Korea – 2009); VI-я Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании" (Иваново – 2010); 15. Vortragstagung Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie von Gesellschaft Deutscher Chemiker (Freiburg, Deutschland – 2010); V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург – 2011, диплом 1-й степени).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах и 8 тезисов докладов.

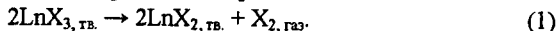
Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитированных отечественных и зарубежных литературных источников (124 наименований) и приложения. Общий объем диссертации составляет 152 страницы, включая 39 таблиц и 56 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели работы, описаны объекты и методы исследования, научная новизна, положения,

выносимые на защиту, практическая значимость, личный вклад автора и апробация работы.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный энергетическим характеристикам галогенидов лантаноидов и тенденциям их изменения. Особое внимание уделяется работам, в которых описывается устойчивость ди- и тригалогенидов лантаноидов в конденсированной фазе и их составу пара при высоких температурах. Сложность исследования тригалогенидов Sm, Eu и Yb связана с протеканием реакции термического разложения:

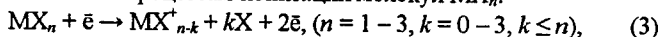


С другой стороны дигалогениды диспропорционируют при высокой температуре по реакции: $3L_nX_2, \text{тв.} \rightarrow L_n, \text{тв.} + 2L_nX_3, \text{тв.}$ (2)

В результате состав конденсированной фазы становится неопределенным, и могут образовываться нестехиометрические промежуточные соединения. Информация о составе пара имеет противоречивый характер и в ряде случаев авторы пренебрегают реакциями (1) и (2), полагая, что активность исследуемых препаратов сохраняется единичной. В связи с этим, надежность термодинамических данных, получаемых по реакции сублимации, вызывает сомнение. Рассматриваются альтернативные методы определения энергетических характеристик, которые можно использовать в рамках масс-спектрометрического эксперимента.

Вторая глава содержит описание экспериментальной установки масс-спектрометра МИ1201, модифицированного для проведения высокотемпературных исследований. Использование комбинированного источника, работающего в режимах ионизации электронами и термической эмиссии, дает возможность в ходе одного эксперимента исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. Сочетание масс-спектрометрического анализа продуктов испарения с эффузионным методом Кнудсена позволяет рассчитывать термодинамические характеристики гетерофазных, газофазных и ионно-молекулярных реакций. Описаны методические аспекты проведения исследований и расчетов термодинамических величин.

Отдельный раздел посвящен определению энергий появления (AE) ионов из молекул при ионизации их электронами. Рассматриваются теоретические и экспериментальные основы измерения AE в рамках масс-спектрометрического эксперимента. Согласно процессам ионизации молекул MX_n :



для случая $k = n$ может быть рассчитана энергия атомизации MX_n :

$$E_{ат}(MX_n) = AE(M^+/MX_n) - I_0(M), \quad (4)$$

где $I_0(M)$ – энергия ионизации атома M . На практике в уравнении (4) необходимо учитывать кинетическую энергию ($E_{кин}$) и энергию возбуждения осколков ($E_{воб}$):

$$E_{ат}(MX_n) = AE(M^+/MX_n) - I_0(M) - E_{воб} - E_{кин}. \quad (5)$$

Обычно полагают, что минимальное значение $AE(M^+/MX_n)$ отвечает тому случаю, когда энергия возбуждения $E_{воб}$ равна нулю. Расхождение в энергиях

атомизации, полученное данным и термодинамическим методом, может быть обусловлено пренебрежением кинетической энергией $E_{кин}$ продуктов диссоциативной ионизации. В работе предлагается решение этой проблемы с использованием метода экстраполированных разностей, который основан на введении стандарта и проведении относительных измерений. В качестве стандартов выбраны энергии появления ионов M^+ из химически подобных молекул MX_n , которые рассчитывались по уравнению (4) на основе литературных термодинамических данных $E_{ат}(MX_n)$. Для реализации этого метода предлагается специальный алгоритм обработки кривых эффективности ионизации (КЭИ): 1) измерение КЭИ стандарта и исследуемого иона вблизи порога ионизации (4 эВ) с шагом 0.2 эВ при разных температурах; 2) разделение вкладов в ионные токи; 3) проведение дифференциального анализа для выделения подобных участков на КЭИ стандарта и определяемого иона; 4) экстраполяция разности к нулевому значению интенсивности. Апробация методики подтвердила надежность получаемых результатов при сравнении с литературными значениями для хорошо изученных $LaBr_3$ и $GdBr_3$.

В последнем разделе описан синтез и идентификация препаратов $EuBr_2$, $YbBr_2$, $YbBr_3$, $SmBr_2$, $SmBr_3$.

Третья глава включает экспериментальные данные, результаты расчетов и их обсуждение. В первых трёх разделах описано исследование состава пара при испарении $EuBr_2$, $YbBr_2$, $YbBr_3$, $SmBr_2$, $SmBr_3$. В результате исследований трибромидов самария и иттербия установлено, что при испарении наблюдаются две стадии, которые отличаются качественным и количественным соотношением компонентов пара (рис. 1).

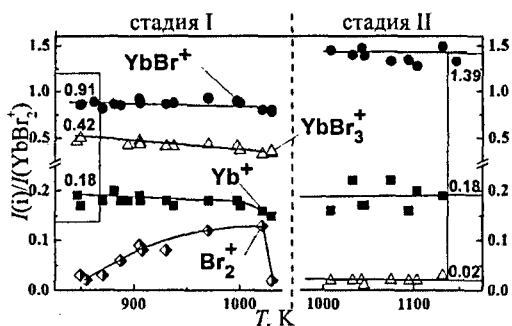


Рис. 1 Температурные зависимости масс-спектров и их изменение в ходе эксперимента при исследовании $YbBr_3$

явления. На рис. 2 приведены КЭИ для $YbBr_3$, на которых видно изменение вкладов в ионные токи Yb^+ , $YbBr_2^+$ из молекул $YbBr_3$ и $YbBr_2$ при разных температурах. Напротив, для ионов $YbBr^+$ такого изменения не наблюдается, что

Ионы, зарегистрированные в режиме ионизации электронами, представлены в табл. 1. Для примера, на рис. 1 приведена температурная зависимость масс-спектров при исследовании $YbBr_3$, из которой видно, что испарение имеет инконгруэнтный характер. Для идентификации молекулярных предшественников ионов Ln^+ , $LnBr^+$, $LnBr_2^+$, $LnBr_3^+$, Br_2^+ анализировались формы кривых эффективности ионизации и энергии появления.

свидетельствует об их преимущественном происхождении из молекул YbBr_2 на протяжении всего эксперимента.

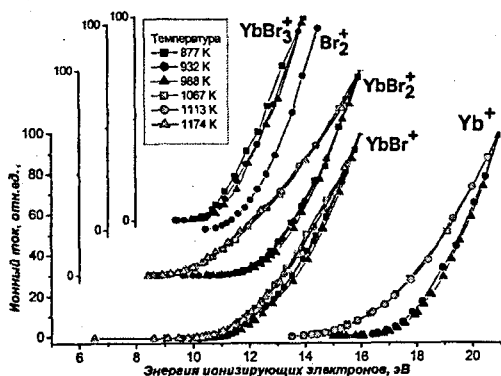


Рис. 2 Кривые эффективности ионизации при исследовании YbBr_3

концентрации обеих молекул (табл. 1). Это позволяет отнести ионные токи Ln_2Br_3^+ , Ln_2Br_4^+ , Ln_2Br_5^+ молекулам Ln_2Br_4 , Ln_2Br_5 , Ln_2Br_6 соответственно.

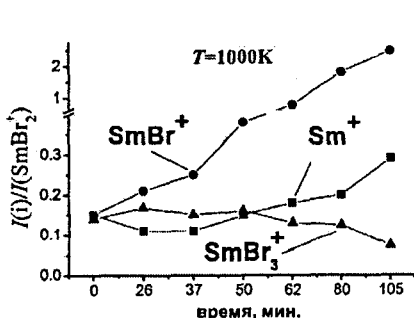


Рис. 3. Зависимость соотношений ионных токов от времени на переходной стадии испарения SmBr_3

В режиме термоионной эмиссии на первой стадии испарения YbBr_3 , начиная с температуры 900 К, регистрировались ионы YbBr_4^- . При 950 К были обнаружены ионы YbBr_3^- , их доля увеличивалась с ростом температуры (рис. 4). В случае SmBr_3 , ионы SmBr_3^- были обнаружены только на второй стадии (табл. 1). Полученные результаты позволяют однозначно утверждать, что YbBr_3 и SmBr_3 в исследованном диапазоне температур разлагаются по реакции (1). Для разделения вкладов в ионные токи от разных молекулярных предшественников решена система уравнений, составленная из коэффициентов фрагментации молекул. В результате получены уравнения для расчета суммарных ионных токов: $\sum I(\text{YbBr}_3) = I_3 \cdot 4.60_{\pm 0.44}$, $\sum I(\text{YbBr}_2) = (I_2 - I_3 \cdot 2_{\pm 0.3}) \cdot 2.40_{\pm 0.21}$, $\sum I(\text{SmBr}_3) = I_3 \cdot 7.15_{\pm 0.52}$,

Результаты анализа состава пара на разных стадиях представлены в табл. 1. На рис. 3 приведена зависимость изменения соотношений ионных токов от времени при переходе от первой стадии ко второй, полученная для трибромида самария при $T = 1000$ К. Изменение соотношений ионов Ln_2Br_5^+ на разных стадиях коррелирует с изменением доли молекул Ln_2Br_3 , Ln_2Br_3^+ — с Ln_2Br_2 , а Ln_2Br_4^+ зависит от

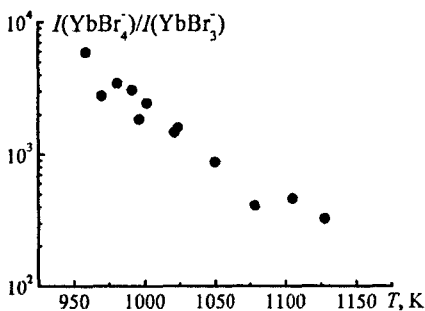


Рис. 4. Температурная зависимость отношения ионных токов: $I(\text{YbBr}_4^-)/I(\text{YbBr}_3^-)$

$\Sigma I(\text{SmBr}_2) = (I_2 - I_3 \cdot S_{\pm 0.5}) \cdot 5 \cdot 10_{\pm 0.62}$, где $I_2 = I(\text{YbBr}_2^+)$, $I_3 = I(\text{YbBr}_3^+)$. Они необходимы для расчета констант равновесия реакций с участием молекул ди- и трибромидов Sm, Yb.

Масс-спектры, полученные в режиме ионизации электронами при исследовании SmBr_2 , EuBr_2 , YbBr_2 , приведены в табл. 1. Присутствие ионов SmBr_3^+ и YbBr_3^+ указывает на наличие в паре молекул трибромидов. В случае EuBr_2 , ионы этого типа, как и Eu_2Br_4^+ , Eu_2Br_5^+ , не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии трибромида европия в паре. Нужно отметить, что масс-спектры при испарении SmBr_2 и YbBr_2 практически такие же, как и на второй стадии испарения соответствующих трибромидов.

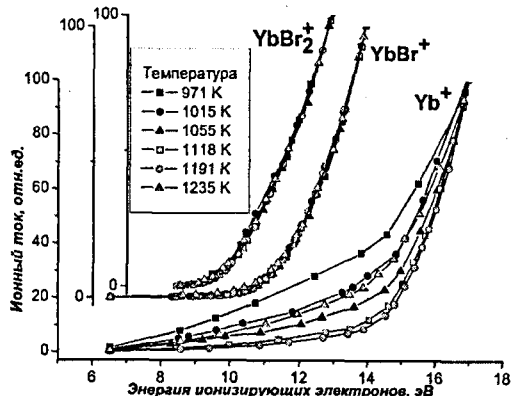


Рис. 5 Кривые эффективности ионизации при исследовании YbBr_2

Для идентификации молекулярных предшественников ионов Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ проведен анализ кривых эффективности ионизации. На рис. 5 приведены КЭИ, полученные при исследовании YbBr_2 , на которых видно изменяющийся вклад в ионный ток Yb^+ из атомов Yb с ростом температуры. На КЭИ для YbBr_2^+ наблюдается низкоэнергетичный «хвост», свидетельствующий о наличии в паре молекул YbBr. Результаты анализа состава па-

ра для SmBr_2 , EuBr_2 , YbBr_2 представлены в табл. 1. В режиме термоионной эмиссии для SmBr_2 и YbBr_2 обнаружены ионы LnBr_4^- и LnBr_3^- , их соотношение близко к наблюдавшимся на второй стадии испарения трибромидов Sm и Yb. Для дибромида европия в интервале температур 1191 – 1293 K обнаружены ионы EuBr_3^- и Br^- , ионы EuBr_4^- отсутствовали. На основе комплексного анализа состава пара сделан вывод, что YbBr_2 и SmBr_2 диспропорционируют в исследованном диапазоне температур по реакции (2), тогда как диспропорционированием EuBr_2 можно пренебречь. Это даёт основание принять активность дибромида европия в конденсированной фазе равной единице и исследовать термодинамику его испарения.

Рассчитанные парциальные давления (p , Па) молекул EuBr_2 в насыщенном паре над жидким дибромидом европия ($T = 1049\text{--}1261$ K) аппроксимированы уравнением: $\ln p(\text{EuBr}_2) = (-36.224 \pm 0.643) \times 10^3/T + (18.611 \pm 0.558)$. Для расчета функций EuBr_2 в конденсированной фазе были проведены исследования температурной зависимости теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис.6).

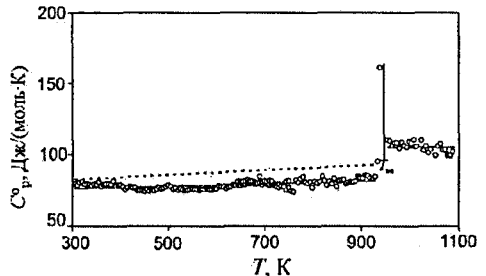
Таблица 1

Масс-спектры режима ионизации электронами (50 эВ) и состав пара

Объект	Диапазон температур, К	Масс-спектр ИЭ (соотношение, %)	Состав пара ^a (соотношение, %)
YbBr ₃	стадия I: 850–1050	Yb ⁺ (18), YbBr ⁺ (91), YbBr ₂ ⁺ (100), YbBr ₃ ⁺ (42), Br ⁺ (54) ^b , Br ₂ ⁺ (10), Yb ₂ Br ₃ ⁺ (1.4), Yb ₂ Br ₄ ⁺ (11.1), Yb ₂ Br ₅ ⁺ (7.8)	YbBr ₃ (100), YbBr ₂ (30), Br(90), Br ₂ (15), Yb ₂ Br ₄ (1.5), Yb ₂ Br ₅ (11), Yb ₂ Br ₆ (8); YbBr ₄ ⁻ (100), YbBr ₃ ⁻ (0.1)
	стадия II: 1000–1250	Yb ⁺ (18), YbBr ⁺ (139), YbBr ₂ ⁺ (100), YbBr ₃ ⁺ (2), Yb ₂ Br ₃ ⁺ (1.6), Yb ₂ Br ₄ ⁺ (0.1)	YbBr ₂ (100), YbBr ₃ (4), YbBr(0.5), Yb ₂ Br ₄ (0.5), Yb ₂ Br ₅ (0.02); YbBr ₄ ⁻ (100), YbBr ₃ ⁻ (20)
SmBr ₃	стадия I: 850–1050	Sm ⁺ (13), SmBr ⁺ (10), SmBr ₂ ⁺ (100), SmBr ₃ ⁺ (20), Br ⁺ (19) ^b , Br ₂ ⁺ (0.5), Sm ₂ Br ₃ ⁺ (0.3), Sm ₂ Br ₄ ⁺ (2.3), Sm ₂ Br ₅ ⁺ (6.6)	SmBr ₃ (100), SmBr ₂ (4), Br(63), Br ₂ (2), Sm ₂ Br ₄ (0.13), Sm ₂ Br ₅ (1), Sm ₂ Br ₆ (3); SmBr ₄ ⁻
	стадия II: 1050–1300	Sm ⁺ (46), SmBr ⁺ (246), SmBr ₂ ⁺ (100), SmBr ₃ ⁺ (6), Sm ₂ Br ₃ ⁺ (1.7), Sm ₂ Br ₄ ⁺ (0.5)	SmBr ₂ (100), SmBr ₃ (9), Sm ₂ Br ₄ (0.15), Sm ₂ Br ₅ (0.06); SmBr ₄ ⁻ (100), SmBr ₃ ⁻ (20)
YbBr ₂	960–1300	Yb ⁺ (19), YbBr ⁺ (126), YbBr ₂ ⁺ (100), YbBr ₃ ⁺ (2), Yb ₂ Br ₃ ⁺ (1.6), Yb ₂ Br ₄ ⁺ (0.1)	YbBr ₂ (100), Yb(1), YbBr(0.5), YbBr ₃ (4), Yb ₂ Br ₄ (0.5), Yb ₂ Br ₅ (0.02); YbBr ₄ ⁻ (100), YbBr ₃ ⁻ (20)
SmBr ₂	1060–1300	Sm ⁺ (48), SmBr ⁺ (305), SmBr ₂ ⁺ (100), SmBr ₃ ⁺ (3), Sm ₂ Br ₃ ⁺ (1.3), Sm ₂ Br ₄ ⁺ (0.3)	SmBr ₂ (100), SmBr ₃ (5), SmBr(1), Sm(0.16), Sm ₂ Br ₄ (0.15), Sm ₂ Br ₅ (0.04); SmBr ₄ ⁻ (100), SmBr ₃ ⁻ (25)
EuBr ₂	1049–1261	Eu ⁺ (46), EuBr ⁺ (238), EuBr ₂ ⁺ (100), Eu ₂ Br ₃ ⁺ (2)	EuBr ₂ (100), Eu(0.05), EuBr(0.3), Eu ₂ Br ₄ (0.45); EuBr ₃ ⁻

Примечание. ^a Кроме указанных отрицательных ионов регистрировались Br⁻, Ln₂Br₃⁻, Ln₂Br₇⁻. ^b Измерения ионного тока Br⁺ осложнялись наличием существенного приборного фона на массовых числах 79 и 81.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости EuBr₂ линейно аппроксимированы с точностью ± 2.25 Дж/[моль·К] в интервале температур до точки плавления уравнением вида: $C_p^o = 73.79 + 8.31 \cdot 10^{-3} T$. Для жидкой фазы EuBr₂ теплоемкость была усреднена и оценена постоянной величиной $C_p^o = 105.39 \pm 3.32$ Дж/[моль·К]. Определенные значения температуры и энтальпии плавления составили 941 К и 22.2 ± 0.4 кДж/моль. Термодинамические функции EuBr₂ в газообразном состоянии рас-

Рис. 6 Температурная зависимость C_p^o (EuBr₂)

считаны в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» по молекулярным параметрам, взятым из литературы. Полученные данные позволили рассчитать энтальпию реакции сублимации $\Delta_s H^\circ_{298}(\text{EuBr}_2) = 354 \pm 5$ кДж/моль.

В разделе «Энергетические характеристики молекул и ионов» приведены расчеты энергий появления ионов и атомизации молекул, а также энтальпии обменных молекулярных и ионно-молекулярных реакций.

Согласно предлагаемой методике для определения энергий появления ионов из молекул LnBr_2 и LnBr_3 , выполнены эксперименты с системами $\text{BaBr}_2 - \text{LnBr}_2$ (Ln: Eu, Sm, Yb), $\text{GdBr}_3 - \text{LnBr}_3$ (Ln: Sm, Yb), где BaBr_2 и GdBr_3 выступали в качестве стандартов. На рис. 7 приведен пример КЭИ при исследовании системы $\text{SmBr}_3 - \text{GdBr}_3$. Как видно, КЭИ GdBr_3^+ и SmBr_3^+ практически совпадают, что также наблюдалось и для YbBr_3^+ , при изучении системы $\text{YbBr}_3 - \text{GdBr}_3$. Это позволило разрешить противоречие литературных данных для энергий ионизации LnCl_3 и сделать вывод о монотонном изменении энергии ионизации молекул тригалогенидов лантаноидов. Полученные энергии появления приведены в табл. 2.

На основе уравнения (4) рассчитаны энергии атомизации молекул LnBr_2 и LnBr_3 . Энергии атомизации молекул LnBr вычислены по уравнению: $E_{\text{ат}}(\text{LnBr}) = D(\text{LnBr}^+) + I_0(\text{LnBr}) - I_0(\text{Ln})$, где $D(\text{LnBr}^+) = AE(\text{Ln}^+/\text{LnBr}_n) - AE(\text{LnBr}^+/\text{LnBr}_n)$ – энергия диссоциации иона, $I_0(\text{LnBr})$ – энергия ионизации LnBr . Рассчитанные величины приведены в табл. 3 и обозначены как метод I.

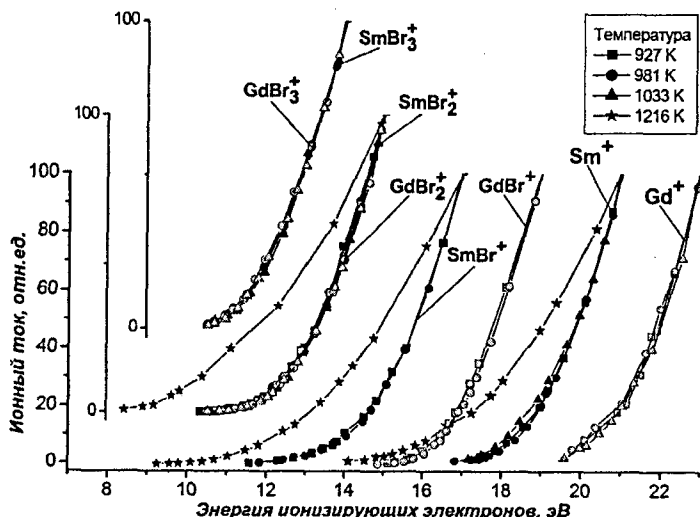


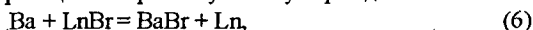
Рис. 7 Кривые эффективности ионизации при исследовании системы $\text{SmBr}_3 - \text{GdBr}_3$

Таблица 2

Энергии появления ионов из молекул LnBr_2 и LnBr_3 , эВ

AE	SmBr_2	EuBr_2	YbBr_2	SmBr_3	YbBr_3
Ln^+	13.52 ± 0.12	13.19 ± 0.11	13.49 ± 0.13	16.96 ± 0.09	16.62 ± 0.08
LnBr^+	9.75 ± 0.16	9.62 ± 0.13	10.08 ± 0.15	13.19 ± 0.26	13.21 ± 0.24
LnBr_2^+	8.42 ± 0.14	9.00 ± 0.14	9.05 ± 0.13	11.86 ± 0.24	12.18 ± 0.21
LnBr_3^+	—	—	—	10.59 ± 0.31	10.63 ± 0.31

С использованием методики измерения ионных токов при низкой энергии ионизирующих электронов (для исключения диссоциативной ионизации молекул) рассчитаны энтальпии реакций по третьему закону термодинамики:



на основе которых определены энтальпии образования молекул EuBr , SmBr и YbBr (табл. 3, метод II). Измеримые количества участников реакции (6) были получены в системе $\text{Ba-Sm-Eu-Yb-BaBr}_2\text{-YbBr}_3$. Для проверки достижения равновесия исследована ещё одна система Eu-Sm-Yb-YbBr_3 , в которой в качестве стандарта использовалась $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{EuBr})$ (табл. 3, метод IIa).

Таблица 3

Энтальпии образования молекул и ионов, энтальпии атомизации и энтальпии реакций, кДж/моль

	Метод	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$\Delta_{at} H^\circ_{298}$	$\pm \Delta$	$\Delta_f H^\circ_{298}$	
EuBr	I	-46 ± 18	-54	342	11	EuBr_3^- -847 ± 32
	II	-58 ± 13				YbBr_4^- -1045 ± 32
YbBr	I	-57 ± 20	-50	314	8	YbBr_3^- -799 ± 32
	II	-48 ± 12				SmBr_4^- -1087 ± 32
	IIa	-50 ± 14				SmBr_3^- -785 ± 32
SmBr	I	-33 ± 21	-46	363	9	$\Delta_f H^\circ_{298}$
	II	-53 ± 13				$\text{LnBr}_3^- = \text{LnBr}_3 + e^-$
	IIa	-43 ± 14				Eu 370 ± 35
EuBr ₂	I	-329 ± 11	-335	735	9	Yb 274 ± 33
	III	-339 ± 17				Sm 239 ± 33
	IV	-343 ± 14				$\text{LnBr}_3^- = \text{LnBr}_2 + \text{Br}^-$
						Eu 299 ± 34
YbBr ₂	I	-326 ± 12	-324	700	10	Yb 254 ± 33
	III	-320 ± 16				Sm 232 ± 34
SmBr ₂	I	-334 ± 12	-334	763	12	
YbBr ₃	I	-519 ± 8	-519	1007	8	$\text{LnBr}_4^- = \text{LnBr}_3 + \text{Br}^-$
						Yb 307 ± 33
						Sm 311 ± 33
SmBr ₃	I	-557 ± 9	-557	1098	9	

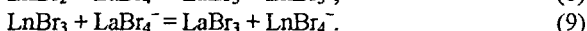
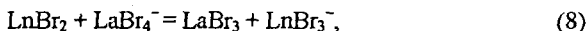
При исследовании систем Ln-LnBr_2 (Eu, Yb) рассчитаны энтальпии реакций:



Расшифровка состава пара в этом случае проводилась на основе полученных коэффициентов фрагментации. С использованием принятых $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{LnBr})$ по-

лучены энтальпии образования LnBr_2 (табл. 3, метод III). $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{EuBr}_2)$ была также рассчитана по реакции сублимации (табл. 3, метод IV). Как видно из табл. 3, данные полученные разными методами согласуются между собой в пределах погрешностей.

Для молекул YbBr_3 и SmBr_3 приняты значения, рассчитанные пороговым методом (табл. 3, метод I). Они подтверждают оценочные величины из работы [1] (рис. 8), полученные в предположении о монотонном изменении энтальпии сублимации тригалогенидов лантаноидов. Энтальпии образования отрицательных ионов LnBr_3^- и LnBr_4^- (табл. 3) определялись по методике ионно-молекулярных равновесий при исследовании бинарных систем $\text{LnBr}_x - \text{LaBr}_3$ ($2 \leq x \leq 3$), где LaBr_3 выступает в качестве стандарта. Согласно этой методике изучены реакции:



С использованием полученных величин рассчитаны сродство молекул LnBr_2 и LnBr_3 к бром-аниону и LnBr_3 к электрону (табл. 3), а также работа выхода электрона $\phi_8(\text{EuBr}_2, 1212 \text{ K}) = 4.3 \pm 0.4 \text{ эВ}$.

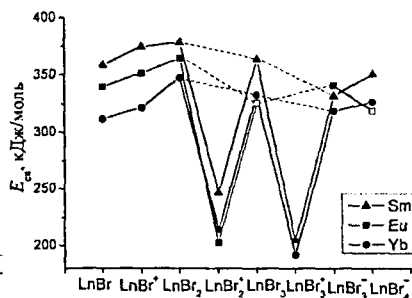
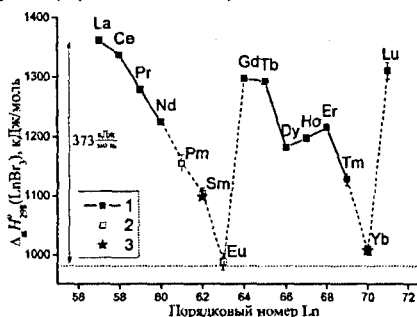


Рис. 8 Энтальпии атомизации молекул трибромидов лантаноидов: 1 – химической связи в молекулах и иорекондованные значения [1]; 2 – нах бромидов лантаноидов Sm, Eu, оценочные значения [1]; 3 – данная работа

Рис. 9 Изменение средней энергии (Eсв) молекул, положительных и отрицательных ионов (рассчитывались, как отношение энергий диссоциации $\text{LnBr}_n = \text{Ln} + n\text{Br}$, $\text{LnBr}_n^+ = \text{Ln}^+ + n\text{Br}$, $\text{LnBr}_n^- = \text{Ln} + (n-1)\text{Br} + \text{Br}^-$ к числу связей n) представлены на рис. 9. Установлено, что наиболее прочной связью обладают молекулы LnBr_2 (Sm, Eu, Yb). При удалении электрона из молекул LnBr_2 и LnBr_3 происходит

Средние энергии связей ($E_{св}$) молекул, положительных и отрицательных ионов (рассчитывались, как отношение энергий диссоциации $\text{LnBr}_n = \text{Ln} + n\text{Br}$, $\text{LnBr}_n^+ = \text{Ln}^+ + n\text{Br}$, $\text{LnBr}_n^- = \text{Ln} + (n-1)\text{Br} + \text{Br}^-$ к числу связей n) представлены на рис. 9. Установлено, что наиболее прочной связью обладают молекулы LnBr_2 (Sm, Eu, Yb). При удалении электрона из молекул LnBr_2 и LnBr_3 происходит

1. Konings, R.J.M. Thermodynamic properties of the lanthanide (III) halides, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / R.J.M. Konings, A. Kovács // Ed. K. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, V. Pecharsky – Elsevier Science B.V., 2003. – V. 33. – P.147-247.

существенное ослабление химической связи. Присоединение электрона к молекулам LnBr_3 приводит к незначительному изменению $E_{\text{св}}$, а присоединение к LnBr_3 бром-аниона практически на ней не отражается.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определен молекулярный и ионный состав пара при испарении SmBr_2 , YbBr_2 , SmBr_3 , YbBr_3 и EuBr_2 . При расшифровке масс-спектров использован комплексный подход, включающий анализ функций эффективности ионизации и соотношения разных форм молекул-ассоциатов и отрицательных кластерных ионов.

2. Установлено разложение трибромидов Sm и Yb при высоких температурах, что приводит к инконгруэнтному характеру испарения на его начальной стадии и присутствию в паре молекул, содержащих атомы лантаноида в разных степенях окисления (1 – 3). Дибромиды Sm , Yb подвержены диспропорционированию, при этом в паре находятся частицы, содержащие атомы лантаноида в степенях окисления 0 – 3. Диспропорционирование дибромидов Eu пренебрежимо мало.

3. Развита методика получения и обработки индивидуальных кривых эффективности ионизации в случае сложного и подверженного изменениям состава пара. В рамках метода экстраполированных разностей предложен алгоритм для расчета энергий появления ионов и энергий атомизации молекул, позволяющий получать результаты, не уступающие по точности термодинамическому методу.

4. Определены энергии появления ионов из молекул LnBr_2 (Eu , Yb , Sm) и LnBr_3 (Yb , Sm) при исследовании систем $\text{BaBr}_2 - \text{LnBr}_2$ и $\text{GdBr}_3 - \text{LnBr}_3$ соответственно. Рассчитаны энергии диссоциации положительных ионов LnBr_n^+ ($n = 1 - 3$). Установлено, что энергия ионизации молекул LnX_3 и энергия отрыва атома брома от ионов LnBr_3^+ изменяются монотонно в лантаноидном ряду.

5. Получены экспериментальные значения энергий атомизации молекул LnBr , LnBr_2 (Eu , Yb , Sm) и LnBr_3 (Yb , Sm). Для моно- и дибромидов лантаноидов указанные параметры получены независимыми методами – пороговым и термодинамическим.

6. Измерены константы равновесия ионно-молекулярных реакций в системах $\text{LnBr}_x - \text{LaBr}_3$ ($2 \leq x \leq 3$) и определены энтальпии образования ионов LnBr_3^- (Eu , Yb , Sm) и LnBr_4^- (Yb , Sm), с использованием которых рассчитано сродство LnBr_2 и LnBr_3 к бром-аниону и LnBr_3 к электрону.

7. Установлена закономерность изменения средней энергии химической связи в ряду $\text{LnBr} - \text{LnBr}^+ - \text{LnBr}_2 - \text{LnBr}_2^+ - \text{LnBr}_3 - \text{LnBr}_3^+ - \text{LnBr}_3^- - \text{LnBr}_4^-$. Наиболее прочной связью обладают молекулы LnBr_2 , наименее прочной – ионы LnBr_3^+ .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Сергеев, Д.Н.** Термодинамические характеристики испарения EuBr_2 / Д.Н. Сергеев, В.Б. Моталов, М.Ф. Бутман, Л.С. Кудин, К.В. Krämer, L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 634-640.
2. **Бутман, М.Ф.** Состав насыщенного пара бромидов иттербия / М.Ф. Бутман, В.Б. Моталов, Д.Н. Сергеев, Л.С. Кудин, К.В. Krämer // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85. – № 5. – С. 838-846.
3. **Бутман, М.Ф.** Энтальпии образования молекул и отрицательных ионов бромидов иттербия / М.Ф. Бутман, Д.Н. Сергеев, В.Б. Моталов, Л.С. Кудин, А.С. Крючков, К.В. Krämer // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85. – № 6. – С. 1016-1019.
4. **Бутман, М.Ф.** Определение энтальпии сублимации EuBr_2 / М.Ф. Бутман, В.Б. Моталов, Д.Н. Сергеев, Л.С. Кудин, К.В. Krämer // Вестник КГТУ. – 2010. – № 1. – С. 177-181.
5. **Бутман, М.Ф.** Определение работы выхода электрона для кристаллов LnBr_3 (Ln: La, Ce, Er, Ho, Lu) из исследований термоионной эмиссии / М.Ф. Бутман, Л.С. Кудин, А.Е. Гришин, А.С. Крючков, Д.Н. Сергеев // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – № 3. – С. 545-550.
6. **Сергеев, Д.Н.** Определение работы выхода электрона для некоторых кристаллов тригалогенидов лантанидов из исследований термоионной эмиссии / Д.Н. Сергеев, М.Ф. Бутман, Л.С. Кудин, А.Е. Гришин, А.С. Крючков // Abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Suzdal. – 2007. – V. II. – P. 117.
7. **Сергеев, Д.Н.** Исследование термоионной эмиссии кристаллов LnBr_3 и определение работы выхода электрона / Д.Н. Сергеев // Тезисы докладов VII Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново. – 2008. – С. 60.
8. **Butman, M.F.** Molecular and ionic sublimation of lanthanide tribromides in the Knudsen and Langmuir regimes / M.F. Butman, L.S. Kudin, V.B. Motalov, A.S. Kryuchkov, D.N. Sergeev // The 6th China-Russia-Korea International Symposium about Advances on Chemical Engineering and New Materials Science. – Daejeon, Korea. – 2009. – P. 24-29.
9. **Butman, M.F.** Vaporization thermodynamics of europium dibromide / M.F. Butman, D.N. Sergeev, V.B. Motalov, L.S. Kudin, L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Abstracts of XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Kazan. – 2009. – V. II. – P. 20.
10. **Сергеев, Д.Н.** Влияние высокотемпературной валентной трансформации лантаноида на состав насыщенного пара на примере ди- и трибромида иттербия / Д.Н. Сергеев // Материалы Всероссийской конференции молодых учёных и специалистов, аспирантов и студентов «Инновации в химии: достижения и перспективы». – Москва. – 2010. – С. 147.

11. **Сергеев, Д.Н.** Состав пара при инконгруэнтном испарении бромидов иттербия в режиме Кнудсена / Д.Н. Сергеев, М.Ф. Бутман, В.Б. Моталов, Л.С. Кудин // Сб.: VI-я Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании". – Иваново. – 2010. – С. 219.

12. **Sergeev, D.N.** Thermodynamik der Verdampfung von YbBr_2 und YbBr_3 / D.N. Sergeev, M.F. Butman, V.B. Motalov, L.S. Kudin, K.W. Krämer // Tagungsband: 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie von Gesellschaft Deutscher Chemiker. – Freiburg, Deutschland. – 2010. – S. II-149.

13. **Сергеев, Д.Н.** Термическое разложение и диспропорционирование бромидов лантаноидов (Eu, Yb, Sm) по данным высокотемпературной масс-спектрометрии / Д.Н. Сергеев // Сборник тезисов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире». – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 135-136.

Подписано в печать 25.10.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 1,00. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 80 экз. Заказ 2671

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7