

Наконечный Сергей Николаевич

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ИОННОЙ СУБЛИМАЦИИ КРИСТАЛЛОВ
ТРИБРОМИДОВ ЛАНТАНИДОВ (Nd, Gd и Tb) И СИСТЕМ НА ИХ
ОСНОВЕ В РЕЖИМАХ КНУДСЕНА И ЛЕНГМЮРА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2009 г.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии кафедры физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Кудин Лев Семенович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Гриневич Владимир Иванович

доктор химических наук, профессор
Лопатин Сергей Игоревич

Ведущая организация:

Учреждение Российской Академии Наук
Объединенный институт высоких
температур РАН

Защита состоится «___» _____ 2009 г. в ___ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «___» _____ 2009 г.

Учёный секретарь

совета по защите докторских и

кандидатских диссертаций _____ Е.В. Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние десятилетия лантаниды и их соединения вновь привлекли повышенное внимание исследователей, что связано с расширением диапазона практического применения этих специфических соединений в различных областях промышленности, техники и технологии. Черная и цветная металлургия, ядерная энергетика, электроника и электротехника, химическая и легкая промышленность, сельское хозяйство, медицина – вот далеко неполный перечень областей их использования. Последние научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки были направлены на создание новых материалов с низким электрическим сопротивлением, монокристаллических сверхпроводниковых материалов с высокой плотностью тока, специальных сплавов – абсорберов водорода, сверхмощных магнитов, ферроэлектриков, металл-галогеновых ламп, красок, люминофоров, катализаторов, легирующих добавок и раскислителей, инсектофунгицидов и микроудобрений и т.д. В сфере новейших нанотехнологических разработок большое внимание уделяется эндоэдральным соединениям на основе лантанидов и углеродных наноматериалов (фуллерены, нанотрубки, наноалмазы и др.). Данный интерес обуславливается прежде всего уникальными механическими, электрическими и термическими свойствами этих соединений.

За более чем полувековую историю исследований тригалогенидов лантанидов LnX_3 (Ln – лантанид, X – галоген) на основе тензиметрических методов измерений был получен достаточно большой набор экспериментальных данных по давлению насыщенного пара, однако при этом наблюдались противоречия результатов различных исследовательских групп. Кроме того, ввиду оценочного характера использованных в работах термодинамических функций как для газообразных молекул, так и для конденсированного состояния, рассчитанные ранее термодинамические характеристики (энтальпии и энтропии сублимации/испарения кристаллов LnX_3) нельзя признать в достаточной степени надежными, и их значения требуют уточнения. Поэтому в последние два десятилетия проведены повторные высокотемпературные исследования тригалогенидов лантанидов с использованием более совершенных тензиметрических (Римский университет La Sapienza, Италия) и масс-спектрометрических (Исследовательский центр г. Юлих, Германия и Ивановский государственный химико-технологический университета, ИГХТУ) установок. Данные исследования позволили не только получать значения термодинамических параметров с максимально возможной точностью (в частности, благодаря увеличению числа взаимно согласующихся результатов), но и устанавливать молекулярный состав пара. Это, в свою очередь, позволило определить парциальные термодинамические характеристики сублимации молекул мономеров и олигомеров (димеров, тримеров), значения которых либо отсутствовали, либо требовали уточнения. Более того, проведенные в ИГХТУ исследования позволили получать информацию не только о нейтральных, но и о заряженных (положительных и отрицательных) составляющих пара. Для ионов подобные сведения в литературе вообще отсутствовали. Другой особенностью проводимых в ИГХТУ исследований является то, что наряду с высокотемпературными

термодинамическими исследованиями нами изучаются кинетические аспекты молекулярной и ионной сублимации монокристаллов. Кинетика парообразования представляет особый практический интерес в высокотемпературных технологиях, в частности, для выращивания чистых и допированных кристаллов LnX_3 , широко применяемых в качестве оптических и сцинтилляционных устройств.

Данная работа является завершением систематических исследований молекулярной и ионной сублимации трибромидов лантанидов, проводимых в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии ИГХТУ в рамках гранта РФФИ (проект № 06-03-32496).

Цель работы заключалась в определении термодинамических и кинетических характеристик сублимации поли- и монокристаллов трибромидов неодима, гадолиния и тербия в режимах Кнудсена и Ленгмюра и включала:

- определение качественного и количественного состава молекулярных и ионных сублимационных потоков в режимах Кнудсена и Ленгмюра;
- измерение парциальных давлений компонентов насыщенного пара в режиме Кнудсена;
- определение энтальпий сублимации трибромидов неодима, гадолиния и тербия в форме мономерных и димерных молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- по методикам второго и третьего законов термодинамики на основе обновленного набора термодинамических функций;
- определение энергий активации сублимации трибромидов неодима, гадолиния и тербия в форме мономерных и димерных молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- ;
- измерение констант равновесия ионно-молекулярных реакций над индивидуальными бромидами неодима, гадолиния, тербия и системами $\text{LuBr}_3\text{-NdBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-GdBr}_3$, $\text{LaBr}_3\text{-GdBr}_3\text{-LuBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-TbBr}_3\text{-YbBr}_3$ и расчет энтальпий реакций по второму и третьему законам термодинамики;
- вычисление термохимических характеристик газообразных молекул и ионов (энтальпий образования, энтальпий диссоциации, энергий атомизации, средних энергий разрыва связи и др.);
- оценка энтальпий сублимации в форме мономерных и димерных молекул и энтальпий образования ионных ассоциатов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- неисследованных трибромидов и установление закономерностей в изменении термохимических характеристик молекул и ионов вдоль лантанидного ряда;
- оценка молекулярных параметров и расчет термодинамических функций молекулярных и ионных ассоциатов, обнаруженных в насыщенном паре над исследованными трибромидами.

Метод исследования. В работе использован один из наиболее эффективных физико-химических методов исследования высокотемпературных систем – метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС), представляющий собой комбинацию эффузионного метода Кнудсена или метода Ленгмюра с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Эксперименты выполнены на магнитном масс-спектрометре МИ1201, переоборудованном для термодинамических исследований.

Научная новизна:

- впервые изучены кинетика и термодинамика молекулярной и ионной сублимации кристаллов трибромидов неодима, гадолиния и тербия на основе комплексного подхода, сочетающего методы Кнудсена и Ленгмюра с масс-спектрометрическим анализом сублимационных потоков;
- впервые для трибромидов неодима, гадолиния и тербия определен качественный и количественный состав сублимационных потоков в режимах Ленгмюра и Кнудсена и рассчитаны энергии активации сублимации в форме мономерных и димерных молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- ;
- рассчитаны парциальные давления молекулярных составляющих пара и впервые определены энтальпии сублимации в виде ассоциированных молекул, уточнены энтальпии сублимации в форме мономерных молекул;
- впервые с участием зарегистрированных отрицательных ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- измерены константы равновесия ионно-молекулярных реакций и с использованием второго и третьего законов термодинамики определены их энтальпии, на основе которых рассчитаны термохимические характеристики газообразных молекул и ионов (энтальпии образования, энтальпии диссоциации и энергии атомизации, средние энергии разрыва связи и др.), для неисследованных молекул и ионов проведена оценка аналогичных величин;
- впервые определена работа выхода электрона для кристаллов трибромидов неодима, гадолиния и тербия.

Положения, выносимые на защиту:

- молекулярный и ионный состав пара над трибромидами неодима, гадолиния и тербия и над бинарными $\text{LuBr}_3\text{-NdBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-GdBr}_3$ и тройными системами $\text{LaBr}_3\text{-GdBr}_3\text{-LuBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-TbBr}_3\text{-YbBr}_3$;
- набор рекомендованных термохимических величин (энтальпий сублимации, энтальпий образования, энергий диссоциации и атомизации, средних энергий разрыва связи и др.) для мономерных и димерных молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- всего лантанидного ряда;
- энергии активации сублимации трибромидов неодима, гадолиния и тербия в форме мономерных и димерных молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- .

Надежность полученных результатов обоснована:

- использованием большого статистического массива экспериментальных данных и согласованностью термохимических величин, полученных из независимых измерений, выполненных с различными системами;
- корректностью обработки экспериментальных данных, основанной на единой базе термодинамических функций молекул и ионов (термодинамические функции рассчитаны по последним литературным данным, включающим результаты современных квантово-химических расчетов);
- хорошей согласованностью (в пределах погрешностей) величин с имеющимися в литературе данными, полученными независимо в лабораториях Германии и Италии.

Практическая значимость. Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы для оптимизации высокотемпературных технологических процессов при моделировании химических реакций с участием соединенных трибромидов лантанидов и методик выращивания чистых и допированных

монокристаллов. 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, 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, а также будут использованы в учебном процессе ИГХТУ при изложении курсов магистратуры «Высокотемпературная химия неорганических соединений» и «Современные методы исследования твердофазных материалов». Данные по работе выхода электрона для исследованных трибромидов представляют интерес для эмиссионной электроники и могут быть рекомендованы для включения в справочник Фоменко В.С. «Эмиссионные свойства материалов».

Личный вклад автора заключался в проведении экспериментальных измерений, в обработке экспериментальных данных, оценке погрешностей измерений, анализе и обобщении результатов.

Апробация работы. Результаты работы доложены на XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007), July 1-6, Suzdal 2007; III съезде ВМСО «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». II Всероссийской конференции с международным участием, 5-8 сентября, Москва 2007; IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», 14 – 16 мая, Томск, 2008; студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века», 27 апреля – 15 мая, Иваново, 2009; IV съезде ВМСО «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». III Всероссийская конференция с международным участием, 18-22 мая, Москва 2009; XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT 2009), 29 июня – 3 июля, 2009, Казань.

Публикации. Основные результаты работы изложены в восьми публикациях: двух статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК и шести тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитированных отечественных и зарубежных литературных источников (131 наименование) и приложения. Общий объем диссертации составляет 141 страницу, включая 43 таблицы и 62 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цели работы, описаны объекты и метод исследования, отмечены научная новизна, положения, выносимые на защиту, надежность полученных данных, практическая значимость, личный вклад автора и апробация работы.

1. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из пяти разделов. В первом разделе внимание сосредоточено на рассмотрении физико-химических и термохимических свойств

трибромидов лантанидов в кристаллическом состоянии. Второй и третий разделы посвящены описанию исследований структуры молекул трибромидов лантанидов в кристаллическом и газообразном состоянии. В четвертом разделе представлена информация о термодинамике молекулярной и ионной сублимации тригалогенидов лантанидов и в пятом разделе дается общее представление о механизме молекулярной сублимации кристаллов.

2. Основы высокотемпературной масс-спектрометрии

В этой главе кратко изложены основы высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) и ее применение в термодинамических исследованиях.

3. Аппаратура и методика исследования

В работе использован метод ВТМС, представляющий собой сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения.

Экспериментальная установка. Работа выполнена на установке, созданной сотрудниками лаборатории на базе серийного масс-спектрометра МИ1201, относящегося к магнитным приборам секторного типа (угол 90° , радиус кривизны 200 мм). Исследования проведены с использованием уникального комбинированного источника ионов, который позволяет в одном эксперименте проводить анализ как нейтральных, так и заряженных компонентов пара в режимах Кнудсена и Ленгмюра. Испарение порошкообразных препаратов LnBr_3 производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия ($\varnothing 0,6 \text{ мм}^2$) около 400. При изучении сублимации с открытой поверхности монокристаллы LnBr_3 закреплялись в молибденовом держателе, для сублимации экспонировалась (001) грань кристалла (размером $3 \times 3 \text{ мм}$). Перед сменой исследуемого объекта ячейка и держатель выдерживалась при температуре 1300 К с целью устранения «эффекта памяти».

Объекты исследований. В качестве объектов исследования выбраны две группы трибромидов лантанидов LnBr_3 с различной структурой кристаллической решетки: а) типа PuCl_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}$) и б) типа FeCl_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$). Поликристаллические порошкообразные образцы синтезированы по NH_4Br -методике. Полученные трибромиды лантанидов имели степень чистоты 99,99%. Монокристаллы LnBr_3 выращивались по вертикальной методике Бриджмана из соответствующих порошков трибромидов лантанидов.

4. Экспериментальные результаты

В данной главе приведены экспериментальные данные: масс-спектры, температурные зависимости ионных токов, константы равновесия и энтальпии реакций, полученные в ходе исследования молекулярной и ионной сублимации в режимах Кнудсена и Ленгмюра.

5. Обсуждение результатов

Молекулярная сублимация. В масс-спектрах ионизации электронами, измеренных в режимах Кнудсена и Ленгмюра (табл. 1), зарегистрированы ионы: Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ , LnBr_3^+ , Ln^{++} , LnBr^{++} , LnBr_2^{++} . Кроме перечисленных ионов, были зарегистрированы более сложные ионы: Ln_2Br_5^+ (для всех объектов), а также ионы Ln_2Br_4^+ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$) и Tb_3Br_8^+ .

При качественном сходстве масс-спектров в режимах Кнудсена и Ленгмюра наблюдаются существенные различия, как в относительных интенсивностях ионных токов, так и в их температурном ходе. На рис. 1 показана температурная зависимость относительных парциальных сечений ионизации $\Phi_i = I_i / \sum I_{ij}$ (отношение тока иона данного вида i к суммарному току всех ионов j , образованных из данной молекулы) для мономерных молекул NdBr_3 . Данное различие интерпретировано в терминах «сверхтеплого» колебательно-вращательного возбуждения молекул, как следствие преобразования энергии Штарка адмолекул LnBr_3 в электрическом поле избыточного поверхностного заряда дефектно-примесной природы в энергию колебательного и/или вращательного возбуждения сублимирующей с открытой поверхности монокристалла молекулы.

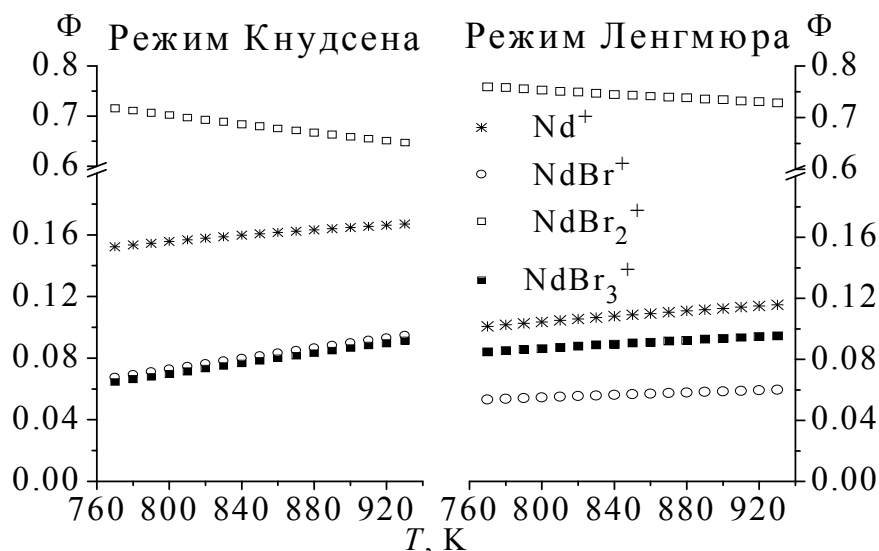


Рис. 1. Температурная зависимость относительных парциальных сечений ионизации Φ молекулы NdBr_3 при электронном ударе в режимах сублимации Кнудсена и Ленгмюра.

Кривые эффективности ионизации (КЭИ) были получены для всех зарегистрированных ионов с одним атомом лантанида, а также для ионов Ln_2Br_5^+ . Для калибровки шкалы энергий ионизирующих электронов в качестве стандарта использовалось металлическое серебро. Энергии появления ионов, AE , (табл. 1) определены методом линейной экстраполяции припороговых участков КЭИ. Для двухзарядных ионов энергии появления определены впервые. Погрешность AE оценивается в $\pm 0,5$ эВ для однозарядных и ± 1 эВ для двухзарядных ионов.

Таблица 1. Масс-спектры ионизации электронами с энергией 70 эВ в режимах Кнудсена (1) и Ленгмюра (2) и энергии появления ионов AE (эВ).

Ln		T, K	Ln^+	LnBr^+	LnBr_2^+	LnBr_3^+	Ln^{++}	LnBr^{++}	LnBr_2^{++}	Ln_2Br_4^+	Ln_2Br_5^+
Nd	1	858	23,9	12,3	100	11,8	4,3	2,0	0,1		1,1
	2	858	14,8	7,7	100	12,3					0,7
	AE		18,1	13,5	11,0	10,2	31,6	27,0			10,4
Gd	1	901	11,1	9,9	100	41,0				0,7	9,2
	2	901	11,6	7,4	100	12,5					0,6
	AE		19,9	14,3	11,6	10,0	34,0	30,6			10,4
Tb	1	905	23,1	14,2	100	45,9				0,1	6,3
	2	905	16,7	20,7	100	32,3				0,2	2,9
	AE		18,8	14,3	11,0	10,2					11,6

Температурные зависимости ионных токов. Для всех изученных трибромидов в обоих режимах сублимации были измерены температурные зависимости ионных токов. На рис. 2 в качестве примера для GdBr_3 приведена зависимость $\lg I - 1/T$ скорректированных ионных токов $I = I_j / (a_j \gamma_j)$ (индекс j относится к измеряемому изотопу, a – коэффициент, учитывающий природную распространенность данного изотопа, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии ВЭУ (принято, что $\gamma \sim M^{-1/2}$, M – молекулярная масса иона).

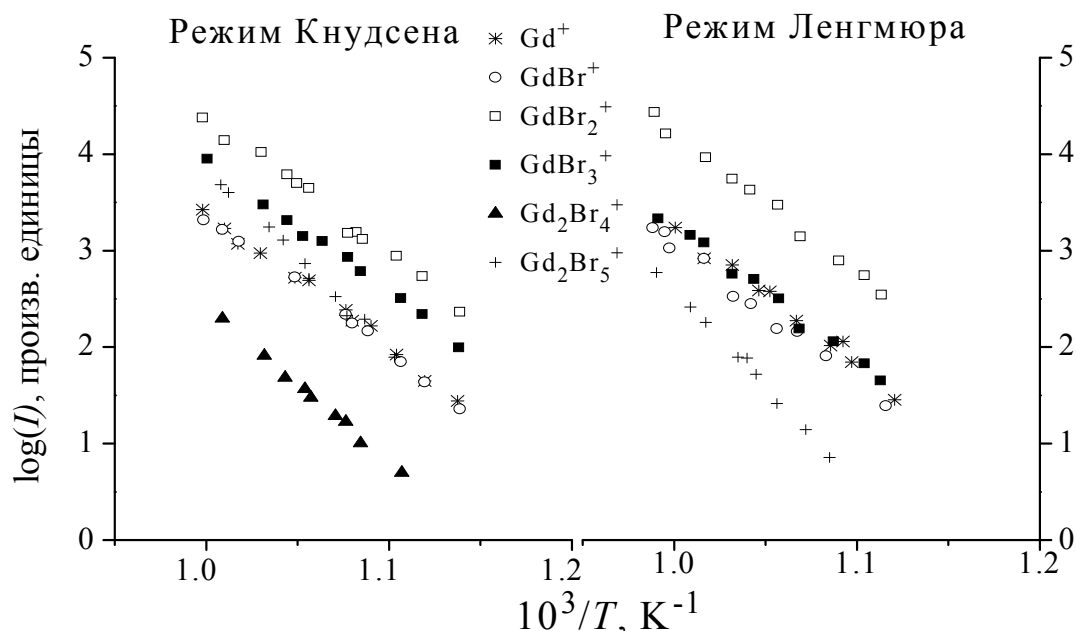


Рис. 2. Температурные зависимости ионных токов $\lg I_i = f(1/T)$, полученные в режимах Кнудсена и Ленгмюра (на примере GdBr_3).

На основе анализа форм КЭИ, энергий появления ионов и температурных зависимостей ионных токов сделан вывод о том, что ионы с одним атомом лантанида (Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ , LnBr_3^+ , Ln^{++} , LnBr^{++} , LnBr_2^{++}) образуются преимущественно при ионизации мономерных молекул LnBr_3 , с пренебрежимо малыми возможными фрагментационными вкладами из димерных молекул Ln_2Br_6 , доминирующим продуктом ионизации которых являются ионы Ln_2Br_5^+ . Ион Tb_3Br_8^+ является продуктом диссоциативной ионизации тримерных молекул Tb_3Br_9 .

Ионная сублимация.

При исследовании ионной сублимации были зарегистрированы атомарный ион Br^- и ионные ассоциаты типа $\text{Br}^-(\text{LnBr}_3)_n$, $n = 1 \div 2$. Самым интенсивным ионом в масс-спектре во всех случаях был ион LnBr_4^- , приблизительно на порядок меньше интенсивность иона Ln_2Br_7^- . Интенсивность тока атомарного иона Br^- , как правило, составляла 0,02 – 0,03% от интенсивности иона LnBr_4^- .

Термодинамика молекулярной и ионной сублимации.

Парциальные давления мономерных и димерных молекул в паре рассчитывались по стандартной масс-спектрометрической методике при ионизации электронами с использованием соотношения:

$$P_j = \frac{kT}{\sigma_i^{mol}} \sum_j \frac{I_{ij}}{a_j \gamma_j}$$

где: k – константа чувствительности прибора (определялась по методике внутреннего стандарта с использованием металлического серебра в качестве стандарта), $\sum I_{ij}/(\gamma_j a_j)$ – суммарный ток всех j ионов, образующихся из i -той молекулы; σ_i^{mol} – полное сечение ионизации i молекулы ($\sigma_i^{mol} = 0,75 \sum \sigma_i^{at}$, σ_i^{at} – сечение ионизации атомов).

Рассчитанные давления аппроксимированы уравнением вида:

$\lg p(\text{Па}) = -A \cdot 10^3/T + B$, коэффициенты которого представлены в табл.2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $\lg p(\text{Па}) = -A \cdot 10^3/T + B$.

Ln	LnBr ₃			Ln ₂ Br ₆		
	$\Delta T, \text{K}$	A	B	$\Delta T, \text{K}$	A	B
Nd	780-924	$14,65 \pm 0,60$	$15,39 \pm 0,71$	851-930	$19,81 \pm 2,06$	$18,75 \pm 2,33$
Gd	878-1044	$14,43 \pm 0,43$	$14,99 \pm 0,46$	907-1043	$18,74 \pm 0,57$	$18,02 \pm 0,61$
Tb	860-1064	$14,29 \pm 0,37$	$14,44 \pm 0,40$	898-1063	$18,46 \pm 0,44$	$17,33 \pm 0,46$

Энтальпии сублимации в форме мономерных и димерных молекул (табл. 3) определены на основе температурных зависимостей парциальных давлений компонентов насыщенного пара с использованием методик обработки экспериментальных данных на основе второго и третьего законов термодинамики. Термодинамические функции мономерных молекул LnBr₃ в газообразном состоянии рассчитаны в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» (ЖРГО) по молекулярным постоянным, взятым из литературы (Kovács A. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V.33. No. 1. P.377). Приведенные энергии Гиббса для димерных молекул Ln₂Br₆ были оценены сравнительным методом с использованием значений $\Phi^0(T)_{\text{Ln}_2\text{Br}_6}$ (Ln=La, Dy), рассчитанных по известным из квантово-химических расчетов молекулярным параметрам (Kovács A. Chem. Phys. Letters. 2000. V.319. P.238). Термодинамические функции LnBr₃ в конденсированном состоянии взяты из литературы (Rycerz L. et al. J. Chem. Eng. Data. 2004. V.49. P.1078) для TbBr₃ и рассчитаны Г.А. Бергманом (ОИВТ РАН) для NdBr₃ и GdBr₃.

Выбор рекомендуемых значений энтальпий сублимации (табл. 4) сделан на основе критериального анализа полученных в настоящей работе величин и литературных данных, пересчитанных нами по результатам измерений давления насыщенных паров из оригинальных работ с использованием принятого единого набора термодинамических функций. В качестве критериев (принятых равнозначными) использованы: а) температурный ход рассчитанных по третьему закону энтальпий сублимации и б) соответствие энтропий сублимации, определенных экспериментально по второму закону и вычисленных теоретически (III закон). Рекомендуемые средневзвешенные величины рассчитаны по соотношению:

$$\Delta_s H^0(298,15) = \sum_i k_i \Delta_s H_i^0(298,15),$$

$$\text{где: } k_i = \frac{0,5 \sum a_i}{a_i} + \frac{0,5 \sum b_i}{b_i}, \quad a_i = \left| \frac{d}{dT} (\Delta_s H_i^0(298,15))^{\text{III}} \right|, \quad b_i = \left| \Delta_s S_i^0(T)^{\text{II}} - \Delta_s S_i^0(T)^{\text{III}} \right|.$$

Индексами «II» и «III» обозначены величины, рассчитанные по второму и третьему законам термодинамики соответственно.

Энтальпии сублимации в форме ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- для средних температур исследованных интервалов определены из угловых наклонов температурных зависимостей ионных токов $\lg IT^{1/2} = f(1/T)$ и приведены в табл.5.

Энтальпии ионно-молекулярных реакций. Для индивидуальных трибромидов и бинарных $\text{LuBr}_3\text{-NdBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-GdBr}_3$ и тройных $\text{LaBr}_3\text{-GdBr}_3\text{-LuBr}_3$, $\text{LaBr}_3\text{-TbBr}_3\text{-YbBr}_3$ систем измерены константы равновесия ионно-молекулярных реакций и по второму и третьему законам термодинамики рассчитаны их энтальпии (табл. 6).

Таблица 3. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/моль·К) сублимации в форме мономерных и димерных молекул (N – число измерений, $T_{сз}$ – средняя гармоническая температура).

$\Delta T, \text{K}$	N	T_{cz}	II закон		III закон		
			$\Delta_s H^0(T_{cz})$	$\Delta_s S^0(T_{cz})$	$\Delta_s H^0(298,15)$	$\Delta_s H^0(298,15)$	$\Delta_s S^0(T_{cp})$
NdBr₃, кр = NdBr₃, газ							
780-912	19	853	279,6 ± 11,5	198,9 ± 13,5	291,7 ± 11,9	289 ± 12	196 ± 12
2NdBr₃, кр = Nd₂Br₆, газ							
851-930	19	884	379,3 ± 39,4	263,1 ± 39,6	395,8 ± 39,6	397 ± 30	265 ± 30
GdBr₃, кр = GdBr₃, газ							
878-1044	26	954	275,9 ± 7,8	190,5 ± 8,4	289,6 ± 8,4	280 ± 12	189 ± 12
2GdBr₃, кр = Gd₂Br₆, газ							
907-1043	21	967	351,6 ± 12,0	245,4 ± 12,2	372,5 ± 12,0	382 ± 40	255 ± 40
TbBr₃, кр = TbBr₃, газ							
860-1064	23	954	274,3 ± 7,2	181,2 ± 7,7	285,9 ± 7,7	296 ± 12	191 ± 12
2TbBr₃, кр = Tb₂Br₆, газ							
898-1063	15	985	353,6 ± 8,6	233,7 ± 11,0	367,7 ± 17,6	394 ± 40	264 ± 40

Примечания: для величин, рассчитанных по II закону со знаком « $\pm$ » приведено стандартное отклонение, по III закону – предельная погрешность, учитывающая статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре, давлении и функциях приведенной энергии Гиббса.

Таблица 4. Рекомендуемые значения энтальпий сублимации трибромидов неодима, гадолиния и тербия в форме мономерных и димерных молекул (кДж/моль).

Ln	Nd	Gd	Tb
$\Delta_s H^0(\text{LnBr}_3 \text{ 298,15})$	298 ± 5	294 ± 5	291 ± 5
$\Delta_s H^0(\text{Ln}_2\text{Br}_6 \text{ 298,15})$	398 ± 20	380 ± 28	391 ± 28

Таблица 5. Энтальпии сублимации трибромидов неодима, гадолиния и тербия в форме ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- (кДж/моль).

Ln	Nd		Gd		Tb	
	T , К	$\Delta_s H^0(T)$	T , К	$\Delta_s H^0(T)$	T , К	$\Delta_s H^0(T)$
LnBr_4^-	807–950	290 ± 14	863–970	273 ± 12	973–1065	280 ± 8
Ln_2Br_7^-	858–896	407 ± 64	889–970	397 ± 53	1025–1070	386 ± 11

Термодинамические функции ионов LnBr_4^- рассчитаны в приближении ЖРГО по молекулярным параметрам, оцененным линейной интерполяцией в лантанидном ряду на основе квантово-химических расчетов молекулярных постоянных ионов LaBr_4^- и LuBr_4^- (Соломоник В.Г. и др. Журн. Координационная химия. 2005. Т.31. №3. С.203). Термодинамические функции для ионов Ln_2Br_7^-

оценены по правилу аддитивности с введением поправочного коэффициента: $\Phi^0(T)_{\text{Ln}_2\text{Br}_7^-} = \beta \cdot [\Phi^0(T)_{\text{LnBr}_3} + \Phi^0(T)_{\text{LnBr}_4^-}]$, $\beta = \Phi^0(T)_{\text{Ln}_2\text{Br}_6} / 2\Phi^0(T)_{\text{LnBr}_3}$.

Таблица 6. Энтальпии ионно–молекулярных реакций (кДж/моль).

ΔT , К	N	T_{cr}	II закон		III закон
			$\Delta_f H^0(T_{\text{cr}})$	$\Delta_f H^0(298,15)$	$\Delta_f H^0(298,15)$
852–971	13	915	NdBr₃ + LuBr₄[–] = LuBr₃ + NdBr₄[–]		
			–20,1±21,3	–19,8±21,3	–19,0±5,0
870–984	8	919	GdBr₃ + LuBr₄[–] = LuBr₃ + GdBr₄[–]		
			18,1±19,1	17,7±19,1	18,7±5,0
938–1152	6	1015	TbBr₃ + LaBr₄[–] = LaBr₃ + TbBr₄[–]		
			–10,3±9,2	–10,3±9,2	–10,4±5,0
970–1053	10	961	Nd₂Br₇[–] = NdBr₄[–] + NdBr_{3,кр}		
			–40,4±13,0	–42,4±13,0	–75±35
904–956	9	927	Gd₂Br₇[–] = GdBr₄[–] + GdBr_{3,кр}		
			–89±62	–90±62	–79±35
1025–1058	7	1047	Tb₂Br₇[–] = TbBr₄[–] + TbBr_{3,кр}		
			–95±29	–96±30	–96±35

Примечания: Со знаком ± приведена статистическая погрешность (II закон) и оценка предельной погрешности с учетом взаимной компенсации погрешностей Φ -функций участников и продуктов реакции (III закон).

Энтальпии образования мономерных и димерных молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- получены на основе рекомендуемых значений энтальпий сублимации (табл. 4), энтальпий ионно-молекулярных реакций (табл. 6) и энтальпий образования остальных участников, взятых из литературы (Cordfunke, E.H.P. et al. Thermochim. Acta. 2001. V.375. P.178) и приведены в табл. 7.

Таблица 7. Энтальпии образования $\Delta_f H^0(298,15)$ молекул LnBr_3 , Ln_2Br_6 и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- в газообразном состоянии (кДж/моль).

	Ln	Nd	Gd	Tb
$\Delta_f H^0(\text{LnBr}_3, 298,15)$		–566 ± 6	–544 ± 6	–553 ± 6
$\Delta_f H^0(\text{Ln}_2\text{Br}_6, 298,15)$		–1330 ± 30	–1296 ± 30	–1296 ± 30
$\Delta_f H^0(\text{LnBr}_4^-, 298,15)$		–1093 ± 27	–1072 ± 27	–1084 ± 27
$\Delta_f H^0(\text{Ln}_2\text{Br}_7^-, 298,15)$		–1882 ± 44	–1831 ± 44	–1832 ± 44

Кинетика молекулярной и ионной сублимации

Энергии активации молекулярной сублимации кристаллов LnBr_3 в форме мономеров и димеров (табл. 8), были определены по коэффициентам регрессии зависимостей $\lg(\Sigma I_j T / (a_j \gamma_j)) - 1/T$ (j : Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ , LnBr_3^+ , Ln^{++} , LnBr^{++} и LnBr_2^{++}) и $\lg(\Sigma I_i T / (a_i \gamma_i)) - 1/T$ (i : Ln_2Br_4^+ , Ln_2Br_5^+).

Энергии активации ионной сублимации в форме ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- (табл. 8) определены из угловых наклонов температурных зависимостей ионных токов $\lg I_i T^{1/2} = f(1/T)$, измеренных в режиме Ленгмюра.

Таблица 8. Энергии активации сублимации трибромидов лантанидов в форме молекул и ионов при средней температуре эксперимента (кДж/моль).

Ln	LnBr_3		Ln_2Br_6		LnBr_4^-		Ln_2Br_7^-	
	T , К	E_a	T , К	E_a	T , К	E_a	T , К	E_a
Nd	839	292 ± 7	847	389 ± 15	836	286 ± 10	842	403 ± 83
Gd	980	279 ± 7	966	397 ± 15	932	284 ± 12	934	383 ± 32
Tb	1000	283 ± 7	1005	375 ± 15	1026	305 ± 18	1035	393 ± 15

При близости энергий активации и энтальпий сублимации в форме мономерных и димерных молекул соотношение потоков «димер – мономер» оказалось выше в пучке из эффузионной ячейки. Этот экспериментальный факт является отражением различия коэффициентов сублимации димеров $\alpha_s(\text{Ln}_2\text{Br}_6)$ и мономеров $\alpha_s(\text{LnBr}_3)$ в условиях Кнудсена и Ленгмюра. Отношение парциальных коэффициентов сублимации $\alpha_s(\text{LnBr}_3)/\alpha_s(\text{Ln}_2\text{Br}_6)$ оценивается факторами: 1,5 (NdBr_3), 15,7 (GdBr_3), 2,2 (TbBr_3).

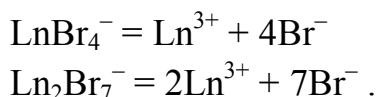
Предполагаемой причиной снижения степени олигомеризации молекулярных потоков в режиме Ленгмюра является заторможенная поверхностная диффузия адмолекул димеров по сравнению с мономерами вследствие их большей поляризуемости и заторможенность вращения и искажение структуры адмолекул в электрическом поле поверхностного заряда кристалла.

Термохимия молекул и ионов в лантанидной серии.

На основе полученных в работе результатов нами проведены расчеты и оценки термохимических величин молекул LnBr_3 и Ln_2Br_6 и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- для всей лантанидной серии и проанализированы тенденции изменений этих величин вдоль лантанидного ряда.

Оценка энтальпий сублимации неисследованных трибромидов прометия, европия, диспрозия, тулия и иттербия проведена сравнительным методом, предложенного Карапетьянцем (М.: Наука 1965. 403С.), в основе которого лежит линейное уравнение $G(1) = a G(2) + b$, связывающее различные свойства (G) в рядах сходных соединений. В данном случае в лантанидном ряду сопоставляются энтальпии образования трибромидов в кристаллическом состоянии и энтальпии сублимации.

Оценка энтальпий образования ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- проведена двумя независимыми методами: а) методом Карапетьянца и б) методом, предложенным Кудиным (Журн. физ. химии. 2007. Т.81. №2. С. 199), базирующегося на экспериментально определенных значениях энтальпий образования ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- и энтальпиях реакций:



Результаты проведенных различными методами оценок хорошо согласуются между собой (расхождение величин вдоль лантанидного ряда, за исключением Eu (50) не превышает 8 кДж/моль). Усредненные величины оценок представлены в табл. 9.

Проведенные оценки позволили рассчитать другие термохимические параметры (энергии атомизации, энтальпии диссоциации, средние энергии разрыва связи) молекул и ионов для всех элементов лантанидной серии. На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость в изменении значений энергий атомизации молекул LnX_3 и Ln_2X_6 трибромидов вдоль лантанидного ряда. Из рис. 3 видно, что в лантанидном ряду энергии атомизации мономерных и димерных молекул проявляют характерную для лантанидов двойную периодичность.

Таблица 9. Энтальпии сублимации и энтальпии образования молекул и ионов для трибромидов всего лантанидного ряда, (кДж/моль)

Ln	$\Delta_s H^0(298.15)$		$-\Delta_f H^0(298.15)$			
	LnBr_3	Ln_2Br_6	LnBr_3	Ln_2Br_6	LnBr_4^-	Ln_2Br_7^-
La	320 ± 5	446 ± 40	584 ± 6	1358 ± 40	1105 ± 14	1904 ± 38
Ce	305 ± 5	410 ± 30	587 ± 6	1372 ± 30	1113 ± 27	1910 ± 45
Pr	293 ± 5	403 ± 30	597 ± 6	1378 ± 30	1126 ± 27	1926 ± 45
Nd	298 ± 5	398 ± 30	566 ± 6	1330 ± 30	1093 ± 27	1882 ± 45
Pm	(293)	(387)	(572)	(1338)	(1101)	(1883)
Sm	(291)	(382)	(567)	(1329)	(1098)	(1874)
Eu	(254)	(290)	(531)	(1263)	(1073)	(1812)
Gd	294 ± 5	380 ± 30	544 ± 6	1296 ± 30	1072 ± 23	1831 ± 43
Tb	290 ± 5	391 ± 30	553 ± 6	1296 ± 30	1084 ± 23	1832 ± 43
Dy	(283)	(364)	(555)	(1307)	(1090)	(1854)
Ho	283 ± 5	375 ± 30	559 ± 6	1308 ± 30	1091 ± 23	1841 ± 43
Er	275 ± 5	341 ± 30	562 ± 6	1333 ± 30	1101 ± 23	1899 ± 43
Tm	(282)	(361)	(548)	(1295)	(1085)	(1842)
Yb	(267)	(322)	(532)	(1264)	(1073)	(1812)
Lu	276 ± 5	340 ± 40	538 ± 6	1273 ± 40	1085 ± 23	1828 ± 43

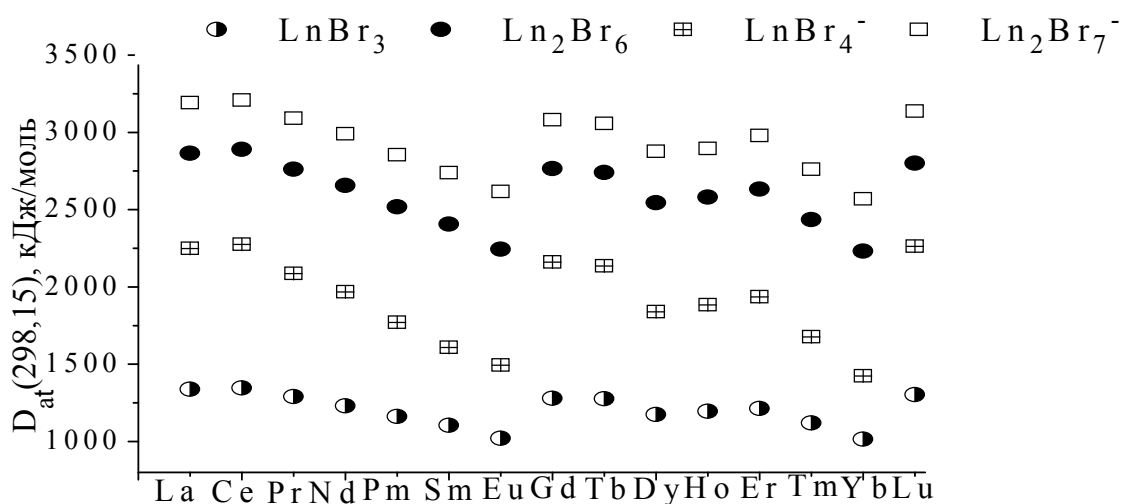


Рис. 3. Значения энергий атомизации LnBr_3 и Ln_2Br_6 вдоль лантанидного ряда.

Работа выхода электрона. Для кристаллов исследованных трибромидов впервые определена работа выхода электрона ϕ_e . Определение ϕ_e выполнено на основе термохимического цикла (рис. 4), включающего отрицательный ион LnBr_4^- , для которого в настоящей работе была экспериментально определена энтальпия сублимации.

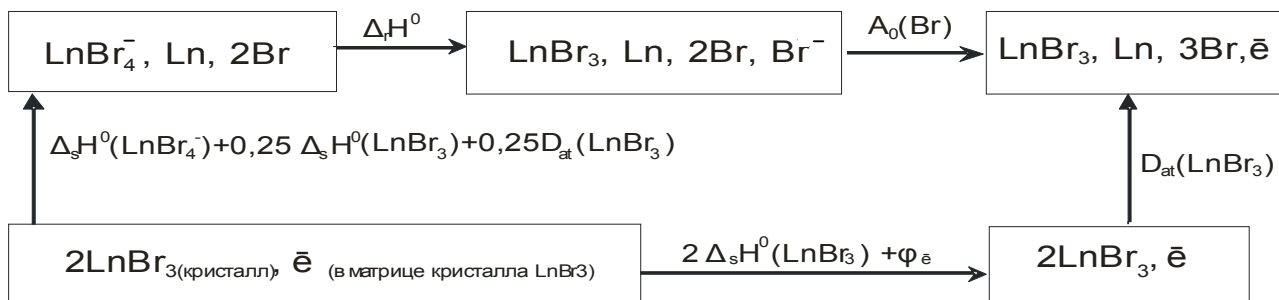


Рис. 4. Термохимический цикл для определения работы выхода электрона.

Полученные значения ϕ_e , относящиеся к среднегармонической температуре экспериментальных измерений, приведены в табл. 10.

Таблица 10. Работа выхода электронов для кристаллов трибромидов неодима, гадолиния и тербия LnBr_3 .

LnBr_3	NdBr_3	GdBr_3	TbBr_3
T_{cr} К	874	901	1014
ϕ_e эВ	$2,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$

Основные результаты работы

1. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучена молекулярная сублимации поли- и монокристаллов трибромидов лантанидов LnBr_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ и Tb) в режимах Кнудсена и Ленгмюра. Получены зависимости масс-спектров ионизации электронами от температуры и энергии ионизирующих электронов; измерены энергии появления однозарядных и двухзарядных ионов; рассчитаны относительные парциальные сечения ионизации молекул LnBr_3 ; установлен качественный и количественный состав молекулярных пучков при эффузии пара из ячейки Кнудсена и при испарении с открытой поверхности; определены парциальные давления компонентов насыщенного пара.
2. Проведена систематизация литературных данных по давлению насыщенного пара над трибромидами неодима, гадолиния и тербия и на основе обновленного набора термодинамических функций для газовой и конденсированной фаз по методикам второго и третьего законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации исследованных кристаллов в виде мономерных LnBr_3 и димерных Ln_2Br_6 молекул.
3. Впервые в режимах Кнудсена и Ленгмюра изучена ионная сублимация поли- и монокристаллов LnBr_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ и Tb). В обоих режимах сублимационные потоки представлены атомарными ионами Br^- и ионными ассоциатами LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- .
4. В режиме Кнудсена изучена термодинамика молекулярной и ионной сублимации над индивидуальными трибромидами, бинарными ($\text{LuBr}_3\text{-NdBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-GdBr}_3$) и тройными ($\text{LaBr}_3\text{-GdBr}_3\text{-LuBr}_3$, $\text{LuBr}_3\text{-TbBr}_3\text{-YbBr}_3$) системами. Изучены различные ион-молекулярные реакции, измерены константы равновесия и с использованием второго и третьего законов термодинамики определены их энтальпии.
5. По энтальпиям сублимации и энтальпиям ионно-молекулярных реакций рассчитаны термохимические характеристики (энтальпии образования, энтальпии диссоциации, средние энергии разрыва связи и др.) газообразных молекул LnBr_3 и Ln_2Br_6 и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- .
6. На основе экспериментально полученных результатов проведена оценка энтальпий сублимации и энтальпий образования неисследованных экспериментально молекул и ионов для всего лантанидного ряда.
7. Проведен анализ тенденций изменения термохимических параметров молекул и ионов вдоль лантанидного ряда.
8. В режиме Ленгмюра впервые определены энергии активации сублимации в виде мономерных LnBr_3 и димерных Ln_2Br_6 молекул и ионов LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- .
9. На основе термохимического цикла, соответствующего переходу нейтральных и заряженных частиц с поверхности кристалла в пар в условиях термоди-

намического равновесия, и экспериментально определенных энтальпий сублимации ионов LnBr_4^- , для кристаллов NdBr_3 , GdBr_3 и NdBr_3 впервые рассчитаны величины работы выхода электрона ϕ_e .

Основное содержание работы изложено в публикациях

1. **Кудин, Л.С.** Молекулярная и ионная сублимация поли- и монокристаллов трибромида неодима./ Кудин Л.С., Бутман М.Ф. Моталов В.Б., Наконечный С.Н., Kramer K.W. // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54. – №8. – С. 1245-1252.
2. **Кудин, Л.С.** Молекулярная и ионная сублимация поли- и монокристаллов трибромида гадолиния./ Кудин Л.С., Бутман М.Ф. Моталов В.Б., Наконечный С.Н., Kramer K.W // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009, – Т. 52. – №. 7. – С. 43-47.
3. **Grishin, A.E.** The sublimation thermodynamics of some lanthanide tribromides / A.E. Grishin, A.S. Kryuchkov, M.F. Butman, L.S. Kudin, V.B. Motalov, S.N. Nakonechny // Abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). – Suzdal, 2007. – V.1. – 2/S-190.
4. **Кудин, Л.С.** Молекулярная и ионная сублимация трибромидов лантанидов в режимах Кнудсена и Ленгмюра / Л.С. Кудин, М.Ф. Бутман, В.Б. Моталов, А.С. Крючков, А.Е. Гришин, С.Н. Наконечный // Тезисы докладов III съезда ВМСО «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». II Всероссийская конференция с международным участием. 5-8 сентября, Москва, 2007. – НС-7.
5. **Наконечный, С.Н.** Ионная сублимация трибромидов неодима и гадолиния / Наконечный С.Н., Гришин А.Е., Крючков А.С. // Материалы IXV Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008, С. 55.
6. **Наконечный, С.Н.** Масс-спектрометрическое исследование молекулярной сублимации кристаллов трибромидов лантанидов в режимах Кнудсена и Ленгмюра. (Nd, Gd, Tb) // Студенческая научная конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века» 27 апреля – 15 мая, Иваново, 2009, С. 255.
7. **Кудин, Л.С.** Особенности диссоциативной ионизации молекул ионных кристаллов электронами в режимах Кнудсена и Ленгмюра / Л.С. Кудин, М.Ф. Бутман, В.Б. Моталов, С.Н. Наконечный, А.С. Крючков // Тезисы докладов IV съезда ВМСО «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». III Всероссийская конференция с международным участием. 18-22 мая, Москва 2009 – НС-10.
8. **Kudin, L.S.** Thermodynamics of molecular and ionic sublimation of lanthanide tribromides / L.S. Kudin, M.F. Butman, V.B. Motalov, S.N. Nakonechny, A.S. Kryuchkov // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2009), Russian Federation, Kazan, June 29-July 3, 2009. Abstracts. Vol. II, P.50.