

73 03 92

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. Курнакова

на правах рукописи

БАЖАНОВ ВИТАЛИЙ ИДЕЛЬЕВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ГАЗОМ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ
ЭНЕРГИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

02.00.04 физическая химия

Диссертации на соискание ученой степ.
доктора химических наук

Москва - 1992

Работа выполнена в Институте высоких температур РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Левин А.А.
доктор химических наук, профессор Спиридонов В.П.
доктор физико-математических наук Огурцов И.Я.

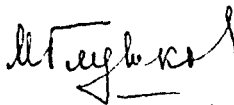
Ведущая организация: Научно-исследовательский центр
Росстандарта по изучению свойств поверхности и вакуума

Защита состоится "15" апреля 1992 г. в 10 часов на
заседании Специализированного Совета Д-002.37.01 при
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РИ
по адресу : 117907, ГСП 1, Москва, В-71, Ленинский пр., д.31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы РАН

Автореферат разослан 13 марта 1992 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук



М.А. Глушкова

Актуальность проблемы. В современной структурной химии, изучающей строение молекул, фундаментальную роль играет концепция поверхности потенциальной энергии, которая является естественной основой широкого круга понятий и представлений. Знание количественных характеристик потенциальных поверхностей имеет большое значение для нахождения стереохимических закономерностей, интерпретации результатов разнообразных исследований, а также установления связи между строением веществ и их поведением в химических реакциях. Интерес к прецизионным исследованиям параметров поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул определяется в настоящее время не только методологическими соображениями, но и потребностями современной технологии. Особенно велико значение структурно-химических данных для расчёта термодинамических функций веществ. Поэтому приобретает актуальность и развитие экспериментальных методов исследования ППЭ молекул.

Среди прямых экспериментальных методов одним из основных источников информации о строении молекул наряду со спектроскопией является газовая электронография - физический метод исследования, основанный на изучении рассеяния быстрых электронов молекулярным газом. При этом определяются, в основном, параметры, характеризующие поверхность потенциальной энергии в минимуме: равновесная геометрическая конфигурация и её параметры, а также ионные постоянные. Как и любой другой метод исследования, газовая электронография находится в постоянном развитии: увеличивается точность определения ППЭ молекул и расширяются возможности метода, для чего необходимо решить ряд задач.

В первую очередь это относится к совершенствованию техники эксперимента: конструированию и созданию аппаратуры, которая позволяет проводить измерения с высокой точностью и, кроме того, расширяет возможности метода газовой электронографии.

Другая, не менее важная, задача состоит в развитии теории рассеяния быстрых электронов молекулярным газом. Здесь наиболее актуальна проблема расчёта интенсивности рассеяния в различных приближениях для электронной плотности и внутримолекулярного движения ядер.

И, наконец, для окончательного вывода о ППЭ молекулы необходима обработка электронографических данных совместно с дан-

ными молекулярной спектроскопии и теоретической химии. При этом способу актуальность приобретают информационно-вычислительные системы, способные хранить и обрабатывать информацию о строении молекул. Работа проводилась в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института высоких температур АН СССР (тема А - I - 02 "Накопление фонда стандартных справочных данных по термодинамическим свойствам вещества" и тема А-3-07 "Теоретические и экспериментальные исследования молекулярных постоянных и высокотемпературных процессов в газах").

Цель работы заключалась в разработке аппаратуры для исследования рассеяния быстрых электронов молекулярным газом, использующей технику счёта числа рассеянных электронов; создании аппарата теории рассеяния быстрых электронов молекулярным газом, учитывающего перераспределение электронной плотности в молекуле, вызванное химической связью, и методик обработки экспериментальных данных в различных приближениях для атомной электронной плотности и внутримолекулярного движения ядер. Практическая цель работы - в определении с помощью разработанных методик ПППЭ конкретных молекул, характеризующихся сложным внутримолекулярным движением ядер и молекул, содержащих тяжёлые атомы.

Научная новизна. Создана установка для исследования строения молекул, использующая метод непосредственного измерения числа рассеянных электронов, позволяющая проводить измерения интенсивности как полного, так и упругого рассеяния. Разработана модель эффективных атомов для расчёта интенсивности рассеяния быстрых электронов с учётом эффекта химической связи. На конкретных примерах показана эффективность предложенной модели для интерпретации экспериментальных данных. В более высоком приближении для электронной плотности рассчитываются также амплитуды атомного рассеяния. Эффективность этой методики также подтверждается экспериментальными данными.

Разработана модель для расчёта интенсивности рассеяния, в которой считаются гармоническими колебания, записанные в системе естественных координат, пригодная для расчёта колебательных параметров в молекулах, характеризующихся как линейной, так и нелинейной зависимостью между декартовыми и естественными колебательными координатами. Модель получена в результате теоретического анализа внутримолекулярного движения ядер, сравнения полученных данных с экспериментом и квантовохимическими расчётами.

Предложены принципы построения и схема информационно-вычислительной системы, включающей базу данных, содержащую ПППЭ и экспериментальные данные о строении молекул; методика решения прямой и обратной колебательной задачи; методика обработки электронографических данных.

Проведена обработка электронографических данных и получены ПППЭ многоатомных молекул, содержащих атомы урана, вольфрама и свинца. Определены ПППЭ линейных и плоских трёх- и четырёхатомных молекул, характеризующихся сложным внутримолекулярным движением ядер.

Практическая ценность. Разработанные в настоящей работе принципы построения аппаратуры, использующей нефотографические методы регистрации рассеянных электронов, и проведённые на созданной установке экспериментальные измерения открывают путь к автоматизации метода газовой электронографии и расширения его возможностей. Предложенные методики расчёта интенсивности рассеяния, проводящие расчёт в высоком приближении для молекулярной электронной плотности, и учитывающие сложный характер внутримолекулярного движения ядер, обеспечивают существенное повышение надёжности и точности определения молекулярных постоянных. Информационно-вычислительная система, предлагаемая нами, реализует эти методики и используется в практических исследованиях структуры и динамики свободных молекул.

Найденные величины ПППЭ многоатомных молекул использованы в автоматизированном банке данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО.

На защиту выносятся

1. Принцип построения и экспериментальные данные, полученные на установке, использующей методику счёта числа рассеянных электронов.
2. Метод решения прямой задачи газовой электронографии, учитывающий эффект химической связи и высокое приближение для атомной электронной плотности, а также сложный характер внутримолекулярного движения ядер.
3. Методы обработки и аккумуляции данных о параметрах поверхности потенциальной энергии многоатомных молекул.
4. Молекулярные постоянные ряда неорганических соединений, полученные при решении обратной структурной и колебательной задачи.

Апробация работ. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзных совещаниях по изучению структуры молекул в газовой фазе (Иваново, 1987 и 1990), на УП Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений (Петрозаводск, 1978), на Научной конференции ИВТАН (Москва, 1988), на I Всесоюзном симпозиуме "Методы дифракции электронов в исследовании структуры вещества" (Москва, 1991). Представлены в виде тезисов докладов на УП Симпозиуме по структуре молекул в газовой фазе (Остин, США, 1978), на XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989).

Вклад автора в работу. Во всех работах, отражающих основное содержание диссертации и выполненных в соавторстве, теоретическая, экспериментальная и методическая разработка проблем, связанных с изучением рассеяния быстрых электронов молекулярным газом и определения при этом ПППЭ молекул относятся к вкладу соискателя.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 статей и 5 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения шести разделов, заключения и списка использованных источников. Диссертация изложена на 293 страницах, содержит 32 таблицы, 22 рисунка, приложение на 11 страницах и библиографию из 268 наименований.

Содержание диссертации

Раздел I. Литературный обзор. Современное состояние газовой электронографии

Как и в любом физическом методе, проводящем константные измерения, для успешного определения в ходе электронографического исследования ПППЭ многоатомных молекул необходимо решить три основные задачи: 1) провести экспериментальные измерения интенсивности рассеяния быстрых электронов молекулярным газом; 2) разработать теоретическую модель, которая с помощью аппарата теории рассеяния связывает интенсивность рассеяния с ПППЭ рассеивающих молекул; 3) разработать методики обработки экспериментальных данных путем сравнения теоретических и экспериментальных функций интенсивности рассеяния и определения при этом интересующих нас ПППЭ многоатомных молекул.

Решение каждой из этих задач находится с определенной погрешностью: ошибками измерений экспериментальных данных, точ

ностью приближений теории рассеяния и точностью приближений, используемых при решении обратной задачи газовой электронографии — определения ПИЭ молекул из интенсивности рассеяния. Очевидно, что такие ошибки должны быть величинами одного порядка. В разделе I рассмотрены методы решения всех трех задач газовой электронографии на этапе развития, сложившемся к началу настоящей работы. На этом этапе применялась аппаратура, использующая сектор-фотометрическую методику регистрации интенсивности I как функции модуля изменения волнового вектора рассеянных электронов S ($S = 2k \cdot \sin(\nu/2)$), ν — угол рассеяния, k — волновой вектор). Теоретические значения $I(S)$ рассчитывались в приближении независимых атомов. При этом

$$I(S) = I_{\text{ат}}(S)(1 + M(S)) \quad (1)$$

$$M(S) = \sum_{i,j=1}^N g_{ij}(S) \cdot \exp(-S^2 l_{ij}^2/2) \cdot [\sin SR_{a,ij} + K_{ij} S^2 \cos SR_{ij}] / SR_{a,ij} \quad (2)$$

$I_{\text{ат}}(S)$ — функция атомного фона, $g_{ij}(S)$ — рассеивающие факторы, $R_{a,ij} \approx R_g - l^2/R_g$, $R_{g,ij}$ — среднее значение, а l_{ij} — средне-квадратичная амплитуда колебаний, K_{ij} — параметр ангармоничности, соответствующие межъядерному расстоянию между i -м и j -м ядрами, N — число ядер в молекуле. Искомые значения $R_{a,ij}$, l_{ij} и K_{ij} находились минимизацией функции $SM(S)$.

Затем сформулированы задачи, решение которых необходимо для перехода к следующему этапу развития:

1. Совершенствование техники эксперимента — переход к аппаратуре, использующей систему счета числа рассеянных электронов;

2. Разработка более высокого приближения теории рассеяния, учитывающего эффект химической связи (не только в борновском приближении для "жестких" молекул), а также рассчитывающего амплитуды рассеяния для свободных атомов непосредственно из их электронной плотности;

3. Учет при интерпретации электронографических данных ангармоничности колебаний и погрешности измерений интенсивности рассеяния;

4. Анализ полученной информации о строении молекул с учетом данных других экспериментов и информации о строении молекул сходных соединений, для чего необходимо создание соответствующей информационно-вычислительной системы.

Раздел II. Совершенствование техники
электроннографического эксперимента

В этом разделе описана созданная нами на базе серийного электронографа ЭР-100 установка с непосредственной регистрацией числа рассеянных электронов, предназначенная для исследования газов.

Принципиальная схема установки, которая позволяет измерять интенсивность полного и упругого рассеяния электронов с энергией 50 КэВ молекулами в газовой фазе, показана на рис. 1. Поток

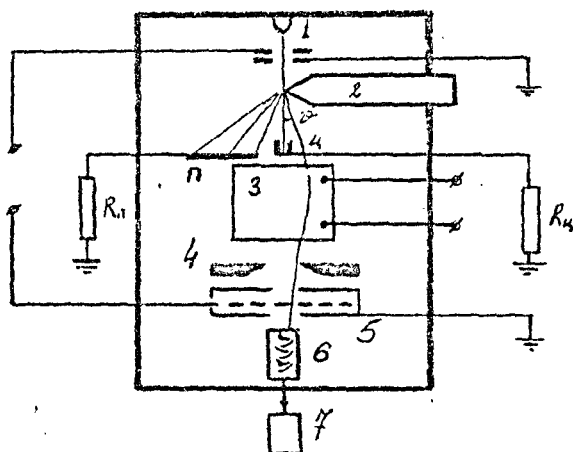


Рис. 1. Схема эксперимента

электронов, создаваемый электронной пушкой 1, фокусируется электроно-оптической системой в точку рассеяния, где он пересекает струю пара, создаваемого испарителем 2. Рассеянные электроны отклоняются магнитной системой развертки 3, которая осуществляется парой магнитных катушек, и попадают в неподвижную щель 4. Между щелью и фотоумножителем 6, регистрирующим поток рассеянных электронов, помещается энергетический анализатор 5, который даст возможность проводить измерение упругого рассеяния. Энергетический анализатор представляет собой трехэлектродную электростатическую линзу, внешние электроды которой заземлены, а на внутренний электрод подается потенциал катода пушки и регулируется

мое отрицательное смещение.

Наиболее важным блоком нового прибора является разработанная нами схема измерения интенсивности в текущей точке дифракционной картины и эталонной интенсивности, в качестве которой выбран ток рассеянных электронов, стекающих с опорной пластины "П" блока нормировки. Блок нормировки (рис. 1) состоит из жестко соединённых между собой медной пластины "П" и цилиндра Фарадея "Ц". Наличие цилиндра, прерывающего электронный луч в непосредственной близости от точки рассеяния, позволяет значительно уменьшить ток электронов, возникающий из-за дифракции нерассеянного луча на молекулах остаточного газа и узлах электронографа. А для уменьшения ошибок, связанных с флуктуациями плотности газа в точке рассеяния и интенсивности первоначального луча, одновременно с интенсивностью рассеянных электронов измеряется падение напряжения на сопротивлении R_{Π} , вызванное током электронов, стекающих с пластины "П" на землю.

Электронный поток, преобразованный сцинтиллятором в световое излучение, попадает на фотокатод фотоэлектронного умножителя 6 и после усиления регистрируется частотомером 7, который в нашем случае измеряет число электронов, поступающих во входную щель 4 за одну секунду.

Экспериментальные исследования, проведённые на созданной нами установке преследовали три цели:

1. Измерение интенсивности полного рассеяния в широкой области углов и определения из неё структурных параметров. Эти измерения были проведены для молекул азота и четырёххлористого углерода. Для молекулы CCl_4 , экспериментальная и теоретическая функции интенсивности которой показаны на рис. 2, сходимость результатов измерений составила 0.3%. В результате обработки были получены параметры: $R_{\Sigma}(C-Cl)=1.765(4) \text{ \AA}$, $\ell(C-Cl)=0.052(12) \text{ \AA}$, $R_{\Sigma}(Cl-Cl)=2.886(5) \text{ \AA}$, $\ell(Cl-Cl)=0.071(6) \text{ \AA}$.

2. Измерение интенсивности полного рассеяния в области малых углов с целью получения информации для анализа химической связи при рассеянии электронов молекулярным газом (эти данные рассмотрены в разделе 6).

3. Проведение поисковых исследований - измерение наряду с полным также интенсивности упругого рассеяния - один из путей расширения возможностей метода газовой электронографии.

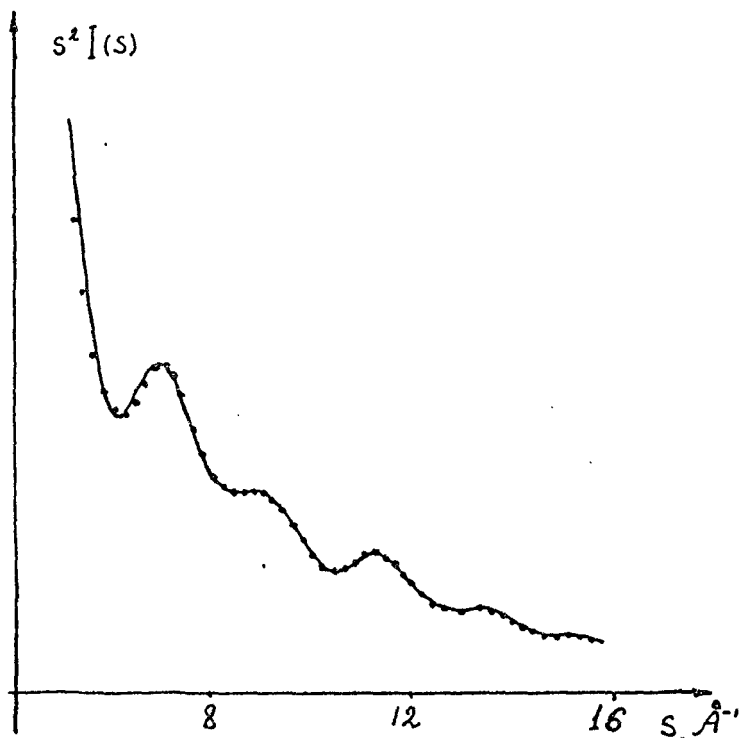


Рис. 2. Экспериментальная (...) и теоретическая (—) функции интенсивности полного рассеяния для молекулы CCl_4 .

Раздел III. Учет распределения электронной плотности в молекуле при решении задачи рассеяния быстрых электронов молекулярным газом

Совершенство экспериментальных методик газовой электронографии требует учета более высоких приближений для расчета молекулярной электронной плотности. Это относится прежде всего к учету эффекта химической связи (восполнение несовершенства модели независимых атомов) и расчету ψ -функций атомного рассеяния не-

посредственно из электронной плотности атомов (это особенно важно для тяжелых атомов, амплитуды рассеяния для которых ранее рассчитывались в чрезвычайно грубом приближении модели Томаса-Ферми /1/).

Для расчета интенсивности рассеяния быстрых электронов молекулами в более высоком приближении для молекулярной электронной плотности с учетом химической связи в работе предложена модель эффективных атомов. В этом приближении изменение амплитуды рассеяния за счет отличия волновой функции молекулы от ее аналога, рассчитанного в приближении независимых атомов, рассчитывается лишь в первом борновском приближении. Молекулярная волновая функция далее записывается в приближении МО ЛКАО, а затем при расчете интенсивности опускаются матричные элементы оператора рассеяния, относящиеся к разным атомам. Тогда интенсивность полного рассеяния записывается в виде:

$$I(s) = \langle \langle \sum_{i=1}^N [f_i(s) + \varepsilon_i(\bar{s})] \exp i \bar{s} \bar{R}_i \rangle^2 \rangle_{op} \rangle_{\alpha \Omega} \quad (3)$$

$$\varepsilon(\bar{s}) = 2[\tilde{F}(\bar{s}) - F(s)] / a s^2 \quad (4)$$

$$\tilde{F}(\bar{s}) \approx \sum_{\alpha} C_{\alpha} \langle \chi_{\alpha} | \exp i \bar{s} \bar{r} | \chi_{\alpha} \rangle \quad (5)$$

где $F(s)$ - атомный форм-фактор, $f_i(s)$ - амплитуда рассеяния для i -го атома. \bar{R}_i - радиус-вектор, проведенный к этому атому из центра масс молекулы, a - борновский радиус. $\langle \dots \rangle_{\text{кол}}$ обозначает усреднение по колебаниям, а $\langle \dots \rangle_{\text{ор}}$ - по всем ориентациям молекулы, $\chi_{\alpha}(\bar{r})$ - α -я атомная орбиталь, C_{α} - заселенность этой орбитали.

Наиболее просто расчет интенсивности рассеяния проводится для ионной модели, когда электронная плотность ионов предполагается сферически симметричной и функция ε_i оказываются не зависящими от угла между векторами \bar{s} и \bar{R}_i . Тогда :

$$I(s) = I_{\text{ат}}(s) + I_M(s) \quad (6)$$

$$I_{\text{ат}}(s) = \sum_{i=1}^N [h_i^2 + 2h_i \cos \vartheta_i \varepsilon_i + \varepsilon_i^2 + 4s_i / \alpha_0^2 s^4] \quad (7)$$

$$I_M(s) = \sum_{i \neq j=1}^N [h_i h_j \cos(\vartheta_i - \vartheta_j) + \varepsilon_i h_j \cos \vartheta_j + \varepsilon_j h_i \cos \vartheta_i + \varepsilon_i \varepsilon_j \cdot \sin s R_{ij} \cdot \exp(-s^2 \varrho_{ij}^2 / 2) / s R_{ij}] \quad (8)$$

$s_i(s)$ - фактор неупругого рассеяния i -го атома,

$$f_i(s) = h_i(s) \exp i \vartheta_i(s)$$

Для слейтеровских орбиталей матричные элементы $\langle \chi_i | \exp i \vec{s} \cdot \vec{r} | \chi_j \rangle$ можно вычислить аналитически, а с их помощью нетрудно выполнить расчет функции $I(\xi)$ численно. В работе рассмотрена методика такого расчета для молекул, содержащих атомы с незамкнутой р-подоболочкой.

При расчете амплитуд атомного рассеяния тоже требуется увеличение точности, связанное с электронной волновой функцией. Информация о волновых функциях необходима для расчета потенциала атомного рассеяния $V(R)$, который в предположении сферической симметрии электронной плотности атома $\mathcal{D}(r)$ записывается в виде:

$$V(R) = \left[\int_0^R \mathcal{D}(z) dz + R \int_R^\infty \mathcal{D}(z) dz / z - Z \right] / R \quad (8)$$

Далее с помощью хорошо известных из атомной физики методов расчета парциальных фаз рассеяния по формуле Факсена и Хольцмарка нетрудно рассчитать амплитуды атомного рассеяния (и связанные с ними g -функции). Полученные таким образом амплитуды рассеяния будут существенно зависеть от методов расчета электронной плотности атома. На рис. 3 показаны функции электронной плотности атома оловца, рассчитанные в работе /2/ в нерелятивистском, и по методике /3/ - в релятивистском приближении. На рис. 4 приведены рассчитанные нами с этими функциями плотности из потенциала (8) амплитуды рассеяния электронов с энергией 80 КэВ. Такое значительное отличие амплитуд рассеяния безусловно скажется на расчете функций $M(\xi)$, а значит и приведет к различным значениям структурных параметров молекул, определяемых из эксперимента по изучению рассеяния быстрых электронов - газовой электронографии.

Раздел IV. Проблема ангармоничности в газовой электронографии

При электронографическом исследовании необходим пересчет определяемых параметров в ШПЭ молекул. Для этого прежде всего нужно уметь рассчитывать величины $\langle r^k \rangle$, где $k = 1, 2, 3$, r - изменение межъядерного расстояния, на которые параметризуется функция $M(S')$. Так, например, если $M(S')$ записана в виде (2), то ее параметры R_a , l^2 и k представляются в виде:

$$R_a = R_e (1 + \langle r \rangle / R_e - \langle r^2 \rangle / R_e^2); \quad l^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2; \quad k = -(\langle r^3 \rangle - 3\langle r \rangle \langle r^2 \rangle + 3\langle r \rangle^2) / 6$$

R_e - равновесное значение межъядерного расстояния. Методика расчета параметров $\langle r \rangle$ и $\langle r^2 \rangle$ в системе декартовых колебательных координат достаточно полно изложена в монографии С.Сивина

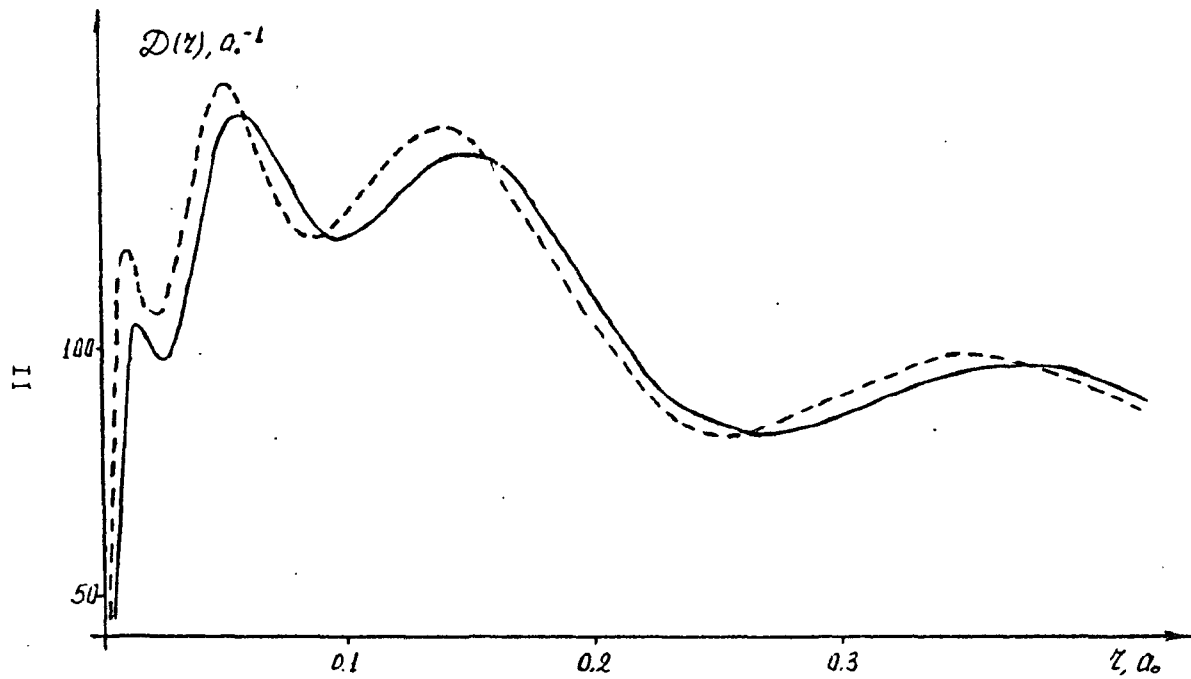


Рис. 3. Электронная плотность атома свинца, рассчитанная в нерелятивистском (сплошная линия) и релятивистском (пунктирная линия) приближениях.

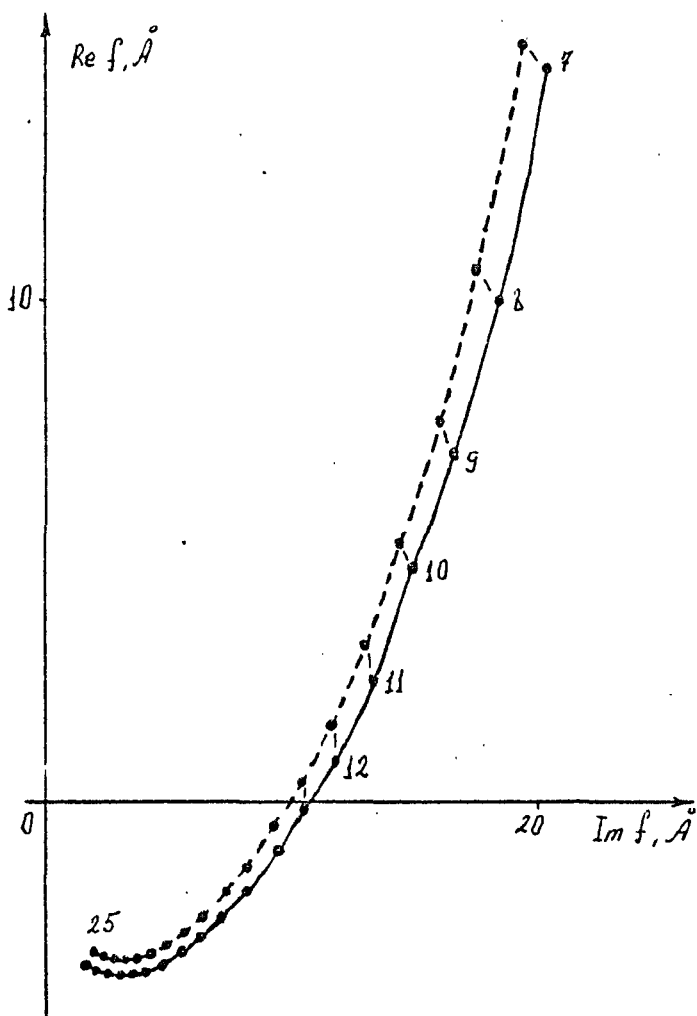


Рис. 4. Амплитуда рассеяния электронов с энергией 80 КэВ атомом свинца, электронная плотность которого рассчитана в нерелятивистском (сплошная линия) и релятивистском (пунктирная линия) приближениях. Точками отмечены места, соответствующие определенным значениям S .

/4/ и широко используется в современной газовой электронографии. Однако если между декартовыми и естественными колебательными координатами существует нелинейная зависимость, эта методика может привести к значительным ошибкам. В настоящей работе для описания результатов рутинного электронографического эксперимента предложена модель, в которой считаются гармоническими колебания, записанные в системе естественных координат. Основанием для такой модели служит проведенный для линейных трехатомных молекул AB_2 , для которых проблема нелинейности наиболее существенна, анализ.

1. Расчет с помощью уравнения внутримолекулярного движения, предложенного в работе /5/, плотности вероятности распределения, а с ее помощью и средних значений естественных координат для конкретных молекул показал, что полученные величины малы по сравнению с ошибками рутинного электронографического эксперимента. Следовательно, ими можно пренебречь и считать колебания, записанные в системе естественных координат, гармоническими.

2. Если справедлива модель гармоничности естественных координат, то измеряемые в электронографическом эксперименте величины $R_g(A-B)$ совпадают с $R_e(A-B)$. Совпадение результатов электронографического исследования с квантовохимическими расчетами величины $R_e(A-B)$ для молекулы MgF_2 также подтверждает справедливость предложенной модели.

3. Наконец, в приближении /4/ значения среднеквадратичных амплитуд колебаний можно записать в виде:

$$\ell^2(A-B) = \sigma_z - \delta^2/4 ; \ell^2(B-B) = 2(\sigma_z + \sigma_{z2}) \quad (9)$$

где $\sigma_z = \langle z_1^2 \rangle$, $\sigma_{z2} = \langle z_1 z_2 \rangle$, $\delta = -\langle \alpha^2 \rangle R_e(A-B)/4$
 z_1 и z_2 - изменения межъядерных расстояний $A-B_1$ и $A-B_2$, α - изменение валентного угла. Если же справедлива модель гармоничности естественных координат, то

$$\ell^2(A-B) = \sigma_z ; \ell^2(B-B) = 2(\sigma_z + \sigma_{z2}) + \delta^2 \quad (10)$$

Отсюда следует, что в первом случае амплитуды колебаний связаны зависимостью:

$$\ell^2(B-B) \approx 2\ell^2(A-B) + \delta^2/2 \quad (11)$$

$$\text{а во втором: } \ell^2(B-B) \approx 2\ell^2(A-B) + \delta^2 \quad (12)$$

В таблице I представлены результаты исследований всех линейных трехатомных молекул AB_2 , проведенные при высоких температурах. Из этих данных следует, что экспериментальные значения $\ell(B-B)$ в пределах ошибок эксперимента совпадают с величинами, расчи-

Таблица I

Расчет величины среднеквадратичной амплитуды колебания
для расстояния В-В в линейных молекулах АВ₂

молекула	эксперимент			$\ell_{AB}, \text{Å}$ система естеств. координат	$\ell_{BB}, \text{Å}$ система декарт. координат
	$-\delta, \text{Å}$	$\ell_{AB}, \text{Å}$	$\ell_{BB}, \text{Å}$		
MnCl ₂	0.085(15)	0.082(1)	0.15(1)	0.14(2)	0.13(2)
CoCl ₂	0.115(5)	0.082(5)	0.16(1)	0.16(1)	0.14(1)
NiCl ₂	0.094(76)	0.079(6)	0.20(5)	0.15(8)	0.13(8)
NiBr ₂	0.098(13)	0.084(5)	0.16(1)	0.15(1)	0.14(1)
CdBr ₂	0.050(10)	0.075(5)	0.12(2)	0.12(2)	0.11(2)
CdBr ₂	0.045(3)	0.065(3)	0.12(1)	0.10(1)	0.09(1)
MgF ₂	0.110(40)	0.087(6)	0.16(3)	0.16(4)	0.14(3)
MgCl ₂	0.110(20)	0.091(3)	0.17(1)	0.17(2)	0.15(2)
CaI ₂	0.220(30)	0.147(5)	0.32(2)	0.29(4)	0.26(4)
CaI ₂	0.220(40)	0.129(4)	0.26(1)	0.28(4)	0.24(4)
CaBr ₂	0.151(9)	0.110(4)	0.24(2)	0.22(2)	0.19(2)
CuCl ₂	0.220(40)	0.113(3)	0.24(2)	0.27(4)	0.22(4)
SrI ₂	0.290(30)	0.159(5)	0.38(2)	0.37(3)	0.30(3)
SrBr ₂	0.302(9)	0.154(6)	0.34(1)	0.37(1)	0.30(1)
MnF ₂	0.047(30)	0.072(5)	0.135(26)	0.112(41)	0.107(41)
FeF ₂	0.034(15)	0.069(5)	0.132(12)	0.103(19)	0.100(19)
CoF ₂	0.047(15)	0.069(5)	0.125(12)	0.108(19)	0.103(19)
NiF ₂	0.058(30)	0.068(5)	0.124(24)	0.107(36)	0.104(36)
CuF ₂	0.023(40)	0.061(5)	0.116(34)	0.089(40)	0.088(40)
ZnF ₂	0.031(18)	0.066(5)	0.109(12)	0.098(18)	0.096(18)
ZnCl ₂	0.039(6)	0.062(1)	0.088(3)	0.092(6)	0.091(6)
ZnBr ₂	0.038(6)	0.061(2)	0.094(3)	0.096(3)	0.090(3)
ZnI ₂	0.049(6)	0.074(2)	0.109(4)	0.115(6)	0.110(6)
HgCl ₂	0.024(40)	0.052(5)	0.090(40)	0.080(40)	0.075(40)
HgBr ₂	0.021(40)	0.037(20)	0.073(30)	0.083(40)	0.054(40)
CzF ₂	0.084(30)	0.081(2)	0.154(25)	0.142(30)	0.129(30)

танними по формуле (12) из экспериментальных значений $\ell(A-B)$
в δ ($\delta = 2R_G(A-B) - R_G(B-B)$), и отличаются от аналогич-
ных значений, рассчитанных из соотношения (11), что также слу-
жит подтверждением нашей модели.

В рамках предложенной модели выведены формулы для расчета величин $\langle r^k \rangle$, где $k = 1, 2$ для линейных и плоских четырехатомных молекул. Анализ электронографических данных о молекуле C_2VO_2 с использованием предложенных нами для линейных четырехатомных молекул соотношений позволил сделать вывод о нелинейной равновесной геометрической конфигурации этой молекулы, что подтверждается результатами спектральных исследований. Расчет параметров $\langle r^k \rangle$, проведенный для молекулы $HCCL_3$ с помощью спектральных данных, показал, что предложенная нами методика описывает данные электронографического исследования лучше, чем традиционная.

Раздел У. Обработка и систематизация данных о строении многоатомных молекул

В этом разделе рассмотрен принцип работы информационно-вычислительной системы, которая предназначена для:

1. Хранения экспериментальных данных и ПППЭ многоатомных молекул.
2. Обработки экспериментальных значений приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния быстрых электронов молекулярным газом для получения структурных параметров молекул (средних значений междядерных расстояний, среднеквадратичных амплитуд колебаний, параметров ангармоничности).
3. Решения обратной колебательной задачи, которая позволяет из экспериментальных данных, полученных методами газовой электронографии и молекулярной спектроскопии, вычислять ПППЭ многоатомных молекул; и решения прямой колебательной задачи, когда из имеющихся ПППЭ рассчитываются частоты колебаний и произведения моментов инерции, необходимые для расчета термодинамических функций.
4. Экспертной оценки, которая проводится путем:
 - а) выборки информации об экспериментальных данных,
 - б) выборки информации о ПППЭ молекул.

Основа для обработки данных о строении многоатомных молекул, получаемых в различных экспериментах — поверхность потенциальной энергии, количественными характеристиками которой являются ПППЭ. В случае справедливости ионной модели ПППЭ различных молекул одного класса соединений могут быть связаны простыми полуэмпирическими соотношениями. Так, например, для всех мо-

лекул AB_2 одного класса соединений эти соотношения имеют вид:

$$Re^3(A-B)(f_z + f_{zz}) = W_1 \quad f_{zz}/A(\phi) = W_4 \quad (13)$$

$$A(\phi) = [6 \cdot \sin^2 \phi / (1 - \cos \phi) - 4 \cdot \cos \phi] / \sqrt{2(1 - \cos \phi)^3}$$

f_z, f_{zz}, f_{zz} - силовые постоянные, ϕ - равновесное значение валентного угла. К условиям (13) можно добавить еще два, часто используемые при оценке силовых постоянных:

$$f = 0, \quad f_{zz}/f_z = W_5 \quad (14)$$

W_1, W_4 и W_5 - константы. В таблице II представлены экспериментальные данные и их теоретические аналоги (в последних строках для каждого из соединений) для молекул дигалогенидов щелочноземельных элементов, все силовые постоянные которых описываются 6 константами; $W_1 = 44,2$ мдин· Å^2 , $W_5 = 0,066$, $W_4(Mg) = 0,141$ мдин· Å , $W_4(Ca) = 0,103$ мдин· Å , $W_4(Sr) = 0,072$ мдин· Å , $W_4(Ba) = 0,066$ мдин· Å . Полученные с помощью этих констант значения колебательных параметров хорошо согласуются с 24 величинами, надежно измеренными в паре (они отмечены в таблице II звездочками) и частотами, измеренными методами матричной спектроскопии. Предложенные полуэмпирические соотношения проверены также на примере молекул других соединений. Отсюда следует, что ШПЭ имеют первостепенное значение при анализе закономерностей строения молекул различных соединений, и, следовательно, именно они должны быть основной информацией, хранящейся в создаваемой нами информационно-вычислительной системе. Кроме того, полученные соотношения можно использовать в экспертной оценке молекулярных постоянных, для которой также служит создаваемая нами система.

Схема информационно-вычислительной системы, созданная нами, состоит из трех основных частей: 1) базы данных, которая содержит для каждой молекулы ШПЭ и экспериментальные данные, полученные различными методами; 2) комплекса программ, предназначенного для решения прямой и обратной колебательной задачи, связанной с базой данных; 3) комплекса программ обработки электроннографических данных.

Эксперимент по исследованию рассеяния быстрых электронов молекулами азота, проведенный нами на установке, описанной во втором разделе диссертации, показал, что относительные отклонения интенсивности полного рассеяния распределены по нормальному

Таблица II
 Колебательные характеристики молекул дигалогенидов
 щелочноземельных элементов

молекула	$\ell(A-\overset{\ominus}{B})$	$\ell(B-\overset{\ominus}{B})$	$-\delta_{\overset{\ominus}{A}}$	ν_1	ν_2	ν_3	f_r	f_{rz}	f_{α}
	А	А	А	см ⁻¹	см ⁻¹	см ⁻¹	$\frac{\text{млин}}{\text{А}}$	$\frac{\text{млин}}{\text{А}}$	$\frac{\text{млин}}{\text{А}}$
MgCl ₂	0.089 [*]	0.17 [*]	0.11 [*]	362	93	597 [*]			
	0.090	0.17	0.11	329	106	593	2.01	0.13	0.141
MgBr ₂				198	82	490 [*]			
				192	91	497	1.62	0.11	0.141
				148	56	445			
MgI ₂				136	82	449	1.29	0.09	0.141
CaCl ₂	0.108 [*]	0.23 [*]	0.30		64	395 [*]			
	0.115	0.24	0.18	258	66	402	1.31	0.09	0.103
CaBr ₂	0.123 [*]	0.30	0.12			330 [*]			
	0.118	0.24	0.18	161	56	335	1.14	0.08	0.103
CaI ₂	0.147 [*]	0.32 [*]	0.22 [*]			290 [*]			
	0.144	0.30	0.22	III	49	283	0.87	0.06	0.103
SrCl ₂	0.113 [*]	0.33 [*]		270	44	300 [*]			
	0.104	0.35		251	47	292	1.12	0.08	0.102
SrBr ₂	0.154	0.34	0.30						
	0.119	0.29	0.23	147	34	234	0.97	0.08	0.725
SrI ₂	0.159 [*]	0.38 [*]	0.29 [*]						
	0.151	0.37	0.31	104	29	192	0.76	0.05	0.725
BaCl ₂	0.131 [*]	0.38				265 [*]			
	0.140	0.58		236	45	255	0.98	0.06	0.133
BaBr ₂	0.170 [*]	0.56 [*]							
	0.172	0.56		145	30	180	0.81	0.05	0.096
BaI ₂				112	25	140	0.64	0.04	0.076

закону. Отсюда следует, что если $M(S) \ll I$ на всём интервале то абсолютные отклонения M также распределены по нормальному закону. Поэтому в программах обработки электронографических данных реализована методика минимизации функции $M(S)$. При этом погрешности в определяемых параметрах рассчитываются методами математической статистики из точности измерений интенсивности полного рассеяния.

Программа решения обратной колебательной задачи основана на минимизации функционала Q , где

$$Q = \sum_{i=1}^N [\varpi_{i, \text{теор}} - \varpi_{i, \text{эксп}}]^2 / \Delta_i^2 \quad (15)$$

$\varpi_{i, \text{эксп}}$ - колебательные параметры, измеряемые в спектроскопических и электронографических экспериментах, Δ_i - погрешности их определения, $\varpi_{i, \text{теор}}$ - теоретические аналоги, зависящие от силовых постоянных. Для линейных молекул AB_2 эта методика реализуется с учётом эффектов ангармоничности, описанных в четвёртом разделе диссертации, пренебрежение которыми, как видно из таблицы III может привести к значительным ошибкам при определении частот колебаний (а значит и силовых постоянных) из электронографических данных.

Таблица III
Частоты колебаний ν_1 (см^{-1}) в линейных молекулах AB_2 , рассчитанные из электронографических данных в различных приближениях

молекула	ГДК-модель Ф-ла (I1)	ГЕК-модель Ф-ла (I2)	эксперимент ^x
$Ca I_2$	68(10)	94(10)	107(10)
$Ca Br_2$	119(20)	152(20)	148(15)
$Mg F_2$	410(50)	565(50)	515(30)
$Mg Cl_2$	229(30)	301(30)	302(20)

x - величины, оцененные из ν_3 при условии $f_{r2} = 0$

$\frac{\alpha_0^2}{4} \int_0^{\infty} I(s) ds^2$

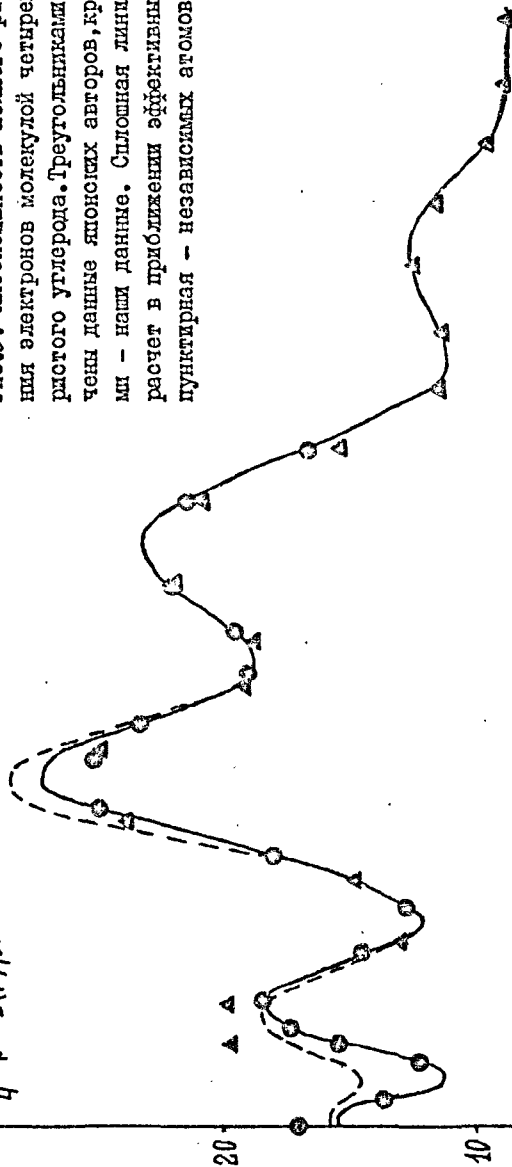


Рис.5. Интенсивность полного рассеяния электронов молекулой четырехлобного углерода. Треугольниками отмечены данные японских авторов, кружками - наши данные. Сплошная линия - расчет в приближении эффективных, пунктирная - независимых атомов.

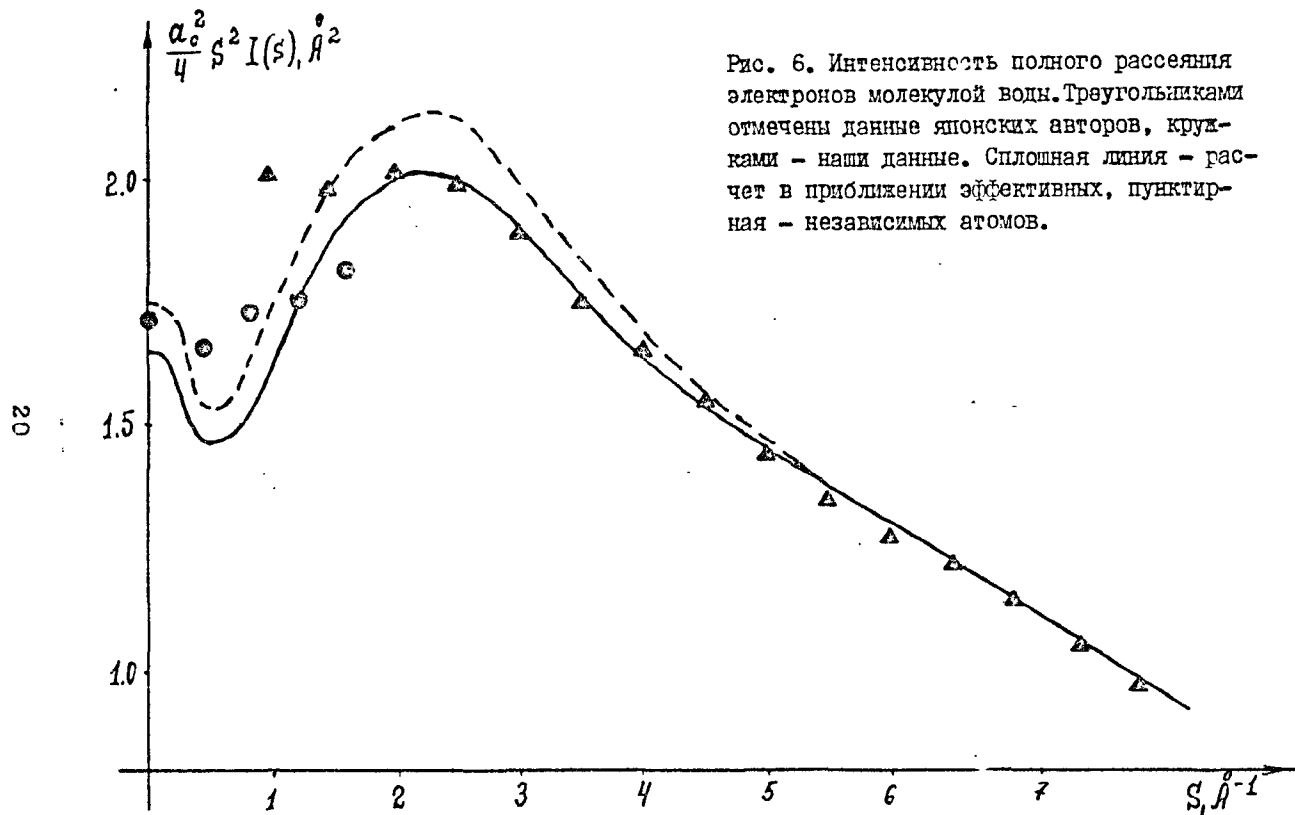


Рис. 6. Интенсивность полного рассеяния электронов молекулой воды. Треугольниками отмечены данные японских авторов, кружками - наши данные. Сплошная линия - расчет в приближении эффективных, пунктирная - независимых атомов.

Раздел VI. Обработка результатов экспериментальных электронографических измерений

Для обработки данных, полученных при измерении интенсивности полного рассеяния быстрых электронов молекулярным газом применены результаты теоретических исследований и разработанные с их помощью методики, описанные в предыдущих разделах.

Эффекты химической связи учтены при расчете интенсивности полного рассеяния быстрых электронов молекулами воды и четыреххлористого углерода. При этом согласование результатов наших измерений, полученных на установке, описанной во втором разделе, и данных японских авторов с функцией, рассчитанной с учетом химической связи по методике, описанной в разделе 3, лучше, чем с аналогичной кривой, рассчитанной в приближении модели независимых атомов (см. рис. 6 и 5). Для молекулы CO_2 значения эффективных среднеквадратичных амплитуд колебаний ($\frac{1}{\xi}$) получены нормировкой интенсивности полного рассеяния, вычисленной в приближении модели независимых атомов к рассчитанным по методике, также описанной в разделе 3, функции интенсивности для различной заселенности p_x , p_y и p_z -орбиталей эффективных атомов углерода и кислорода. Как видно из таблицы IV, отличие измеренной в прецизионном эксперименте /6/ амплитуды колебаний от спектроскопического аналога можно объяснить именно эффектом химической связи.

Определены ППЭ молекул, содержащих тяжелые атомы, для которых, как показано в третьем разделе, амплитуда атомного рассеяния сильно зависит от приближений, используемых при расчете электронной плотности. Результаты обработки электронографических данных для молекулы диоксида свинца, полученные в МГУ /7/ с амплитудами рассеяния для атома свинца, рассчитанными в различных приближениях, приведены в таблице V. Из этой таблицы видно, что определяемая в электронографическом эксперименте среднеквадратичная амплитуда колебаний, соответствующая расстоянию $R_0 - R$, лучше всего согласуется со значением, рассчитанным из спектральных данных, когда при расчете интенсивности полного рассеяния использована электронная плотность атома свинца, вычисленная в релятивистском приближении по методике /3/ (см. рис. 4). Худшее согласование имеет место, когда используются амплитуды рассеяния, рассчитанные ранее Бонемом и Шефером /1/, широко используемые в настоящее время для обработки электроно-

Таблица IV
Эффективная среднеквадратическая амплитуда колебаний
для расстояния C-O в молекуле CO₂

вариант	атом	c_x	c_y	c_z	величина	значение, Å
I	O	1.33	1.33	1.33	√	0.0346
	C	0.67	0.67	0.67		
II	O	2.0	1.0	1.0	√	0.0368
	C	1.0	0.5	0.5		
					ℓ спектр	0.0346
					ℓ эксп./6/	0.0366(7)

Таблица V
Структурные параметры молекул диоксида свинца, полученные
в различных приближениях для электронной плотности атома
свинца

Параметр	Табл. Бонера /I/		нерелятив. Волн. функции	релятив. волн. функции	спектр.
	работа /7/	наст. расчет			
$R_g(Pg-F), \text{Å}$	2.036(3)	2.041(3)	2.040(3)	2.041(3)	
$R_g(F-F), \text{Å}$	3.048(59)	3.063(100)	3.044(100)	3.031(100)	
$\rho(Pg-F), \text{Å}$	0.064(4)	0.063(3)	0.067(3)	0.069(3)	0.070
$\rho(F-F), \text{Å}$	0.204(6)	0.215*	0.215*	0.215*	0.215

* - фиксировано

графических данных. Пример с молекулой диоксида свинца служит доказательством дееспособности предлагаемой в настоящей работе методики. Поэтому далее описаны результаты обработки электронографических данных с использованием амплитуд атомного рассеяния, методика расчета которых изложена в третьем разделе диссертации. Результаты обработки экспериментальных данных для молекул дигалогенидов свинца, полученных в Москве (МГУ) и Буда-

пеште /7,8/, приведены в таблице VI. Амплитуды колебаний и имеющиеся значения экспериментальных измеренных частот колебаний были использованы для определения силовых постоянных (см. таблицу VII, где силовые постоянные и рассчитанные с их помощью колебательные параметры приведены для каждого соединения в нижней строке). При этом для молекул PbF_2 , $PbCl_2$ и $PbBr_2$ ШПЭ, как видно из таблицы VII, достаточно хорошо описываются соотношениями (I3-I4).

Таблица VI
Структурные параметры молекул дигалогенидов свинца

молекула	$Rg(Pb-O)$ Å	$Rg(O-O)$ Å	$\angle F-Pb-F$ град	$\rho(Pb-O)$ Å	$\rho(O-O)$ Å	работа
PbF_2	2.036(3)	3.05(6)	97(I)	0.064(4)	0.204(6)	/7/ наст. работа
	2.041(3)	3.03(10)	97(I)	0.069(3)	0.215*	
$PbCl_2$	2.448(5)	3.70(2)	98(I)	0.112(6)	0.25(2)	/3/ Будапешт /8/ Москва наст. работа
	2.442(5)	3.65(3)	97(I)	0.080(6)	0.20(3)	
	2.444(6)	3.63(3)	97(I)	0.099(5)	0.22(3)	
$PbBr_2$	2.597(3)	3.98(3)	100(I)	0.089(2)	0.25(2)	/7/ наст. работа
	2.598(3)	3.89(3)	97(I)	0.087(3)	0.24(3)	
PbI_2	2.805(4)	4.29(3)	100(I)	0.085(1)	0.27(2)	/7/ наст. работа
	2.807(3)	4.22(3)	97(I)	0.087(3)	0.31(3)	

* - фиксировано

Выполнена повторная обработка данных электронографического исследования молекулы тетрафторида урана, полученных в работе /9/, результаты которой представлены в таблице УП. Показано, что равновесная геометрическая конфигурация этой молекулы представляет собой правильный или слегка искаженный тетраэдр (с неравноценностью междядерных расстояний фтор-фтор не более 0.12 Å), а не C_{3v} или D_{2d} -конфигурации, как предполагалось ранее /9/. Проведена обработка электронографических данных для молекул тетрахлорида, тетрабромид и тетраиодида урана, Трихлорид

Таблица VII

Силовые поля и колебательные характеристики молекул дигалогенидов свинца

Молекула	f_r мдин/А	f_{r0} мдин/А	$f_{\alpha 0}$ мдин·А	ν_1 см ⁻¹	ν_2 см ⁻¹	ν_3 см ⁻¹		$\rho(P_0-r)$ А	$\rho(r-r')$ А	$R^2(f_{r0} - f_{r'})$ мдин·А ²	$\frac{f_{r0}}{f_2}$
PbF_2	2.909	0.166	0.613	546 546	170 170	523 523	эксп	0.069 0.070	0.215	25.95	0.057
$PbCl_2$	1.620	0.115	0.567	314 309	99 103	299 293	эксп	0.099 0.092	0.22 0.259	25.20	0.071
$PbBr_2$	1.316	0.116	0.566	200 203	64 68	189 191	эксп	0.087 0.088	0.24 0.245	25.01	0.087
PbI_2	1.076	0.076	0.582	156	52	150	эксп	0.087 0.099	0.31 0.261	25.39	0.071

Структурные параметры молекулы тетрафторида урана

Параметры	Работа /9/	Наст. работа
$R_0(U-F), \overset{\circ}{\text{A}}$	2.0671(9)*	2.064(3)**
$\ell(U-F), \overset{\circ}{\text{A}}$	0.0672(9)	0.081(3)
$R_0(F-F), \overset{\circ}{\text{A}}$	3.3250(148)	3.317(20)
$\ell(F-F), \overset{\circ}{\text{A}}$	0.2679(108)	0.290(20)

* - для работы /9/ в скобках приведены значения $\sigma_{\text{МНК}}$

** - для настоящей работы в скобках приведены значения погрешностей определения параметров, полученные из ошибки измерения интенсивности рассеяния.

и триодида урана, а также тетрахлорида тория, полученных в ИВТАНе С.А.Комаровым и Ю.С.Ежовым. Было показано, что молекулы UCl_4, UBr_4, UI_4 имеют в равновесном состоянии симметрию C_{2v} , а молекула $ThCl_4-ThI_4$, молекулы UCl_3 и UI_3 - пирамидальную конфигурацию. С помощью полученных колебательных параметров определены силовые постоянные этих молекул. Результаты представлены в таблице IX.

Проведена повторная обработка данных электронографического исследования молекул хлоридов вольфрама (WCl_3, WCl_4, W_2Cl_8) также полученных в ИВТАНе С.А.Комаровым и Ю.С.Ежовым; которые были обработаны ранее с помощью амплитуд рассеяния, представленных в работе Еонема и Шефера /1/. В результате новой обработки уточнена равновесная геометрическая конфигурация молекулы тетра-хлорида вольфрама, определены силовые постоянные, характеризующие валентное и деформационное колебания, а также величины расцепления междядерного расстояния и частоты колебаний.

Таблица IX

Параметры поверхности потенциальной энергии
молекул галогенида урана и тория

Молекулярный параметр	UF_4	UCl_4	UBr_4	UI_4	$TlCl_4$	UCl_3	UI_3
$R(U-X_1)$ (Å)	2.064(3)	2.62(1)	2.84(1)	3.15(1)	2.565(6)	2.55(1)	2.88(1)
$R(U-X_2)$ (Å)	2.064(3)	2.46(1)	2.52(1)	2.79(1)	2.565(6)	-	-
$\alpha =$ $\angle X_2-U-X_1$ град.	109(5)	93(1)	100(1)	107(1)	109(1)	95(3)	89(3)
$\beta =$ $\angle X_1-U-X_1$ град.	109(5)	84(5)	81(5)	83(3)	109(1)	-	-
f_U мдин/А	3.00	2.05	1.74	1.35	2.40	1.70	1.16
f_{Cl} мдин/А	0.28	0	0	0	0	0	0
f_X мдин/А	0.30	0.50	0.50	0.50	0.32	0.47	0.50
f_B мдин/А	0.30	0	0	0	0	0	0

Основные результаты работы

1. Создана установка для электронографического исследования строения молекул, использующая метод непосредственного измерения числа рассеянных электронов.

2. На установке, использующей метод счета числа рассеянных электронов проведены измерения:

а) интенсивности полного рассеяния электронов молекулой четыреххлористого углерода для определения структурных параметров этой молекулы;

б) интенсивности упругого рассеяния, а также интенсивности рассеяния в области малых углов для ряда соединений с целью получения информации об электронной плотности рассеивающих молекул.

3. Разработана модель эффективных атомов, позволяющая рассчитывать интенсивность рассеяния быстрых электронов молекулярным газом с учетом перераспределения электронной плотности в молекуле, вызванное образованием химической связи.

4. С помощью предложенной методики учета эффекта химической связи получено объяснение существовавшего ранее рассогласования теоретических и экспериментальных функций интенсивности рассеяния для молекул воды и четыреххлористого углерода, а также расхождения между измеренной с высокой точностью и рассчитанной из спектроскопических данных среднеквадратичными амплитудами колебаний для молекулы CO_2 .

5. Разработана методика расчета амплитуд атомного рассеяния с помощью электронной плотности рассеивающего атома.

6. С помощью вновь рассчитанных амплитуд рассеяния быстрых электронов для тяжелых атомов проведена повторная обработка первичных экспериментальных электронографических данных и определены параметры поверхности потенциальной энергии для молекул дигалогенидов свинца, хлоридов вольфрама, галогенидов урана и тетра-хлорида тория.

7. На основании: а) расчетов средних значений естественных координат, проведенных с помощью полученной нами формулы для расчета плотности вероятности распределения естественных координат; б) анализа результатов экспериментальных электронографических исследований всех линейных молекул AB_2 , проведенных при высоких температурах; в) сравнения измеренных значений средних межъядерных расстояний в молекуле MgF_2 с их равновесными аналогами, рассчитанными методами квантовой химии, — предложена модель, в которой считаются гармоническими колебания, записанные в системе естественных координат (ГЕК-модель), пригодная для анализа результатов рутинного электронографического эксперимента.

8. Формулы для расчета среднеквадратичной амплитуды колебаний и величины эффективного сокращения межъядерного расстояния в рамках ГЕК-модели выведены для линейных трехатомных молекул AB_2 , линейных четырехатомных молекул, плоских четырехатомных молекул AB_3 , плоских циклических молекул NNO_2 .

9. Предложен принцип построения и схема информационно-вычислительной системы, включающей в себя:

а) комплекс программ обработки электронографических данных, разработанный на основе предложенной в настоящей работе методики решения прямой задачи газовой электронографии и статистического анализа приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния;

б) программы для решения обратной колебательной задачи при совместном анализе электронографических и спектральных данных (с учетом ГЭК-модели колебаний) и программу решения прямой колебательной задачи;

в) базу данных, содержащую информацию о строении многоатомных молекул.

Основные научные результаты диссертации отражены в 35 публикациях, наиболее важными из которых являются следующие:

1. Бажанов В.И. Определение одно- и двухэлектронных характеристик молекул при изучении рассеяния быстрых электронов. // Теор. эксп. химия. - 1978. - Т.15. - №1. - С.22-28.
2. Бажанов В.И., Рамбиди Н.Г. Измерение электронных характеристик при изучении рассеяния быстрых электронов молекулой CCl_4 . // Теор. эксп. химия. - 1978. - Т.15. - №2. - С.251-255.
3. Бажанов В.И. Ошибки определения межъядерных параметров молекул из интенсивности полного рассеяния быстрых электронов молекулярным газом. // Журн. структ. химии. - 1978. - Т.19. - №6. - С.993-996.
4. Бажанов В.И., Ульянова Е.Л. Измерение межъядерных параметров молекулы CCl_4 при исследовании полного рассеяния быстрых электронов. // Журн. структ. химии. - 1979. - Т.20. - №1. - С.165-166.
5. Бажанов В.И., Ульянова Е.Л. Изучение рассеяния быстрых электронов аргоном. // Деп. ВИНТИ №1508-79. - 1979.
6. Бажанов В.И., Ульянова Е.Л. Изучение рассеяния быстрых электронов молекулами азота. Многократное рассеяние. // Журн. структ. химии. - 1980. - Т.21. - №1. - С.156-159.
7. Бажанов В.И., Ульянова Е.Л., Рамбиди Н.Г. Измерение относительного сечения рассеяния быстрых электронов молекулами газа. // Приборы техн. эксп. - 1980. - №4. - С.160-162.
8. Vazhanov V.I., Kasparov V.U. Relationship between average

- and equilibrium values of internuclear distances in linear triatomic molecules. // J. Mol. Struct. - 1981.-V.76.-P.105-108.
9. Vazhanov U.I., Kasparov U.U. Calculation of mean-square vibrational amplitudes and shrinkage for linear triatomic molecules of AB_2 type. // J. Mol. Struct. - 1981.-V.76.-P.203-212.
 10. Бажанов В.И. Теория электрографического исследования трехатомных молекул, характеризующихся большими амплитудами колебаний. I. Плотность вероятности распределения естественных координат. // Журн. структ. химии. - 1983.-Т.24.-№6.-С.69-78.
 11. Бажанов В.И. Теория электрографического исследования трехатомных молекул, характеризующихся большими амплитудами колебаний. II. Приведенная молекулярная составляющая интенсивности рассеяния. // Журн. структ. химии. - 1983.-Т.24.-№6.-С.79-85.
 12. Бажанов В.И. Статистическая методика определения структурных параметров молекул из электрографических данных. // Журн. структ. химии. - 1986.-Т.27.-№1.-С.34-38.
 13. Бажанов В.И. Определение силовых постоянных молекул AB_2 при совместном анализе спектроскопических и электрографических данных. // Журн. структ. химии.-1986.- Т.27.-№2.-С.39-42.
 14. Бажанов В.И. Расчет определяемых электрографическим методом структурных параметров молекул в системе естественных координат. // Журн. структ. химии. - 1988.-Т.29.-№1.-С.38-42.
 15. Бажанов В.И. Полуэмпирические соотношения, связывающие силовые постоянные простых молекул. // Журн. структ. химии. - 1988.-Т.29.-№2.-С.38-43.
 16. Бажанов В.И. Эффект сокращения, вызванный неплоскостными колебаниями и силовое поле нитритов молекул щелочных металлов. // Журн. структур. химии. - 1988.-т.29.-№2.-С.44-49.
 17. Бажанов В.И. Эффект сокращения, вызванный неплоскостными колебаниями молекул AB_3 . // Журн. структ. химии. -1989.- Т.30.-№4.-С.139-142.
 18. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А. Строение молекулы тетрахлорида урана. // Журн. физ. химии. - 1989.-Т.63.-№8.-С.2247-2249.

19. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г., Юлдашев Ф. Строение молекулы тетраиодида урана. // Высококачественные вещества. -1989.-№5.-С.197-201.
20. Бажанов В.И. Эффекты нелинейности в газовой электронографии. // Теор. эксп. химия. - 1989.-№5.-С.568-580.
21. Ежов Ю.С., Бажанов В.И., Комаров С.А., Попик М.В., Севастьянов В.Г., Юлдашев Ф. Строение молекулы тетрабромид урана. // Журн. физ. химии. -1989.- Т.63.-№11.-С.3094-3096.
22. Бажанов В.И. Расчет амплитуд рассеяния быстрых электронов атомами с помощью электронных волновых функций. // Журн. структ. химии. -1990.-Т.31.-№1.-С.41-48.
23. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А. Повторное электронографическое исследование строения молекул UCl_3 , H_2Cl_6 и UCl_4 . // Журн. структ. химии. 1990.-Т.31.-№1.-С.49-55.
24. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А. Электронографическое исследование строения молекул галогенидов урана. В сборнике "Молекулярная структура", Иваново.: изд. ИХТИ.-1990.- С.109-116.
25. Бажанов В.И. Расчет интенсивности рассеяния быстрых электронов молекулами воды и четыреххлористого углерода. // Журн. структ. химии. - 1990.-Т.31.-№4.-С.17-21.
26. Бажанов В.И. Уточнение структурных параметров и строение молекулы тетрафторида урана. // Журн. структ. химии. -1990.- Т.31.-№6.-С.46-50.
27. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А. Электронографическое исследование трихлорида урана. // Журн. структ. химии. - 1990.-Т.31.-№6.-С.152-153.
28. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. Строение молекулы тетрахлорида тория. // Журн. структ. химии. -1990.-Т.31.-№6.-С.153-155.
29. Бажанов В.И., Комаров С.А., Севастьянов В.Г., Попик М.В., Кузнецов Н.Г., Ежов Ю.С. Электронографическое исследование строения молекулы трииодида урана. // Высококачественные вещества. - 1990.-№1.-С.109-110.
30. Бажанов В.И. Уточнение структурных параметров и силовые поля молекул дигалогенидов свинца. // Журн. структ. химии. -1991.- Т.32.-№1.-С.54-59.

Цитированная литература

1. Bonham R.A., Schafer L. Sec. 2.5 in "International tables for X-ray crystallography. Vol. IV".-Kynoch Press.-Birmingham.-England.-1974.-Ed. J.A.Ibers.
2. McLean A.D., McLean R.S. Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions Slater basis-set expansion for Z=55-92. // Atomic Data Nuclear Data Tables.-1981.-V.26.-N3/4.-P.197-381.
3. Комплекс программы RAINE -"Релятивистский атом. Взаимодействие электромагнитного излучения и ядра с электронами атома." Численные методы релятивистских расчетов атомных структур и электромагнитных процессов в атоме. /Банд И.М., Трассковская М.Б., Листенгартен М.А., Фомичев В.И./ - препринт ЛИЯО-289.-Л.-д.-1976.-С.42.
4. Сивин С. "Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды" М.: Мир.-1971.-С.488.
5. Wallace D., Ramachandra Rao Ch.U.S. Large amplitude hamiltonian of a triatomic molecules.// Z. Naturforschung.-1977.-V.32A.-N11.-P.1450-1456.
6. Fink M., Schmiedekamp C.W., Gregory D.J. Precise determination of differential cross sections. II. CH₄, CO₂, CF₄.// J. Chem. Phys. -1979.-V.71.-N12.-P.5238-5242.
7. Демидов А.В. Структура и колебательные характеристики молекул оксидов одновалентных галлия, индия, таллия и дигалогенидов олова и свинца на основе электронографических данных. Автореферат диссертации канд. хим. наук. М.: МГУ-1985.
8. Two independent gas electron diffraction investigations of the structure of plumbous chloride. / Hargittai I., Tremmel J., Vaida E., Ishchenko A.A., Ivanov U.U., Ivashkevich L.S., Spiridonov U.P./ J. Mol. Struct. -1977.-V.42.-P.417-434.
9. Электронографическое исследование строения молекулы тетрафторида урана. / Гиричев Г.В., Петров В.М., Гиричева Н.И., Засорин Е.З., Краснов К.С., Киселев Ю.М./ Журн. структ. химии.-1983.-Т.24.-N1.-С.70-74.

В.С.Сивин