

ЛИТЕРАТУРА

1. Кастрица О. А., Феденя М. М. О чувствительности и экстремальном возмущении фундаментальной матрицы.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1352-81. Деп. от 25.03.81.

Поступила в редакцию
01.07.81.

Кафедра высшей математики

УДК 539.193 : 546.766

Н. Я. ШИШКИН, И. М. ЖАРСКИЙ,
В. М. ГОГОЛИНСКИЙ, И. П. ЗЯТЬКОВ

СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСОДИБРОМИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Для исследований структурных параметров соединений тяжелых элементов необходимо разработать методы расчета таких соединений и определить тестовые объекты. Следует отметить, что для бромидов и оксобромидов молибдена и вольфрама отсутствуют систематические надежные данные, а оценки их параметров строения, как показывает наш опыт [1, 2], не обоснованы.

В продолжение исследований оксогалогенидов элементов VI Б подгруппы [1] выполнено электронографическое исследование строения диоксодибромидов молибдена и вольфрама в газовой фазе.

Препараты MoO_2Br_2 и WO_2Br_2 синтезировались из коммерческих продуктов MoO_3 и WO_3 (с предварительным высушиванием) и CBr_4 квалификации ч. д. а. и очищались многократной перегонкой [3, 4].

Диоксодибромиды молибдена и вольфрама испарялись при температуре 383 и 513 К соответственно. Использовались ампулы из никеля, а также молибдена с платиновой вставкой и графитированным паропроводом. Съемки проводились на двух различных приборах — реконструированном ЭГ 100 А в БТИ имени С. М. Кирова и ЭГ 100 М в МГУ имени М. В. Ломоносова (с целью уменьшения систематических погрешностей). Дифракционная картина регистрировалась на особоконтрастные диапозитивные фотопластинки чувствительностью 2 ед. ГОСТ. Съемка велась с двух расстояний сопло ампулы — фотопластинка (~ 180 и ~ 420 мм). Длина волны электронов измерялась по электронограммам кристаллического стандарта ZnO и нестабильность ее в ходе эксперимента составляла менее 0,1 %. Хотя эллиптичность картины не была обнаружена, измерение диаметра колец кристаллического стандарта проводилось по тем же направлениям, что и микрофотометрирование. Электронограммы фотометрировались на модернизированном микрофотометре МФ4 по диаметру, чтобы уменьшить влияние неточности определения центра дифракционной картины. Получены кривые полного почернения, которые после обработки преобразованы в кривые полной интенсивности рассеяния $I_{(s)}$ в интервалах по шкале s для соединения молибдена 2,2—13,2 и 4,6—27,4 $\text{\AA}^{-1}$ и для вольфрама 2,0—13,8 и 4,8—30,2 $\text{\AA}^{-1}$. Для этих кривых графически [5] выделены молекулярные составляющие интенсивности рассеяния $sM(s)$. Обработка всех кривых велась методом наименьших квадратов (МНК) по программе КСЕД 26 на ЭВМ ЕС 1033 [6] при незначительной коррекции линии фона. После получения совпадающих результатов на разных отрезках они были объединены для каждого соединения в одну кривую молекулярной интенсивности и снова обработаны по МНК.

В качестве начальных значений варьируемых параметров в этих операциях выбраны оценки для расстояний MeO (концевые) в оксидах (MoO_3) и $(\text{WO}_3)_n$ в паре [7]; расстояния MeBr взяты из работы по MoBr_4 [8], направляющие вектора связей перенесены из данных по молекуле MoO_2Cl_2 [1], из работы [1] взяты начальные значения амплитуд колебаний. Кроме того, проанализированы кривые радиального распре-

Таблица 1

Структурные постоянные диоксидбромидов
молибдена и вольфрама

Терм	MoO ₂ Br ₂		WO ₂ Br ₂	
	rg, м·10 ⁻¹⁰	l, м·10 ⁻¹⁰	rg, м·10 ⁻¹⁰	l, м·10 ⁻¹⁰
MeBr	2,367 (3)	0,0578 (35)	2,366 (3)	0,0629 (33)
MeO	1,671 (4)	0,0439 (75)	1,706 (4)	0,0362 (50)
BrBr	3,883 (25)	0,143 (22)	3,892 (27)	0,151 (25)
OBr	3,285 (12)	0,125 (13)	3,331 (13)	0,158 (20)
OMeO	114 (3)		111 (3)	
BrMeBr	110,4 (1,0)		110,7 (1,0)	

Примечание. В скобках указана погрешность в единицах последней значащей цифры.

деления $f(r)$. Принята симметрия C_{2v} . Геометрические параметры этих соединений хорошо согласуются с таковыми в исследованных соединениях. Некоторое различие наблюдается в величине угла OMeO. Фрагмент же HalMeHal практически одинаков у всех диоксидгалогенидов, кроме CrO₂F₂, что вполне естественно в связи с большой электроотрицательностью фтора. Интересно отметить, что хотя расстояния MeBr одинаковы у всех исследованных соединений в настоящей работе, расстояния MeO несколько различаются. Однако они совпадают с концевыми расстояниями MeO в (WO₃)_n и (MoO₃)₃ [7]. В случае вольфрама этот факт, казалось бы, пояснений не требует, поскольку указанное справедливо для $n=3,4$. Для молибдена это связано с тем, что фраг-

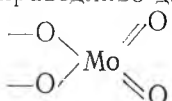
мент  в (MoO₃)₃ моделирует систему «диоксидгалогенид», где

Таблица 2

Валентно-силовое поле диоксидгалогенидов хрома,
молибдена, вольфрама

Соединение	I	II	III	IV
MeO	12,00	13,14	10,96	12,13
MeBr(Cl)	3,47	3,96	3,59	3,81
OMeO	2,16	1,92	2,16	2,34
HalMeHal	0,50	0,40	0,43	0,62
OMeHal	0,88	1,27	1,22	1,03
MeO/MeO	-0,50	-0,04	0,73	0,71
MeHal/MeHal	-0,20	-0,19	-0,05	-0,56
(+)	-0,47	-0,35	-0,01	-0,18
(++) I	-0,11	-0,08	0,16	0,32
(++) II	0,61	0,93	0,33	0,62
(++) III	-0,25	-0,30	0,02	0,17

Примечание. Размерность силовых постоянных $K \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Соединения I — MoO₂Br₂, II — WO₂Br₂, III — CrO₂Cl₂, IV — MoO₂Cl₂, (+) — HalMeHal/OMeHal, (++) — O_iMeHal_j/O_kMeHal_l.

Таблица 3

Амплитуды колебаний пар атомов и К-поправки для диоксидгалогенидов
молибдена, вольфрама и хрома ($\text{м} \cdot 10^{-10}$)

Терм	CrO ₂ Cl ₂ (К 293)			MoO ₂ Cl ₂ (К 353)				MoO ₂ Br ₂ (К 383)		WO ₂ Br ₂ (К 513)	
	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>k</i>
MeO	0,039	0,038	0,004	0,038	0,036	0,045 (7)	0,010	0,054	0,020	0,053	0,023
MeHal	0,051	0,047	0,003	0,052	0,046	0,044 (3)	0,003	0,053	0,002	0,055	0,002
OO	0,066	0,067	0,005	0,072	0,073	0,090 (34)	0,015	0,093	0,034	0,106	0,042
HalHal	0,104	0,105	0,001	0,108	0,097	0,117 (18)	0,001	0,097	0,001	0,108	0,001
OHal	0,093	0,093	0,002	0,133	0,127	0,109 (7)	0,004	0,162	0,006	0,175	0,008
Литература	+	[9]	+	+	[9]	[1]	+	+	+	+	+

Примечание. + — данные настоящей работы.

ненапряженные одинарные мостиковые связи MoO соответствуют связям MoBr. Понятно, почему подобные соотношения несправедливы в случае MoO₃ и (MoO₃)₂. Очевидно, что отличия в соединениях молибдена и вольфрама более существенны, чем принято думать.

С целью проверки корректности определения амплитуд колебаний провели нормально-координатный анализ исследованных нами диоксидбромидов Mo и W, а также диоксидхлоридов хрома и молибдена. Последние исследованы с целью доказательства правильности методики нахождения силовых полей, поскольку для них имеются данные расчетных и экспериментальных амплитуд колебаний [1, 9], причем силовые поля подбирались по иной методике. Мы проводили расчет по известному комплексу программ Грибова и Дементьева [10], а также по специальной программе решения обратной колебательной задачи, созданной нами на основе норвежской программы решения прямой задачи NORCRD3 с использованием оптимизационной процедуры Пауэлла [11]. Программа позволяет не только вычислять амплитуды колебаний, но и использовать их в целевой функции. Полученные силовые поля приведены в табл. 2, в табл. 3 — рассчитанные нами и литературные данные по параллельным амплитудам колебаний пар ядер, а также перпендикулярные амплитуды колебаний (К-поправки), с помощью которых можно переходить от термически усредненных параметров r_g к параметрам r_α , которые более близки к равновесным r_e , если выполняются условия малости и гармоничности колебаний (линеаризованных смещений). Из табл. 3 видно, что это условие хорошо выполняется для оксохлоридов, следовательно, К-поправки можно использовать для получения r_α структуры этих соединений. Для них хорошо совпадают и параллельные амплитуды колебаний. В случае оксобромидов низкое значение силовой постоянной координаты BrMeBr (см. табл. 2) и частоты нормального нехарактеристического колебания диоксидбромидов также позволяют предположить, что колебание фрагмента BrMeBr в некоторой степени нежесткое. Это явление ангармоничности [12], отмеченное для некоторых молекул типа XY₂, вероятно имеет место и в случае указанных молекул. Неудивительно поэтому, что некоторые К-поправки для этих соединений плохо согласуются с физической моделью (поправки в связанные расстояния превышают таковые в несвязанные). По этой же причине экспериментально завышены значения амплитуд колебаний терма BrBr. Следует отметить, что если указанное справедливо, термически усредненные параметры r_g , приведенные в табл. 1 и относящиеся к фрагменту BrMeBr, могут быть близки к равновесным параметрам r_e , поэтому необходимо обобщение методики учета кинематической ангармоничности, изложенной в [12] для молекул XY₂.

Авторы признательны кандидатам химических наук А. А. Иванову и Е. З. Засорину (МГУ) за помощь в постановке экспериментов и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жарский И. М., Засорин Е. З., Спиридонов В. П., Купреев В. Н., Новиков Г. И. — Ж. координационной химии, 1975, т. 1, с. 574.
2. Shishkin N. Ya., Zharsky I. M., Novikov G. I. — J. Mol. Struct., 1981, № 73, p. 249.
3. Orperman H. — Z. Anorg. Allg. Chemie, 1970, v. 379, p. 262.
4. Orperman H., Stöver G. — Z. Anorg. Allg. Chemie, 1971, v. 383, p. 14.
5. Теоретические основы газовой электронографии. — М., 1974.
6. Тарасенко Н. А., Слепнев Г. Е., Авалян В. Г., Вилков Л. В. Молекулярная структура нитроминов и роль невалентных взаимодействий. — Рукопись деп. в ВИНТИ, № 2322-75. Деп. от 30.06.75.
7. Spiridonov V. P., Zasorin E. Z. — Proceed. 10th Materials Symposium on Char. of High Temp. Vap. and Gases, Maryland, 1978, p. 711.
8. Спиридонов В. П., Романов Г. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1967, № 3, с. 118.
9. Бобкова В. А., Алешонкова Ю. А. — Силовые поля и средние амплитуды

колебаний соединений вида XO_2NaL_2 ($\text{X}=\text{Cr, Mo, W}$; $\text{NaL}=\text{F, Cl}$).— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1160-80. Деп. от 25.03.80.

10. Дементьев В. А., Смирнов В. И., Грибов Л. А. Фортран-программы для расчета колебаний молекулы.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4018-76. Деп. от 18.10.76.

11. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование.— М., 1975.

12. Gershtikov A. G., Spiridonov V. P.— J. Mol. Struct., 1981, № 75, p. 291.

13. Garner G. D., Mather R., Dove M. F. A.— Chem. Com., 1973, № 2, p. 633.

Поступила в редакцию
10.11.81.

Кафедра физической оптики

УДК 539.1

В. Г. БАРЫШЕВСКИЙ, С. А. КУТЕНЬ, В. И. РАПОПОРТ

КВАДРУПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МЮОНИЯ И СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА УРОВНЕЙ МЮОНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

В [1] одним из авторов показано, что помимо магнитного момента мюоний (водород) обладает в основном состоянии еще одной квантовой характеристикой — электрическим квадрупольным моментом. В настоящее время наличие квадрупольного момента у мюония экспериментально подтверждено в опытах, проведенных с мюонием в кварце [2, 3]. Кроме того, μSR -исследования [4—6] выявили в ряде монокристаллов полупроводников (Si, Ge) существование аномального мюония (Mu^*), описываемого аксиально-симметричным гамильтонианом вида ($h=1$)

$$H_{\text{Mu}^*} = A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z - (g_{\mu} \mu_{\mu} \vec{I} + g_e \mu_e \vec{S}) \cdot \vec{B}, \quad (1)$$

где $\vec{S}(\vec{I})$ — оператор спина электрона (мюона); $\vec{B}$ — магнитное поле; $g_e \mu_e$ (g_{μ}, μ_{μ}) — g -фактор и магнетон Бора для электрона (мюона); $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$ — феноменологические постоянные. Наиболее точные значения $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$ в Si получены в настоящее время методом «магического поля» [6]:

$$A_{\perp} = 91,98 \pm 0,10 \text{ МГц}, \quad A_{\parallel} = 16,85 \pm 0,12 \text{ МГц}. \quad (2)$$

Ниже показано, что используемый в [4—6] феноменологический гамильтониан математически тождественен гамильтониану, описывающему поведение мюония с квадрупольным моментом в аксиально-симметричном электрическом поле. Таким образом, эксперименты с Mu^* [4—6] также подтверждают существование у мюония квадрупольного момента.

Гамильтониан мюония с квадрупольным моментом в веществе имеет вид:

$$H = A \vec{S} \cdot \vec{I} + \frac{1}{6} Q_{ik} \varphi_{ik} - (g_{\mu} \mu_{\mu} \vec{I} + g_e \mu_e \vec{S}) \cdot \vec{B}, \quad (3)$$

где A — константа сверхтонкого расщепления в веществе; $Q_{ik} = \frac{3eQ}{2F(2F-1)} \times \times \left(\{F_i, F_k\} - \frac{2}{3} \vec{F}^2 \delta_{ik} \right)$ — тензор градиента квадрупольного момента; $\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$; φ_{ik} — тензор градиента электрического поля (ГЭП) на мюонии; Q — квадрупольный момент мюония.

Приводя (3) к главным осям тензора ГЭП и сравнивая (3) в условиях аксиальной симметрии с (1), получим, что $A_{\parallel} = A + d$, $A_{\perp} = A - \frac{d}{2}$, где $d = eQ\varphi_{zz}$ — квадрупольная постоянная. Согласно (3), в нулевом магнитном поле в случае аксиально-симметричного тензора ГЭП, мюоний имеет три энергетических уровня: $E_0 = -3A/4$, $E_1 = (A+d)/4$, $E_2 = (A-2d)/4$. Следовательно, в этом случае Mu^* характеризуется тремя частотами ν_{20} , ν_{10} и ν_{21} , причем, должно выполняться равенство: $\nu_{20} = \nu_{10} + \nu_{20}$. Действительно, в Si при $\vec{B}=0$ наблюдались три частоты: 36,5; 53,3 и 90,4 МГц [5]. Но $36,5+53,3=89,8 \neq 90,4$! Кроме того, исходя из экспериментальных значений $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$ (2), находим, что при $\vec{B}=0$ Mu^* в Si должен харак-