

Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени
государственный педагогический институт
имени А.И.Герцена

На правах рукописи

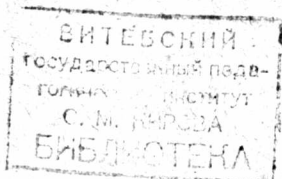
Зайцев Николай Михайлович

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 01.04.01 - теоретическая и математическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-матема-
тических наук



Ленинград

1974

3-14

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени
государственный педагогический институт
имени А.И.Герцена

На правах рукописи

Зайцев Николай Михайлович

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 01.04.01 - теоретическая и математическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-матема-
тических наук

Ленинград
1974



20504054

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Работа выполнена в лаборатории структуры и свойств атомно-молекулярных систем при кафедре общей и экспериментальной физики Ленинградского ордена Трудового Красного Знамени педагогического института им. А. И. Герцена.

Научный руководитель -

доктор физико-математических наук, профессор П. Г. Маслов

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор В. В. Шашкин

кандидат физико-математических наук, доцент В. Г. Бойцов

Защита состоится "20" февраля 1975 г. в 16 час.
на заседании Ученого Совета по присуждению ученых степеней
по физическим наукам и методике преподавания физики ЛГПИ им.
А. И. Герцена (г. Ленинград, 191186, наб. реки Мойки, дом 48, кор.
2, ауд 20)

Автореферат разослан " _____ " 1974 г.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
института.

Ученый секретарь Совета

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Изучение термодинамических и других физико-химических свойств веществ имеет исключительно большое научное и практическое значение. Данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ являются основой для решения многих научно-технических вопросов: без их знания невозможно проектирование технологических процессов, создание новых материалов с заранее заданными свойствами и т.п.

Для автоматизации и контроля процессов производства особое значение представляет наличие достаточно точных формул, выражающих явную зависимость термодинамических свойств от температуры и давления в широких интервалах. Весьма важной является также возможность использования отмеченных формул для установления корреляции между термодинамическими и электрооптическими характеристиками полупроводников и диэлектриков.

В последние годы во многих областях техники все большую роль играют редкие элементы, среди которых важное место занимает германий. Особенно велика его роль в создании полупроводниковых материалов, в производстве оптического стекла, специальных сплавов и т.д. Однако сведения об этих классах веществ не полны и еще недостаточно систематизированы. Еще хуже положение в области исследования термодинамических свойств смешанных гидридов элементов IV и V групп. Накопление для них надежных термодинамических и различных молекулярных данных справочного характера отстает от быстро растущих запросов техники. В настоящее время, например, приобретает распространение гидридный метод получения элементов особой чистоты. Этот метод применяется также для получения полупроводникового германия, кремния, теллура, бора, используется для очистки тугоплавких металлов, для получения термостойких покрытий, при создании неорганических и элементоорганических

полимеров и т.д. Все это свидетельствует о необходимости накопления надежных термодинамических, молекулярных и других данных для многочисленных соединений и, в частности, гидридов германия.

Проблема исследования физико-химических свойств теснейшим образом связана с изучением строения и свойств молекул, со знанием многочисленных молекулярных характеристик: надежно интерпретированных колебательных и вращательных спектров, параметров, характеризующих взаимодействие колебаний с вращениями, характеристик внутреннего вращения и т.п.

В свете этого особенно важную роль приобретает теория колебаний молекул, теория колебательно-вращательных взаимодействий, внутренних вращений, среднеквадратичных амплитуд.

В последние десятилетия внимание ученых привлечено также к теории колебаний молекул в f -пространстве, получившей развитие в работах Маслова, Годнева, Дешиуса, Пливы и др. Интерес к указанному варианту теории колебаний молекул вытекает из тех преимуществ, которыми обладает эта теория в сравнении с ее обычным вариантом.

Действительно, одной из центральных задач теории колебаний молекул является определение силового поля при колебаниях молекул, которое в координатном представлении характеризуется потенциальной функцией в виде квадратичной формы относительно выбранной системы естественных колебательных координат

$$2U = \hat{q} \hat{U} \hat{q} \quad / 1 /$$

и, следовательно, матрицей

$$\hat{U} = \|k_{ij}\| \quad / 2 /$$

силовых постоянных k_{ij} . Однако силовые постоянные k_{ij} и отвечающая им матрица $/ 2 /$ потенциальной энергии обладают рядом

- 3 -

существенных недостатков / ^{1,3,4} / :они зависят от всей совокупности колебательных координат q , а не только от q_i и q_j , т.е. инвариантны относительно преобразований q ; следовательно, они характеризуют силовое поле внутри молекулы неоднозначно. Более того, коэффициенты k_{ij} довольно сложно связаны с другими характеристиками молекулы, например, с длинами связей, поляризуемостью / ^{1,2} /; их применение при использовании данных по среднеквадратичным амплитудам и центробежному искажению затруднено / ¹²⁻¹⁴ /.

В теории колебаний молекул в f -пространстве, как известно / ^{1,2} /, роль колебательных координат играют обобщенные силы

$$\hat{f} = -\partial U / \partial q = -\hat{U} \hat{q} \quad . / 3 /$$

В этих переменных потенциальная и кинетическая энергия записываются в виде

$$2U = \hat{f} \hat{G} \hat{f} \quad , \quad 2T = \hat{f} \hat{G} \hat{T} \hat{G} \hat{f} \quad , / 4 /$$

где $\hat{G} = \|k_{ij}^*\|$ -матрица коэффициентов влияния k_{ij}^* .

Соответственно, уравнения колебаний в матричной форме записываются так:

$$\hat{G} \hat{f} + \hat{A} \hat{f} = 0 \quad , / 5 /$$

причем

$$\hat{A} = \|a_{ij}\| = \hat{T}^{-1} - \frac{\hat{T}^{-1} \hat{G} \hat{T}^{-1}}{\hat{G} \hat{T}^{-1} \hat{G}} \quad / 6 /$$

-матрица кинематических коэффициентов М.А.Ельяшевича.

Здесь силовое поле при колебаниях молекул характеризуется инвариантной матрицей коэффициентов влияния $\hat{G} = \|k_{ij}^*\|$, каждый из элементов которой, в отличие от k_{ij} , зависит только от пары обобщенных колебательных сил f_i и f_j и не зависит от остальных сил f_k / $k \neq i, j$ / ^{12,4,5}/. Таким образом, коэффициенты влияния инвариантны относительно преобразований переменных f , свободны

от влияния числа и типа переменных на их величины и несут в себе однозначную информацию о силовом поле молекулы.

В отличие от силовых коэффициентов k_{ij} , коэффициенты влияния обладают и другими примечательными свойствами: приближенно линейно связаны с другими характеристиками молекулы / ^{1,2} /, подчинены правилу средневзвешенных / ² /, что дает возможность находить многие из k_{ij} независимо от наличия хорошо интерпретированных колебательных спектров. Важное значение имеет тесная взаимосвязь матрицы коэффициентов влияния с матрицей средне-квадратичных амплитуд, установленная в / ^{12,13} /.

Таким образом, в связи с поисками более эффективных путей изучения термодинамических свойств, строения и свойств молекул, по крайней мере одновременно с обычным вариантом теории колебаний молекул, целесообразно развивать также теорию колебаний в f -пространстве.

Самостоятельный интерес представляет исследование влияния колебательно-вращательных взаимодействий на силовое поле молекулы и расчет постоянных, характеризующих эти взаимодействия. Особая роль колебательно-вращательных взаимодействий связана с тем, что они могут быть определены экспериментально. Эти постоянные являются коэффициентами при вкладе колебательно-вращательного взаимодействия в полную кинетическую энергию. Поэтому в решении проблемы определения эффективного силового поля молекулы центральное место занимает теория матрицы кинетической энергии.

Общая теория матрицы кинетической энергии с учетом колебательно-вращательных взаимодействий была впервые решена сравнительно недавно в работах Маслова и Сорокина / ^{6,7} /. Однако авторы / ^{6,7} / не ставили задачи выяснения влияния колебательно-вращательных взаимодействий на силовое поле молекулы.

Между тем, исследование такого рода представляет несомненный

интерес.

Таким образом, изучение термодинамических свойств и колебательных спектров практически важных соединений и связанных с этим еще не совсем ясных или нерешенных вопросов теории колебаний молекул в f -пространстве представляет собой одну из актуальных задач.

Настоящая диссертация как раз и посвящена изучению указанных выше вопросов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, "Приложения" и списка литературы.

I

В первой главе, которая является вводной, содержится краткий обзор основных вопросов теории колебаний молекул. Дан анализ методов определения силового поля и форм колебаний. Здесь же рассмотрены некоторые методы расчета термодинамических свойств веществ в газовой фазе, в том числе газов, молекулы которых содержат вращающиеся группы атомов.

II

Во второй главе: I/ обобщен метод /³/ учета дополнительных условий в матрице коэффициентов влияния $\hat{G} = \|\kappa_{ij}^*\|$ в случае произвольного числа дополнительных соотношений.

Решение задачи выполнено с использованием уравнений Лагранжа с неисключенными связями, записанных для обобщенных сил, т.е.

$$T\hat{G}\hat{f} + \hat{f} = \hat{\tilde{a}}\hat{L} \quad , \quad / 7 /$$

где $\hat{\tilde{a}}$ -прямоугольная матрица

$$\hat{\tilde{a}} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{\ell 1} & a_{\ell 2} & a_{\ell 3} & \dots & a_{\ell n} \end{vmatrix}$$

ческого равновесия двенадцати реакций изотопного обмена смешанных йодидов бора. Формулы дают возможность из совокупности реакций изотопного обмена B^{IO} на B^{II} выбрать наиболее выгодные в практическом отношении.

Результаты расчета термодинамических свойств всех исследуемых соединений оформлены в виде табличного материала и вынесены в "приложение".

Результаты диссертационной работы докладывались:

- 1) на XXIII герценовских чтениях ЛГПИ им. А. И. Герцена (1970)
- 2) на XXIV герценовских чтениях ЛГПИ им. А. И. Герцена (1971)
- 3) на XXV герценовских чтениях ЛГПИ им. А. И. Герцена (1972)

Основные материалы диссертации опубликованы

в следующих работах:

- 1) Зайцев Н. М., Сорокин К. В., Маслов П. Г., Термодинамика изотопного обмена йодидов бора, ЖПХ, 44, 2202 (1971).
- 2) Зайцев Н. М., Маслов П. Г., К термодинамике галогенидов германия, ЖПХ 45, 2184 (1972)
- 3) Зайцев Н. М., Маслов П. Г., К термодинамике некоторых производных гидрида германия, содержащих S, P и C, ЖПХ 47, 1407 (1974)
- 4) Маслов П. Г., Зайцев Н. М., Рымкевич П. П., К теории колебаний молекул с учётом кориолисовых взаимодействий, сб. Физика твёрдого тела, ЛГПИ им. А. И. Герцена, стр. 118 (1973)
- 5) В. И. Иволгин, Н. М. Зайцев, К термодинамике силанциклобутанов XXV Герценовские чтения, Общая и экспериментальная физика, ЛГПИ им. А. И. Герцена, 54, (1971)

Цитированная литература

1. Маслов П. Г., Диссертация, ЛИТМО, Л., (1949)
2. Маслов П. Г., Диссертация, МГПИ им. Ленина, М., (1953)

3. Маслов П. Г., Опт. и спектр., АН СССР, 15, 553 (1963).
4. Маянц Л. С., Тр. ФИАН, 5, 63 (1950).
5. Сивин С., Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды,
Изд. "Мир", М., 1971.
6. Маслов П. Г., Сорокин Ю. В., ДАН СССР, 202, 384 (1972).
7. Сорокин Ю. В., Диссертация, ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1971.
8. Маслов П. Г., Антонов А. А., Маслов Ю. П., ЕФХ АН СССР, 20, 362,
(1966); ТВТ АН СССР, 5, 278 (1967).
9. Маслов Ю. П., Маслов Ю. П., Оптика и спектроскопия, 3, 38 (1957).
10. Маслов Ю. П., Антонов А. А., ЕФХ АН СССР, 44, 2, 320 (1970).
11. Поляков Ю. М., Оптика и спектроскопия, 32, 501 (1972).
12. Decius J. C., J. Chem. Phys., 38, 241, (1963).
13. Decius J. C., J. Chem. Phys., 39, 1130 (1963).
14. Pleva J., Tomon S., Jenc F., J. Molec. Spectr., 16, 24 (1965).
15. Laurie V., J. Chem. Phys., 30, 1210 (1959).
16. Cox A., Varma R., J. Chem. Phys., 46, 2007 (1967).