

Сравнение результатов расчета энергии по уравнению (8) и формуле Слэтера [2] приведено в табл. 2.

Можно видеть, что в большинстве случаев расчеты по уравнению (8) дают лучшее согласие с экспериментом, чем эмпирическая формула Слэтера.

Таким образом, показана возможность неэмпирического описания энергии многоэлектронных одноядерных систем, не прибегая к решению уравнения Шредингера.

В рамках рассмотренного формализма чрезвычайный интерес представляет возможность конкретизации вида уравнения Шредингера для N -электронных систем:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \\ i > j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} \right) \Phi = (AZ^2 + BZ)\Phi, \quad (9)$$

что, возможно, облегчит поиск собственных функций и собственных значений уравнения Шредингера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – М. : Наука, 1974.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул: Электронные оболочки. – М. : Высш. шк., 1979.
3. Морс Ф., Фешибах Г. Методы теоретической физики. Т. 1. – М. : Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. Т. 1. / Под ред. Дж. Сигала. – М. : Мир, 1980.
5. Бете Г.А. Квантовая механика. – М. : Изд-во иностр. лит., 1965.
6. Введение в квантовую химию / Под ред. С. Нагакура, Т. Накадзима. – М. : Мир, 1982.
7. Козман У. Введение в квантовую химию. – М. : Изд-во иностр. лит., 1960.
8. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – М. : Энергоатомиздат, 1991.

Кубанский государственный
университет

Статья поступила
25 апреля 1996 г.

УДК 538.113

В.Т. Панюшкин, С.Н. Болотин, А.В. Ващук

ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМАЛИЗМА СПИНОВОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ К ОПИСАНИЮ ФОРМЫ ЛИНИИ СПЕКТРА ЭПР ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В РАСТВОРАХ

Для описания формы линии спектра ЭПР в настоящее время разработан ряд теорий, дающих только качественное совпадение с экспериментом. Наличие в растворе нескольких видов парамагнитных частиц, как, например, в системе с комплексообразованием, усложняет эту задачу. Построение теоретического спектра как суммы спектров частиц различного типа, представленных в виде кривых Лоренца, Гаусса или их свертки [1],

возможно лишь в случае медленного (в шкале времени ЭПР) обмена [2]. Известно [3], что квантово-механический метод спиновой матрицы плотности позволяет рассчитывать достаточно сложные спектры систем с различного рода обменом. Ранее метод спиновой матрицы плотности применялся для описания спектров ЯМР при наличии диамагнитно-парамагнитного обмена [4, 5].

Настоящая работа посвящена применению метода спиновой матрицы плотности для описания формы линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса систем, участвующих в реакциях комплексообразования типа



где M — парамагнитная частица; L — лиганд. Расчет формы линии спектра при наличии такого обмена сводится к решению связанных уравнений движения для матриц плотности состояний M (ρ_0), ML_k (ρ_k):

$$\begin{aligned} (\rho_2 - \rho_1)/\tau_{01} + (i/h) [\rho_0, H_0] + R_0 \cdot \rho_0 &= 0, \\ (\rho_0 - \rho_1)/\tau_{10} + (\rho_2 - \rho_1)/\tau_{12} + (i/h) [\rho_1, H_1] + R_1 \cdot \rho_1 &= 0, \\ \dots &\dots \\ (\rho_{k-1} - \rho_k)/\tau_{kk-1} + (\rho_{k+1} - \rho_k)/\tau_{kk+1} + (i/h) [\rho_k, H_k] + R_k \cdot \rho_k &= 0, \\ \dots &\dots \\ (\rho_{n-1} - \rho_n)/\tau_{nn-1} + (i/h) [\rho_n, H_n] + R_n \cdot \rho_n &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где R_k — релаксационные матрицы; H_k — спин-гамильтонианы для состояний ML_k ; τ_{ij} — средние времена жизни состояния i до перехода в состояние j .

Спин-гамильтониан такой системы для несвязанной частицы M в приближении сильного поля имеет вид

$$H_0 = g_0 \cdot \beta [(H_{0r} - H)S_z + H_1 \cdot S_x] + A_0 \cdot I \cdot S, \quad (3)$$

где H_{0r} — значение магнитной индукции в точке резонанса; H_1 — амплитуда постоянного радиочастотного поля; A_0 — константа СТВ. Остальные обозначения общепринятые.

Спин-гамильтониан связанной частицы получается из (3) заменой H_{0r} , g_0 и A_0 на соответствующие значения для связанной частицы.

Форма линии спектра определяется выражением

$$S(H) = \sum_{k=0}^n \rho_k \cdot \text{Im}[\text{Sp}(S^+ \cdot \rho_k)], \quad (4)$$

где ρ_k — мольные доли ML_k , которые находятся из выражений для констант равновесия реакции (1) и условий материального баланса.

Из (4) видно, что для нахождения формы линии спектра необходимо определить элементы матриц плотности, попадающие на диагональ произведения матрицы плотности и спинового оператора повышения S^+ .

Используя (2), получим систему из $(n+1)(2J+1)$ уравнений (J — значение ядерного спина металла-комплексообразователя), в случае $A \ll g \beta H$ — распадающуюся на $2J+1$ подсистемы из $n+1$ уравнений с комплексными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \frac{ig_0\beta}{h} (H_{0r} + m_j a_0 - H) \rho_0^{4+j,j} - \frac{\rho_0^{N+j,j}}{T_1^j} + \frac{\rho_0^{N+j,j} - \rho_0^{N+j,j}}{\tau_{01}} &= iC, \\ \frac{ig_1\beta}{h} (H_{1r} + m_j a_1 - H) \rho_1^{4+j,j} - \frac{\rho_1^{N+j,j}}{T_2^j} + \frac{\rho_0^{N+j,j} - \rho_1^{N+j,j}}{\tau_{10}} + \frac{\rho_2^{N+j,j} - \rho_1^{N+j,j}}{\tau_{12}} &= iC, \\ \dots &\dots \\ \frac{ig_n\beta}{h} (H_{nr} + m_j a_n - H) \rho_n^{4+j,j} - \frac{\rho_n^{N+j,j}}{T_n^j} + \frac{\rho_{n-1}^{N+j,j} - \rho_n^{N+j,j}}{\tau_{nn-1}} &= iC. \end{aligned} \quad (5)$$

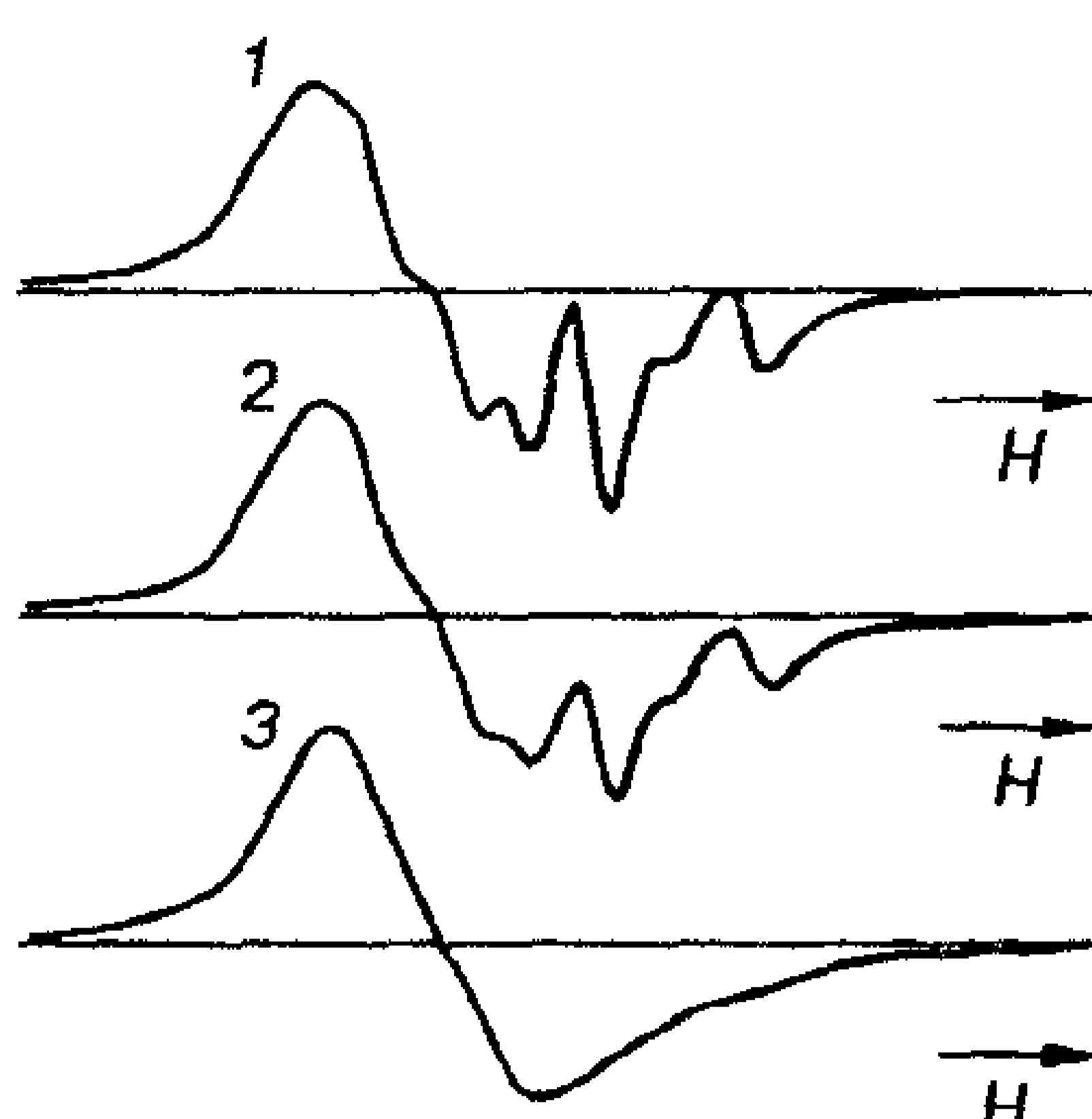


Рис. 1. Модельные спектры ЭПР системы (8) для различных скоростей обмена ($p_0=0,6$, $p_1=0,28$, $p_2=0,12$; $g_0=2,18$, $g_1=2,13$, $g_2=2,06$; $A_0=3,5$ мТл, $A_1=5$ мТл, $A_2=6$ мТл, $\alpha=7 \cdot 10^8$, $\beta=8 \cdot 10^7$, $\gamma=8 \cdot 10^6$, $\tau_{21}=\tau_{32}=10^{-7}$ (1), 10^{-8} (2), 10^{-9} с (3))

Здесь $N=2J+1$; m_j — значение проекции ядерного спина; a_k — константа СТВ в теслах; T_k^j — параметры, определяющие уширение j -й компоненты СТС в спектре ML_k за счет процесса релаксации, зависимость которых от j передается уравнением Кивелсона [6]

$$1/T_j = \alpha + \beta m_j + \gamma m_j^2. \quad (6)$$

При составлении уравнений мы считали, что влияние члена гамильтониана, ответственного за взаимодействие с внешним электромагнитным полем дает положительную или отрицательную константу C , выбираемую в качестве масштабного множителя [7]:

$$H_1 (\rho^{ii} - \rho^{jj}) = C. \quad (7)$$

Таким образом, форма линии спектра ЭПР зависит от состава раствора, констант равновесия реакции (1), спектральных характеристик обменивающихся частиц (ширина линии, g -фактор, константа СТВ) и средних времен жизни состояний.

Для построения теоретического спектра необходимо решать системы уравнений (5) для всех компонент СТВ в каждой точке спектра, для чего можно использовать стандартный алгоритм Гаусса, записав предварительно (5) в виде с действительными коэффициентами. В случае большой размерности систем уравнений (5) для большого числа обменивающихся частиц целесообразнее использовать метод Бинша [8].

Поиск оптимальных значений вышеуказанных параметров основан на минимизации среднеквадратичного отклонения теоретического спектра, рассчитанного по уравнению (4), от экспериментального.

В качестве примера была рассмотрена система с трехпозиционным обменом:



где M — ион меди (II).

На рис. 1 представлена модельная зависимость спектра ЭПР системы (8) от скорости обмена лигандов. При значениях средних времен жизни комплексов больше 10^{-7} разница между спектром, построенным по уравнению (4), и спектром, представляющим собой суперпозицию лоренцевых линий отдельных компонент СТВ для различных состояний иона в растворе, ничтожно мала (< 0,1 %). При более высоких скоростях обмена уширение линии, вызываемое обменом $M \leftrightarrow ML \leftrightarrow ML_2$, становится существенным, и представление линии спектра в виде суммы спектров отдельных частиц невозможно.

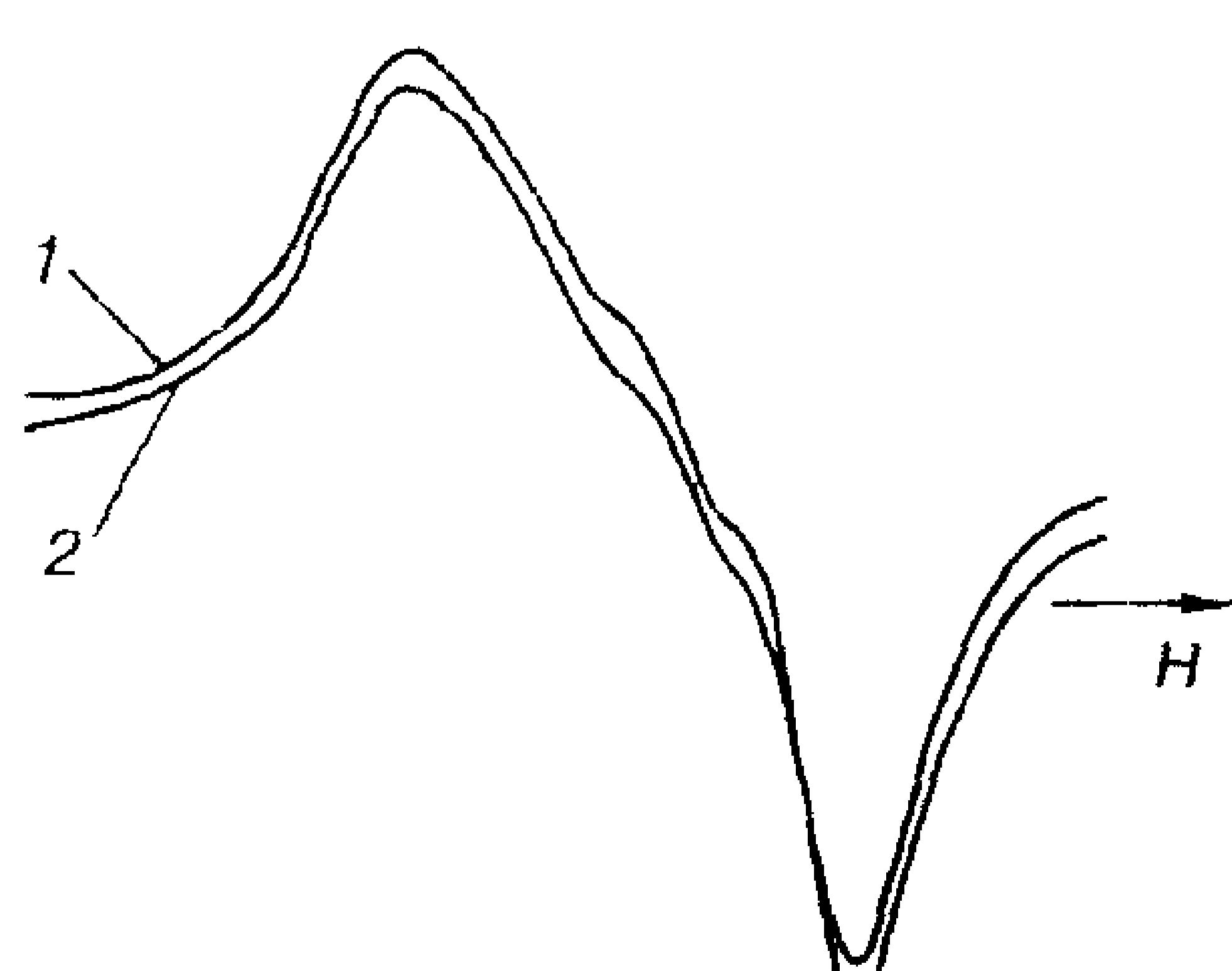


Рис. 2. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры ЭПР водного раствора ацетата меди (II)

На рис. 2 приведены экспериментальный и теоретический спектры водного раствора ацетата меди(II). Параметры гидратированного иона меди(II) взяты из [9], равновесные концентрации обменивающихся частиц определены из справочных данных для констант равновесия. В процедуре итеративной подгонки по критерию минимизации среднеквадратичного отклонения использованы полученные нами экспериментальные спектры ЭПР с различными соотношениями концентраций иона меди(II) и ацетат-иона ($C_{\text{Cu}^{2+}} / C_{\text{Ac}^-} = 2, 4, 6, 8, 10$). Спектры сняты на спектрометре RADIOPAN SE/X 2543. В результате были определены параметры спин-гамильтониана, а также значения времен жизни и параметры в уравнении (6) для комплексов:

	<i>g</i>	<i>A</i> (МГц)	$-\lg \tau$	α	β	γ
$[\text{CuCH}_3\text{COO}]^+$	2,186	130	7,8	$8,7 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	2,178	117	7,0	$8,0 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$

Величина среднеквадратичного отклонения для приведенного набора параметров равна $5 \cdot 10^{-4}$ (спектр нормирован по интенсивности на единицу).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. - М.:Наука, 1993.
2. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. // Журн. структур. химии. - 1976. - 17, № 3. - С. 530 – 534.
3. Alexander S. // J. Chem. Phys. - 1962. - 37. - P. 974 – 982.
4. Панюшкин В.Т., Шумкин А.М., Букилский В.Д. // Координац. химия. - 1980. - 6, № 11. - С. 1626 – 1630.
5. Панюшкин В.Т., Ващук А.В., Шумкин А.М. // Теорет. и эксперим. химия. - 1991. - № 6. - С. 745 – 750.
6. Wilson R., Kivelson D. // J. Chem. Phys. - 1966. - 44. - P. 154 – 161.
7. Alexander S. // J. Chem. Phys. - 1962. - 37. - P. 967 – 974.
8. Binsch G. // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - 91. - P. 1304 – 1309.
9. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. - М.:Наука, 1979.

Кубанский государственный
университет

Статья поступила
3 июля 1995 г.;
с доработки —
21 декабря 1995 г.

УДК 541.67:547.297

В.П. Фешин, М.Ю. Коньшин
Ab initio РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ СЮССОСИ

Полагают, что особенности электронного распределения в молекулах ряда XCOCl обусловлены сопряжением между неподеленной парой электронов атома Cl и π -электронной системой карбонильной группы. С его существованием согласуются большие величины параметров асимметрии (η)