

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., Лифшиц 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., Фешбах 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 ЛИНИЙ 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 комплексобразованием, усложняет эту задачу. Построение теоретического спектра как суммы спектров частиц различного типа, представленных в виде кривых Лоренца, Гаусса или их свертки [1],

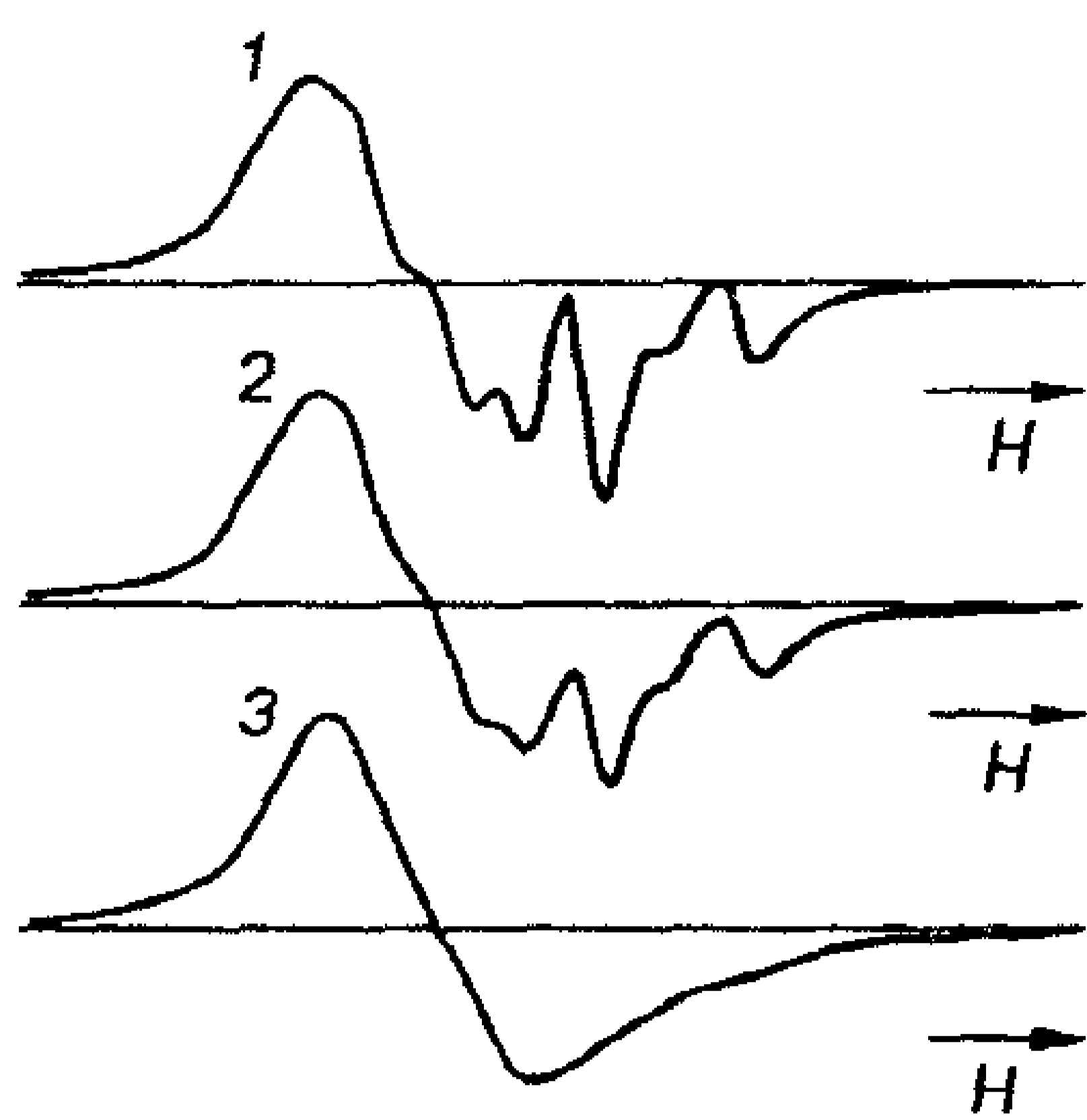


Рис. 1. Модельные спектры ЭПР системы (8) для различных скоростей обмена ($p_0=0,6$, $p_1=0,28$, $p_2=0,12$; $g_0=2,18$, $g_1=2,13$, $g_2=2,06$; $A_0=3,5$ мТл, $A_1=5$ мТл, $A_2=6$ мТл, $\alpha=7 \cdot 10^8$, $\beta=8 \cdot 10^7$, $\gamma=8 \cdot 10^6$, $\tau_{21}=\tau_{32}=10^{-7}$ (1), 10^{-8} (2),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

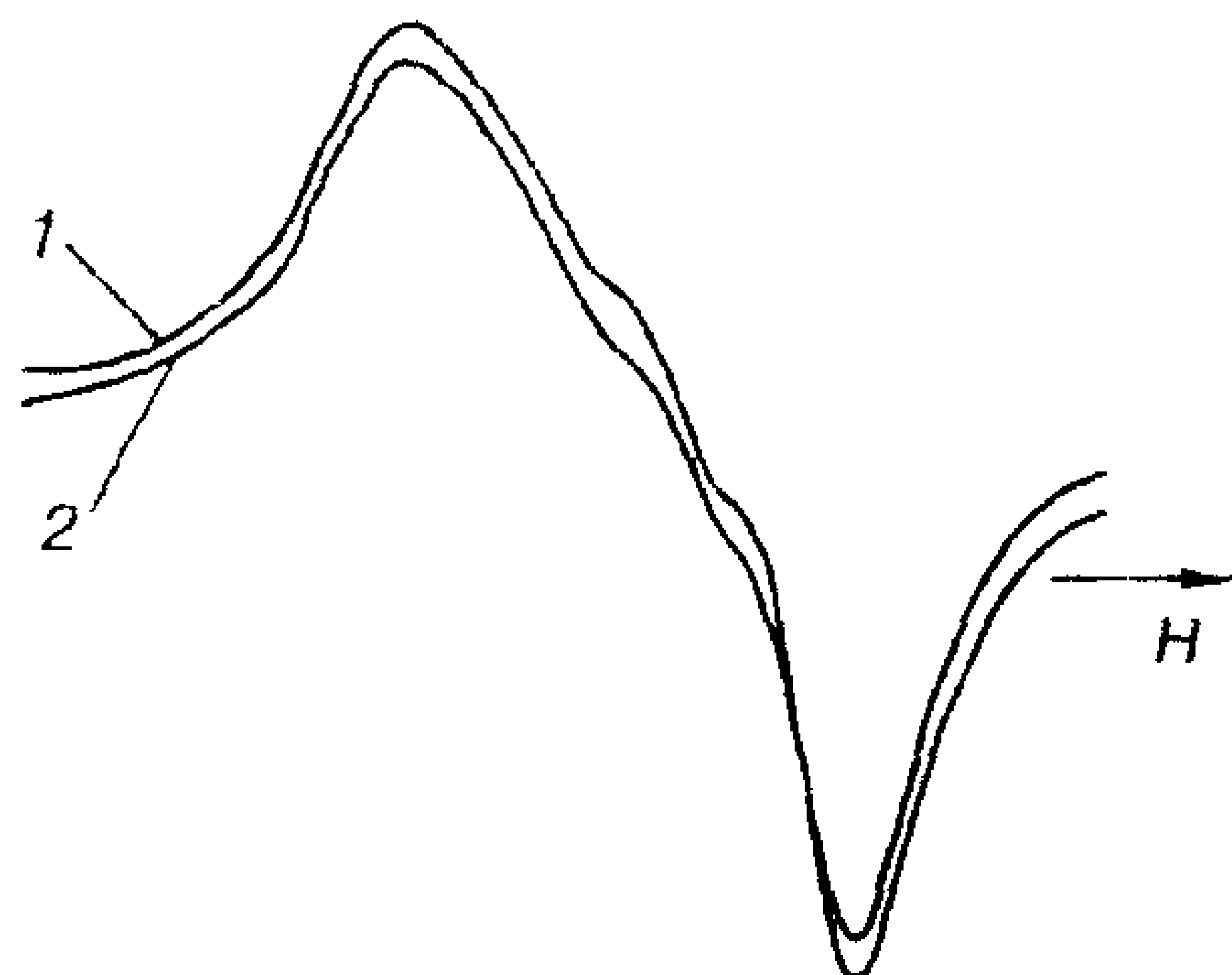


Рис. 2. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры ЭПР водного раствора ацетата меди (II)

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-аниона ($C_{\text{Cu}^{2+}} / C_{\text{Ac}^-} = 2, 4, 6, 8, 10$). 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:

	g	$A(\text{МГц})$	$-\lg \tau$	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., Буиклиский В.Д. // Координац. химия. – 1980. – 6, № 11. – С. 1626 – 1630.
5. Панюшкин В.Т., Вацук 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., Костромана 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 СЮССОСІ

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