

На основании проведенного анализа можно утверждать, что температурная зависимость параметра Δ представима как сумма двух членов: линейного и логарифмического:

$$\Delta(T) = P_1(T) - S(T)T.$$

Полином первого порядка $P_1(T) = E_{\text{вак}} + E_{\text{муи}} - e\varphi_A(T)$ имеет слабую температурную зависимость. Проведенные опыты по измерению кривых задержки в широком температурном интервале позволили определить функцию $\Delta(T)$ (см. рис. 4), а следовательно, и $S(T)$ (пунктирная линия на рис. 4). Таким образом, обосновывается возможность использования методов эмиссионной электроники в высокотемпературной физике переходных металлов. Как следует из наших опытов, точность измерения $\Delta(T)$ не менее чем на порядок превышает точность измерения $E_{\text{вак}}$ теплотехническими способами.

Авторы благодарны проф. А. А. Кузовникову и проф. А. А. Качнельсону за полезные обсуждения и канд. физ.-мат. наук В. А. Маштаковой за помощь в измерениях ВАХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Маштакова В. А., Шишкин Б. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1979. 30, № 2. С. 99—102. [2] Маштакова В. А. и др. // Изв. вузов. Радиофизика. 1985. 28, № 3. С. 372—378. [3] Филиппов Л. П. Измерение свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М., 1967. [4] Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. М., 1983. [5] Маштакова В. А., Наумова Л. Ю., Шишкин Б. Б. // Поверхность. 1984. № 2. С. 74—78. [6] Schilling W. // J. Nucl. Mat. 1978. 69/70. P. 465—479. [7] Голоскокова Л. Ю., Кузовников А. А., Шишкин Б. Б. // Тез. Всесоюз. симпоз. «Физика поверхности твердых тел». Киев, 1983. С. 110—111.

Поступила в редакцию
23.10.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 2

УДК 538.214:541.571.3

СТАТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

М. Н. Зубцов, В. В. Ищенко

(кафедра магнетизма)

Предложен метод расчета статической магнитной восприимчивости полимерных углеводородных молекул, основанный на моделировании функции распределения электронной плотности молекулы произвольной длины.

Важной характеристикой полимерных соединений при исследовании их с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также при изучении их структуры является статическая магнитная восприимчивость. Расчет ее в общем виде является чрезвычайно сложной квантово-механической задачей. Поэтому, как правило, для ее решения используют различные приближенные методы [1, 2], основанные на предположении об аддитивности восприимчивостей имеющих в молекуле связей. Если для σ -остова это предположение имеет достаточные основания [1—3], то этого нельзя сказать о π -электронной системе, на что указывает, например, анализ π -электронной плотности иона H_2^+ , результаты расчета которой приведены в [3]. На неаддитивность восприимчивости π -электронной системы указывал и Дорфман [1]. Расчеты восприимчивостей отдельных связей проводились обычно вариационно.

ционным методом [4—6], который весьма трудно применить к сложной молекуле. Поэтому в данной статье предлагается метод расчета статической магнитной восприимчивости полимерных молекул, основанный на аддитивности восприимчивостей σ -остова и моделировании функции π -электронной плотности молекулы.

Основной вклад в статическую восприимчивость органических полимеров дает ланжевеновский член [2]:

$$\chi_A = - \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_{\alpha} \overline{r_{\alpha}^2}, \quad (1)$$

$$\overline{r_{\alpha}^2} = \int \rho_{\alpha}(r) r^2 d^3r, \quad (2)$$

$$\rho_{\alpha}(r) = \langle \Psi_{\alpha}(r) | \Psi_{\alpha}(r) \rangle, \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро, e , m — заряд и масса электрона соответственно, c — скорость света, $\rho_{\alpha}(r)$ — функция распределения электронной плотности в состоянии α , $\Psi_{\alpha}(r)$ — волновая функция электронов в состоянии α .

Можно считать [1], что основной парамагнитный вклад дают π -электроны, орбитали которых не обладают сферической симметрией. Тогда их парамагнитную восприимчивость можно вычислить по формуле [1]

$$\chi_p = \frac{1}{3} \left[\frac{(\Delta\chi_{dzy})^2}{\chi_{dxx}} + \frac{(\Delta\chi_{dxz})^2}{\chi_{dyy}} + \frac{(\Delta\chi_{dyx})^2}{\chi_{dzz}} \right], \quad (4)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \chi_{dxx} &= - \frac{N_A e^2}{4mc^2} \sum_{\alpha} [\overline{y_{\alpha}^2} + \overline{z_{\alpha}^2}] = \chi_{dy} + \chi_{dz}, \\ \chi_{dyy} &= - \frac{N_A e^2}{4mc^2} \sum_{\alpha} [\overline{x_{\alpha}^2} + \overline{z_{\alpha}^2}] = \chi_{dx} + \chi_{dz}, \\ \chi_{dzz} &= - \frac{N_A e^2}{4mc^2} \sum_{\alpha} [\overline{y_{\alpha}^2} + \overline{x_{\alpha}^2}] = \chi_{dy} + \chi_{dx}, \\ \Delta\chi_{dq_1q_2} &= \chi_{dq_1q_1} - \chi_{dq_2q_2}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Как видно из приведенных выше формул, при вычислении статической магнитной восприимчивости возникает задача вычисления величин типа $\overline{r^2}$, $\overline{x^2}$, и т. д. То есть статическая магнитная восприимчивость определяется распределением в пространстве электронной плотности молекулы. Наиболее корректный учет электронной плотности дает метод молекулярных орбиталей (МО) [3], но в его рамках аналитический расчет величин типа $\overline{r^2}$ возможен лишь при использовании простейшего базиса 1ξ — CO для небольших комплексов, например C_2H_4 . Поэтому для расчета статической восприимчивости будем, базирясь на методе МО, моделировать функцию распределения π -электронной плотности. Восприимчивость σ -остова учтем в виде суммы восприимчивостей отдельных связей, их расчет проводился в работах [4—6].

Будем представлять функцию распределения плотности π -электронной подсистемы в виде суммы π -электронных функций плотностей пар ионов углерода, расположенных в различных узлах углеродного

скелета полиена, т. е. практически суммами π -электронных плотностей, аналогичных π -электронной плотности молекулы C_2H_4 , но с расстояниями между С, равными na , где a — параметр цепи в углеродном скелете, n — разность номеров узлов, в которых расположены рассматриваемые ионы С. Расчет плотности пар С—С был проведен методом МО с использованием базиса $1\xi - CO$:

$$\rho_n(r) = \frac{1}{2(1 + S_n)^2} (2\xi)^{10} \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \left(\frac{an}{2}\right)^4 \cos^4 \varphi [(\xi^2 - 1)^2 (1 - \eta^2)^2] [\exp(-2a \times \\ \times n\xi(\gamma - \eta)) + \exp(-2an\xi(\gamma + \eta)) + 6 \exp(-2an\xi\gamma) + 4 \exp(-an\xi(2\gamma - \eta)) + \\ + 4 \exp(-an\xi(2\gamma + \eta))], \quad (6)$$

где γ, η, φ — эллипсоидальные переменные, ξ — параметр в уравнениях Хартри—Фока—Рутана, соответствующий минимальному значению полной энергии.

Тогда для полной π -электронной плотности молекулы получим

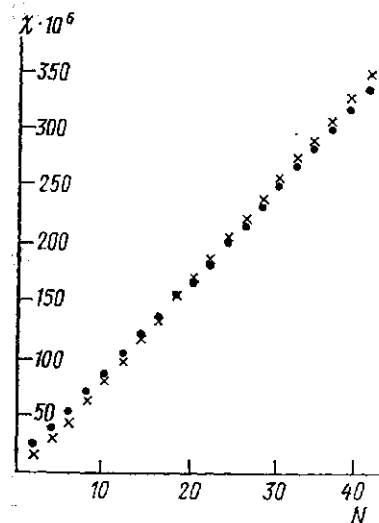
$$\rho(r) = \sum_{n=1}^M A_n \frac{S_n}{S_1} \rho_n(r), \quad (7)$$

где A_n — число пар n -х соседей (например, для полиена с остовом из N ионов углерода $A_n = (N - n)$), M — максимальный номер соседа (для полиена с остовом из N ионов С, каждый из которых имеет π -электрон, это $N - 1$), уменьшение вкладов пар С—С в полную π -электронную плотность молекулы при увеличении расстояния между ионами С учтено домножением π -электронной плотности каждой пары на S_n/S_1 , где

$$S_n = \langle \psi_i | \psi_{i+n} \rangle, \quad (8)$$

$$S_1 = \langle \psi_i | \psi_{i+1} \rangle, \quad (9)$$

S_n — интеграл перекрытия π -электронных волновых функций n -х соседей, S_1 —



Зависимость восприимчивости полиена χ от числа ионов углерода N . Восприимчивость рассчитана по предложенному в работе методу с параметром цепи $a = 1,5 \text{ \AA}$ (точки) и по методу Паскаля (крестики)

интеграл перекрытия π -электронных волновых функций ближайших соседей.

Используя уравнения (1), (2) с учетом (7), находим ланжевенговскую восприимчивость π -электронной подсистемы, а используя (4), (5), (7) — ее парамагнитную восприимчивость. Для расчета полной статической магнитной восприимчивости необходимо сложить восприимчивости σ - и π -электронных подсистем и восприимчивости электронов внутренних оболочек ионов, которые не участвуют в образовании связей:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4, \quad (10)$$

где χ_1 — восприимчивость σ -остова, равная сумме восприимчивостей имеющихся в молекуле С—С и С—Н связей, χ_2 — сумма восприимчивостей ионов C^{4+} , χ_3 — диамагнитная восприимчивость π -электронной подсистемы, χ_4 — парамагнитная восприимчивость π -электронной подсистемы.

Для нелинейных молекул вместо параметра цепи a вводится параметр $a_{эфф}$, равный проекции a на выбранную ось молекулы.

Результаты, полученные при вычислении статической магнитной восприимчивости некоторых молекул по предложенному в работе методу (χ_R), приведены в таблице; там же для сравнения приведены экс-

Название и структурная формула	$-\chi_R \cdot 10^6$	$-\chi_{эксп} \cdot 10^6$
Этилен $CH_2=CH_2$	19,4	$18,8 \pm 0,8$
Тетраметилэтилен $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	64,5	65,9
Аллен $CH_2=C=CH_2$	24,8	$25,3 \pm 0,8$
1,2-Бутадиен $CH_2=C=CH-CH_3$	34,7	$35,6 \pm 0,8$
1,3-Бутадиен $CH_2=CH-CH=CH_2$	33,8	$32,1 \pm 0,8$
1-Бутен $CH_2=CH-CH_2-CH_3$	41,6	$41,0 \pm 0,8$
н-Октен $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH_2$	87,3	89,5

периментальные результаты ($\chi_{эксп}$), взятые из работ [1, 7]. На рисунке показаны результаты расчета статической магнитной восприимчивости линейных полиэтиленов (точки), которые из-за отсутствия экспериментальных данных сравниваются с результатами, полученными при расчете восприимчивости по методу, предложенному Паскалем (крестики).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., 1961. [2] Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М., 1955. [3] Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М., 1983. [4] Каплиенко А. К., Чишко К. А. Препринт ФТИНТ АН УССР № 16-83. Харьков, 1983. [5] Каплиенко А. К., Чишко К. А. Препринт ФТИНТ АН УССР № 01-84. Харьков, 1984. [6] Tillieu J./Ann. de Phys. 1957. 2, N 7—8. [7] Barter C., Meisenheimer R. G., Stevenson D. P./J. Phys. Chem. 1960. 64, N 9. P. 1312—1316.

Поступила в редакцию
02.12.86