

К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА
В СПЕКТРАХ ЯМР ФТОРА В НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛАХ
И РАСПЛАВАХ

В. А. Засуха

Для кристаллов A_2MF_6 , расплавов MF_2+AF (А, М — соответственно щелочной и переходный элементы) в кластерном приближении (ион MF_6^{2-} окружен восемью катионами A^+ в случае кристаллов и четырьмя для расплавов) методом линейных комбинаций молекулярных орбиталей (ЛКМО), состоящих из верхних двух орбиталей $2t_{2g}$ и $2e_g$ иона MF_6^{2-} и симметризованных из s орбиталей катионов A^+ (волновые функции остальных электронов считаются такими же, как в изолированных фрагментах) решена задача влияния катиона A^+ на химический сдвиг фтора. Диамагнитная составляющая $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ в ряду ионов щелочных элементов увеличивается, а парамагнитная $\sigma_{\alpha\alpha}^p$, наоборот, уменьшается. Общий химический сдвиг $\sigma_{\alpha\alpha}$ в зависимости от центрального иона подчиняется закономерностям: 1) иметь максимум, 2) увеличиваться, 3) уменьшаться, 4) не изменяться и 5) иметь минимум.

В работах [1-4] в кластерном приближении разработана теория изменения частоты и интенсивности электронных $d-d$ -переходов в кристаллах A_2ML_6 и расплавах ML_2+AL [М, А — соответственно переходный и щелочной (щелочноземельный) элементы, L — галоген] при замене Li на Na, K, Rb, Cs или на щелочноземельные элементы, которая позволила объяснить экспериментальные данные [5, 6]. Кластер представляет собой куб, в центре которого помещен М, на гранях — шесть анионов L^- , в вершинах — восемь катионов A^+ . В расплаве ML_2+AL при изменении относительной концентрации кубическое поле восьми катионов A^+ может переходить в другие, например тетраэдрическое.

В данном сообщении аналогичная задача решается по отношению к химическому сдвигу в спектрах ЯМР фтора.

Компоненты тензора диамагнитной $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ и парамагнитной $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ части химического сдвига $\sigma_{\alpha\alpha}$ ($\sigma_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha\alpha}^d + \sigma_{\alpha\alpha}^p$) в атомных единицах записываются, согласно Ремзи [7],

$$\sigma_{\alpha\alpha}^d = 1/2 \langle \Psi_0 | \sum_{j, \beta \neq \alpha} \frac{r_{\beta j}^2}{r_j^3} | \Psi_0 \rangle = 1/2 \langle \Psi_0 | \sum_j d_j | \Psi_0 \rangle, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\alpha}^p &= -(\Delta E)^{-1} \langle \Psi_0 | \sum_{j,k} \frac{L_{\alpha j} L_{\alpha k}}{r_k^3} | \Psi_0 \rangle = -(\Delta E)^{-1} \langle \Psi_0 | \sum_j \frac{L_{\alpha j}^2}{r_j^3} + \sum_{k \neq j} \frac{L_{\alpha j} L_{\alpha k}}{r_k^3} | \Psi_0 \rangle = \\ &= -(\Delta E)^{-1} \langle \Psi_0 | \sum_j p_j + \sum_{k \neq j} p_{jk} | \Psi_0 \rangle, \quad (2) \end{aligned}$$

где ради сокращения записи введены обозначения одноэлектронного диамагнитного d_j , парамагнитного p_j и двуэлектронного p_{jk} парамагнитного операторов.

При определении многоэлектронной функции Ψ_0 основного состояния воспользуемся приближением ЛКМО [8] и электронных групп [1, 2]. Целесообразность этого приближения ранее доказана применительно к спектрам $d-d$ -переходов [1, 2] и к адсорбции [9]. Сущность приближе-

ния применительно к нашему кластеру состоит в следующем. Кластер делится на два фрагмента — ион ML_6^{n-6} и восемь катионов A^+ , а электроны — на две подгруппы. В первую подгруппу включим электроны «остовных» оболочек катионов A^+ и электроны глубоких уровней иона ML_6^{n-6} , кроме двух верхних $2t_{2g}$ и $2e_g$, которые составят вторую подгруппу. Одноэлектронные функции первой подгруппы считаем такими же, как и в изолированных фрагментах, потому что они локализованы («остовные» электроны катионов A^+ ; «остовные» и «связывающие» электроны иона ML_6^{n-6} ; соответствующие им уровни расположены глубоко [10]). Для электронов верхних уровней $2t_{2g}$ и $2e_g$ учтем их делокализацию на s -орбитали катионов A^+ . Как нами показано в [1, 2], из s -орбиталей составляются групповые орбитали представления T_2 и не составляют для E -представления. Поэтому электроны $2e_g$ включим в первую подгруппу, а для T_2 -представления запишем волновую функцию, согласно [1, 2, 8], в виде

$$\varphi_i = a_n |n_i\rangle + a_s |s_i\rangle, \quad (3)$$

где $n_i = 2t_{2g}$, s_i — групповая орбиталь, $i=3$ — кратность вырождения, a_n, a_s для всех трех функций одинаковы, поскольку рассматриваем диамагнитные с закрытой $2t_{2g}^3$ -оболочкой комплексы. Многоэлектронную функцию Ψ_0 представим в виде антисимметризованного произведения детерминантных функций $\Psi_1(\mu, \mu')$ и $\Psi_2(i)$ подгрупп электронов

$$\Psi_0 = A \Psi_1(\mu, \mu') \Psi_2(i), \quad (4)$$

где A — оператор перестановки пары электронов местами между группами; μ и μ' относятся к электронам первой подгруппы соответственно иона ML_6^{n-6} и катионов A^+ .

Теперь сделаем следующее: подставим (4) в (1), (2) с учетом (3); чтобы выделить в полученных выражениях ${}^0\sigma_{\alpha\alpha}^d$ и ${}^0\sigma_{\alpha\alpha}^p$, характерных для изолированного иона ML_6^{n-6} , добавим $\sum_i (d_1)_{n_i n_i}$ к $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ в (4) и $-(\Delta E)^{-1} \sum_i \{ (p_{12})_{n_i n_i} + \sum_{\mu} [2 (p_{12})_{\mu\mu}^{n_i n_i} - (p_{12})_{\mu n_i}^{n_i \mu}] + \sum_{\mu'} [2 (p_{12})_{n_i n_i}^{\mu' \mu'} - (p_{12})_{n_i \mu'}^{n_i \mu'}] \}$ к $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ в (2) (ниже индексы в матричных элементах p_{12} относятся к первому, а верхние ко второму электрону); чтобы не нарушить равенства (1), (2), вычтем эти величины; для недиагональных матричных элементов диамагнитного оператора d_1 на функциях n_i и s_i воспользуемся малликеновским приближением [10]

$$(d_1)_{n_i s_i} = 1/2 S [(d_1)_{n_i n_i} + (d_1)_{s_i s_i}], \quad (5)$$

где S — интеграл перекрытия; преобразованием проекции орбитального момента от системы координат на рассматриваемом ядре фтора к системам на катионах A^+ (выбор систем стандартный [1, 2, 10]) и с учетом равенства 0 действия этого оператора на s_i функции ($l=0$) легко показать, что матричные элементы $\langle n_i | p_{12} | s_i \rangle$ и $\langle s_i | p_{12} | n_i \rangle$ равны нулю. В результате получим

$$\sigma_{\alpha\alpha}^d = {}^0\sigma_{\alpha\alpha}^d + (a_n^2 + a_n a_s S - 1) \sum_i (d_1)_{n_i n_i} + (a_s^2 + a_n a_s S) \sum_i (d_1)_{s_i s_i} + \delta^d, \quad (6)$$

$$\sigma_{\alpha\alpha}^p = \Delta E_0 / \Delta E {}^0\sigma_{\alpha\alpha}^p - (a_n^2 - 1) A - a_n^2 B - (a_n^4 - 1) C - \delta^p, \quad (7)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \delta^d &= \sum_{\mu'} (d_1)_{\mu' \mu'}, \quad \delta^p = (\Delta E)^{-1} \sum_{\mu'} [2 (p_{12})_{\mu' \mu'} + \\ &+ \sum_{\nu'} (2 (p_{12})_{\mu' \nu'}^{\nu' \nu'} - (p_{12})_{\mu' \nu'}^{\nu' \mu'}) + \sum_{\mu} (2 (p_{12})_{\mu \mu}^{\mu' \mu'} - (p_{12})_{\mu \mu'}^{\mu' \mu})], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} A &= (\Delta E)^{-1} \sum_i [2 (p_{12})_{n_i n_i} + \sum_{\mu} (2 (p_{12})_{\mu \mu}^{n_i n_i} - (p_{12})_{\mu n_i}^{n_i \mu})], \quad B = (\Delta E)^{-1} \sum_{i \mu'} (2 (p_{12})_{\mu \mu'}^{n_i n_i} - \\ &- (p_{12})_{\mu n_i}^{\mu' \mu'}), \quad C = (\Delta E)^{-1} \sum_{i, i'} (2 (p_{12})_{n_i n_{i'}}^{n_i n_{i'}} - (p_{12})_{n_i n_{i'}}^{n_i n_{i'}}). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь ΔE_0 и ΔE — энергии $d-d$ -перехода соответственно изолированного иона ML_6^{n-6} и вместе с катионами. Двухэлектронный парамагнитный оператор P_{12} естественно порождает «кулоновские» и «обменные» интегралы по аналогии с межэлектронным отталкиванием [7]. Выражения для $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ (6) и $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ (7) можно свести к одной переменной a_n (a_n и a_s характеризуют степень ковалентности связи между ML_6^{n-6} и катионами A^+) с помощью соотношения

$$a_s = -a_n S + \sqrt{1 - a_n^2 (1 - S^2)}, \quad (10)$$

следующего из условия нормировки φ_i (3); взято положительное значение a_s , поскольку φ_i (3) имеет связывающий характер ($a_n > 0$, $a_s > 0$).

Вычислим $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ (6) и $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ (7) для двух предельных точек: 1 ($a_n = 1$, $a_s = 0$) (характерно для Cs^+) и 2 ($a_n = a_s = [2(1+S)]^{-1/2}$) (наиболее характерно для Li^+)

$$\sigma_{\alpha\alpha}^d(1) = {}^0\sigma_{\alpha\alpha}^d + \delta_1^d, \quad \sigma_{\alpha\alpha}^p(1) = \Delta E_0 / \Delta E^0 \sigma_{\alpha\alpha}^p - B - \delta_1^p; \quad (11)$$

$$\sigma_{\alpha\alpha}^d(2) = {}^0\sigma_{\alpha\alpha}^d - 1/2 \sum_i [(d_1)_{n_i n_i} - (d_1)_{s_i s_i}] + \delta_2^d,$$

$$\sigma_{\alpha\alpha}^p(2) = \Delta E_0 / \Delta E^0 \sigma_{\alpha\alpha}^p + 1/2 A - 1/2 B + 3/4 C - \delta_2^p, \quad (12)$$

из которых следует, что $\sigma_{\alpha\alpha}^d(1) > \sigma_{\alpha\alpha}^d(2)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}^p(1) < \sigma_{\alpha\alpha}^p(2)$, т. е. в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ диамагнитная часть $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ возрастает, а парамагнитная часть $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ убывает.

Увеличение δ^d и δ^p в указанном ряду очевидно, поскольку увеличивается число «остовных» электронов катионов, например, $\delta^d \sim n/R$ (n — число «остовных» электронов, R — расстояние от катиона к ядру фтора). Кроме того, для $\sigma_{\alpha\alpha}^d(2)$ вычитается $1/2 \sum_i [(d_1)_{n_i n_i} - (d_1)_{s_i s_i}]$, а для $\sigma_{\alpha\alpha}^p(2)$ добавляется $(1/2)A + (3/4)C$. Энергия перехода, как показывает эксперимент [5, 6] и теория [1-4], в этом ряду уменьшается.

Вычислив вторую производную от $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ по a_n в точках 1 и 2 с учетом того, что $a'_s(1) = -1/S$, $a''_s(1) = -(1 - S^2)/S^3$; $a'_s(2) = 1$, $a''_s(2) = 0$, которые легко получить дифференцированием (10), можно убедиться, что кривая $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ в первой точке выпукла, а во второй вогнута. Следовательно, при промежуточных значениях a_n и a_s возможна точка перегиба. Кривая $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ везде выпукла. Однако с учетом p - и d -орбиталей катионов выражение $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ (7) будет функцией не только от a_n , a_s , но и от a_p , a_d и, следовательно, возможна точка перегиба. С уменьшением степени ковалентности между ML_6^{n-6} и катионами A^+ , что определяется центральным элементом M , точка перегиба может отсутствовать.

Общий химический сдвиг $\sigma_{\alpha\alpha}$ может изменяться следующим образом: 1) иметь максимум, если в начале ряда кривая $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ круче $\sigma_{\alpha\alpha}^p$, а в конце ряда, наоборот, $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ круче $\sigma_{\alpha\alpha}^d$; 2) увеличиваться, если кривая $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ круче кривой $\sigma_{\alpha\alpha}^p$; 3) уменьшаться, если кривая $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ круче $\sigma_{\alpha\alpha}^d$; 4) не изменяться, если кривые $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ и $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ имеют почти одинаковую кривизну; 5) иметь минимум, если в начале ряда кривая $\sigma_{\alpha\alpha}^p$ круче $\sigma_{\alpha\alpha}^d$, а в конце ряда, наоборот, $\sigma_{\alpha\alpha}^d$ круче $\sigma_{\alpha\alpha}^p$. Первый случай был экспериментально обнаружен для никеля, второй — для палладия, третий — для платины [11], что коррелирует с уменьшением степени ковалентности связи между ML_6^{n-6} и катионами A^+ .

В общих чертах теория справедлива для протонов в концентрированных водных и аммиачных растворах $MF_2 + AF$.

Литература

- [1] С. В. Волков, В. А. Засуха. Препринт ИТФ, Киев, 1976.
- [2] С. В. Волков, В. А. Засуха. ТЭХ, 19, 165, 1977.
- [3] В. А. Засуха, А. И. Герасимчук. Опт. и спектр., 44, 264, 1978.
- [4] С. В. Волков, В. А. Засуха. Координационная химия, 2, 1088, 1976; *ibid.*, 159, 1977.

- [5] С. В. Волков, К. Б. Яцимирский. Спектроскопия расплавленных солей. «Наукова думка», Киев, 1977.
- [6] M. Musa, M. Lebl, M. Boter, C. Lulea. Phys. Stat. Sol. (b), 43, 536, 1971.
- [7] И. В. Александров. Теория ядерного магнитного резонанса. «Наука», М., 1964.
- [8] В. А. Засуха. ТЭХ, 6, 155, 1974.
- [9] В. А. Засуха. В сб.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников. «Наука», Новосибирск, 1975.
- [10] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. «Химия», Л., 1976.
- [11] С. Н. Габуда, С. В. Земсков. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. «Наука», Новосибирск, 1976.

Поступило в Редакцию 30 сентября 1977 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.СКОРИНА