

4. Nikiforova E.Ju., Kilimnik A.B. Zakonomernosti jelektrohimicheskogo povedenija metallov pri nalozhenii peremennogo toka // Vestn. TGTU. – 2009. – Т. 15, № 3. – S. 604–614.
5. Halturina T.I. Pazenko T.Ja., Zograf G.M. i dr. Sposob ochistki stochnyh vod ot nefteproduktov: AS SSSR № 981240, MKI SO 2F 1/46, Bjul. № 46, 1980. – 16 s.
6. Halturina, T.I. Gavrilova Ju.V., Churbakova O.V. Ustrojstvo dlja poluchenija asimmetrichnogo toka / pat. № 2431231 RF MPK N02M9/06. – Opubl. 10.10.2011, Bjul. 28.
7. Ivanova V.P., Kasatov B.P., Krasavina T.N. i dr. Termicheskij analiz mineralov i gornyh porod. – M.: Nedra, 1974. – S. 399.
8. Sokolov L.M., Petrov. A.N. Utilizacija osadka stochnyh vod. // Vodосnabzhenie i sanitarnaja tehnika. – 1995. – № 8. – S. 15–17.



УДК 541.49

О.И. Наслузова, В.А. Наслузов

РАСЧЕТ МЕТОДОМ ДУГЛАСА-КРОЛЛА-КОНА-ШЭМА g-ТЕНЗОРОВ ЭПР

O.I. Nasluzova, V.A. Nasluzov

CALCULATION OF EPR g-TENSORS IN THE DOUGLAS-KROLL-KOHN-SHAM METHOD

Наслузова О.И. – канд. техн. наук, доц. каф. физики Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Наслузов В.А. – д-р хим. наук, гл. науч. сотр. лаб. молекулярной спектроскопии и анализов Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Nasluzova O.I. – Cand. Tech. Sci., Assoc. Prof., Chair of Physics, Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Nasluzov V.A. – Dr. Chem. Sci., Chief Staff Scientist, Molecular Spectroscopy and Analyses Laboratory, Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Krasnoyarsk. E-mail: olganasluzova@gmail.com

Теоретические модели расчета g-тензора спектра ЭПР основанные на стандартном однокомпонентном формализме описывают составляющие сигнала атомов тяжёлых элементов хуже составляющих лёгких элементов. Ситуация может быть улучшена при использовании функций двухкомпонентного метода, в котором ЭПР сигнал оказывается свойством описываемым в первом порядке теории возмущения. Целью настоящей работы являлось развитие подобной расчётной схемы в рамках базовой версии метода Дугласа-Кролла-Кона-Шэма, включающих эффект спин-орбитального взаимодействия в ходе получения самосогласованных решений. В статье описывается формализм расчета g-тензора ЭПР систем с дублетными спиновыми состояниями. При этом компоненты g-

тензора определяются как характеристика-вычисляемая по теории возмущения первого порядка относительно внешнего магнитного поля, а именно компоненты g-тензоров являются матричными элементами производных двухкомпонентного зеемановского гамильтониана метода Дугласа-Кролла, Hz, по отношению к компонентам B_x^0 – однородного магнитного поля. В ограниченном расчете открытой оболочки Кона-Шэма (ROKS) компоненты тензора определяются матричными элементами Крамерсовой парой ϕ_1, ϕ_2 . В статье приводятся результаты тестовых расчетов и апробация метода для расчета неорганических радикалов: CO^+ , CN, NO_2 , NF_2 , HCO, C_3H_5 , TiF_3 , RhC, PdH. Расчетные сдвиги воспроизводят экспериментальные сдвиги молекул лёгких атомов: относительные сдвиги основных

компонент, их знаки и общие характеристики, прослеживаемые в спектрах ЭПР. Однако расчеты систематически переоценивают анизотропию сдвигов g -тензоров молекул, образованных атомами основных групп. Это указывает на переоценку спин-орбитального взаимодействия, в первую очередь отвечающего за сдвиги g -тензоров. Такая переоценка связана с пренебрежением двух электронными составляющими спин-орбитального взаимодействия, обусловленным не учётом соответствующих вкладов в матрицах преобразований Дугласа-Кролла.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, приближение Дугласа-Кролла, g -тензор ЭПР первого порядка.

An approach to calculate g -tensors of electronic paramagnetic resonance spectroscopy of the systems with doublet spin states based on two component Douglas-Kroll-Kohn-Sham scheme as implemented in the package of quantum-chemical programs ParaGauss is presented. The scheme uses the self consistent two component eigenfunctions of the Hamiltonian with terms directly responsible for the spin-orbit interaction. Therefore g -tensor components are determined as expectation values given by the perturbation theory in the first order with respect to the external magnetic field with the uniform B_k^0 components, and namely g -tensors components are calculated with use of matrix elements of B_k^0 derivatives of the Douglas-Kroll method adopted Zeeman Hamiltonian. In the restricted open-shell Kohn-Sham (ROKS) approximation g -tensor components are given via matrix elements of the of the Kramers doublet relativistic wave functions ϕ_1 and ϕ_2 . Results of test calculations for such radicals as CO^+ , CN , NO_2 , NF_2 , HCO , C_3H_5 , TiF_3 , RhC , PdH are presented. The general features of measured in EPR spectra g -tensor chemical shifts, directions and relative magnitudes of different magnitudes are reproduced. However, for the main groups inorganic molecules g -tensor components are systematically too anisotropic. This is connected with an overestimation of the spin-orbit interaction strengths as a main factor. For improved description of the spin-orbit interaction strength the two electron contributions to the matrix transformations of DK scheme connecting real and impulse space constructs should be taken into account. For presently developed calculational

scheme theoretical values correlate with measured g -tensor shift with a systematic error corrections.

Keyword: quantum chemical calculation, Douglas-Kroll approach, first-order calculation of EPR g -tensors.

Введение. Качество продуктов определяется по концентрации свободных радикалов в них. Свободные радикалы вырабатываются в продуктах в результате окислительно-восстановительных реакций. Для понижения концентрации свободных радикалов в продуктах и повышения их срока хранения добавляются специальные антиоксидантные вещества [1, 2]. Концентрация свободных радикалов должна измеряться в конечном продукте, так как пищевые продукты различаются по химическому составу и по-разному влияют на активность свободных радикалов. Методы измерения процентного содержания свободных радикалов и контроля качества являются важной составляющей пищевой промышленности. При исследовании качества продуктов измерения проб проводят методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [3]. Метод ЭПР обеспечивает непосредственное определение концентрации свободных радикалов в продуктах независимо от плотности и оптических свойств. С другой стороны отнесение ЭПР-сигналов к тем или иным функциональным группам, в конечном счете, определяется по их соответствию адекватным теоретическим моделям. В настоящее время для описания электронного строения сложных объектов, как правило, используется метод функционала плотности. В стандартном однокомпонентном варианте данного метода g -тензоры ЭПР описываются функциями нерелятивистского гамильтониана с релятивистскими поправками второго порядка теории возмущения. В этой связи составляющие ЭПР сигнала атомов тяжелых элементов представлены хуже составляющих легких элементов. Ситуация может быть улучшена при использовании функций двухкомпонентного метода, в котором ЭПР-сигнал оказывается свойством, описываемым в первом порядке теории возмущения и соответствующие поправки линейны от заряда ядер атомов.

Цель исследования: развитие подобной расчетной схемы в рамках метода Дугласа-Кролла-Кона-Шэма. Данный метод основан на разделении позитронных и электронных состояний посредством эффективного проектирования четырех компонентных Дираковских состояний в

пространство электронных решений. В базовом варианте метода (учет до 96 % релятивистских составляющих энергии связи) проекторы в электронное пространство определяются потенциалом притяжения к ядрам и не зависят от потенциала обменно-корреляционных взаимодействий. В работе решались научные задачи представления формул расчета компонент g-тензора для базового варианта метода Дугласа-Кролла и определения особенностей воспроизведения данной расчетной схемой экспериментальных

g-тензоров радикалов: CO+, CN, NO₂, NF₂, HCO, C₃H₅, TiF₃, RhC, PdH. В дальнейшем такие расчеты g-тензоров были использованы для интерпретации особенностей спектров ЭПР-катализаторов [4].

Расчет g-тензора электронного парамагнитного резонанса. Гамильтониан четырехкомпонентного метода Дирака-Кона-Шэма может быть написан с использованием эффективного одночастичного потенциала U_{eff} , определяющего взаимодействия в некоторой многоэлектронной системе:

$$\hat{H}^D = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2 + v_{eff}, \quad (1)$$

где p – механический импульс; c – скорость света; α и β – 4×4 матрицы Дирака.

Гамильтониан определяет решения как для электронов, так и для позитронов. Позитронные состояния не представляют химического интереса, и при решении химических задач их наличие приводит лишь к ряду существенных осложнений. Избавиться от позитронных решений можно трансформируя гамильтониан, используя унитарное преобразование Дугласа-Кролла U :

$$\hat{H}_{(4)}^{DK} = U\hat{H}^DU^\dagger = U \begin{pmatrix} c^2 + v_{eff} & c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & -c^2 + v_{eff} \end{pmatrix} U^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{H}_{(2)}^{DK} & 0 \\ 0 & \hat{H}_{(2)}^{-DK} \end{pmatrix},$$

где σ – матрицы Паули, $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Преобразование U разделяет четырехкомпонентное уравнение на два двухкомпонентных уравнения: электронное – $\hat{H}_{(2)}^{DK}\Psi_2 = E\Psi_2$ и позитронное – $\hat{H}_{(2)}^{-DK}\Psi_2^- = E^-\Psi_2^-$. Отметим, что решения связаны друг с другом с помощью преобразования U :

$$\Psi^{DK} = U\Psi = \Psi^U.$$

При расчете средних значений операторов нужно принимать во внимание так называемое изменение картинки [5]. Для изменения энергии первого порядка ΔE^Z системы

$$\hat{H}_0^D \Psi_0 = E_0 \Psi_0,$$

вызванного зеемановским возмущением гамильтониана, запишем

$$(\hat{H}_0^D + \hat{H}^{D,Z})\Psi = (E_0 + \Delta E^Z)\Psi.$$

Использование с данным оператором волновой функции метода Дугласа-Кролла (смешанная картинка) приведет к ошибочному результату:

$$\Delta \tilde{E}^Z = \langle \Psi_0^U | \hat{H}^{D,Z} | \Psi_0^U \rangle \simeq 0.$$

Это отражает тот факт, что оператор Зеемана

$$\hat{H}^{D,Z} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix}$$

является недиагональным и ненулевые матричные элементы могут появляться только между электронными и позитронными решениями. Заметим, что оператор $\hat{H}^{D,Z}$ был получен заменой в выражении (1) обычного импульса на калибровочно-инвариантный импульс:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + \vec{A}/c,$$

при этом нами вводится зависимость от магнитного поля \mathbf{B} , поскольку

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}).$$

Правильное выражение в рамках формализма Дугласа-Кролла для первого порядка изменения энергии ΔE^Z во внешнем магнитном поле \mathbf{B} , входящем в оператор $\hat{H}^{D,Z}$, записывается как

$$\Delta E^Z = \langle \Psi_0^U | U\hat{H}^{D,Z}U^\dagger | \Psi_0^U \rangle. \quad (2)$$

Здесь мы остановимся на варианте метода с гамильтонианом $\hat{H}_{(4)}^{DK}$, диагональном во втором порядке по (U_{eff}/E) [6, 7]

$$\hat{H}_{(4)}^{DK,1} = U_1 U_0 \hat{H}^D U_0^\dagger U_1^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{H}_{(2)}^{DK,1} & \theta \left[\left(\frac{v_{eff}}{E} \right)^2 \right] \\ \theta \left[\left(\frac{v_{eff}}{E} \right)^2 \right] & \hat{H}_{(2)}^{DK,1} \end{pmatrix}.$$

Таким образом, чтобы получить \hat{H}^Z , требуется преобразование $U_1 U_0$ дираковского зеемановского оператора - $\hat{H}^{D,Z}$. Преобразование для свободного электрона Фолди-Ваутхойзена

$$U_0 = A_p (1 + \beta R_p) = A_p (1 + K_p \beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p}) = A_p \begin{pmatrix} 1 & K_p \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -K_p \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

может быть выражено в простой аналитической форме. Здесь релятивистские кинематические факторы

$$A_p = \sqrt{(E_p + c^2) / 2E_p},$$

$$K_p = \frac{c}{(E_p + c^2)},$$

$$R_p = K_p (\vec{\alpha} \cdot \vec{p})$$

зависят от обобщенной релятивистской кинетической энергии

$$E_p = c\sqrt{p^2 + c^2}.$$

Дополнительное преобразование U_1 определяется значительно более сложным выражением, согласно [6, 7]:

$$U_1 = \sqrt{1 + W_1^2} + W_1,$$

$$W_{1;p,p'} = A_p \left(R_p \frac{v_{eff;p,p'}}{E_p + E_{p'}} - \frac{v_{eff;p,p'}}{E_p + E_{p'}} R_{p'} \right) A_{p'}.$$

Для вычисления составляющих в среднем значении $\langle \Psi_0^U | U_0 \hat{H}^{D,Z} U_0^\dagger | \Psi_0^U \rangle$ можно ограничиться только преобразованием U_0 , тогда

$$\Delta E^Z \simeq \langle \Psi_0^U | U_0 \hat{H}^{D,Z} U_0^\dagger | \Psi_0^U \rangle.$$

Чтобы отразить эквивалентность применения преобразования либо к оператору или к волновой функции, также можно записать

$$\langle \Psi_0^U | U_0 \hat{H}^{D,Z} U_0^\dagger | \Psi_0^U \rangle = \langle U_0^\dagger \Psi_0^U | \hat{H}^{D,Z} | U_0^\dagger \Psi_0^U \rangle.$$

Рассмотрим преобразование

$$\hat{H}^{D,Z} \rightarrow \hat{H}_{(2)}^{DK,Z} = \mathcal{L}_+ U_0 \hat{H}^{D,Z} U_0^\dagger \mathcal{L}_+^\dagger,$$

здесь проектор \mathcal{L}_+ выделяет электронную часть матриц четырехкомпонентной задачи. Более подробно:

$$\hat{H}_{(2)}^{DK,Z} = \mathcal{L}_+ U_0 \hat{H}^{D,Z} U_0^\dagger \mathcal{L}_+^\dagger =$$

$$= \mathcal{L}_+ A_p \begin{pmatrix} 1 & K_p \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -K_p \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} 1 & -K_p \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ K_p \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 1 \end{pmatrix} A_p \mathcal{L}_+^\dagger.$$

Поэтому

$$\hat{H}^Z \equiv \hat{H}_{(2)}^{DK,Z} = A_p [K_p (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{A}) + (\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) K_p] A_p. \quad (4)$$

K_p и $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})$ коммутируют, поскольку K_p является функцией p^2 коммутирующего с компонентами p . С помощью соотношения Паули запишем

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{A}) = \vec{p} \vec{A} + i\vec{\sigma}(\vec{p} \times \vec{A}).$$

Используя $\vec{p} = -i\nabla$ и $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, получим для любой волновой функции Ψ

$$[(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})]\Psi = [\vec{p} \vec{A} + \vec{\sigma} \vec{B} - \vec{\sigma}(\vec{A} \times \nabla)]\Psi =$$

$$= [\vec{p} \cdot \vec{B} + \vec{A} \cdot \vec{p} - i\vec{\sigma}(\vec{A} \times \vec{p})]\Psi. \quad (5)$$

Здесь используется соотношение

$$\vec{p} \cdot \vec{A} \Psi = (\vec{p} \cdot \vec{A})\Psi + \vec{A} \cdot \vec{p} \Psi,$$

где скобки указывают на то, что \vec{p} действует только на A . Первый член правой части исчезает из-за того, что кулоновская калибровка $\nabla \vec{A} = \text{ка} \nabla \vec{A} = 0$. Для получения члена $(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})\Psi$ было использовано соотношение $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$. Для оператора можно записать

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = \frac{1}{2}\vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{1}{2}\vec{B} \cdot \vec{L}, \quad (6)$$

где $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Для третьего члена запишем

$$\vec{\sigma}(\vec{p} \times \vec{A}) = \frac{1}{2}\vec{\sigma}[(\vec{B} \times \vec{r}) \times \vec{p}] =$$

$$= \frac{1}{2}(\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{B} \cdot \vec{p}) - \frac{1}{2}(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})(\vec{r} \cdot \vec{p}). \quad (7)$$

Аналогично, для второго члена уравнений (1) и (4) получаем

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\Psi = [\vec{A} \cdot \vec{p} + i\vec{\sigma}(\vec{A} \times \vec{p})]\Psi.$$

Правая часть упрощается применением цепочки преобразований, таких же, как и в случае выражения (2). Уравнение (1) для зеемановского гамильтониана преобразуется к выражению

$$\hat{H}^Z = \frac{c}{2E_p} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + A_p \left[K_p (\vec{A} \cdot \vec{p}) + (\vec{A} \cdot \vec{p}) K_p \right] A_p - iA_p \left[K_p \vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{p}) - \vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{p}) K_p \right] A_p.$$

С использованием уравнений (3) и (4) получаем

$$\hat{H}^Z = \frac{c}{2E_p} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + \frac{1}{2} A_p \left[K_p (\vec{L} \cdot \vec{B}) + (\vec{L} \cdot \vec{B}) K_p \right] A_p + \frac{1}{2} A_p \left\{ K_p \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})(\vec{r} \cdot \nabla) - (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{B} \cdot \nabla) \right] - \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})(\vec{r} \cdot \nabla) - (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{B} \cdot \nabla) \right] K_p \right\} A_p.$$

Первое слагаемое $(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})$ – зеемановское взаимодействие электронного спина и магнитного поля. Следующий член $(\vec{L} \cdot \vec{B})$ описывает орбитальное зеемановское взаимодействие, обусловленное орбитальным движением электрона в магнитном поле \vec{B} . Последний член напоминает зеемановский спин-орбитально-калибровочно-коррекционный член. Если K_p оператор в скобках коммутирует, то данный член будет равен нулю. Пренебрегая последним членом и вводя электродинамическую поправку $g_e/2$ для первого вклада, в которой $g_e = 2,002319$ – g-фактор свободного электрона, мы получаем окончательную рабочую формулу

$$\hat{H}^Z = \frac{g_e c}{4E_p} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + \frac{1}{2} A_p \left[K_p (\vec{L} \cdot \vec{B}) + (\vec{L} \cdot \vec{B}) K_p \right] A_p. \quad (8)$$

Тестовые расчеты. В качестве тестовых систем для апробации нового метода расчета g-тензоров нами использованы два набора неорганических радикалов: CO^+ , CN, NO_2 , NF_2 , HCO, C_3H_5 , TiF_3 , RhC, PdH (табл. 1). Набор радикалов позволяет выполнить сравнение с экспериментом и с результатами других расчетов высокого уровня. Рассчитанные величины зеемановских сдвигов Δg , уравнение (8), незначительны для молекул легких атомов. Общий сдвиг расчетных g-тензоров Δg молекул легких атомов опреде-

ляются орбитальными зеемановскими вкладами ΔL , уравнение (8). Расчетные сдвиги воспроизводят экспериментальные сдвиги молекул легких атомов: относительные сдвиги основных компонент, их знаки и общие характеристики, прослеживаемые в спектрах ЭПР. Однако расчеты систематически переоценивают анизотропию сдвигов g-тензоров молекул, образованных атомами основных групп. Это указывает на переоценку спин-орбитального взаимодействия, в первую очередь отвечающего за сдвиги g-тензоров. Такая переоценка связана с пренебрежением двух электронных составляющих спин-орбитального взаимодействия, обусловленным не учетом соответствующих вкладов в матрицах преобразований Дугласа-Кролла. Добавка электрон-электронного потенциала Хартри при построении проекторов Дугласа понижает до 30 % (или более) орбитальный зеемановский вклад ΔL для всех радикалов легких элементов. Это приводит к систематическому улучшению соответствия с экспериментальными данными. Дальнейшее улучшение возможно при использовании релятивистских преобразований, зависящих от обменно-корреляционного потенциала. Для молекул NO_2 и HCO, результаты ДКН-расчета особенно близки к данным методологически аналогичного подхода ZORA ФП [8].

Расчет g-тензоров радикалов переходных металлов представляет собой более сложную задачу, чем расчет g-тензоров молекул элементов главных групп. Результаты ДКН-расчетов для TiF_3 , RhC и PdH таблицы находятся в соответствии с данными других расчетов [8], также наблюдается качественное согласие с экспериментальными данными [9–12].

Рассчитанные и экспериментальные значения $\Delta g \times 10^5$

Радикал	Компон.	Экспер. значения	Расчеты ДКН	Радикал	Компон.	Экспер. значения	Расчеты ДКН
CO^+	⊥	-240 [9]	-350	HCO	xx	150 [15]	303
			-22		yy	0	-20
CN	⊥	-200 [10]	-270		zz	-750	-1076
			-20	C_3H_5	xx	0 [15]	-13
NO_2	xx	390 [11]	472		yy	80	96
	yy	-1130	-1513		zz	40	76
NF_2	xx	-10	-37	TiF_3	⊥	-11130 [12]	-4526
	yy	620 [13]	1027			-1110	-28
	zz	280	603	PdH	⊥	29088 [14]	24735
RhC	⊥	5178 [14]	4680			-3732	-1818
		-158	-173				

В ДКН расчетах использовались следующие базисные наборы [16]: для H (8s5p1d) → [5s4p1d], для C, N, O, F (13s8p7d) → [8s7p3d], Ti (15s11p6d5f) → [10s11p6d1f], Rh, Pd (18s13p9d8f8g) → [10s12p9d3f1g].

Заключение. В данной работе была развита схема расчета компонент g-тензора ЭПР для систем с дублетными спиновыми состояниями на функциях двухкомпонентного метода Дугласа-Кролла. Рассчитаны g-тензора ЭПР спектров радикалов CO⁺, CN, NO₂, NF₂, HCO, C₃H₅, TiF₃, RhC, PdH. Проведено сравнение расчетных тензоров и тензоров, полученных экспериментально. Для рассмотренных тестовых систем предложенный метод расчета g-тензора ЭПР дает сдвиги компонент, которые соответствуют их экспериментальным значениям с систематической погрешностью, связанной с переучетом в базовой версии метода силы спин-орбитального взаимодействия.

Литература

1. Аникиенко Т.И. Химический и аминокислотный состав травяной муки из топинамбура // Вестн. КрасГАУ. – 2007. – № 6(21). – С. 151–154.
2. Струпан Е.А., Тупсина Н.Н. Основные направления повышения пищевой ценности кондитерских изделий // Вестн. КрасГАУ. – 2007. – № 6(21). – С. 271–275.
3. URL: http://www.epr-spectrometer.ru/Doc/Is-sledovanie_sroka_godnosti_piva.pdf.
4. Наслузов В.А. Развитие и применение расчетных схем метода функционала плотности для моделирования атомов и микрокластеров d-металлов, закрепленных на поверхности оксидных подложек: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Красноярск: Изд-во ИХиХТ РАН, 2012. – 14 с.
5. Barysz M., Sadlej A.J. Expectation values of operators in approximate two-component relativistic theories // *Theor. Chem. Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theor. Chim. Acta)*. – 1997. – V. 97, № 1. – P. 260–270.
6. Mayer M., Krüger S., Rösch N. A two-component variant of the Douglas-Kroll relativistic linear combination of Gaussian-type orbitals density-functional method: Spin-orbit effects in atoms and diatomics // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115, № 10. – P. 4411–4423.
7. Rösch N., Krüger S., Mayer M. et al. The Douglas-Kroll-Hess Approach to Relativistic Density Functional Theory: Methodological Aspects and Applications to Metal Complexes and Clusters // *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory. Theoretical and Computational Chemistry.* / ed. Seminario J. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – V. 4. – P. 497–566.
8. Van Lenthe E., Wormer P.E.S., Van der Avoird A. Density functional calculations of molecular g-tensors in the zero-order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107, № 7. – P. 2488–2498.
9. Knight Jr. L.B., Steadman J. An experimental procedure for ESR studies of rare gas matrix isolated molecular cation radicals: 12CO⁺, 13CO⁺, 14NH₃⁺, and 15NH₃⁺ // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77, № 4. – P. 1750–1756.
10. Adrian F.J., Bowers V.A. g-tensor and spin doubling constant in the 2Σ molecules CN and C₂H // *Chem. Phys. Lett.* 1976. – V. 41, № 3. – P. 517–520.
11. Brown J.M., Steimle T.C., Coles M.E. et al. A determination of the spin-rotation parameters for NO₂ in the 2A₁ state by microwave-optical double resonance // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 74, № 7. – P. 3668–3672.
12. De Vore T.C., Weltner W. Titanium difluoride and titanium trifluoride molecules: electron spin resonance spectra in rare-gas matrices at 4 K // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, № 14. – P. 4700–4703.
13. Schreckenbach G., Ziegler T. Calculation of the g-Tensor of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101, № 18. – P. 3388–3399.
14. Weltner W.Jr. *Magnetic Atoms and Molecules.* New York: Van Nostrand Reinhold, 1983.
15. Maier G., Reisenauer H.P., Rohnde B. g-tensor and spin doubling constant in the molecules C₃H₅ // *Chem. Ber.* 1983. – V. 116, P. 732.
16. Neyman K.M., Ganyushin D.I., Matveev A.V. et al. Calculation of Electronic g-Tensors Using a Relativistic Density Functional Douglas Kroll Method // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106, № 19. – P. 5022–5030.

Literatura

1. Anikienko T.I. Himicheskij i aminokislrotnyj sostav travjanoj muki iz topinambura // Vestn. KrasGAU. – 2007. – № 6(21). – S. 151–154.
2. Strupan E.A., Tipsina N.N. Osnovnye napravlenija povysenija pishhevoj cennosti konditer-skih izdelij // Vestn. KrasGAU. – 2007. – № 6(21). – S. 271–275.
3. URL: http://www.epr-spectrometer.ru/Doc/Issledovanie_sroka_godnosti_piva.pdf.
4. Nasluzov V.A. Razvitie i primenenie raschetnyh shem metoda funkcionala plotno-sti dlja modelirovanija atomov i mikroklasterov d-metallov, zakreplennyh na poverhnosti oksidnyh podlozhek: avtoref. dis. ... d-ra him. nauk. – Krasnojarsk: Izd-vo IHiHT RAN, 2012. – 14 s.
5. Barysz M., Sadlej A.J. Expectation values of operators in approximate two-component relativistic theories // *Theor. Chem. Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theor. Chim. Acta)*. – 1997. – V. 97, № 1. – P. 260–270.
6. Mayer M., Krüger S., Rösch N. A two-component variant of the Douglas-Kroll relativistic linear combination of Gaussian-type orbitals density-functional method: Spin-orbit effects in atoms and diatomics // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115, № 10. – P. 4411–4423.
7. Rösch N., Krüger S., Mayer M. et al. The Douglas-Kroll-Hess Approach to Relativistic Density Functional Theory: Methodological Aspects and Applications to Metal Complexes and Clusters // *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory. Theoretical and Computational Chemistry*. / ed. Seminario J. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – V. 4. – P. 497–566.
8. Van Lenthe E., Wormer P.E.S., Van der Avoird A. Density functional calculations of molecular g-tensors in the zero-order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – № 7. – P. 2488–2498.
9. Knight Jr. L.B., Steadman J. An experimental procedure for ESR studies of rare gas matrix isolated molecular cation radicals: 12CO^+ , 13CO^+ , 14NH_3^+ , and 15NH_3^+ // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77. – № 4. – P. 1750–1756.
10. Adrian F.J., Bowers V.A. g-tensor and spin doubling constant in the 2Σ molecules CN and C_2H // *Chem. Phys. Lett.* 1976. – V. 41. – № 3. – P. 517–520.
11. Brown J.M., Steimle T.C., Coles M.E. et al. A determination of the spin-rotation parameters for NO_2 in the $2A_1$ state by microwave-optical double resonance // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 74, № 7. – P. 3668–3672.
12. De Vore T.C., Weltner W. Titanium difluoride and titanium trifluoride molecules: electron spin resonance spectra in rare-gas matrices at 4 K // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – № 14. – P. 4700–4703.
13. Schreckenbach G., Ziegler T. Calculation of the g-Tensor of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – V. 101. – № 18. – P. 3388–3399.
14. Weltner W.Jr. *Magnetic Atoms and Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983.
15. Maier G., Reisenauer H.P., Rohnde B. g-tensor and spin doubling constant in the molecules C_3H_5 // *Chem. Ber.* 1983. – V. 116. – P. 732.
16. Neyman K.M., Ganyushin D.I., Matveev A.V. et al. Calculation of Electronic g-Tensors Using a Relativistic Density Functional Douglas Kroll Method // *J. Phys. Chem. A*. – 2002. – V. 106, № 19. – P. 5022–5030.

