磁场下 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ 的穆斯堡尔谱

用 $^{57}Co/Pd$ 单线放射源，在室温下测得了 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ 在外磁场中的 Mössbauer 谱. 实验中吸收体 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ (A. R. 级)被置于磁场方向与 γ 射线垂直的外磁场中.

$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ 中的 Fe^{2+} 处于 O_h 对称性的配体场中，其电子构型为 $t_{2g}^6e_g^0$，因而晶体场和价电子对电场梯度的贡献均为零，在没有外加磁场的情况下，其 Mössbauer 谱呈单线吸收.

在外磁场存在时，^{57}Fe 的磁偶极矩 μ 与外磁场 H_{ext} 产生 Zeeman 相互作用，核状态的简并消除，这种作用可用哈密顿算子表示

$$\hat{H}_m = -\mu \cdot H_{ext}.$$

一级微扰矩阵对角化后，得到 $\hat{H}_m$ 的本征值 E_m

$$E_m = -g_N\beta_N H m_I,$$

其中 g_N 为核的 Landé 因子，m_I 为核的自旋磁量子数，β_N 为核磁子. γ 跃迁的选律为

$$\Delta m_I = 0, \pm 1,$$

因而，在外磁场的存在下，^{57}Fe 有六种允许的跃迁. 外加磁场的强度可根据下列方程计算

$$H_{ext} = \frac{-(v_6 - v_1)E}{C\beta_N(3g_e + g_g)},$$

其中 v_1 和 v_6 分别是第 1 条和第 6 条谱线所对应的 Doppler 速度，E 是 γ 光子的能量，C 是光速，g_g 和 g_e 分别是基态和激发态的核 Landé 因子. 计算所得到的外加磁场强度(0, 8.2, 9.6, 11.9KG)同实际外加磁场强度(0, 8.0, 10.0, 12.0KG)相当一致.

汪 信 牛均宁 陈汉文
忻新泉 戴安邦
(南京大学配位化学研究所)
张毓昌
(南京大学物理系)

乙叉至乙炔重排反应途径(内禀反应坐标 IRC)的研究

——MINDO/3 法

福井谦一提出的内禀反应坐标 (IRC) 是迄今为止可以求得与坐标系选择无关的化学反应途径的唯一的量子化学方法. 诸熊奎治建议了一种数值法解微分方程组以求得 IRC. 因此他提出了一个实际可行的求 IRC 的方法，并用这种方案用从头计算法研究了一些化学反应的途径(IRC)，(例如 HCN 至 HNC 的重排反应). 从理论角度看，将他建议的方案推广到任何半经验自洽场方法都不存在困难，只要能精确求得解析形式的能量梯度. 我们把他的方案推广到 MINDO/3 方法，编写了计算机程序，并在计算机上实现了计算. 如所周知，用 MINDO/3 程序进行计算要比用从头计算程序节约很多机时，因而研究的课题可以扩大到含有较大分子的体系.

近年来，由于在实验上观察到了取代乙叉的存在，引起了人们对从乙叉到乙炔的重排反应的浓厚兴趣(理论的及实验的). 1981 年，Schäfer III 用从头计算法研究了这个反应，得到过渡态的几何构型，并对它的振动模式进行了分析. 我们用 MINDO/3 法(具有解析形式的求能量梯度的技巧)，研究了同一个反应，得到了过渡态和振动模式，结果定性与 Schäfer 的结果一致. 但我们同时求得了该反应的途径 (内禀坐标)，发现沿着反应途径，存在着两个反应中间体(能量分别为 −10.25756 hartree 和 10.24585 hartree，均比乙叉的能量 (−10.24585 hartree) 为低，即较乙叉稳定，这两个可能存在的中间体是迄今文献上未见报道过的. 它们的可能存在，有可能改变人们对这个反应的机理的认识. 进一步深入的研究尚在进行中.

于建国 刘若庄
(北京师范大学化学系)