

При сравнении структуры спектров различных форм одного и того же соединения также можно обнаружить различия. В случае А при протонировании заметно изменяются частоты ряда основных колебаний: $627 \rightarrow 619, 1276 \rightarrow 1284, 1570 \rightarrow 1593 \text{ см}^{-1}$. Более существенны изменения при протонировании молекул 9-АА: в спектре появляются интенсивные линии, соответствующие частотам 541 и 657 см^{-1} , исчезает линия 1571 см^{-1} .

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что метод селективного возбуждения может быть успешно применен при исследовании ионных форм гетероциклических соединений в растворах. Получаемая этим методом информация о колебаниях молекул и их ионов в сочетании с квантовомеханическими расчетами может служить основой детальных исследований механизмов ионизации.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Р. И. Персонову за полезные обсуждения полученных результатов и Л. А. Быковской за помощь в работе.

Литература

- [1] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. Письма ЖЭТФ, *15*, 609, 1972; Opt. Comm., *6*, 169, 1972.
- [2] Р. И. Персонов. Изв. АН СССР, сер. физ., *42* 242, 1978.
- [3] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, *71*, 245, 1960.
- [4] L. A. Bykovskaya, R. I. Personov, V. M. Kharlamov. Chem. Phys. Lett., *27*, 80, 1974.
- [5] A. P. Marchetti, M. Scozzafava, R. H. Young. Chem. Phys. Lett., *51*, 424, 1977.
- [6] E. I. Al'shits, L. A. Bykovskaya, R. I. Personov, Yu. V. Romanovskii, V. M. Kharlamov. J. Mol. Struct., *60*, 249, 1980.
- [7] A. Albert, R. Coldasre. J. Chem. Soc., 454, 1943.
- [8] Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, А. Ф. Уткина. Опт. и спектр., *21*, 420, 1968.
- [9] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 7 мая 1981 г.

УДК 532.584 : 535+538.6

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА У КРИСТАЛЛИКОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

А. А. Спартакос и Н. А. Толстой

Ориентация коллоидных частиц в жидкости сообщает всему коллоидному раствору дихроизм [1]. Если ориентация частиц меняется со временем, то поляризованный свет, проходящий через раствор, становится модулированным. В частности, если электрическое или магнитное поле постоянной величины, приложенное к коллоиду, равномерно вращается в плоскости, перпендикулярной к лучу поляризованного света, проходящего через раствор, возникает синусоидальная модуляция света. Анализ фазы этой модуляции позволяет определить угол отставания α осей анизотропии исследуемых частиц от вектора вращающегося поля [2]. Угол α связан с электрическими или магнитными характеристиками частиц, что открывает путь к их изучению.

Нами разработан вариант методики вращающегося магнитного поля, использующий вращение сменных постоянных магнитов (от $0.56 \cdot 10^5$ до 10^6 А/м) вокруг кюветы с исследуемой суспензией. Регистрация — осциллографическая с использованием ФЭУ. Подробности методики будут изложены в дальнейшей статье.

Уравнение, связывающее угол α с параметрами опыта и магнитными характеристиками частицы, имеет вид

$$mH \sin \alpha + \frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \sin 2\alpha = V [p] \eta \omega. \quad (1)$$

Здесь H — напряженность магнитного поля, ω — угловая частота его вращения, $[p]$ — фактор формы, η — вязкость, V — объем частицы, $\Delta\chi$ — магнитная анизотропия, m — постоянный магнитный момент.

Если в образовании вращательного момента, создаваемого магнитным полем, доминирует первый член левой части (1), то

$$\sin \alpha = \frac{V [p] \eta \omega}{m H} = f_1 \left(\frac{\omega}{H} \right), \quad (2)$$

и угол отставания зависит только от отношения ω/H . Выполнение (2) свидетельствует о доминирующей роли постоянного магнитного диполя m и служит доказательством его существования.

Если доминирует второй член в левой части (1), то

$$\sin 2\alpha = \frac{2V [p] \eta \omega}{\Delta\chi H^2} = f_2 \left(\frac{\omega}{H^2} \right). \quad (3)$$

Выполнение (3) свидетельствует о доминирующей роли анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi$, т. е. наведенного магнитного момента. Поскольку соотношения (2) и (3) верны для частиц любого сорта, сказанное выше остается справедливым в случае полидисперсного набора частиц. Заметим, что при наличии обоих, постоянного и наведенного моментов, может произойти переход от случая (3) к случаю (2), если уменьшать H ; квадратичный член падает быстрее члена, линейного по H .

Мы исследовали ряд водных суспензий ароматических углеводородов с конденсированными «голыми» кольцами от трех колец и более (см. таблицу). На рисунке приведены типичные зависимости угла от напряженности магнитного поля H , снятые при условиях $\omega/H^2 = \text{const}$ и $\omega/H = \text{const}$. Все суспензии показывают отчетливую закономерность: при больших H (от $3.2 \div 4.0 \cdot 10^5$ до 10^6 А/м) выполняется зависимость $\alpha = \text{const}$ при $\omega/H^2 = \text{const}$; при меньших полях она нарушается. Напротив, при малых H (от 0.8 до $3.2 \div 4.0 \cdot 10^5$ А/м) выполняется зависимость $\alpha = \text{const}$ при $\omega/H = \text{const}$. Она естественно нарушается при больших H . Таким образом, кристаллики всех исследованных веществ обладают постоянным магнитным моментом m , доминирующим при сравнительно малых полях над хорошо известной анизотропией диамагнетизма $\Delta\chi$, обуславливающей появление наведенного момента, главенствующего в сильных полях.

Постоянный магнитный момент кристалликов направлен вдоль плоскостей, в которых лежат бензольные кольца, т. е. в направлениях наименьшей диамагнитной восприимчивости, которыми частицы стремятся установиться вдоль поля за счет анизотропии диамагнетизма.

Кристаллики имели размеры от десятых долей до единиц мкм. Их эффективные объемы $V_{\text{эфф.}} = V [p]$ определялись методом электрооптического тауметра по времени их вращательной диффузии [3].

Как видно из (2), угол α должен зависеть как от величины m , так и от объема частицы V . Мы изменяли V примерно в 10 раз и обнаружили, что α при этом не изменяется. Это значит, что $V/m = \text{const}$, т. е. постоянный магнитный момент пропорционален объему частицы. С другой стороны, изменение pH среды на несколько единиц в обе стороны от $pH=7$ путем

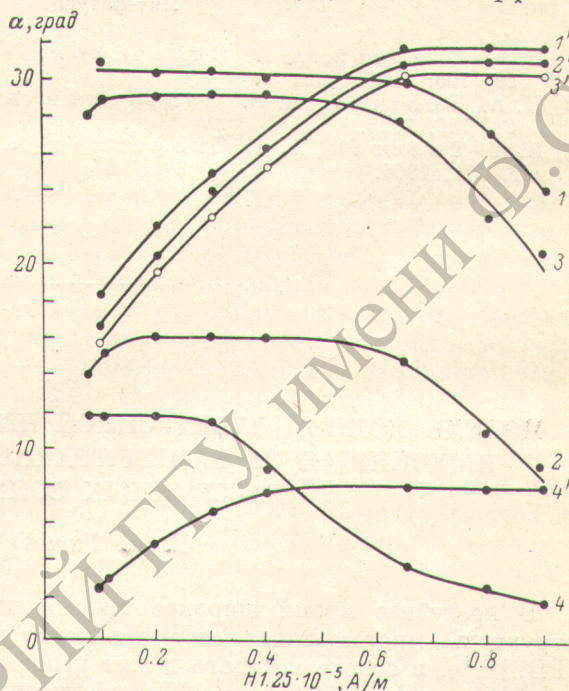
Антрацен (3 кольца)	7	Пирен (4 кольца)	8
Фенантрен (3 кольца)	5	Хризен (4 кольца)	8
Нафтацен (4 кольца)	5	Перилен (5 колец)	7
Трифенилен (4 кольца)	(6)	Пицен (5 колец)	(5)
<i>n</i> -Терфенил (4 кольца)	5		

подкисления и подщелачивания не изменяло α . Это согласуется с выводом о том, что природа m не поверхностная, а объемная.

Для перехода от измеряемого $V_{эфф.}$ к V необходимо знать $[p]$. Его мы определяли из (3), т. е. из значений $\sin 2\alpha$ на плато кривой, когда $\alpha = \text{const}$ при $\omega/H^2 = \text{const}$, т. е. в условиях, когда H велико и проявляется лишь анизотропия диамагнетизма. Значения $\Delta\chi$ брались из литературных данных. $[p]$ определялось при приближенном допущении мономорфности частиц. Найденные $[p]$ отвечают плоским дискам с отношением полуосей порядка 1 : 10.

Величина m в пересчете на единицу объема кристалликов варьирует незначительно, как показывает таблица.

Значения m/V , приведенные в скобках, относятся к тем случаям, когда мы не располагали литературными данными о $\Delta\chi$. В этих случаях



Зависимость угла α от напряженности магнитного поля H .

1, 1' — антрацен при $\omega/H = \text{const}$, $\omega/H^2 = \text{const}$ соответственно; 2, 2' — перилен; 3, 3' — пицен; 4, 4' — фенантрен ($\omega/H = 7.0 \cdot 10^{-5}$ м \cdot А $^{-1}$ с $^{-1}$); $\omega/H^2 = 1.6 \cdot 10^{-10}$ м 2 \cdot А $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$).

мы брали в качестве $[p]$ среднее значение найденных из опыта $[p]$. Для наглядности укажем, что m одной молекулы имеет порядок 10^{-4} магнетона Бора, а m одной коллоидной частицы размером 1 мкм — порядок 10^6 магнетона Бора.

Отметим, что в наших опытах энергия частицы в магнитном поле была либо сравнима с kT (малые поля и малые частицы), либо значительно превосходила kT (большие поля или большие частицы).

Нами проделаны также независимые магнитооптические опыты другим методом. Изготовлена вращающаяся магнитная система, создающая в кювете с исследуемой суспензией знакопеременные прямоугольные импульсы магнитного поля. Для таких импульсов $H^2 = 0$, а величина H , чередуясь, принимает значения $H = 1.9 \cdot 10^5$ А/м и $H = -1.9 \cdot 10^5$ А/м. Наблюдается модуляция поляризованного света, проходящего через кювету поперек поля. Для эффектов, зависящих от H^2 , воздействие на кристаллики постоянно и модуляции света быть не может. В действительности же, при каждой смене знака поля наблюдается модуляционная волна, отвечающая переориентации кристалликов. Это снова доказывает существование m , обуславливающего переворачивание кристалликов так,

чтобы они каждый раз устанавливались магнитным моментом вдоль поля. Детали методики будут описаны в дальнейшем.

Таким образом, у кристалликов ароматических веществ, по крайней мере, если эти кристаллики малы, во-первых молекулы обладают парамагнитным моментом, хотя и весьма небольшим; во-вторых, эти парамагнитные моменты порождают в масштабе кристаллика некий домен с суммарным моментом m , выделяющимся на фоне наведенного за счет анизотропии диамагнетизма обычного момента в магнитных полях умеренной величины ($H \leq 3.2 \cdot 10^5$ А/м). Описанное новое свойство может быть названо «аромагнетизмом».

Опыты велись с веществами различной степени чистоты, в том числе и со сверхчистыми. Результаты оказались нечувствительными к степени очистки. Это делает невероятным сведение явления к ферромагнитным загрязнениям.

Литература

- [1] Н. А. Толстой, А. А. Спартак, Г. И. Хилько. Коллоидн. ж., 22, 705, 1960.
- [2] Н. А. Толстой, А. А. Спартак, А. А. Трусов. Коллоидн. ж., 28, 735, 1966.
- [3] Н. А. Толстой, А. А. Спартак, А. А. Трусов. Опт. и спектр., 21, 774, 1966.

Поступило в Редакцию 19 мая 1981 г.

УДК 539.19.2

МОДЕЛЬ ПОЛНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЫ, ВЫХОДЯЩАЯ ЗА РАМКИ ТРАДИЦИОННОГО МЕТОДА РАСSEЯННЫХ ВОЛН X_α

С. А. Титов

В последнее время широкое применение для расчета электронной структуры многоатомных систем находит метод рассеянных волн X_α (РВ) [1, 2], в основе которого лежит использование статистического X_α -приближения для обмена и MT -приближения (muffin-tin) для электронной плотности и одноэлектронного потенциала. MT -приближение, обеспечивая большие вычислительные преимущества, нередко достаточно серьезно сказывается на результатах расчетов по методу РВ. Для учета отличий истинного неусредненного потенциала $V(r)$ от модельного MT -потенциала $V_{MT}(r)$ в работе [3] были рассчитаны в первом порядке теории возмущений соответствующие поправки $\Delta\varepsilon$ к одноэлектронным энергиям ε_i , полученным с помощью метода РВ в приближении касающихся сфер для кластера RuF_6^- . Следует отметить, что способ определения потенциала V в [3], включающий построение на основе РВ-орбиталей точной электронной плотности $\rho^{PB}(r)$, а затем численное нахождение потенциала, является довольно сложным вычислительно.

В настоящей работе предлагается модельное представление РВ-плотности $\rho^{PB}(r)$ и соответствующего потенциала, выходящее за рамки MT -приближения и позволяющее сравнительно легко находить потенциал V на основе результатов РВ-расчета. В рамках этой модели, аналогичной SCC -модели в схеме ЛКАО [4], электронная плотность и соответствующий кулоновский потенциал представляются в виде суммы нескольких сферически симметричных членов. С помощью этой модели были рассчитаны поправки $\Delta\varepsilon_i$ для октаэдрического кластера RuF_6^- (для сравнения с ре-