

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. Спартаков, Г. И. Хилько. Коллоидн. ж., 22, 705, 1960.
- [2] Н. А. Толстой, А. А. Спартаков, А. А. Трусов. Коллоидн. ж., 28, 735, 1966.
- [3] Н. А. Толстой, А. А. Спартаков, А. А. Трусов. Опт. и спектр., 21, 771, 1966.

Поступило в Редакцию 19 мая 1981 г.

УДК 539.192

МОДЕЛЬ ПОЛНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЫ, ВЫХОДЯЩАЯ ЗА РАМКИ ТРАДИЦИОННОГО МЕТОДА РАССЕЯННЫХ ВОЛН $X\alpha$

С. А. Титов

В последнее время широкое применение для расчета электронной структуры многоатомных систем находит метод рассеянных волн $X\alpha$ (РВ) [1, 2], в основе которого лежит использование статистического $X\alpha$ -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 $\Delta\epsilon_i$ 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 $\rho^{РВ}(r)$, а затем численное нахождение потенциала, является довольно сложным вычислительно.

В настоящей работе предлагается модельное представление РВ-плотности $\rho^{РВ}(r)$ 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 $\Delta\epsilon_i$ для октаэдрического кластера RuF_6^- (для сравнения с ре-

зультатами [3]) и тетраэдрической молекулы TiCl_4 . Эти вычисления были выполнены на основе результатов расчетов по методу РВ кластера RuF_6^- [3] и молекулы TiCl_4 [5].

Модельная плотность $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ определяется следующим образом. Внутри атомных сфер и во внешней области, где влияние MT -усреднения плотности сравнительно невелико, $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, полагается равной MT -плотности. Благодаря этому соответствующий вклад в возмущение $V - V^{MT}$ представляется в простом аналитическом виде. В межатомной области (область II) в рамках метода РВ для представления орбитали $\psi_i(\mathbf{r})$ используется многоцентровое разложение по сферическим гармоникам, отдельный член которого имеет вид $a_{lm}^j \varphi_l(\sqrt{\varepsilon_i - V_{II}} r_j) Y_{lm}(\mathbf{r}_j)$. Здесь φ_l — сферическая функция Бесселя порядка l ; j нумерует атомы; V_{II} — значение TM -потенциала, постоянного в области II. Отбросим в выражении для $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ недиагональные по j, j' слагаемые, вклад которых, как правило, сравнительно невелик. Тогда полную плотность можно приближенно представить в области II в виде суммы сферически симметричных членов

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_j C_n^j [\varphi_{ln}^j(\sqrt{E_n - V_{II}} r_j)]^2. \quad (1)$$

Здесь n нумерует атомные оболочки, дающие заметный вклад в заряд в области II; l_n^j — порядок гармоник, играющих основную роль в разложении относительно j -го центра орбиталей ψ_i , соответствующих n -му атомному состоянию; E_n — среднее значение соответствующих энергий ε_i . Для того чтобы каждый j -й член в (1) был определен в сферической области, он продолжается внутрь соседних атомных сфер и во внешнюю область. Для компенсации этого фиктивного заряда в настоящей работе во внешней области использовались однородно заряженные сферы по числу лигандов и внутри центральной атомной сферы — сферически усредненное распределение (1) с обратным знаком. Полный заряд при этом не должен меняться. Таким образом, плотность $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ оказывается во всем пространстве представленной в виде суммы сферически симметричных членов. Число подлежащих определению независимых множителей C_n^j для рассматриваемых объектов равно 6. Чтобы определить величины C_n^j для каждого уровня ε_i , которому соответствует заметное смешивание состояний различных атомов, вычислялись два значения интеграла по области II от соответствующих групп слагаемых в $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Это можно делать с помощью стандартной программы расчета по методу РВ. Следует отметить, что дальнейшая процедура определения модельной плотности $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ очень проста и не зависит от формы молекулы. Комбинации полученных значений, а также известной величины заряда в области II (q_{II}) определяют вклады орбитали ψ_i в соответствующие члены разложения (1). При этом вклад в q_{II} от каждого члена перекрывания $j \neq j'$ делится поровну между членами j, j' и j', j . Отнормировав функции φ_l , легко можно определить значения C_n^j . Нахождение возмущения кулоновского потенциала на основе плотности $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ является элементарным. Возмущение обменного потенциала в атомных и во внешней областях, где оно сравнительно невелико, полагается равным нулю.

В таблице для кластера RuF_6^- приведены значения одноэлектронных энергий ε_i [3], а также значения $\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$ с учетом поправок, полученных в [3] и в настоящей работе. Валентные уровни ε_i сильно сдвинуты вниз относительно уровней $\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$, что связано с сильным занижением значений кулоновского потенциала внутри атомных сфер в рамках метода РВ за счет объемного усреднения заряда в области II. Это занижение потенциала приводит в рамках метода РВ также к завышению локализации плотности $\rho^{\text{РВ}}$ на атомах. Орбитали $2e_g - 1t_{1g}$ соответствуют атомным состояниям $2p$ F, а орбитали $2t_{2g} - 3e_g$ — состояниям $4d$ Ru. Нетрудно убедиться, что значения поправок $\Delta\varepsilon_j - \Delta\varepsilon_i$ к относительным расстояниям между уровнями, полученные в настоящей работе и в [3], приводят к оди-

Значения одноэлектронных энергий ε_i и энергий электронных переходов ε_{ij} для кластера RuF_6 (Ry) и молекулы TiCl_4 (эВ)

Орбитали	ε_i [°]	$\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i^1$ [°]	$\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i^2$ [°]	Орбитали	$\Delta\varepsilon_i^1$	I_i [°]	$I_i - \Delta\varepsilon_i^1$	$I_i^{\text{эксп}}$ [°]	Переходы	ε_{ij} [°]	$\varepsilon_{ij} + \Delta\varepsilon_j^1 - \Delta\varepsilon_i^1$	$\varepsilon_{ij}^{\text{эксп}}$ [°]
$3e_g$	-0.339	0.065	0.038	$5t_2$	2.17	—	—	—	$1t_1 \rightarrow 2e$	3.35	4.40	4.4
$2t_{2g}$	-0.610	-0.181	-0.233	$3a_1$	2.96	—	—	—	$3t_2 \rightarrow 2e$	3.80	5.47	5.3
$1t_{1g}$	-0.788	-0.433	-0.466	$4t_2$	3.97	—	—	—	$1t_1 \rightarrow 4t_2$	4.35	5.03	5.3
$4t_{1u}$	-0.786	-0.498	-0.525	$2e$	4.34	—	—	—	$1e \rightarrow 4t_2$	5.26	6.21	6.6
$1t_{2u}$	-0.810	-0.471	-0.504	$1t_1$	3.29	11.69	8.40	11.75	$2t_2 \rightarrow 4t_2$	5.27	6.36	7.1
$3t_{1u}$	-0.846	-0.529	-0.562	$3t_2$	2.67	12.16	9.49	12.66	$1a_1 \rightarrow 4t_2$	5.07	7.06	7.4
$2a_{1g}$	-0.876	-0.608	-0.642	$1e$	3.02	12.64	9.62	13.3	$3t_2 \rightarrow 3a_1$	7.33	7.62	9.4
$1t_{2g}$	-0.947	-0.614	-0.652	$2t_2$	2.88	12.73	9.85	—	$2t_2 \rightarrow 3a_1$	7.89	7.97	10.1
$2e_g$	-0.995	-0.683	-0.713	$2a_1$	1.98	12.43	10.45	13.88	$1t_1 \rightarrow 5t_2$	8.53	7.41	—

Примечание. Значения поправок $\Delta\varepsilon_i^1$ получены в настоящей работе с помощью модельного потенциала. Значения $\Delta\varepsilon_i^2$ получены в [°] с помощью потенциала, найденного на основе точной, полной электронной плотности.

наковому порядку уровней и оказываются в большинстве случаев очень близкими друг к другу. Это свидетельствует о том, что соответствующие потенциалы в целом достаточно близки, и, следовательно, модельная плотность $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ верно передает ряд существенных особенностей точной РВ-плотности [°]. Несколько большее различие поправок, связанных с d -уровнем $2t_{2g}$ (≈ 0.02 Ry), не превосходит, вероятно, общую для этих двух подходов погрешность, связанную с использованием РВ-плотности, а также первого порядка теории возмущений.

В таблице представлены также поправки $\Delta\varepsilon_i^1$, полученные в настоящей работе для переходного состояния $1t_1 \rightarrow 2e$ молекулы TiCl_4 . Орбитали $2a_1-1t_1$ соответствуют атомным состояниям $3p$ Cl, орбитали $2e$, $4t_2$ — состояниям $3d$ Ti. В таблице приведены также рассчитанные в [°] значения (I_i) потенциалов ионизации (ПИ), соответствующие экспериментальные значения [°], а также величины ПИ с учетом поправок ($I_i - \Delta\varepsilon_i^1$). Учет поправок приводит к правильному порядку уровней, существенно улучшая соответствие с экспериментом для относительных расстояний между уровнями. В частности, для величины расщепления уровня $3p$ Cl РВ-расчет, настоящий расчет и эксперимент дают соответственно 1.04, 2.09 и 2.13 эВ. Учет поправок приводит также к хорошему согласию с результатами расчета молекулы TiCl_4 по методу Х α -дискретного варьирования [°], в рамках которого не используется МТ-приближение. При этом, однако, имеет место занижение абсолютных значений ПИ. Это объясняется упоминавшимся выше завышением локализации плотности $\rho^{\text{РВ}}$ на атомах, что приводит к завышению значений кулоновского потенциала.

В таблице представлены также величины энергий электронных переходов $i \rightarrow j$ с переносом заряда: рассчитанные в [°] по методу РВ (ε_{ij}), энергии переходов с учетом поправок ($\varepsilon_{ij} + \Delta\varepsilon_j^1 - \Delta\varepsilon_i^1$), а также соответствующие экспериментальные значения [°]. Учет поправок существенно улучшает соответствие расчетных и экспериментальных значений энергий переходов с лигандных P -уровней на d -уровни титана. Для переходов на высоковозбужденные уровни $3a_1$ и $5t_2$ аналогичного улучшения нет. Вероятно, это связано с сильным искажением вследствие использования МТ-приближения орбиталей $3a_1$ и $5t_2$, локализованных преимущественно в межатомной и внешней областях.

Можно сделать вывод о том, что предложенная модель дает возможность сравнительно легко уточнять значения энергий электронных переходов, рассчитанные с помощью традиционного метода РВ, заметно повышая их надежность.

Литература

- [1] J. C. Slater, K. H. Johnson. Phys. Rev. B, 5, 844, 1972.
- [2] K. H. Johnson, F. C. Smith. Phys. Rev. B, 5, 831, 1972.
- [3] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., 51, вып. 5, 1981.
- [4] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi, F. W. Averill. J. Chem. Phys., 65, 3629, 1976.
- [5] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., 51, вып. 6, 1981.
- [6] J. C. Green, M. L. H. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner. Phil. Trans. R. Soc. Lond., A268, 111, 1970.
- [7] T. Parameswaran, D. E. Ellis. J. Chem. Phys., 58, 2088, 1973.
- [8] A. Muller, E. Diemann. Chem. Phys. Lett., 9, 369, 1971.
- [9] A. A. Iverson, B. R. Russell. Spectrochim. Acta, 29A, 715, 1973.

Поступило в Редакцию 19 мая 1981 г.
