

О ПРОИСХОЖДЕНИИ АРОМАГНЕТИЗМА

*М.А.Марценюк, Н.М.Марценюк**Пермский государственный университет им. А.М.Горького
614600, Пермь*

Поступила в редакцию 24 декабря 1990 г.

После переработки 14 февраля 1991 г.

Сделана попытка объяснить явление ароматизма, наблюдавшееся в ¹. Показано, что это явление имеет немагнитную природу и связано с тем, что молекулы ароматиков обладают аксиальными тороидными моментами, которые взаимодействуют с вихревым электрическим полем индуцируемым переменным магнитным полем, использованным в экспериментах.

В работе Толстого Н.А. и Спартакова А.А. ¹ сообщается о наблюдении интересного явления, названного авторами ароматизмом. Микрорекристаллы ряда ароматических веществ (антрацен, фенантрен и др.) взвешенные в воде или других жидкостях переориентируются в магнитном поле. Это показано путем наблюдения модуляции поляризованного света, вызываемой переориентацией частиц в переменном магнитном поле накладываемом на суспензию либо в виде знакопеременных импульсов фиксированной ориентации, либо в виде вращающегося поля постоянной величины. По мнению авторов ¹ эффект возможен только в том случае, если частицы обладают постоянными магнитными моментами. В то же время известно, что молекулы исследованных веществ непарамагнитны - у них отсутствуют как спиновый так и орбитальный моменты. Не видно также каким коллективным взаимодействием мог бы быть обеспечен магнетизм микрорекристаллов.

В настоящей статье показано, что наблюдавшееся явление имеет немагнитную природу. Все эксперименты, описанные в ¹, проводились в переменных полях и поэтому роль внешнего поля, с которым фактически взаимодействуют микрорекристаллики играет не само магнитное поле \vec{H} , а его производная по времени $\dot{\vec{H}}$, которая согласно уравнению Максвелла равна ротору электрического поля ($-\text{rot} \vec{E}$). Вектор $\dot{\vec{H}}$ в отличие от \vec{H} , является четным относительно инверсии пространства и времени и он будет "работать" только в том случае, если частицы обладают моментами той же четности. Такие четно-четные моменты были введены в работе Дубовика В.М. с соавторами ² и названы ими аксиальными тороидными моментами \vec{G} . Примером системы обладающей моментом \vec{G} является замкнутая цепочка электрических дипольных моментов.

Энергия взаимодействия тороидного момента \vec{G} с полем \vec{H} имеет вид ²: $U = \lambda \vec{G} \vec{H} / c = -\lambda \vec{G} \text{rot} \vec{E}$. Предполагая, что вектор \vec{G} жестко связан с осью частицы \vec{e} : $\vec{G} = G\vec{e}$, мы можем вычислить момент силы \vec{K} , действующий на частицу в поле \vec{H} : $\vec{K} = -[\vec{e} \nabla_e] U = -\lambda [\vec{G} \vec{H}] / c$. В вязкой жидкости уравнение движения частицы в пренебрежении инерцией приводит к следующим выражениям для угловой скорости частицы $\vec{\Omega}$ и скорости поворота ее оси $\dot{\vec{e}} = [\vec{e} \vec{\Omega}]$:

$$\vec{\Omega} = -\lambda [\vec{G} \vec{H}] / c; \quad \dot{\vec{e}} = -\lambda G [\vec{e} \vec{H}] / c. \quad (1)$$

Полученные соотношения качественно соответствуют экспериментальным данным и, в частности, они описывают наблюдавшиеся в ¹ эффекты переориентации частиц в знакопеременном поле и увлечения их вращающимся полем (ср. решение аналогичных уравнений для намагниченных частиц в ³). Во вращающемся поле существует два стационарных режима движения частиц, которые сменяют друг друга при изменении параметра ω / \dot{H} , где ω - частота вращения поля. Предполагая, что магнитное поле перпендикулярно оси вращения, из выражения $\vec{H} = [\vec{\omega} \vec{H}]$ найдем, что $\dot{H} = \omega H$ и $\omega / \dot{H} = 1/H$, т.е. в данном случае роль параметра определяющего характер движения играет само магнитное поле. В слабом поле ($H < H_*$) сдвиг фазы α между осью частицы и полем \vec{H} имеет фиксированное значение ($\alpha \approx \pi/2$), а в сильном поле ($H \geq H_*$) α становится функцией от H . Этот результат не противоречит наблюдениям в ¹, согласно которым $\alpha = \text{const}$ при $\omega/H = \text{const}$, но имеющихся в ¹ данных недостаточно для окончательных заключений.

Перейдем к доказательству того, что ароматические молекулы обладают постоянными тороидальными моментами. Основной фрагмент молекулы представляет собой бензольное кольцо с заместителями X_A вместо атомов водорода (рисунок). В соответствии с методом МОЛКАО ⁴ запишем молекулярную орбиталь Ψ в виде линейной комбинации s - и p -атомных орбиталей кольцевых атомов углерода $\phi_s(r_a)$ и $\vec{r}_a \phi_p(r_a)$, а также σ -орбиталей заместителей $\zeta_A(r_A)$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_a [s_a \phi_s(r_a) + (\vec{p}_a \vec{r}_a) \phi_p(r_a)] + \sum_A q_A \zeta_A(r_A). \quad (2)$$

Здесь предполагается, что векторы \vec{r}_a и \vec{r}_A отсчитываются от центров соответствующих атомов, s_a, \vec{p}_a и q_A - коэффициенты. Дипольный момент a -го атома углерода \vec{d}_a вычисляется как среднее по состоянию Ψ от произведения $e\vec{r}_a$: $\vec{d}_a = \langle \Psi | e\vec{r}_a | \Psi \rangle$, а аксиальный тороидный момент молекулы \vec{G} , согласно ², находится как полусумма векторных произведений $[\vec{d}_a \vec{R}_a]$, где \vec{R}_a - радиус-вектор центра a -го атома углерода. Пренебрегая в первом приближении интегралами перекрывания атомных орбиталей на соседних атомах, с помощью (2) получим

$$\vec{G} = eA \sum_a s_a [\vec{R}_a \vec{p}_a]; \quad A = \int r^2 \phi_s(r) \phi_p(r) dV. \quad (3)$$

Будем считать, что молекула имеет симметрию D_{6h} , а отклонение от этой симметрии, как это обычно делается в квантовой химии ⁴, можно затем учесть по теории возмущений. Все молекулярные орбитали классифицируются по неприводимым представлениям группы D_{6h} . Нас будут интересовать только те из них, в которых отлично от нуля среднее значение аксиального вектора \vec{G} , преобразующегося по представлениям A_{1g} и E_{2g} ⁵. Этому условию удовлетворяют орбитали, преобразующиеся по двумерным представлениям E_{2g} и E_{1u} . Используя теорию представлений групп ⁵, можно найти, например, что молекулярная орбиталь с симметрией E_{2g} может быть

представлена в виде $\Psi_{E_{2g}} = 2(\psi_1 + \psi_4) - \psi_2 - \psi_3 - \psi_5 - \psi_6$, где обозначено $\psi_a = \delta\phi_a(r_a) + (p_1x_a + p_2y_a)\phi_p(r_a) + q\zeta_a(r_a)$, а x_a и y_a - проекции радиус-вектора \vec{r}_a на оси локальной системы координат (рисунок). С помощью формулы (3) находим, что $\vec{G} = 2eAR_0sp_2\vec{k}$, где \vec{k} - единичный вектор нормали к плоскости молекулы, R_0 - радиус молекулы. Средние дипольные моменты атомов углерода в состоянии $\Phi_{E_{2g}}$ показаны на рисунке. Т.е. в состояниях с симметрией E_{2g} (и, как можно показать, с симметрией E_{1u}) молекула обладает аксиальным торoidalным моментом \vec{G} направленным по нормали к ее плоскости.

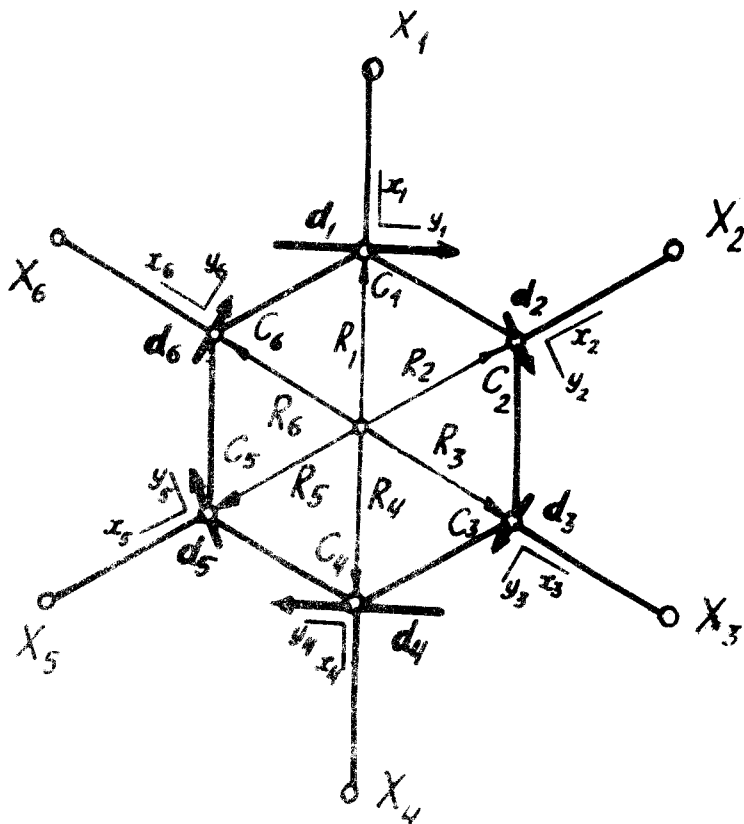


Рис. 1. Фрагмент молекулы ароматического. Ориентация осей локальных систем координат на атомах углерода показана тонкими взаимно перпендикулярными линиями, жирные линии изображают средние электрические дипольные моменты атомов углерода бензольного кольца в состоянии $\Psi_{E_{2g}}$.

Покажем теперь, что при определенной упаковке плоских молекул ароматических взаимодействие торoidalных моментов между собой выстроит их параллельно друг другу и таким образом может привести к их упорядоченному ("ферромагнитному" или "слабо ферромагнитному") расположению в микрокристалле. Будем представлять молекулу как систему дипольных моментов атомов $\vec{d}_a = \vec{d}(\vec{R}_a)$ (здесь \vec{R}_a - координата атома a отсчитываемая от центра молекулы, то есть $\sum \vec{R}_a = 0$). В первом приближении функцию $\vec{d}(\vec{R}_a)$ можно считать линейно зависящей от \vec{R}_a : $\vec{d}(\vec{R}_a) = [\vec{g}\vec{R}_a]$, причем вектор \vec{g} однозначно связан с торoidalным моментом: $G_i = \sum [\vec{R}_a \vec{d}_a]_i / 2 = I_{ik}g_k$, где введен форм-тензор молекулы $I_{ik} = \sum (R_a^2 \delta_{ik} - R_{ai}R_{ak}) / 2$.

Представим теперь две одинаковые плоские молекулы лежащими в параллельных плоскостях и пусть их центры соединены радиус-вектором \vec{R} (это соответствует обычному способу упаковки плоских молекул в кристалле).

Предположим, что моменты молекул \vec{G}_1 и \vec{G}_2 перпендикулярны их плоскостям (направлены по вектору нормали \vec{k}) и одна из главных осей форм-тензора I_{ik} также направлена по \vec{k} , а две других главных оси этого тензора одной молекулы параллельны соответствующим осям другой. В этом случае энергию диполь-дипольного взаимодействия между молекулами можно записать в виде

$$V = -6G_{1z}G_{2z}[(I_1 - I_2)/I_3]^2\{R^4 - 5R^2(R_x^2 + R_y^2) + 35R_x^2R_y^2\}/R^9, \quad (4)$$

где R_x и R_y - проекции вектора \vec{R} на главные оси форм-тензора, а I_i - главные значения этого тензора. При выводе формулы (4) был совершен предельный переход (R_a/R) \rightarrow 0. Из полученного выражения видно, что энергия взаимодействия V минимизируется, если проекции G_{1x} и G_{2x} имеют одинаковые знаки, т. е. тороидальные моменты молекул \vec{G}_1 и \vec{G}_2 параллельны между собой, а молекулы расположены таким образом, что выражение в фигурных скобках в формуле (4) положительно. В этом случае взаимодействие между электрическими диполями будет способствовать "ферромагнитному" упорядочению аксиальных тороидных моментов в решетке. Отметим также, что аромагнитные вещества образуют низкосимметричные кристаллические решетки триклинной или моноклинной систем, допускающих переход в состояние с аксиальным тороидным упорядочением². Температуру перехода T_c можно оценить по величине энергии $V \sim G^2/R^5$, $G \sim eaR_0$, где $a \approx 1\text{\AA}$ (размер атома), R_0 - радиус молекулы, R - ближайшее расстояние между плоскостями молекул в решетке. Например, для антрацена $R_0 \approx 3\text{\AA}$, $R \approx 6\text{\AA}$, откуда $T_c \sim V/k_B \sim 300\text{K}$.

Литература

1. Толстой Н.А., Спартаков А.А. Письма в ЖЭТФ 1990, 52, 796.
2. Дубовик В.М., Тосунян Л.А., Тугушев В.В. ЖЭТФ, 1986, 90, 590.
3. Шлиомис М.И. УФН, 1974, 112, 427.
4. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория) М.: Наука, 1989.