

УДК 537.6

Бержанский В. Н., Сорокин Ю. В.

СВЕРХОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОВАЛЕНТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХРОМОВЫХ ХАЛЬКОШПИНЕЛЯХ

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были рассмотрены эффекты ковалентности, возникающие при косвенных сверхобменных взаимодействиях соседних катионов хрома, находящихся в октаэдрическом окружении лигандов. Полученные в ней аналитические выражения электронных плотностей, дающих ковалентный вклад в СТП, зависят от шести парных интегралов $s_{\pi}, s_{\sigma}, s_{4s}, b_{\pi}, b_{\sigma}$ и b_{4s} . Величины парных интегралов перекрывания $s_{\pi}, s_{\sigma}, s_{4s}$ определяются расстояниями между ионами, и могут быть достаточно просто вычислены по известным радиальным зависимостям волновых функций перекрывающихся орбиталей. Из-за трудностей, связанных с вычислениями интегралов переноса $b_{\pi}, b_{\sigma}, b_{4s}$, результат вычислений оказывается неопределенным. Эту неопределенность можно снять, если использовать экспериментальные значения СТП на ядрах соседних катионов и анионов [2]. Однако для определения трех интегралов переноса необходимо к двум полученным выражениям привлечь дополнительные соотношения. Для получения этих соотношений в данной работе были рассмотрены эффекты ковалентности, возникающие при косвенных сверхобменных взаимодействиях соседних катионов хрома, находящихся в октаэдрической позиции и катионов с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}ns^{2-x}$, находящихся в тетраэдрической позиции.

КАТИОН В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

Для нахождения этих примесей рассмотрим кластер, в центре которого находится катион Cr^{3+} в октаэдрическом окружении анионов. Будем считать для определенности, что спины центрального катиона Cr^{3+} и ближайших к нему соседних ионов Cr^{3+} направлены вниз (рис. 1).

На рис. 1 показано расположение ионов кластера в структуре шпинели. Здесь в точке 0 и точках $\tilde{1} \div \tilde{6}$ расположены, соответственно, центральный и соседние ионы хрома. В свою очередь, в вершинах правильного октаэдра $1 \div 6$ находятся анионы. Каждый анион имеет свою собственную систему координат, вдоль осей которой направлены соответствующие р-орбитали. В этом кластере, в отсутствие эффектов ковалентности, линейные комбинации волновых функций р-орбиталей

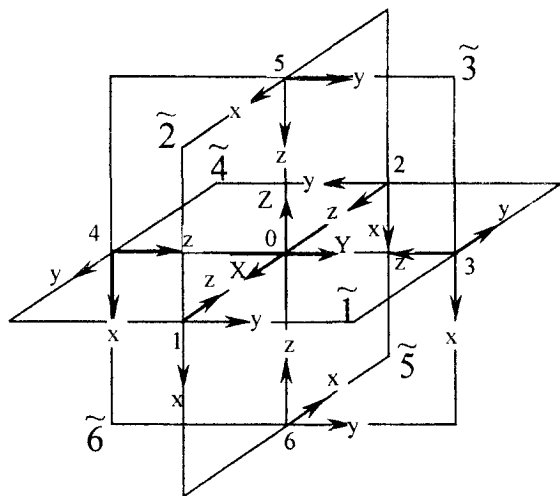


Рис. 1. Локальные координаты для центрального катиона и его лигандов в случае октаэдрического окружения

всех шести анионов образуют соответствующие лигандные волновые орбитали χ_l по отношению к 3d- и 4s-орбиталям центрального катиона [1]. При формировании линейных комбинаций необходимо учесть вклад каждой p-орбитали анионов в интеграл перекрывания с орбиталями центрального катиона. Необходимо также учесть, что каждая p-орбиталь под действием эффектов ковалентности испытывает влияние со стороны двух соседних ионов хрома и одного А-катиона. Поэтому «старые» p-орбитали в лигандных функциях необходимо заменить «новыми» модифицированными Р-орбиталями.

РАСЧЕТ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Р-ОРБИТАЛЕЙ

При расчете модифицированных Р-орбиталей будем рассматривать только такие ковалентные вклады, которые могут происходить при переходе от чисто ионного состояния катионов и анионов к их атомному состоянию. В таком случае нас будут интересовать модифицированные Р-орбитали со спином вниз.

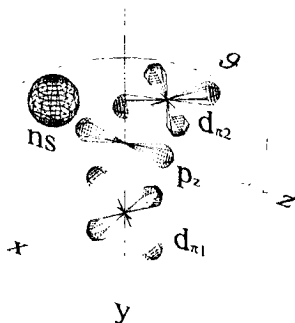


Рис. 2 Формирование p_z-орбитали

и $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбитали хрома со спином вниз заняты, то в результате перекрывания с p_z-орбиталью аниона происходит деформация (ущемление) p_z-орбитали. В связи с этим нормированную функцию P_z[↓]-орбитали аниона можно записать в виде:

$$P_z^\downarrow = N_z^\downarrow \left\{ p_z - s_\pi d_{\pi 1}^\downarrow - s_\pi d_{\pi 2}^\downarrow + B_{ns} f_{ns}^\downarrow \right\} \quad (1)$$

В соответствии с условием нормировки для P_z[↓],

$$N_z^\downarrow = (1 - 2s_\pi^2 + 2B_{ns}^\downarrow S_{ns}^\downarrow + B_{ns}^{\downarrow 2})^{-1/2} \quad (2)$$

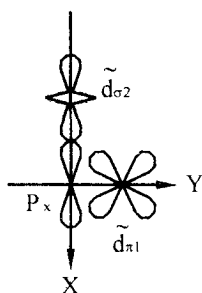
Интегралы перекрывания и переноса Pz- и fns-орбиталей расположенных под углом обменной связи $\vartheta > 90^\circ$ равны

$$S_{ns}^\downarrow = s_{ns} |\cos \vartheta| \quad \text{и} \quad B_{ns}^\downarrow = b_{ns} |\cos \vartheta| \quad (3)$$

Парный интеграл перекрывания $s_\pi = \langle p_z | d_\pi \rangle$, и переноса $b_\pi = \langle p_z | h | d_\pi \rangle / \Delta E$.

Подставляя (2, 3) в (1) окончательно получаем вид модифицированной орбитали:

$$P_z^\downarrow = \frac{p_z - s_\pi (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2}) + b_{ns} f_{ns} |\cos \vartheta|}{\sqrt{1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ns} s_{ns} + b_{ns}^2) \cos^2 \vartheta}} \quad (4)$$



P_x^\downarrow -орбиталь. Отличные от нуля интегралы перекрывания с p_x -орбиталью из всех d-орбиталей соседних ионов хрома будут давать только $\tilde{d}_{\pi 1}$ и $\tilde{d}_{\sigma 2}$ (см. рис. 3). Как видно из рисунка с p_x -орбиталью перекрываются d-орбитали соседних катионов с разными парными интегралами перекрывания s_π и s_σ . Поэтому нормированную функцию P_x^\uparrow -орбитали аниона можно

Рис. 3 Формирование P_x^\downarrow -орбитали

записать в виде:

$$P_x^\downarrow = N_x^\downarrow \{ p_x - s_\pi d_\pi + b_\sigma d_\sigma \} \quad (5)$$

Здесь N_x^\downarrow - нормировочный коэффициент равный

$$N_x^\downarrow = (1 - s_\pi^2 + 2b_\sigma s_\sigma + b_\sigma^2)^{-1/2}$$

После подстановки в (5) имеем:

$$P_x^\downarrow = (p_x - s_\pi d_\pi + b_\sigma d_\sigma) (1 - s_\pi^2 + 2b_\sigma s_\sigma + b_\sigma^2)^{-1/2} \quad (6)$$

Геометрия расположения орбиталей p_x и p_x по отношению к \tilde{d}_π - и \tilde{d}_σ -орбиталям отличается только тем, что \tilde{d}_π - и \tilde{d}_σ -орбитали меняются местами, поэтому

$$P_y^\downarrow = P_x^\downarrow \quad (7)$$

ВКЛАД В СПИНОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ d-МЕХАНИЗМОМ

Влияние лигандных функций на 3d-орбитали центрального катиона Cr^{3+} проявляется в том, что перенос электронной плотности в e_g -орбитали со спином вниз приводит к увеличению по абсолютной величине локального СТП на ядре Cr^{3+} .

Это означает, что этот механизм дает положительный вклад в спиновую электронную плотность в 3d-орбиталях. В то же время механизм перекрывания лигандных орбиталей с t_{2g} -орбиталями со спином вниз будут давать отрицательные вклады в рассматриваемую величину, так как эти механизмы приводят к уменьшению абсолютной величины СТП. Все перечисленные механизмы приводят к появлению «новых» модифицированных 3D-орбиталей. Они могут быть выражены через линейные комбинации с соответствующими константами нормировки N «старых» d-орбиталей и членов, содержащих групповые интегралы перекрывания S и переноса B с модифицированными лигандными χ_L^\downarrow -орбиталями. С учетом этих механизмов для суммарного изменения спинового числа электронов в d-механизме можно записать:

$$\Delta n_{s,3d} = \left(N_{z^2}^\downarrow B_{z^2}^\downarrow\right)^2 + \left(N_{x^2-y^2}^\downarrow B_{x^2-y^2}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{xy}^\downarrow S_{xy}\right)^2 - \left(N_{yz}^\downarrow S_{yz}\right)^2 - \left(N_{zx}^\downarrow S_{zx}\right)^2 \quad (8)$$

Для нахождения всех величин входящих в формулу (8) необходимо найти вид для соответствующих модифицированных 3D-орбиталей.

$D_{z^2}^\downarrow$ - и $D_{x^2-y^2}^\downarrow$ -орбитали. Модифицированная $D_{z^2}^\downarrow$ орбиталь будет иметь вид:

$$D_{z^2}^\downarrow = N_{z^2}^\downarrow \left\{ d_{z^2} + B_{z^2}^\downarrow \chi_{L,z^2}^\downarrow \right\}, \quad (9)$$

где $N_{z^2}^\downarrow = \left(1 + 2B_{z^2}^\downarrow S_{z^2}^\downarrow + B_{z^2}^{\downarrow 2}\right)^{-1/2}$.

Групповые интегралы и константа нормировки определяются выражениями.

$$S_{z^2}^\downarrow = \left\langle d_{z^2} \left| \chi_{L,z^2}^\downarrow \right. \right\rangle = \sqrt{3} \cdot s_\sigma \left(1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ms} s_{ms} + b_{ms}^2) \cos^2 \vartheta\right)^{-1/2}$$

$$B_{z^2}^\downarrow = \sqrt{3} \cdot b_\sigma \left(1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ms} s_{ms} + b_{ms}^2) \cos^2 \vartheta\right)^{-1/2} \quad \text{и}$$

$$N_{z^2}^\downarrow = \left(1 + \frac{6b_\sigma s_\sigma + 3b_\sigma^2}{1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ms} s_{ms} + b_{ms}^2) \cos^2 \vartheta}\right)^{-1/2} \quad (10)$$

Эффекты ковалентности для $D_{x^2-y^2}^\downarrow$ - и $D_{z^2}^\downarrow$ -орбиталей идентичны поэтому

$$S_{x^2-y^2}^\downarrow = \left\langle d_{x^2-y^2} \left| \chi_{L,x^2-y^2}^\downarrow \right. \right\rangle = S_{z^2}^\downarrow, \quad B_{x^2-y^2}^\downarrow = B_{z^2}^\downarrow, \quad N_{x^2-y^2}^\downarrow = N_{z^2}^\downarrow \quad (11)$$

D_{xy}^\downarrow , D_{yz}^\downarrow - и D_{zx}^\downarrow -орбитали. Аналогичные выкладки для D_{xy}^\downarrow орбитали дают:

$$D_{xy}^\downarrow = N_{xy}^\downarrow \left\{ d_{xy} - S_{xy}^\downarrow \chi_{L,xy}^\downarrow \right\} \quad (12)$$

Групповые интегралы и константа нормировки даются выражениями:

$$N_{xy}^\downarrow = \left(1 - S_{xy}^{\downarrow 2}\right)^{-1/2}, \quad \chi_{xy}^\downarrow = 2P_{xy}^\downarrow, \quad S_{xy}^\downarrow = \left\langle d_{xy} \left| \chi_{L,xy}^\downarrow \right. \right\rangle = \frac{2s_\pi}{\sqrt{1 - s_\pi^2 + 2b_\sigma s_\sigma + b_\sigma^2}}$$

и

$$N_{xy}^\downarrow = \left(1 - \frac{4s_\pi^2}{1 - s_\pi^2 + 2b_\sigma s_\sigma + b_\sigma^2}\right)^{-1/2} \quad (13)$$

Учитывая, что симметрия по отношению к d_{yz} - и d_{zx} -орбиталей такая же, как и по отношению d_{xy} , имеем:

$$S_{yz}^\downarrow = S_{zx}^\downarrow = S_{xy}^\downarrow, \quad N_{yz}^\downarrow = N_{zx}^\downarrow = N_{xy}^\downarrow. \quad (14)$$

Как следует из формул (8, 11 и 14) вклад в примесь спинового электронного числа, обусловленный d-механизмом будет равен:

$$\Delta n_{s,3d} = 2 \cdot (N_{z^2}^\downarrow B_{z^2}^\downarrow)^2 - 3 (N_{xy}^\downarrow S_{xy}^\downarrow)^2. \quad (15)$$

Подставив в (15) константы нормировки и групповые интегралы, получим:

$$\Delta n_{s,3d} = \frac{6b_\sigma^2}{1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ns}s_{ns} + b_{ns}^2)\cos^2 \vartheta + 6b_\sigma s_\sigma + 3b_\sigma^2} - \frac{12s_\pi^2}{1 - 5s_\pi^2 + 2b_\sigma s_\sigma + b_\sigma^2}. \quad (16)$$

ВКЛАД В СПИНОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ s-МЕХАНИЗМОМ

Изменение спинового числа электронов в ϕ_{4s} -оболочке, обусловленное s-механизмом, определяется переносом электронной плотности со спином вниз из модифицированной лигандной орбитали в 4s-орбиталь центрального катиона:

$$\Delta n_{s,4s} = (N_{4s}^\downarrow B_{4s}^\downarrow)^2. \quad (17)$$

Расчет для модифицированной лигандной орбитали по отношению к 4s-орбитали центрального катиона с учетом ковалентности дает

$$\Phi_{4s}^\downarrow = N_{4s}^\downarrow \{ \phi_{4s} + B_{4s}^\downarrow \chi_{l,4s}^\downarrow \}, \quad N_{4s}^\downarrow = (1 + 2B_{4s}^\downarrow S_{4s}^\downarrow + B_{4s}^{\downarrow 2})^{-1/2}$$

и др.

$$\chi_{l,4s}^\downarrow = \sqrt{6} P_{z^2}^\downarrow, \quad S_{4s}^\downarrow = \langle \phi_{4s} | \chi_{l,4s}^\downarrow \rangle = \sqrt{6} \cdot s_{4s} \cdot (1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ns}s_{ns} + b_{ns}^2)\cos^2 \vartheta)^{-1/2}$$

$$B_{4s}^\downarrow = \sqrt{6} \cdot b_{4s} (1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ns}s_{ns} + b_{ns}^2)\cos^2 \vartheta)^{-1/2} \quad (18)$$

$$N_{4s}^\downarrow = \left(1 + \frac{12b_{4s}s_{4s} + 6b_{4s}^2}{1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ns}s_{ns} + b_{ns}^2)\cos^2 \vartheta} \right)^{-1/2}. \quad (19)$$

Подстановка равенств (18, 19) в (17) позволяет получить аналитическое выражение вклада в примесь спинового электронного числа, обусловленное s-механизмом.

$$\Delta n_{s,4s} = \frac{6b_{4s}^2}{1 - 2s_\pi^2 + (2b_{ns}s_{ns} + b_{ns}^2)\cos^2 \vartheta + 12b_{4s}s_{4s} + 6b_{4s}^2}. \quad (20)$$

КАТИОН В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

Рассмотрим шпинель, у которой в октаэдрическом окружении лигандами находится ион хрома, а тетраэдрическом катион с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}ns^{2-x}$, где x – ковалентная примесь электронов. По-прежнему считаем, что

спины катионов хрома направлены вниз. Между этими катионами и лигандами образуется ковалентная связь в результате переноса электронной плотности от нейтральных атомов катионов на р- орбитали лиганда. При этом на р- орбиталях лиганда в пределе (ионная связь) могут перейти не более двух электронов со спинами направленными вниз. При ковалентной связи нужно ожидать переноса электронов с f_{ns}^\downarrow -орбитали катиона в свободную χ_L^\downarrow - орбиталь лигандов и перекрывания χ_L^\uparrow - орбитали лигандов с f_m^\uparrow -орбиталью. Изменение спинового числа электронов в f_{4s} -оболочке, обусловленное s-механизмом будет равно:

$$\Delta n_{s,ns} = \Delta n_{s,ns}^\downarrow + \Delta n_{s,ns}^\uparrow \quad (21)$$

ψ_{ns}^\downarrow -орбиталь. Для нахождения примесей рассмотрим кластер (см. рис.4), в центре 0 которого находится немагнитный катион в тетраэдрическом окружении анионов расположенных в точках 1÷4. В точках 5÷7 расположены d_{σ}^\downarrow , d_{π}^\downarrow - и f_{4s}^\downarrow - орбитали соседних катионов Cr^{3+} .

Без учета ковалентности линейная комбинация орбиталей лигандов по отношению к f_{ns}^\downarrow -орбитали немагнитного катиона имеет вид:

$$\chi_{L,ns}^\downarrow = \frac{1}{\sqrt{12}} \sum_{i=1}^4 (P_{xi}^\downarrow + P_{yi}^\downarrow + P_{zi}^\downarrow) \quad (22)$$

Здесь все P^\downarrow -орбитали стоящие в скобках – модифицированные р-орбитали аниона d_{σ}^\downarrow , d_{π}^\downarrow - и f_{4s}^\downarrow -орбиталями соседних катионов Cr^{3+} .

Из рис. 5 следует, что геометрия расположения орбиталей p_x , p_y и p_z по отношению к \tilde{d}_{π} - и \tilde{d}_{σ} -орбиталям отличается только тем, что \tilde{d}_{π} - и \tilde{d}_{σ} -орбитали меняются местами, поэтому

$$P_{xi}^\downarrow = P_{yi}^\downarrow = P_{zi}^\downarrow = P_{xi}^\downarrow \quad (23)$$

С учетом (23) равенство (22) будет иметь вид:

$$\chi_{L,ns}^\downarrow = \sqrt{12} P_{x1}^\downarrow \quad (24)$$

В свою очередь P_{x1}^\downarrow -орбиталь можно представить в виде:

$$P_{x1}^\downarrow = N_{x1}^\downarrow (p_x - s_{\pi} d_{\pi 5}^\downarrow - s_{\pi} d_{\pi 7}^\downarrow + b_{\sigma} d_{\sigma 6}^\downarrow + b_{4s} f_{4s 6}^\downarrow), \quad (25)$$

где

$$N_{x1}^\downarrow = (1 - 2s_{\pi}^2 + 2b_{\sigma} s_{\sigma} + b_{\sigma}^2 + 2b_{4s} s_{4s} + b_{4s}^2)^{-1/2} \quad (26)$$

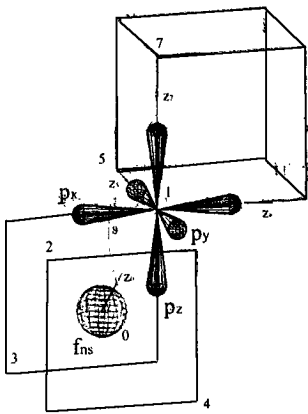


Рис. 4 Формирование f_{ns} - орбитали

При взаимодействии лигандной χ_L^\downarrow -орбитали с f_{ns}^\uparrow -орбиталью получается «новая волновая функция

$$\psi_{L,ns}^\downarrow = N_{ns}^\downarrow (\chi_{L,ns}^\downarrow + B_{ns}^\downarrow f_{ns}^\downarrow), \quad (27)$$

где $N_{ns}^\downarrow = (1 + 2B_{ns}^\downarrow S_{ns}^\downarrow + B_{ns}^{\downarrow 2})^{-1/2}$, а B_{ns}^\downarrow и S_{ns}^\downarrow — соответственно групповые интегралы переноса и перекрытия этих орбиталей. С учетом равенств (26,27) можно записать:

$$S_{ns}^\downarrow = \langle f_{ns}^\downarrow | \chi_{L,ns}^\downarrow \rangle = \sqrt{12} N_{x1}^\downarrow s_{ns} |\cos \vartheta|, \quad B_{ns}^\downarrow = \sqrt{12} N_{x1}^\downarrow b_{ns} |\cos \vartheta|, \\ N_{ns}^\downarrow = (1 + 12 N_{x1}^{\downarrow 2} (2b_{ns} s_{ns} + b_{ns}^2) \cos^2 \vartheta)^{-1/2} \quad (28)$$

Изменение спинового числа электронов в f_{ns}^\downarrow -оболочке, обусловленное s-механизмом будет равно:

$$\Delta n_{s,ns}^\downarrow = (N_{ns}^\downarrow B_{ns}^\downarrow)^2 \quad (29)$$

ψ_{ns}^\uparrow -орбиталь. При взаимодействии лигандной χ_L^\uparrow -орбитали с f_{ns}^\uparrow -орбиталью получается «новая волновая функция

$$\psi_{L,ns}^\uparrow = N_{ns}^\uparrow (\chi_{L,ns}^\uparrow - S_{ns}^\uparrow f_{ns}^\uparrow), \quad (30)$$

где $N_{ns}^\uparrow = (1 - S_{ns}^{\uparrow 2})$. В данном случае p^\uparrow -орбитали лиганда не взаимодействуют с орбиталями соседних катионов Cr^{3+} и поэтому:

$$S_{ns}^\uparrow = \langle f_{ns}^\uparrow | \chi_{L,ns}^\uparrow \rangle = \sqrt{12} \langle f_{ns}^\uparrow | p_{x1}^\uparrow \rangle = \sqrt{12} s_{ns} |\cos \vartheta| \quad \text{и} \quad N_{ns}^\uparrow (1 - 12 s_{ns}^2 \cos^2 \vartheta). \quad (31)$$

Изменение спинового числа электронов в f_{ns}^\uparrow -оболочке, обусловленное s-механизмом будет равно:

$$\Delta n_{s,ns}^\uparrow = (N_{ns}^\uparrow S_{ns}^\uparrow)^2 \quad (32)$$

После подстановки равенств (28, 29, 31 и 32) в (21) получим конечное выражение для изменения спинового числа электронов в f_{4s} -оболочке

$$\Delta n_{s,ns} = \left(\frac{b_{ns}^2}{1 - 2s_\pi^2 + 2b_\sigma s_\sigma + b_\sigma^2 + 2b_{4s} s_{4s} + b_{4s}^2 + 12(2b_{ns} s_{ns} + b_{ns}^2) \cos^2 \vartheta} + \frac{s_{ns}^2}{1 - 12s_{ns}^2 \cos^2 \theta} \right) 12 \cos^2 \vartheta \quad (33)$$

СВЕРХТОНКОЕ ПОЛЕ НА ЛИГАНДАХ

Природа возникновения СТП на ядрах лигандов связана с эффектами ковалентности, которые создают различные изменения спинового электронного числа в p-орбиталях с противоположно направленными спинами. При этом результирующая примесь спинового электронного числа будет равна

$$\Delta n_{s,p} = \Delta n_{s,p}^{\downarrow} - \Delta n_{s,p}^{\uparrow} \quad (34)$$

Для нахождения этих примесей рассмотрим образование молекулярных орбиталей $\chi_{p_i}^{\downarrow}$ и $\chi_{p_i}^{\uparrow}$ в результате взаимодействия соответствующих р-орбиталей с орбиталями соседних катионов.

χ_{px}^{\downarrow} -орбиталь. Согласно рис. 4 для этой орбитали можно записать

$$\chi_{px}^{\downarrow} = N_{px}^{\downarrow} \left(p_x^{\downarrow} - s_{\pi} d_{\pi s}^{\downarrow} - s_{\pi} d_{\pi 7}^{\downarrow} + b_{\sigma} d_{\sigma 6}^{\downarrow} + b_{4s} \phi_{4s}^{\downarrow} + b_{n_s} f_{n_s}^{\downarrow} |\cos \vartheta| \right) \quad (35)$$

где $N_{px}^{\downarrow} = \left(1 - 2s_{\pi}^2 + 2b_{\sigma} s_{\sigma} + b_{\sigma}^2 + 2b_{4s} s_{4s} + b_{4s}^2 + (2b_{n_s} s_{n_s} + b_{n_s}^2) \cos^2 \vartheta \right)^{-1/2}$.

Из (35) следует, что

$$\Delta n_{s,px}^{\downarrow} = (b_{\sigma}^2 + b_{4s}^2 + b_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta - 2s_{\pi}^2) N_{px}^{\downarrow 2} \quad (36)$$

Учитывая равенства (23, 36) можно записать

$$\Delta n_{s,p}^{\downarrow} = 3\Delta n_{s,px}^{\downarrow} = \frac{3(b_{\sigma}^2 + b_{4s}^2 + b_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta - 2s_{\pi}^2)}{1 - 2s_{\pi}^2 + 2b_{\sigma} s_{\sigma} + b_{\sigma}^2 + 2b_{4s} s_{4s} + b_{4s}^2 + (2b_{n_s} s_{n_s} + b_{n_s}^2) \cos^2 \vartheta} \quad (37)$$

χ_{px}^{\uparrow} -орбиталь. Эта орбиталь формируется перекрыванием p_x^{\uparrow} - и $f_{n_s}^{\uparrow}$ -орбиталей

$$\chi_{px}^{\uparrow} = N_{px}^{\uparrow} \left(p_x^{\uparrow} - s_{n_s} f_{n_s}^{\uparrow} |\cos \vartheta| \right) \quad (38)$$

где $N_{px}^{\uparrow} = \left(1 - s_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta \right)$.

В таком случае примесь спинового числа электронов будет равна

$$\Delta n_{s,p}^{\uparrow} = 3\Delta n_{s,px}^{\uparrow} = \frac{3s_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta}{1 - s_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta} \quad (39)$$

Подставляя равенства (37, 39) в (34) получим

$$\Delta n_{s,p} = \frac{3(b_{\sigma}^2 + b_{4s}^2 + b_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta - 2s_{\pi}^2)}{1 - 2s_{\pi}^2 + 2b_{\sigma} s_{\sigma} + b_{\sigma}^2 + 2b_{4s} s_{4s} + b_{4s}^2 + (2b_{n_s} s_{n_s} + b_{n_s}^2) \cos^2 \vartheta} - \frac{3s_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta}{1 - s_{n_s}^2 \cos^2 \vartheta} \quad (40)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые рассмотрены эффекты ковалентности, возникающие при косвенных сверхобменных взаимодействиях соседних катионов хрома, находящихся в октаэдрической позиции и катионов с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}ns^{2-x}$, находящихся в тетраэдрической позиции. Получены аналитические выражения изменений электронных плотностей, дающих вклад N_{cov} в СТП. Эти выражения позволяют не только определить неизвестные параметры переноса по известным значениям СТП на ядрах рассматриваемых катионов и анионов, но и

Сверхобменные взаимодействия и ковалентные эффекты в хромовых халькошпинелях

предсказывать ковалентные вклады в СТП лигандов или катионов, находящихся в тетраэдрической позиции.

Список литературы

1. Арифов Л. Я., Бержанский В. Н., Сорокин Ю. В. Эффекты Ковалентности и электрон-ядерные взаимодействия в халькогенидных шпинелях хрома. Ученые записки ТНУ, №13. Том 2. Биология. Математика. Физика. Химия
2. Николаев В. И., Русаков В. С. Мёсбауэровские исследования ферритов. М. И-во МГУ 1985.

Статья поступила в редакцию 02.04.2001 г.