

УДК 535.32/58

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОКРЕМНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ
В МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОМ РАСЧЕТЕ****К.В. Симон, А.В. Тулуб***Санкт-Петербургский государственный университет*
E-mail: tulub@nk7099.spb.edu*Статья поступила 27 февраля 2014 г.*

Выполнен расчет структуры и спиновых моментов железокремниевых кластеров FeSi_n многоконfigurационным методом самосогласованного поля (MCSCF) с целью уточнения спиновых моментов в основном состоянии и их изменения при переходе из основного электронного состояния в возбужденные. Впервые получены энергии перехода в первое синглетное состояние, дана оценка степени стабильности магнитных свойств при изменении температуры в широком интервале. Найдено предельное число атомов кремния, отвечающее исчезновению магнитного момента кластера. Неэмпирический расчет сопоставлен с данными метода функционала электронной плотности в различных его вариантах. Присутствие в веществе железокремниевых кластеров может явиться причиной локального изменения магнитного поля.

Ключевые слова: железокремниевые кластеры, многоконfigurационные неэмпирические расчеты, магнитные моменты, основные и электронно-возбужденные состояния, расчеты DFT, стабильность магнитных свойств при изменении температуры, магма.

ВВЕДЕНИЕ

Влиянию примесей кремния на свойства железа в кристаллической структуре посвящена обширная литература. Обратная задача — роль примесей железа на свойства кремния — привлекла к себе внимание в связи с открытием стабилизирующей роли переходных металлов, внедренных в состав кремниевых кластеров [1]. Кластеры Si_n диамагнитны в отличие от молекулы Si_2 , которая в основном электронном состоянии имеет спин $S = 1$, терм $^3 \Sigma_g^-$. Включение в состав кластера Si_n уже одного атома железа способно изменить спиновое состояние небольшого кластера. Расчет магнитных характеристик кластеров позволяет прогнозировать магнитные свойства вещества в объеме, что представляет интерес, например, в полупроводниковой технике, в микроэлектронике. В геохимии, в условиях на границе раздела железного ядра Земли и кремниевой магмы, возможно возникновение в числе прочих и кластеров со структурой Fe_nSi_m . Температуры в этой области оцениваются величиной порядка 3500 К, примерная область давлений — в районе 100 ГПа и выше. Свойства вещества в этих условиях являются предметом исследований в лабораторных условиях (см., например, [2] и цитированную литературу).

При анализе устойчивости магнитных свойств вещества в широком температурном интервале, в настоящей работе это кластеры FeSi_n , важны не только основное, но и электронно-возбужденные состояния, степень заселенности которых определяется множителем Больцмана $W = \exp(-\Delta E/kT)$, где ΔE — энергия возбуждения. Поиск возбужденных синглетных состояний

представляет в этой связи особый интерес при том условии, что основное состояние имеет отличный от нуля спин, величина последнего и будет установлена ниже.

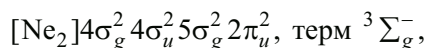
Далее рассматриваются кластеры с минимальным содержанием в них железа, т.е. кластеры FeSi_n , с целью уточнения предельного размера кластера, способного сохранять намагниченность, благодаря присутствию в нем атома железа. Исчезновение магнитного момента является аналогом известного в теории металлов эффекта Кондо, роль среды берут на себя атомы кремния, способные экранировать магнитный момент железа.

Методом функционала электронной плотности (DFT) в варианте PBE были первоначально изучены строение и магнитные характеристики биядерных кластеров типа T_2Si_n для переходных металлов ($\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$) [3] и далее в [4] для металлов $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, числа n в интервале $1 \leq n \leq 8$. Подобную задачу рассматривали в [5] методом DFT в варианте B3LYP/6-311+G* для нейтральных, катионных и анионных форм кластеров FeSi_n до энергий возбуждения порядка 1,2 эВ. Метод DFT при надлежащем выборе функционала позволяет большей частью установить геометрию, энергетiku в основном электронном состоянии. Известные трудности возникают в методе DFT, когда электронные состояния описываются суперпозицией детерминантных функций, как это имеет место в случае атома железа в возбужденном синглетном состоянии.

В данной работе избрана в этой связи другая стратегия расчета — она основана на построении точных собственных функций квадрата полного спина системы S^2 в рамках многоконфигурационных неэмпирических методов. В этих методах выбирается некоторое исходное активное пространство конфигурационного взаимодействия (KB), которое дополняется включением одно- и двукратно возбужденных конфигураций во внешнее пространство.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Остановимся на построении волновой функции для кремния, предварительно на примере молекулы Si_2 , и степени точности ее описания в многоконфигурационной модели. Для расчета нижних электронных состояний молекулы Si_2 использован метод KB (CI) второго порядка с одно- и двукратными возбуждениями из ссылочного пространства полного взаимодействия (SOCI). Конфигурация основного состояния молекулы Si_2 может быть схематически представлена как



$[\text{Ne}_2]$ обозначает замкнутую оболочку димера неона в приближении Хартри—Фока. Конкурирующие конфигурации $[\text{Ne}_2]4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_u^4$ и $[\text{Ne}_2]4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^1 2\pi_u^3$ порождают термы ${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^3\Pi_u$.

Расчеты выполнены по программе GAMESS (2009, 2011) [6]. Построение молекулярных орбиталей (МО) для задачи SOCI выполнено методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF). Использовали активное пространство $[5\sigma_g 2\pi_u]^4$ с усреднением по двум термам с весами: 1/3 для состояния ${}^3\Sigma_g^-$ и 2/3 для ${}^3\Pi_u$. На полученных канонизированных МО рассмотрены возбуждения типа SOCI из ссылочного пространства $[4\sigma_g 4\sigma_u 5\sigma_g 2\pi_u]^8$ на все виртуальное пространство. Расчеты выполнены в атомном базисе aug-cc-pVTZ. Установлено в согласии со спектроскопическими данными [7], что терм основного электронного состояния Si_2 есть ${}^3\Sigma_g^-$, равновесная длина связи составляет $r(\text{Si—Si}) = 2,245 \text{ \AA}$, что согласуется с экспериментальным ее значением $r(\text{Si—Si}) = 2,246 \text{ \AA}$. Первым возбужденным состоянием оказывается ${}^3\Pi_u$ с вертикальной энергией возбуждения 0,273 эВ (при длине связи основного состояния). Оптимизация длины связи несколько понижает эту энергию до значения 0,206 эВ при $r(\text{Si—Si}) = 2,155 \text{ \AA}$. Нижним синглетным термом является ${}^1\Delta_g$ с вертикальной энергией возбуждения 0,544 эВ. Оптимальная длина связи в состоянии ${}^1\Delta_g$ составляет $r(\text{Si—Si}) = 2,269 \text{ \AA}$, что достаточно близко к длине связи в основном состоянии ${}^3\Sigma_g^-$. Первые возбужденные состояния вместе с преобладающими конфигурациями представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Нижние возбужденные состояния молекулы Si₂ в области минимума терма $^3\Sigma_g^-$ при $r(\text{Si—Si}) = 2,245 \text{ \AA}$

№	Терм	Полная энергия, ат. ед.	Относительная энергия, эВ	Преобладающие конфигурации
0	$^3\Sigma_g^-$	-577,959227	0	$(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(5\sigma_g)^2(2\pi_u)^2$, $C^2 = 0,87$
1	$^3\Pi_u$	-577,949192	0,273	$(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(5\sigma_g)^1(2\pi_u)^3$, $C^2 = 0,85$
2	$^1\Delta_g$	-577,939228	0,544	$(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(5\sigma_g)^2(2\pi_u)^2$, $C^2 = 0,87$
3	$^1\Sigma_g^+$	-577,929057	0,821	$(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(5\sigma_g)^2(2\pi_u)^2$, $C^2 = 0,69$; $(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(5\sigma_g)^0(2\pi_u)^4$, $C^2 = 0,16$

Для дальнейших расчетов кластеров FeSi_n был построен специальный базис для атома железа. За основу был взят базис 6-31G(*f*), к которому затем были добавлены три дополнительные оболочки, содержащие гауссовы функции *s*-, *p*- и *d*-типа. Показатели добавленных функций были оптимизированы с сохранением всех остальных функций базисного набора 6-31G(*f*). Различные методы — это ROMP2, MCQDPT [8] и метод связанных кластеров в варианте CR-CC(2,3) [9, 10] — дают близкие значения показателей экспонент при оптимизации полной энергии основного состояния атома железа (терм 5D_g), в методе CR-CC(2,3) показатели оказались равными $\zeta(s) = 0,280829$, $\zeta(p) = 0,120767$, $\zeta(d) = 0,136335$. Во всех дальнейших расчетах кластеров FeSi_n использовали атомный базис aug-cc-pVDZ на атомах кремния.

Переходим к рассмотрению кластеров FeSi_n в многоконфигурационном описании. Волновые функции рассмотрены в приближении метода самосогласованного поля в ограниченном активном пространстве (RASSCF). Метод RASSCF предполагает разбиение пространства активных орбиталей на три подпространства: "нижнее", подпространство полного взаимодействия и "верхнее" подпространство. В качестве входной информации задается максимальная кратность возбуждений из "нижнего" подпространства *p* и максимальная кратность возбуждений в "верхнее" подпространство *q*. На заселенность электронами подпространства полного взаимодействия не накладывается никаких ограничений. Расчеты нижних спиновых состояний кластеров FeSi_n выполнены с включением в подпространство полного взаимодействия 3*d*-оболочки атома железа и шести электронов, которые ее заселяют в случае свободного атома. В качестве "нижнего" и "верхнего" подпространств метода RASSCF взяты в случае:

- 1) FeSi₄ — четыре занятых и четыре вакантных орбитали;
- 2) FeSi₅ — пять занятых и пять вакантных орбиталей;
- 3) FeSi₆ — шесть занятых и шесть вакантных орбиталей.

Максимальные кратности возбуждений наиболее часто полагают $p = q = 2$, как и было положено для описываемых ниже расчетов. В дальнейшем обсудим и роль трехкратно возбужденных конфигураций. Все расчеты выполнены, начиная с наиболее симметричной геометрии кластера, в случае, например, FeSi₅ это пирамидальная геометрия кластера с группой симметрии C_{5v}, при которой атом железа находится в вершине пирамиды.

Поясним построение стартового набора активных МО на примере FeSi₅. Первоначально выполнен расчет методом UHF для однодетерминантной волновой функции с $M_S = 7$, что предполагает теоретически возможные 14 неспаренных электронов в этой системе: четыре в 3*d*-оболочке атома железа и десять на кольце из пяти атомов кремния. Для полученного решения UHF были построены натуральные орбитали. Далее был выполнен расчет методом CASSCF с включением всего одной высокоспиновой конфигурации (аналог метода ROHF) с 14 однократно занятыми МО в качестве активных. Полученные на предыдущем шаге натуральные орбитали метода UHF использовали как стартовые. Молекулярные орбитали метода CASSCF были канонизированы с помощью алгоритма программы GAMESS. Однократно занятые канонизированные активные орбитали были разбиты на три поднабора: пять нижних по энергии, четыре похожие на 3*d*-функции железа и пять верхних по энергии. Из этих поднаборов были построены соот-

ответственно три подпространства метода RASSCF, при этом подпространство полного взаимодействия было дополнено одной дважды занятой $3d$ -орбиталью из остова. Метод RASSCF с использованием таких активных орбиталей в качестве стартовых позволил далее провести оптимизацию геометрии в различных спиновых состояниях. В результате расчетов было выяснено, что основное состояние перечисленных кластеров отвечает пирамидальной структуре, причем спин S основного состояния оказался равным двум.

ЧИСЛЕННЫЕ ДАННЫЕ

Геометрия и электронные характеристики кластеров (полная энергия, заряды на атомах по Малликену, дипольные моменты D — в Дебаях) в основном квинтетном электронном состоянии представлены в табл. 2. Все графические изображения кластеров и форм МО получены при помощи программы MacMolPlt [11].

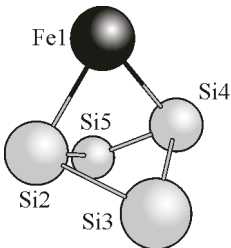
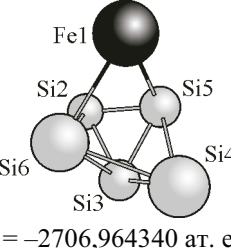
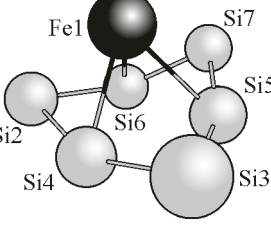
Наряду с пирамидальной были найдены и другие изомерные структуры, подобные приведенным в [5], они отвечают большим энергиям. На рисунке в табл. 3 приведена одна из примерно плоских структур с оптимизированной геометрией для спина $S = 1$, энергия левого изомера превышает энергию правого пирамидального при том же спине на величину 1,1 эВ.

Высокие значения спинов ($S = 2$) в основном состоянии тесно связаны с хорошей локализацией $3d$ -электронных облаков в кластере, что становится очевидным после перехода к базису натуральных орбиталей. На рисунках в табл. 4 показаны типичные локализованные функции кластера, которые весьма близки по виду к атомным $3d$ -функциям.

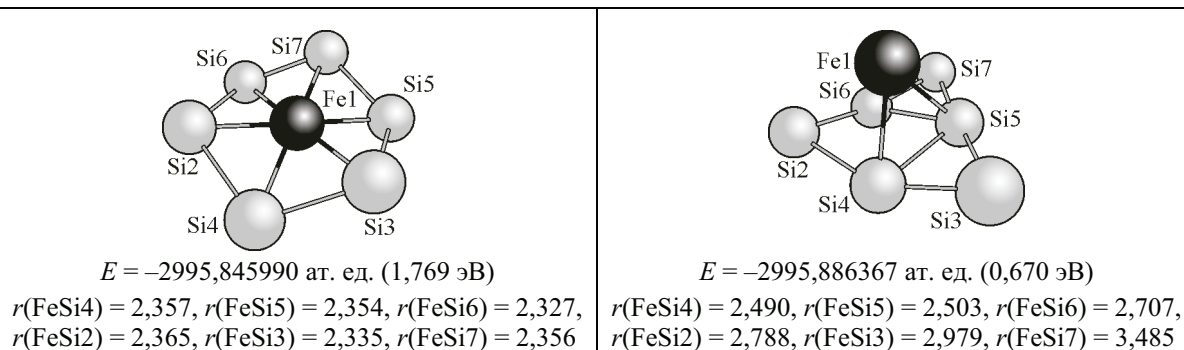
Триплетные уровни энергии отвечают возбужденным состояниям, для указанных кластеров следом за ними следуют синглетные термы, которые, как упоминалось выше, существенны

Т а б л и ц а 2

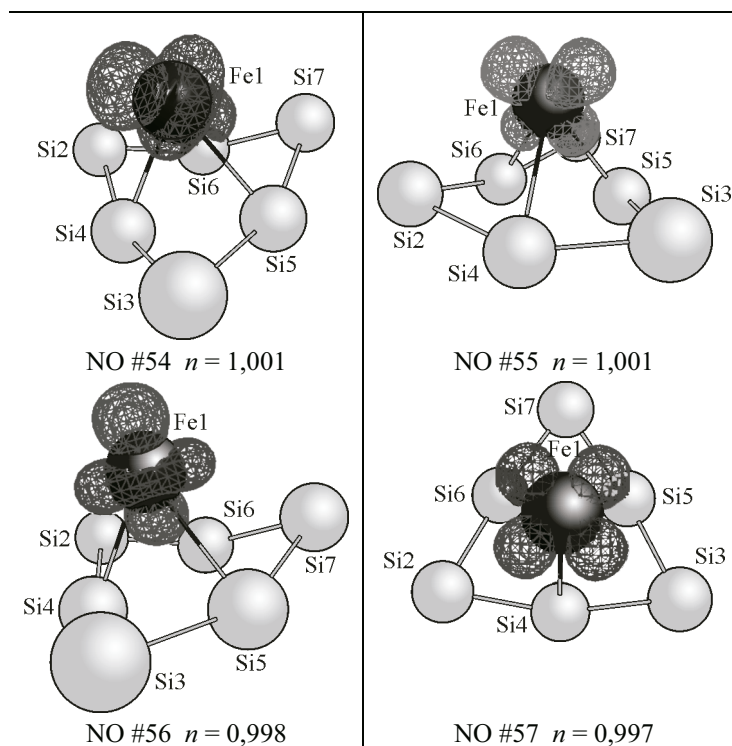
Структурные параметры основных квинтетных состояний кластеров FeSi_4 , FeSi_5 и FeSi_6 (RASSCF)

Кластер	Структурные параметры (длины в Å, заряды по Малликену)
FeSi_4  $E = -2417,974659$ ат. ед.	$r(\text{FeSi2}) = 2,494, r(\text{FeSi4}) = 2,470,$ $r(\text{Si2Si3}) = r(\text{Si2Si5}) = 2,380, r(\text{Si4Si3}) = r(\text{Si4Si5}) = 2,383$ $ d = 6,30\text{D},$ $q(\text{Fe}) = 0,504, q(\text{Si2}) = -0,455,$ $q(\text{Si3}) = q(\text{Si5}) = 0,190, q(\text{Si4}) = -0,428$
FeSi_5  $E = -2706,964340$ ат. ед.	$r(\text{FeSi5}) = 2,543, r(\text{FeSi6}) = 2,543, r(\text{Si2Si5}) = 2,447,$ $r(\text{Si2Si6}) = 2,462, r(\text{Si2Si3}) = 2,401, r(\text{Si4Si5}) = 2,496,$ $r(\text{Si4Si6}) = 2,516, r(\text{Si4Si3}) = 2,349,$ $r(\text{Si3Si5}) = 2,420, r(\text{Si3Si6}) = 2,416$ $ d = 5,65\text{D},$ $q(\text{Fe}) = 0,487, q(\text{Si2}) = 0,086, q(\text{Si3}) = -0,099,$ $q(\text{Si4}) = 0,006, q(\text{Si5}) = -0,255, q(\text{Si6}) = -0,226$
FeSi_6  $E = -2995,911006$ ат. ед.	$r(\text{FeSi4}) = 2,556, r(\text{FeSi5}) = 2,610, r(\text{FeSi6}) = 2,610, r(\text{FeSi2}) = 2,976,$ $r(\text{FeSi3}) = 2,976, r(\text{FeSi7}) = 3,073, r(\text{Si7Si5}) = r(\text{Si7Si6}) = 2,290,$ $r(\text{Si5Si3}) = r(\text{Si6Si2}) = 2,290, r(\text{Si4Si3}) = r(\text{Si4Si2}) = 2,306$ $ d = 3,71\text{D},$ $q(\text{Fe}) = 0,299, q(\text{Si2}) = q(\text{Si3}) = -0,204,$ $q(\text{Si4}) = q(\text{Si5}) = q(\text{Si6}) = 0,105, q(\text{Si7}) = -0,206$

Т а б л и ц а 3

Возможные изомеры кластера FeSi_6 в триплетном состоянии (RASSCF)

Т а б л и ц а 4

Локализация однократно занятых натуральных МО в основном квинтетном состоянии FeSi_6 

с точки зрения устойчивости магнитных характеристик. В табл. 5 указаны вычисленные энергии перехода ΔE из основного квинтетного состояния в первые возбужденные триплетные ($S = 2 \rightarrow S = 1$) и в первые возбужденные синглетные ($S = 2 \rightarrow S = 0$).

Согласно оценкам, включение в расчет трехкратно возбужденных конфигураций лишь увеличивает величины ΔE , что является, главным образом, результатом дальнейшего уменьшения энергии основного состояния. Как упоминалось, квантово-химические расчеты выполняли ранее в методе DFT, для кластеров Fe_2Si_n в приближении PBE [3, 4], для кластеров FeSi_n в приближении B3LYP [5]. Имеется противоречие между най-

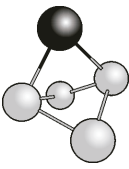
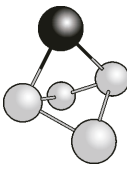
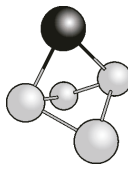
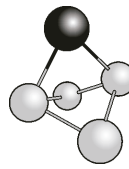
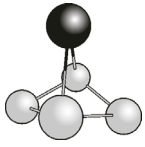
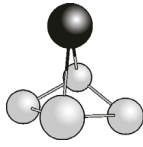
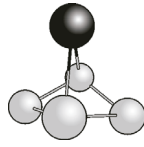
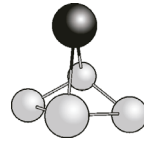
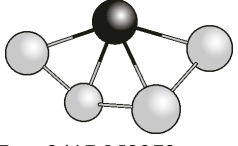
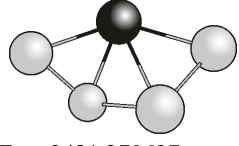
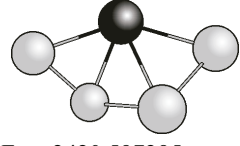
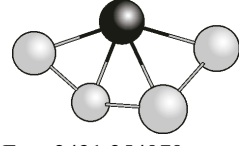
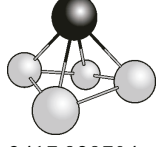
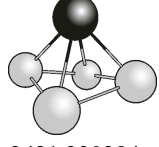
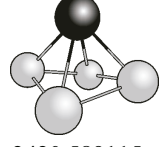
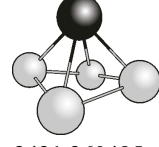
Т а б л и ц а 5

Энергии перехода (эВ) в нижние триплетные и синглетные состояния

Кластер	$\Delta E(2 \rightarrow 1)$	$\Delta E(2 \rightarrow 0)$
FeSi_4	0,456	1,223
FeSi_5	0,940	1,577
FeSi_6	0,670	1,375

Т а б л и ц а 6

Сравнительные характеристики нижних спиновых состояний кластера FeSi_4 в методе RASSCF и различных методах U-DFT, доля обменного слагаемого в методе Хартри—Фока указана в процентах

Спин (№)	Структура RASSCF	U-M05-2X 56 % HFx	U-BMK	U-B3LYP 20 % HFx
$S = 2$ (1)	 $E = -2417,974659$ ат. ед. (0 эВ)	 $E = -2421,400581$ ат. ед. (0 эВ)	 $E = -2420,641162$ ат. ед. (0 эВ)	 $E = -2421,276127$ ат. ед. (0 эВ)
$S = 1$ (2)	 $E = -2417,957885$ ат. ед. (0,456 эВ)	 $E = -2421,388094$ ат. ед. (0,340 эВ)	 $E = -2420,633280$ ат. ед. (0,214 эВ)	 $E = -2421,256417$ ат. ед. (0,536 эВ)
$S = 2$ (3)	 $E = -2417,952373$ ат. ед. (0,606 эВ)	 $E = -2421,370637$ ат. ед. (0,815 эВ)	 $E = -2420,597295$ ат. ед. (1,194 эВ)	 $E = -2421,254979$ ат. ед. (0,575 эВ)
$S = 0$ (4)	 $E = -2417,929704$ ат. ед. (1,223 эВ)	 $E = -2421,330294$ ат. ед. (1,913 эВ)	 $E = -2420,589115$ ат. ед. (1,416 эВ)	 $E = -2421,260495$ ат. ед. (0,425 эВ)
$\Delta E(2 \rightarrow 0)$	1,223 эВ	1,913 эВ	1,416 эВ	0,425 эВ
$W(2 \rightarrow 0)$	$8,82 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	0,193
$(T = 3000 \text{ K})$				

денной выше последовательностью спиновых состояний в кластерах FeSi_n в многоконfigurационном методе (приближение RASSCF) и расчетами в методе DFT. Согласно [5], в основном состоянии спин кластера $S = 1$, квинтетное состояние относится, как правило, к числу возбужденных.

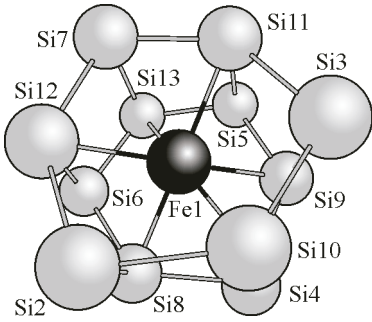
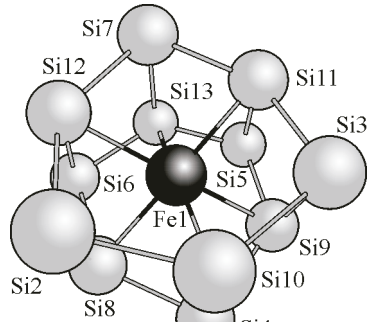
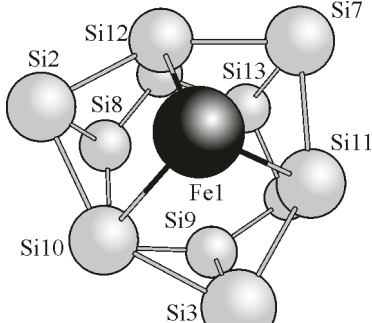
Представляется полезным привести последовательность спиновых состояний для некоторых функционалов метода DFT и сопоставить с расчетом RASSCF. В качестве примера выбран кластер FeSi_4 , результаты представлены в табл. 6.

Из табл. 6 следует, что энергия возбуждения при переходе из основного (квинтетного) состояния в первое синглетное в методе RASSCF существенно выше по сравнению с методом B3LYP, что весьма важно с точки зрения стабильности магнитных свойств. Например, при температуре $T = 3 \cdot 10^3 \text{ K}$ множитель Больцмана W в *ab initio* расчете (RASSCF) составит $W(2 \rightarrow 0) = 8,82 \cdot 10^{-3}$, что позволяет считать намагниченность кластера стабильной, в то время как в расчете с функционалом B3LYP эта величина составляет $W(2 \rightarrow 0) = 0,193$. Наиболее близкие значения к методу RASSCF для кластера FeSi_4 дают расчеты с функционалами M05-2X и BMK.

Обратимся к кластерам большего размера, где можно ожидать исчезновение магнитного момента в основном электронном состоянии. Со всей определенностью первым таким явился

Т а б л и ц а 7

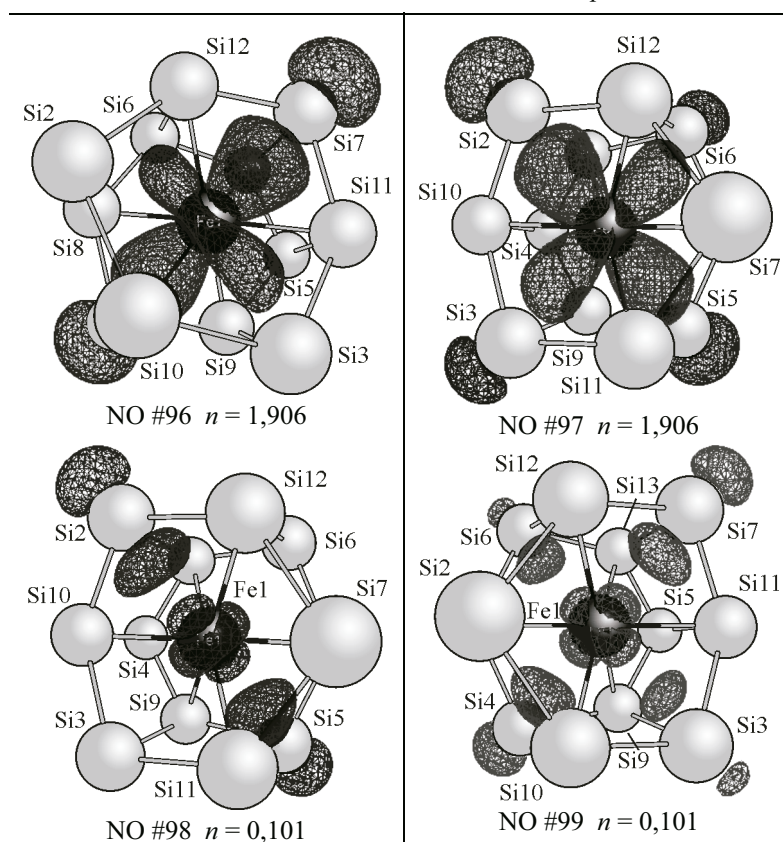
Структурные параметры нижних спиновых состояний кластера FeSi_{12} (RASSCF $p = q = 3$)

Спин	Структура (длины в Å, заряды по Малликену)
$S = 0$	 <p> $r(\text{FeSi9}) = 2,469$, $r(\text{FeSi10}) = 2,464$, $r(\text{FeSi8}) = 2,465$, $r(\text{FeSi12}) = 2,465$, $r(\text{FeSi13}) = 2,468$, $r(\text{FeSi11}) = 2,473$, $r(\text{FeSi3}) = 2,756$, $r(\text{FeSi4}) = 2,753$, $r(\text{FeSi2}) = 2,753$, $r(\text{FeSi6}) = 2,753$, $r(\text{FeSi7}) = 2,756$, $r(\text{FeSi5}) = 2,758$ </p> <p> $q(\text{Fe1}) = -0,709$, $q(\text{Si2}) = -0,222$, $q(\text{Si3}) = -0,216$, $q(\text{Si4}) = -0,218$, $q(\text{Si5}) = -0,216$, $q(\text{Si6}) = -0,219$, $q(\text{Si7}) = -0,216$, $q(\text{Si8}) = 0,339$, $q(\text{Si9}) = 0,334$, $q(\text{Si10}) = 0,340$, $q(\text{Si11}) = 0,327$, $q(\text{Si12}) = 0,340$, $q(\text{Si13}) = 0,336$ </p> <p> $d = 0,01\text{D}$ $E = -4729,531852$ ат. ед. (0 эВ) </p>
$S = 1$	 <p> $r(\text{FeSi9}) = 2,477$, $r(\text{FeSi10}) = 2,475$, $r(\text{FeSi8}) = 2,455$, $r(\text{FeSi12}) = 2,472$, $r(\text{FeSi13}) = 2,471$, $r(\text{FeSi11}) = 2,461$, $r(\text{FeSi3}) = 2,881$, $r(\text{FeSi4}) = 2,884$, $r(\text{FeSi2}) = 2,705$, $r(\text{FeSi6}) = 2,876$, $r(\text{FeSi7}) = 2,882$, $r(\text{FeSi5}) = 2,707$ </p> <p> $q(\text{Fe1}) = -0,480$, $q(\text{Si2}) = -0,169$, $q(\text{Si3}) = -0,161$, $q(\text{Si4}) = -0,162$, $q(\text{Si5}) = -0,168$, $q(\text{Si6}) = -0,165$, $q(\text{Si7}) = -0,164$, $q(\text{Si8}) = 0,302$, $q(\text{Si9}) = 0,214$, $q(\text{Si10}) = 0,216$, $q(\text{Si11}) = 0,295$, $q(\text{Si12}) = 0,220$, $q(\text{Si13}) = 0,223$ </p> <p> $d = 0,01\text{D}$ $E = -4729,509412$ ат. ед. (0,611 эВ) </p>
$S = 2$	 <p> $r(\text{FeSi10}) = 2,606$, $r(\text{FeSi11}) = 2,606$, $r(\text{FeSi12}) = 2,607$, $r(\text{FeSi2}) = 2,846$, $r(\text{FeSi3}) = 2,846$, $r(\text{FeSi7}) = 2,846$ </p> <p> $q(\text{Fe1}) = 0,779$, $q(\text{Si2}) = -0,297$, $q(\text{Si3}) = -0,297$, $q(\text{Si4}) = -0,362$, $q(\text{Si5}) = -0,362$, $q(\text{Si6}) = -0,362$, $q(\text{Si7}) = -0,297$, $q(\text{Si8}) = 0,476$, $q(\text{Si9}) = 0,475$, $q(\text{Si10}) = -0,076$, $q(\text{Si11}) = -0,076$, $q(\text{Si12}) = -0,076$, $q(\text{Si13}) = 0,476$ </p> <p> $d = 3,14\text{D}$ $E = -4729,476898$ ат. ед. (1,495 эВ) </p>

кластер FeSi_{12} при надлежащей упаковке в нем железа. Нижние электронные состояния FeSi_{12} рассчитаны методом RASSCF с максимальными кратностями возбуждения $p = q = 3$. Характеристики кластера в основном состоянии приведены в табл. 7. Энергии перехода из основного (синглетного) состояния в возбужденные триплетные и квинтетные составляют 0,611 эВ и 1,495 эВ соответственно.

Натуральные орбитали для основного синглетного состояния кластера FeSi_{12} показывают участие $3d$ -функций атома железа в образовании многоцентровых химических связей с окру-

Локализация некоторых натуральных МО
в основном синглетном состоянии кластера FeSi_{12}



жением из атомов кремния. Эти натуральные МО с номерами 96 и 97 в табл. 8 имеют заселенности, близкие к 2, что означает, что кластер FeSi_{12} в основном синглетном состоянии хорошо описывается закрыто-оболочечной моделью. Натуральные орбитали с номерами 98 и 99 представляют разрыхляющие МО, они ответственны за многоцентровые химические связи.

При выходе атома железа на поверхность кластера FeSi_{12} наиболее энергетически выгодным становится вновь квинтетное состояние, его характеристики представлены в табл. 7. Натуральные орбитали с заселенностями, близкими к 1, снова обособляются в $3d$ -оболочке атома железа. Исчезновение магнетизма в FeSi_{12} поэтому не носит абсолютный характер, оно выполняется лишь в среднем, при равномерном распределении атомов железа внутри кластера соответствующего размера.

ВЫВОДЫ

Подведем итоги выполненных расчетов.

1. Установлено, что небольшие кластеры имеют спин $S = 2$ в основном электронном состоянии.

2. Получены надежные величины энергий перехода в возбужденные состояния, в их числе — в синглетные, установлена стабильность магнитных свойств.

3. Численные данные в многоконфигурационном приближении сопоставлены с данными в методе DFT в различных его вариантах.

4. Найдены предельные размеры кластеров, в которых при надлежащем расположении в них атома железа происходит исчезновение магнитного момента.

Намагниченность среды, содержащей как кремний, так и железо в форме кластеров, совсем не требует непременно присутствия в ней преимущественно железа, она достигается и при

относительно небольшом его количестве. Это обстоятельство представляется существенным при рассмотрении магнетизма в веществе, возникающем на границе раздела ядра Земли и кремниевой магмы в постперовскитном ее состоянии. Имеется указание, что расплав в присутствии железа приобретает больший удельный вес по сравнению с веществом в твердом состоянии в условиях высоких давлений и температур [12]. Если этот расплав представить состоящим из относительно малых кластеров, то ему будет присуще и состояние намагниченности. Перемещение магмы из внутренних слоев Земли к наружным будет в этом случае сопровождаться локальным изменением магнитного поля, в макроскопических масштабах это флуктуация магнитного поля, для ее возникновения не требуется, как это установлено выше, большого процентного содержания железа. Расчет магнитных свойств кластера в условиях высоких давлений представляет самостоятельную задачу.

Основная часть квантово-химических расчетов была выполнена на кластере высокопроизводительных вычислений кафедры квантовой химии Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beck S.M. // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**. – P. 6306 – 6312.
2. Sanloup C., Drewitt J.W.E., Crépisson C., Kono Y., Park C., McCammon C., Hennet L., Brassamin S., Bytchkov A. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – **118**. – P. 118 – 128.
3. Robles R., Khanna S.N., Castleman Jr. A.W. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**. – P. 235441-1 – 235441-6.
4. Robles R., Khanna S.N. // J. Chem. Phys. – 2009. – **130**. – P. 164313.
5. Liu Y., Li G.L., Gao A.M., Chen H.Y., Finlow D., Li Q.S. // Eur. Phys. J. D. – 2011. – **64**. – P. 27 – 35.
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
7. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. – М.: Мир, 1984.
8. Nakano H. // J. Chem. Phys. – 1993. – **99**. – P. 7983 – 7992.
9. Piecuch P., Wloch M. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 224105-1 – 224105-10.
10. Wloch M., Gour J.R., Piecuch P. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**. – P. 11359 – 11382.
11. Bode B.M., Gordon M.S. // J. Mol. Graphics and Modeling. – 1998. – **16**. – P. 133 – 138.
12. Nomura R., Ozawa H., Tateno S., Hirose K., Hernlund J., Muto S., Ishii H., Hiraoka N. // Nature. – 2011. – **473**. – P. 199 – 202.