

УДК 519.19

**РАСЩЕПЛЕНИЕ В НУЛЕВОМ ПОЛЕ
ТРИПЛЕТНЫХ УРОВНЕЙ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ.
СРАВНЕНИЕ ТОЧНОЙ И ПРИБЛИЖЕННЫХ π -СХЕМ****А.В. Лузанов***НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков*
E-mail: avluzanov@gmail.com*Статья поступила 21 марта 2012 г.**С доработки — 5 июля 2012 г.*

Рассматриваются точный метод (полное конфигурационное взаимодействие) и приближенные схемы расчета матрицы анизотропии спинового спаривания и соответствующего D -параметра расщепления в нулевом поле. Представлены алгоритмы вычислений для точного метода и специального частного случая — метода валентных схем (VB). Результаты конкретных π -расчетов свидетельствуют, что метод VB фактически не может быть рекомендован для описания спин-спинового взаимодействия, особенно для бирадикалов с триплетным основным состоянием. В то же время метод Тамма—Данкова (учет всех однократно возбужденных конфигураций) в среднем дает хорошее приближение к точному описанию невырожденных триплетных состояний. Более грубое, но лучшее, чем в VB, описание тонких спиновых эффектов имеет место в ограниченном методе Хартри—Фока для открытых оболочек.

Ключевые слова: методы FCI, CIS и ROHF, D -параметр, анизотропия спаривания спинов, ароматические системы.

ВВЕДЕНИЕ

В теории многоэлектронных систем спиновые свойства триплетных и более общих спиновых состояний описываются тремя фундаментальными компонентами матриц плотности. Это — одноэлектронная матрица спиновой плотности $Q_1^S \equiv Q_1^S(1)$ и двухэлектронные матрицы плотности Q_2^{SL} и $Q_2^{SS} \equiv Q_2^{SS}(1,2)$ (спин-орбитальная парная плотность и, соответственно, функция анизотропии спаривания по Мак-Вини [1]). В частности, спиновые эффекты, косвенно связанные с Q_1^S , наблюдаются в экспериментальных спектрах ЭПР фосфоресцентных термов в виде характерного сверхтонкого расщепления на ядрах. Не менее важное расщепление линии ЭПР в нулевом поле (английская аббревиатура ZFS — zero field splitting) описывается с помощью D - и E -параметров [2–4], непосредственно выражаемых через Q_2^{SS} . Для дублетных спиновых состояний ZFS, однако, отсутствует ($Q_2^{SS} = 0$).

В последнее время интерес к теории ZFS возрос в связи с существенным расширением возможностей экспериментальной техники ЭПР и вычислительной химии одновременно. Подчеркнем, что, несмотря на значительные успехи неэмпирической теории D - и E -параметров [5–9], в том числе и теории функционала плотности (DFT) для них, роль приближенных полумпирических моделей хотя и ослабла, но не нивелировалась, и это в первую очередь относится к большим сопряженным системам, в частности, к фуллеренам и нанотрубкам, изученным в [10–12]. Неудовлетворительность типичных DFT схем для больших сопряженных молекул

неоднократно отмечалась в литературе [13, 14]. В этой связи важно выяснить реальную значимость обычно применяемых π -моделей триплетных волновых функций, например, таких как ограниченный метод Хартри—Фока для открытой оболочки (ROHF) или же приближение Тамма—Данкова, учитывающее только однократно возбужденные конфигурации (CIS).

Цель данной работы состоит в том, чтобы оценить адекватность прежде всего упомянутых простых моделей ROHF и CIS для оценки параметров ZFS. Для этого требуется сравнение результатов с неким формально точным подходом к тем же параметрам расщепления. В качестве точного подхода в квантовой химии принята схема полного конфигурационного взаимодействия (FCI), детально описанного во многих обзорных работах [15—17].

В литературе совсем немного расчетов ZFS в рамках FCI [18—20]. Поэтому в нашей работе основное внимание уделяется методу FCI в контексте теории спин-спинового вклада в ZFS. Кроме того, в том же ключе изучается полуэмпирический метод валентных связей (VB), часто применяемый в формализованных физических моделях магнетизма сопряженных полимеров и кластеров [21]. В работе будет использован стандартный метод спинового гамильтониана, к которому чаще всего сводят VB для π -электронов (см., например, [22, 23]).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА АНИЗОТРОПИИ СПАРИВАНИЯ СПИНОВ

Начнем с основных определений и соотношений. В согласии с общей теорией спиновые матрицы плотности задаются в виде некоторых бесспиновых коэффициентов при неприводимых спиновых операторах в спин-тензорном разложении матриц плотности по спиновым степеням свободы [24]. Следуя обозначениям Боголюбова [25], введем матрично-ковариантное представление одноэлектронной D_1^Ψ и двухэлектронной D_2^Ψ матриц плотности для N -электронного вектора состояния $|\Psi\rangle = |\Psi(1\dots N)\rangle$ (см. также [26—28]):

$$D_1^\Psi = N \operatorname{Tr}_{(2\dots N)} |\Psi(1\dots N)\rangle\langle\Psi(1\dots N)|, \quad (1)$$

$$D_2^\Psi = N(N-1)/2 \operatorname{Tr}_{(3\dots N)} |\Psi(1\dots N)\rangle\langle\Psi(1\dots N)|. \quad (2)$$

В (1) операция $\operatorname{Tr}_{(2\dots N)}$ обозначает взятие операторного следа (редукцию) N -электронного оператора по отношению ко всем электронам, кроме первого. Аналогично, в уравнении (2) операция

$\operatorname{Tr}_{(3\dots N)}$ осуществляет редукцию по отношению ко всем электронам, кроме первого и второго.

Напомним, что $|\Psi(1\dots N)\rangle\langle\Psi(1\dots N)|$ — полный проектор на вектор состояния $|\Psi\rangle$. Тогда необходимые спиновые матрицы плотности определяются как "коэффициенты Фурье" в упомянутом выше спин-тензорном разложении. Они имеют конкретное представление

$$Q_1^S = 2 \operatorname{Tr}_{(1)}^\sigma s_z(1) D_1^\Psi, \quad (3)$$

$$Q_2^{SS} = 2 \operatorname{Tr}_{(1,2)}^\sigma [3s_z(1)s_z(2) - \mathbf{s}(1)\mathbf{s}(2)] D_2^\Psi, \quad (4)$$

где $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ — оператор спина для одного электрона; Tr^σ в (3) и (4) — след матриц по одно- и, соответственно, двухэлектронным спиновым степеням свободы. Всюду далее предполагается, что исследуемая волновая функция $|\Psi\rangle$ есть корректное (чистое) спиновое состояние, т.е. собственный вектор квадрата полного спина с собственным значением $s(s+1)$ и со спиновой проекцией $m_s = s$ (здесь и далее s — стандартное спиновое квантовое число).

Существует, однако, и полностью бесспиновое представление для спиновых распределений весьма общего вида [29—31]. Самое простое — для Q_1^S — было представлено в [29], и его важность в контексте бесспиновой квантовой химии подчеркивалась в работе [32]. Для произвольного N -электронного состояния со спином s оно может быть представлено как равенство

$$Q_1^S = \frac{1}{s+1} [(2 - N/2) D_1^0(1) - 2 \operatorname{tr}_{(2)} P_{12}^0 D_2^0(12)]. \quad (5)$$

В нем D_1^0 и D_2^0 — обычные зарядовые (бесспиновые) матрицы плотности первого и второго порядка:

$$D_1^0 = \text{Tr}_{(1)}^\sigma D_1^\Psi, \quad D_2^0 = \text{Tr}_{(1,2)}^\sigma D_2^\Psi. \quad (6)$$

Кроме того, операция $\text{tr}_{(2)}$ в (5) означает взятие бесспинового матричного следа ($\text{tr} \equiv \text{Tr}^0$) по частице 2, а оператор P_{12}^0 — бесспиновая транспозиция. Аналогичное бесспиновое представление для Q_2^{SS} существенно сложнее, хотя оно может быть представлено и в терминах бесспиновых генераторов группы унитарных матриц [33]. Приведем также соотношение из [29], связывающее Q_1^S и Q_2^{SS} :

$$Q_1^S = (2s - 1) \text{tr}_{(2)} Q_2^{SS} (12) / 2. \quad (7)$$

Тождество (7) дает хороший тест для проверки формальных и численных расчетов.

В случае одноконфигурационных волновых функций матрица Q_2^{SS} выглядит просто. Например, в методе ROHF для орбитально-невырожденных систем соответствующее выражение, данное еще в [34], сводится к виду

$$Q_2^{SS} [\text{ROHF}] = A_2^0 Q^S (1) Q^S (2), \quad (8)$$

где $A_2^0 = (I - P_{12}^0) / 2$ — бесспиновый антисимметризатор; Q^S — обычная спиновая матрица плотности однодетерминантой функции.

Немного сложнее строится Q_2^{SS} в методе CIS. Напомним, что методу CIS отвечает полная волновая функция

$$|\Psi^{\text{CIS}}\rangle = \sum_{i;a} C_{ai} |\Phi_{i \rightarrow a}\rangle, \quad (9)$$

где $\{|\Phi_{i \rightarrow a}\rangle\}$ — набор однократно возбужденных конфигураций. В (9) индексы i и a относятся к заполненным $|\varphi_i\rangle$ и, соответственно, к вакантным $|\varphi_a\rangle$ спин-орбиталям опорного детерминанта $|\Phi\rangle$; C_{ai} — нормированные конфигурационные коэффициенты метода CIS. В нашем рассмотрении $|\Phi\rangle$ будет служить одноэлектронной моделью основного синглетного состояния. При этом (9) будет применяться только при построении CIS моделей триплетных возбужденных состояний.

В компактном матричном виде формула для $Q_2^{SS} [\text{CIS}]$ была получена в [26, 35]. Определим бесспиновый оператор τ в диадной форме

$$\tau = \sum_{i;a} C_{ai} |\varphi_a\rangle \langle \varphi_i|, \quad (10)$$

где $|\varphi_i\rangle$ и $|\varphi_a\rangle$ — теперь уже бесспиновые заполненные и вакантные МО. Он имеет смысл одноэлектронной матрицы перехода между $|\Phi\rangle$ и $|\Psi^{\text{CIS}}\rangle$. Тогда

$$Q_2^{SS} [\text{CIS}] = -A_2^0 [\tau(1)\tau^+(2) + \tau^+(1)\tau(2)], \quad (11)$$

что отличается от прежнего результата [35] тем, что здесь используется полная переходная матрица τ , а не ее эрмитова и антиэрмитова компоненты, как в [35]. При этом в базисе π -АО $\{\chi_\mu\}$ оператор τ вида (10) задается матричными элементами

$$\tau_{\mu\nu} = \sum_{i;a} C_{ai} c_{\mu a} c_{\nu i}^*, \quad (12)$$

где $c_{\mu i}$ и $c_{\mu a}$ — коэффициенты ЛКАО для бесспиновых $|\varphi_i\rangle$ и $|\varphi_a\rangle$ соответственно. Для триплетного CIS состояния, порождаемого опорным детерминантом синглетного (обычно нижайшего) состояния, конфигурационные коэффициенты C_{ai} находятся в процессе диагонализации подводящей матрицы гамильтониана в базисе $\{|\Phi_{i \rightarrow a}\rangle\}$. Подробнее современная матричная техника для CIS изложена в [36, 37].

На практике в π -моделях диполь-дипольное спиновое взаимодействие, определяющее основной вклад в ZFS, трактуется в двухцентровом приближении. Это значит, что достаточно знать лишь диагональные (в базисе АО) матричные элементы

$$Q^{SS}[\mu, \nu] = \langle \chi_\mu \chi_\nu | Q_2^{SS} | \chi_\mu \chi_\nu \rangle. \quad (13)$$

Тогда D -параметр (которым мы ограничимся в данной работе) вычисляется по формуле

$$D = [s(2s-1)]^{-1} \sum_{\mu, \nu} b_{\mu\nu} Q^{SS}[\mu, \nu], \quad (14)$$

где $b_{\mu\nu}$ — некоторые двухцентровые дипольные интегралы в базисе π -АО, часто оцениваемые по методу Хабеки (см., например, [35] и стр. 57 в [2]). Этот факт существенно облегчает расчет в более сложных, чем ROHF или CIS, многоконфигурационных моделях триплетного состояния — нет необходимости вычислять для $Q_2^{SS}(1, 2)$ все 4-индексные матричные элементы. Заметим, что для произвольного спина s двухцентровые спиновые индексы (13) подчиняются правилу сумм, следующему из (7):

$$\sum_{\nu} Q^{SS}[\mu, \nu] = (2s-1) Q_{\mu}^S / 2, \quad (15)$$

где Q_{μ}^S — спиновая заселенность орбитали $|\chi_{\mu}\rangle$.

В вычислениях часто удобно иное представление индексов (13) — через спиновые корреляторы. А именно:

$$Q^{SS}[\mu, \nu] = 3K^Z[\mu, \nu] - K^S[\mu, \nu], \quad (16)$$

где

$$K^S[\mu, \nu] = \langle \Psi | \mathbf{S}^{\mu} \mathbf{S}^{\nu} | \Psi \rangle, \quad (17)$$

$$K^Z[\mu, \nu] = \langle \Psi | S_z^{\mu} S_z^{\nu} | \Psi \rangle. \quad (18)$$

По определению \mathbf{S}^{μ} и S_z^{μ} задают N -электронные операторы спина, локализованные на центре μ :

$$\mathbf{S}^{\mu} = \sum_{1 \leq i \leq N} |\chi_{\mu}(i)\rangle \langle \chi_{\mu}(i) | \mathbf{s}(i), \quad S_z^{\mu} = \sum_{1 \leq i \leq N} \chi_{\mu}(i) \langle \chi_{\mu}(i) | s_z(i), \quad (19)$$

где $|\chi_{\mu}(i)\rangle$ -АО $|\chi_{\mu}\rangle$ для i -го электрона, и суммы пробегают по всем электронам. Представление (16) следует из (13) и определения (4). Технику вычислений спиновых корреляторов для различных электронных моделей рассматривали во многих статьях [38—43].

ТЕХНИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ В FCI

Перейдем к наиболее важному для нас случаю — методу FCI в том матричном представлении, которое было развито в [15, 40, 43—45]. Исходим из билинейного разложения бесспиновой N -электронной волновой функции $|\Psi^0\rangle$ по так называемым двойным детерминантам Хартри—Уоллера [46, 47] в форме [31, 40]:

$$|\Psi^0\rangle = \sum_{I, P} X_{IP} |\Phi_I^0\rangle \otimes |\Phi_P^0\rangle, \quad (20)$$

где базисные наборы $\{|\Phi_I^0\rangle\}$ и $\{|\Phi_P^0\rangle\}$ состоят из $(n \pm s)$ -электронных бесспиновых детерминантов, причем $n \equiv N/2$. Первый набор ассоциируется с подсистемой, составленной из электронов со спином вверх, а второй — с подсистемой электронов со спином вниз. Линейные вариационные параметры X_{IP} в (20) можно упаковать в "волновую" матрицу

$$X = \| X_{IP} \|, \quad (21)$$

для которой в [15, 44, 45] записано компактное матричное уравнение, где X играет роль собственного вектора. Важно, что расчет с самого начала может проводиться в базисе атомных орбиталей, что особенно эффективно для π -задач [44]. Отметим, что индексы I и P в (20) и (21) в действительности есть составные индексы (мультииндексы) вида $I = i_1 i_2 \dots i_{n+s}$ и $P = p_1 p_2 \dots p_{n-s}$, где малые индексы i_a и p_b задают номера соответствующих орбиталей базиса.

При заданном решении задачи на собственные значения матрицы FCI средние значения бесспиновых двухэлектронных операторов вычисляются так же, как и двухэлектронный вклад в энергию. Для этого нужно лишь заменить стандартную матрицу кулоновского взаимодействия электронов $g = \|g_{\mu\nu\rho\sigma}\|$ подходящей двухэлектронной матрицей. Этот прием легко реализуется и для вычислений собственно спинового коррелятора (17), так как последний на самом деле сводится к полностью бесспиновой схеме, легко выводимой из спин-тензорного разложения для матрицы D_2^{Ψ} в [24, 29]. Детали бесспинового алгоритма вычислений для (17) даны в [48]. В то же время Z -коррелятор (18) уже не сводится к среднему значению двухэлектронного бесспинового оператора. Тем не менее в представлении двойных детерминантов Хартри—Уоллера необходимые вычисления несложны, и для синглетного уровня они уже были описаны в [43].

В общем случае спина $s \geq 0$ для каждого атомного индекса μ вводим бесспиновые $(n \pm s)$ -электронные генераторы

$$V_{n \pm s}^{[\mu]} = \sum_{1 \leq i \leq n \pm s} |\chi_{\mu}(i)\rangle \langle \chi_{\mu}(i)| \quad (22)$$

и строим вспомогательные матрицы $T[\mu] = V_{n+s}^{[\mu]} X - X V_{n-s}^{[\mu]}$. Тогда

$$K^Z[\mu, \nu] = \text{tr}(T[\mu])^+ T[\nu] / 4. \quad (23)$$

Вычислив (17) и (23), получаем индексы спиновой анизотропии (16).

В тех же терминах кратко рассмотрим приближение VB. В согласии с [15], волновая матрица метода VB "антидиагональна", если бесспиновые детерминанты в (20) строятся в базисе атомных орбиталей. Более точно

$$|\Psi^0\rangle = \sum_I x_I |\Phi_I^0\rangle \otimes |\Phi_I^0\rangle, \quad (24)$$

где $\{x_I\}$ — линейные вариационные параметры; \hat{I} есть мультииндекс, дополнительный к $I = i_1 i_2 \dots i_{n+s}$ в том смысле, что объединение I и \hat{I} дает полный набор значений малых индексов, т.е. последовательность $\{1, 2, \dots, N\}$. Например, для $N = 4$ мультииндексу $I = (1, 2)$ отвечает $\hat{I} = (3, 4)$. Решая вариационную задачу для (24), получим $\{x_I\}$ и соответствующую волновую матрицу (21), в которой $X_{IP} = x_I \delta_{P, \hat{I}}$. Благодаря простой структуре последней все последующие вычисления значительно упрощаются. Решение вариационной задачи зависит от выбора спин-гамильтониана, который обычно включает обменные взаимодействия в приближении ближайших соседей [21]. Такому приближению мы также будем следовать в наших вычислениях по методу VB.

КОНКРЕТНЫЕ ПРИМЕРЫ

Теперь на типичных примерах сопряженных молекул рассмотрим, насколько отличаются результаты расчета D -параметра (в см^{-1}) в различных подходах. В вычислениях использовали геометрию углеродного скелета с правильными многоугольниками (с длиной углеродной связи $1,4 \text{ \AA}$) и стандартную систему π -параметров (для ближайших соседей ненулевой резонансный интеграл равен $-2,4 \text{ эВ}$; 2-центровые интегралы кулоновского отталкивания взяты по формуле Оно со значением $11,13 \text{ эВ}$ для 1-центрового интеграла). Кроме того, принята простейшая схема [49] оценки входящих в (14) 2-центровых интегралов дипольного взаимодействия $b_{\mu\nu}$ (в см^{-1}):

$$b_{\mu\nu} = 1,33 (R_{\mu\nu}^2 + 1,96)^{-3/2}, \quad (25)$$

где $R_{\mu\nu}$ (Å) — расстояние между центрами μ и ν . Как показано в [49], эта формула аппроксимирует значения $b_{\mu\nu}$ в базисе слэтеровских π -орбиталей углеродного атома с точностью до нескольких процентов. Прежняя наша программа для расчетов в схеме FCI была расширена на случай вычислений индексов анизотропии спаривания (13). Напомним, что учет только Q_2^{SS} игнорирует спин-орбитальный вклад в D -параметр (подробнее см. в [2, 6]).

Сравнение D -параметра (см^{-1}) в различных моделях триплетных состояний*

Молекула	D [VB]	D [ROHF]	D [CIS]	D [FCI]	D [exp]
Нафталин	0,205 // 0,81	0,052 // 0,28	0,120 // 0,11	0,097	0,105
Антрацен	0,179 // 4,12	0,045 // 0,25	0,087 // 0,11	0,063	0,072
Фенантрен	0,215 // 4,13	0,094 // 0,38	0,127 // 0,12	0,105	0,100
Азулен	0,105 // 1,03	0,058 // 0,15	0,077 // 0,14	0,058	—
Стильбен	0,151 // 0,84	0,096 // 0,27	0,122 // 0,15	0,095	$\cong 0,11$
<i>n</i> -Хинодиметан	0,126 // 0,52	0,047 // 0,20	0,130 // 0,20	0,075	—
<i>m</i> -Хинодиметан	-0,021 // 0,37	0,024 // 0,19	—	0,019	0,011
Нафтохинодиметан-1,8	-0,024 // 0,46	0,042 // 0,21	—	0,026	0,022
Нафтохинодиметан-2,7	-0,034 // 0,50	0,010 // 0,20	—	0,009	—

* После двойной черты дается параметр неточности (26) для каждого из приближений — VB, ROHF и CIS.

При выборе систем (см. табл. 1) мы руководствовались тем, чтобы по преимуществу D -параметр был бы экспериментально известен, но чтобы число углеродных центров в молекуле не превышало 15. Это связано с тем, что с ростом N число вариационных параметров для FCI, $\dim[\text{FCI}]$, экспоненциально растет, так что, например, для триплетного состояния при $N = 14$ (как в антрацене) уже имеем $\dim[\text{FCI}] = 6441435$. Наша программа написана для среды МАТЕМАТИКА-5 и потому ее возможности существенно ограничены по сравнению с аналогичными FCI-программами для суперкомпьютеров. Но и рассмотренных систем, по-видимому, достаточно, чтобы сделать определенные выводы. Экспериментальные данные, приведенные в таблицах, взяты из [4, 50, 51].

Обращаясь к табл. 1 и помня, что в нашем численном эксперименте эталонным является метод FCI, мы видим, что по близости к данному эталону результаты CIS в целом вне конкуренции. Это подтверждает и вычисление евклидовой нормы разности матриц спиновых индексов, а именно, нормы матрицы

$$\Delta Q = \| Q_{\text{FCI}}^{\text{SS}}[\mu, \nu] - Q_{\text{appr}}^{\text{SS}}[\mu, \nu] \|_{1 \leq \mu, \nu \leq N}, \quad (26)$$

где appr отвечает какой-либо из рассматриваемых приближенных моделей. Как видно из табл. 1, ΔQ особенно значительно для VB, так что π -электронный метод VB практически не пригоден для описания ZFS в ароматических системах. Резче всего это проявляется для бирадикалов с триплетным основным состоянием — для последних трех молекул в табл. 1 схема VB не воспроизводит даже знак D -параметра.

Особенности метода VB стоит прокомментировать подробнее. В ряде работ [52, 53] отмечался в целом удовлетворительный характер описания одноэлектронных спиновых свойств в VB. Однако такой вывод был получен при изучении довольно узких классов молекул, прежде всего полиенового типа. Двухэлектронные спиновые свойства в рамках VB фактически ранее не рассматривались. Лишь в работе [54] даны некие модельные (невариационные) VB оценки параметров ZFS. В то же время относительно разумное в методе VB представление спиновой плотности даже в полиеновых радикалах кажется неожиданным. Действительно, в методе спингамильтониана Гайзенберга работают с псевдогамильтонианом, получаемым проектированием точного гамильтониана на подпространство только ковалентных схем. Неудивительно, что соответствующая псевдоволновая функция $|\Psi_{\text{VB}}\rangle$ слабо перекрывается с точной функцией $|\Psi_{\text{FCI}}\rangle$. И действительно, вклад (вес) w_{cov} всех ковалентных схем в полный вектор FCI, как правило, весьма незначителен [55]. Например, в стандартной π -параметризации, применяемой в данной работе, для триплетного π -уровня в нафталине получаем $w_{\text{cov}} = 0,077$, для антрацена $w_{\text{cov}} = 0,009$, а для *транс*-стильбена $w_{\text{cov}} = 0,007$. Средние значения вычисляются с еще меньшей

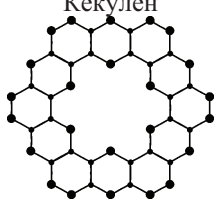
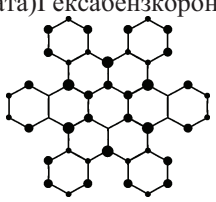
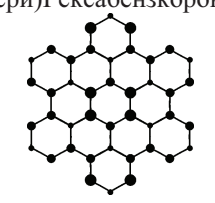
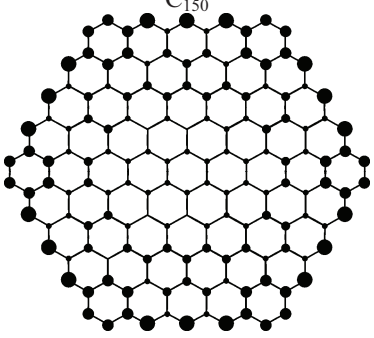
точностью, если принять во внимание грубую пропорциональность точного среднего значения соответствующему квадрату интеграла перекрытия между точной и приближенной функциями (см. [56], формула (69)). С учетом других выполненных нами расчетов, не вошедших в табл. 1, мы констатируем неприменимость полуэмпирического метода валентных π -схем для интерпретации двухэлектронных спиновых эффектов, таких как ZFS.

Обратимся теперь к более привлекательной, хотя и грубой (но на свой манер) модели CIS. Ее грубость легко видеть из того хорошо известного факта, что матрица спиновой плотности $Q_1^S[\text{CIS}]$ является неотрицательно определенной [57], ибо в наших терминах $Q_1^S[\text{CIS}] = \tau\tau^+ + \tau^+\tau$, а следовательно, не допускает отрицательных спиновых плотностей. Тем не менее типичным ароматическим молекулам присуща относительно простая структура низшего триплетного уровня, и в этих случаях метод CIS приближенно описывает и энергетику, и двухэлектронные спиновые, как мы видели из табл. 1, характеристики нижайшего триплетного состояния.

Этот факт дает основания доверять полуколичественному описанию ZFS методом CIS и в случае достаточно больших ароматических молекул, которые привлекают внимание не только в связи с популярными ныне нанокуглеродными структурами. Обратим внимание на элегантный обзор Мюллена [58] по ароматичности макромолекулярных структур, название которого начинается словами "Big Is Beautiful". Совсем недавно близкие по виду молекулы появились в работе [59], моделирующей структуру графена. Одну из них — молекулу C_{150} — мы рассмотрим как иллюстрацию возможностей метода CIS, легко реализуемого даже на приличном ноутбуке. К данной задаче присоединим еще несколько относительно больших систем симметрии D_{6h} , для которых, в отличие от C_{150} , имеются экспериментальные ZFS данные [50, 51].

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Структурные формулы в таблице отображают также относительное распределение вычисленной спиновой плотности на углеродных атомах. Видно, что для больших систем метод CIS также удовлетворителен, хотя и заметно (в среднем на 20 %) завышает опытное значение D -параметра. В то же время довольно высокая величина $D[\text{CIS}]$, полученная для такой большой системы, как C_{150} , представляется достаточно разумной,

Т а б л и ц а 2

<i>D</i> -параметр (см^{-1}) в методе CIS для больших ароматических систем симметрии D_{6h}			
Молекула	$D[\text{CIS}] / D[\text{exp}]$	Молекула	$D[\text{CIS}] / D[\text{exp}]$
Кекулен 	0,113 / 0,104	(ката)Гексабензкоронен 	0,107 / 0,082
(пери)Гексабензкоронен 	0,118 / 0,099	C_{150} 	0,051 / —

если мы учтем характер распределения триплетного возбуждения в данной задаче (см. табл. 2). Оказывается, что большая часть спиновой плотности в этом случае сосредоточена на периферии молекулы (иногда подобную локализацию отождествляют с "поверхностными" состояниями молекулы [11]). Роль периферийных фрагментов в C_{150} играют пентаценовые подсистемы, для которых отдельный расчет дает $D[CIS] = 0,078$. Отметим также, что применяя для $b_{\mu\nu}$ иную, например, такую как в [35] аппроксимацию, подогнанную под некое реперное экспериментальное значение $D[exp]$, мы бы получили в рамках CIS несколько лучшее по отношению к эксперименту описание тех же расщеплений. Однако подобные подгоночные процедуры не входят в нашу основную задачу, где акцент делается на изучении степени близости приближенных моделей к точной π -модели.

Кратко остановимся на другом упрощенном описании спиновых возбуждений — на методе ROHF. Несмотря на его еще большую грубость, чем приближения CIS, этот одноэлектронный подход имеет свою область применимости в полуколичественном описании ZFS. Уже из данных табл. 1 мы видели, что на качественном уровне он позволяет дать разумные предсказания для тех задач, где принятая здесь схема CIS отказывает. Действительно, в таких системах, как *m*-хинодиметан или нафтохинодиметан-1,8, из-за альтернантной симметрии данных π -структур имеет место вырождение верхних заполненных π -орбиталей. Это приводит к триплетному основному состоянию в *m*-хинодиметане и в аналогичных системах. Ясно, что из-за π -вырождения граничных орбиталей однодетерминантное синглетное состояние в этом случае не реализуемо. Поэтому не реализуема и стандартная схема построения триплетного возбуждения с помощью CIS на основе опорного детерминанта с парным заполнением орбиталей (прямое возбуждение синглет-триплет). В то же время однодетерминантная волновая функция типа ROHF для $s = 1$ дает в подобных случаях достаточно корректное описание соответствующих триплетных термов как основных состояний подобных систем (несмотря на то, что отрицательные спиновые плотности не допустимы в ROHF так же, как и в CIS). Заметим, что в орбитально невырожденных случаях, когда для триплетного уровня одновременно реализуемы CIS (с прямым возбуждением синглет-триплет) и ROHF, оба указанных метода чаще всего приводят к физически близкой картине (на это наше внимание обратил рецензент). Этот факт хорошо отражает близость соответствующих энергий синглет-триплетных переходов. Напомним, однако, еще раз, что метод CIS на базе детерминанта с закрытой оболочкой (когда он осуществим) все же лучше передает тонкие π -эффекты ZFS.

Хотя в данной работе мы ограничиваемся изучением ZFS триплетных уровней, ниже для выяснения возможностей метода ROHF мы приведем отдельные результаты для полирадикалов. Среди последних 1,3,5-триметиленбензол (ТМБ) является прототипом большого класса арильных полирадикалов, в частности трирадикала Лео [60]. Трирадикал ТМБ имеет квартетное основное состояние с опытным значением $D[exp] = 0,013$, установленным лишь недавно [61]. Наши расчеты ТМБ приводят к разумной оценке $D[FCI] = 0,019$. При этом значение $D[ROHF] = 0,026$ достаточно близко к $D[FCI]$, но все же в 2 раза больше опытного. Тем не менее качественная картина ZFS в ROHF не лишена смысла. Этого нельзя сказать о методе π -валентных схем (на основе гайзенберговской модели), дающего для ТМБ отрицательное значение параметра: $D[VB] = -0,010$. Рассмотрим также еще один пример — некий полиарилметильный квинтетный тетрадикал, состоящий из 58 углеродных атомов и подробно описанный в [62]. Для него найдено $D[exp] \cong 0,003$, а наш расчет дает слишком грубую оценку $D[ROHF] = 0,009$. При этом дополнительный учет неплоской геометрии почти не улучшает результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе прежняя матричная техника FCI [15, 43, 44] распространена на π -теорию спин-спиновых эффектов ZFS. При этом метод FCI сопоставлен с весьма простыми моделями, позволяющими, однако, иметь дело и с очень большими системами. Из представленных выше расчетов следует, что метод Тамма—Данкова, т.е. CIS, для триплетных возбужденных состоя-

ний замкнутой оболочки адекватно оценивает эффекты ZFS и может применяться и для больших ароматических молекул. В то же время для бирадикалов с триплетным основным π -состоянием допустимо использовать ROHF, но только как грубое ("нулевое") приближение. Последнее утверждение не столь уж неожиданно, но его не стоит забывать при оценке различных современных неэмпирических подходов к ZFS на основе ROHF и его спорных обобщений для DFT (см. их критику в [63]). Для полирадикалов, которые лишь слегка затронуты в данной работе, видимо, следует привлекать или заново строить существенно более сложные электронные модели. И наконец, во всех выполненных расчетах стандартное π -приближение метода валентных схем (на основе спин-гамильтониана Гайзенберга) не дает удовлетворительного описания спиновых эффектов даже в небольших сопряженных молекулах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак-Винни Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. – М.: Мир, 1972.
2. Жидомиров Г.М., Счастнев П.В., Чувылкин Н.Д. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. – Новосибирск: Наука, 1978.
3. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972.
4. Gerson F., Huber W. Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
5. Loboda O., Minaev B., Vahtras O. // Chem. Phys. – 2003. – **286**, N 1. – P. 127 – 137.
6. Neese F. In: Calculation of NMR and EPR Parameters / Eds. M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin. – Weinheim: Wiley, 2004. – P. 541 – 564.
7. Neese F. // Biolog. Magn. Res. – 2009. – **28**. – P. 175 – 232.
8. Misochko E.Ya., Korchagin D.V., Bozhenko K.V. et al. // J. Chem. Phys. – 2010. – **133**, N 6. – P. 064101-1 – 064101-10.
9. Sugisaki K., Toyota K., Sato K. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**, N 15. – P. 6970 – 6980.
10. Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-based Materials / Eds. J. Shinar, Z.V. Vardeny, Z.H. Kafafi. – N. Y.: Marcel Dekker, 2000.
11. Szakács P., Szabados Á., Surján P.R. // Chem. Phys. Lett. – 2010. – **498**, N 4-6. – P. 292 – 295.
12. van Gastel M. // J. Phys. Chem. – 2010. – **A114**, N 40. – P. 10864 – 10870.
13. Cai Z.-L., Sendt K., Reimers J.R. // J. Chem. Phys. – 2002. – **117**, N 12. – P. 5543 – 5549.
14. Li Q., Li Q., Shuai Z. // Synth. Metals. – 2008. – **158**, N 8, 9. – P. 330 – 335.
15. Лузанов А.В. // Теорет. эксперим. химия. – 1991. – **27**, № 4. – С. 413 – 426.
16. Sherrill A.D., Shaeffner III H.F. // Adv. Quant. Chem. – 1999. – **34**. – P. 143 – 269.
17. Helgaker T., Jørgensen P., Olsen J. Molecular Electronic Structure Theory. – N. Y.: Wiley, 2000.
18. Ramasesha S., Soos Z.G. // Chem. Phys. – 1984. – **91**, N 1. – P. 35 – 42.
19. Ramasesha S., Albert I.D.L., Sinha B. // Mol. Phys. – 1991. – **72**, N 3. – P. 537 – 547.
20. Ramasesha S., Galvao D., Soos Z. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, N 12. – P. 2823 – 2829.
21. Valence Bond Theory / Ed. D.L. Cooper. – Amsterdam: Elsevier, 2002.
22. Wu J., Schmalz T.G., Klein D.J. // J. Chem. Phys. – 2002. – **117**, N 24. – P. 9977 – 9982.
23. Karwowski J., Flocke N. // Int. J. Quant. Chem. – 2002. – **90**, N 3. – P. 1091 – 1098.
24. McWeeny R., Kutzelnigg W. // Int. J. Quant. Chem. – 1968. – **2**, N 2. – P. 187 – 203.
25. Боголюбов Н.Н. Избранные труды в трех томах. Том 2. – Киев: Наукова думка, 1970; Bogolubov N.N. Lectures on Quantum Statistics. – N. Y.: Gordon and Breach, 1970.
26. Лузанов А.В. // Теорет. эксперим. химия. – 1973. – **9**, № 6. – С. 723 – 732.
27. Лузанов А.В. // Теор. мат. физ. – 1969. – **30**, № 3. – С. 361 – 369.
28. Luzanov A.V. // Int. J. Quant. Chem. – 2008. – **108**, N 4. – P. 671 – 695.
29. Вайман Г.Е., Лузанов А.В., Местечкин М.М. // Теор. мат. физ. – 1976. – **28**, № 1. – С. 65 – 79.
30. Luzanov A.V., Whyman G.E. // Int. J. Quant. Chem. – 1981. – **20**, N 6. – P. 1179 – 1199.
31. Luzanov A.V. // Int. J. Quant. Chem. – 2011. – **111**, N 15. – P. 4042 – 4066.
32. Harriman J. // Int. J. Quant. Chem. – 1979. – **15**, N 6. – P. 611 – 643.
33. Климо Г.Т., Лузанов А.В. // Журн. структур. химии. – 1988. – **28**, № 5. – С. 3 – 9.
34. McWeeny R., Mizuno Y. // Proc. R. Soc. London A. – 1961. – **259**, N 1299. – P. 554 – 577.
35. Лузанов А.В., Полтавец В.Н. // Журн. структур. химии. – 1974. – **15**, № 3. – С. 535 – 538.
36. Luzanov A.V., Zhikol O.A. // Int. J. Quant. Chem. – 2010. – **110**, N 4. – P. 902 – 924.

37. *Luzanov A.V., Zhikol O.A.* in: Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends / Eds. J. Leszczynski, M. Shukla. – Heidelberg: Springer, 2012. – P. 415 – 449.
38. *Coulson C.A., Goodwin T.H.* // *Tetrahedron.* – 1963. – **19**, N 12. – P. 2153 – 2161.
39. *Rosengerg M.* // *Mol. Phys.* – 1975. – **30**, N 4. – P. 1037 – 1040.
40. *Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Мохамед С.* // Теорет. эксперим. химия. – 1990. – **26**, № 5. – С. 513 – 525.
41. *Raos G., Gerratt J., Cooper D.L., Raimondi M.* // *Chem. Phys.* – 1994. – **186**, N 2, 3. – P. 233 – 250.
42. *Davidson E.R., Clark A.E.* // *Mol. Phys.* – 2002. – **100**, N 3. – P. 373 – 383.
43. *Лузанов А.В.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **23**, № 2. – С. 207 – 213.
44. *Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Иванов В.В.* // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 5. – С. 3 – 11.
45. *Luzanov A.V., Wulfov A.L., Krouglov V.O.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – **197**, N 6. – P. 614 – 619.
46. *Waller I., Hartree D.R.* // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1929. – **124**, N 793. – P. 119 – 142.
47. *Rauncz R.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 1989. – **35**, N 6. – P. 717 – 719.
48. *Luzanov A.V.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – **112**, N 17. – P. 2915 – 2923.
49. *Pullman A., Kochanski E.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 1967. – **1S**. – P. 251 – 259.
50. *Schweitzer D., Hausser K.H., Vogler H. et al.* // *Mol. Phys.* – 1982. – **46**, N 5. – P. 1141 – 1153.
51. *Bräuchle C.* // *Chem. Phys.* – 1982. – **67**, N 1. – P. 97 – 109.
52. *Soos Z.G., Ramasesha S.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – **51**, N 26. – P. 2374 – 2377.
53. *Черановский В.О., Педаш Ю.Ф.* // Теорет. эксперим. химия. – 1987. – **22**, № 1. – С. 78 – 84.
54. *Trentini F.V., Voiländer J., Bräuchle C.* // *Mol. Phys.* – 1991. – **74**, N 3. – P. 553 – 567.
55. *Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Иванов В.В.* // Теорет. эксперим. химия. – 1991. – **27**, № 4. – С. 452 – 455.
56. *Weinhold F.* // *Adv. Quantum Chem.* – 1972. – **6**. – P. 299 – 331.
57. *Лузанов А.В., Местечкин М.М.* // Теорет. эксперим. химия. – 1972. – **8**. – С. 435 – 444.
58. *Müllen K.* // *Chem. Rev.* – 2001. – **101**. – P. 1267 – 1300.
59. *Philpott M.R., Kawazoe Y.* // *J. Chem. Phys.* – 2011. – **134**. – P. 124706-1 – 124706-9.
60. *Rajca A.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 2005. – **40**. – P. 153 – 199.
61. *Neuhaus P., Sander W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – **49**, N 40. – P. 7277 – 7280.
62. *Rajca A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – **112**, N 15. – P. 5890 – 5892.
63. *Kaplan I.G.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2007. – **107**, N 14. – P. 2595 – 2603.