

УДК 519.19

МАГНЕТИЗМ И БИРАДИКАЛОИДНЫЙ ХАРАКТЕР π -АРОМАТИЧЕСКИХ И АНТИАРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ**А.В. Лузанов**

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков
E-mail: luzanov@xray.isc.kharkov.com

Статья поступила 26 мая 2012 г.

Развитая ранее схема полного конфигурационного взаимодействия для магнитных возмущений π -систем преобразована в схему вычислений в конечном поле. С ее помощью строятся "магнитные портреты" молекул, отражающие существенно нелинейное поведение сопряженных систем в сильном поле. В частности, легко фиксируется возможный скрытый парамагнетизм ароматических систем и соответственно скрытый диамагнетизм антиароматических. Оценена степень открытости π -электронной оболочки, а также синглет-триплетное расщепление в поле. Из полученных данных следует, что в сильном магнитном поле ароматическая молекула, как правило, становится бирадикалоидной и неароматической. Соответственно, антиароматическая система резко снижает свой первоначально бирадикалоидный характер и тем самым утрачивает свою антиароматичность.

Ключевые слова: диамагнетизм, парамагнетизм, π -электронная корреляция, число эффективно распаренных электронов, ароматичность.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные магнитные свойства играли фундаментальную роль с самого начала зарождения электронной теории ароматичности [1, 2]. В последнее время эта тенденция особенно усилилась благодаря оригинальному (хотя и спорному [3, 4]) подходу Шляйера [5] описывать локальную ароматичность с помощью так называемых индексов NICS. Изучение кольцевых токов в ароматических структурах также не потеряло своего значения. И хотя эта техника подвергается критике [6], тем не менее кольцевые токи — важный элемент теории ароматичности [7, 8] и общей теории химических сдвигов (относительно достижений неэмпирической квантовой химии см. обзоры [9, 10]). Существует, однако, и иной подход, в котором выходят за пределы привычных квадратичных по полю эффектов (магнитные восприимчивости) и описывают более общий нелинейный магнетизм молекулы. На такую возможность давно указали Лабзовский и Лозовик, изучившие простыми методами поведение модельных π -систем в конечном магнитном поле [11]. Из последующих работ в этой области ограничимся лишь цитированием недавних статей [12—14]. В частности, в [14] методом конечного поля в рамках теории Хартри—Фока—Рутана изучена реальная энергетика сравнительно небольших ароматических систем в очень сильных магнитных полях.

Для больших ароматических структур подобные исследования даже на хартри-фоковском уровне крайне трудны, и не стоит сбрасывать со счетов классическую теорию Паризера—Парра—Попла (PPP), которая наряду с методом Хюккеля дает достаточно содержательные модели электронных свойств π -систем [15]. Цель данной заметки — выяснить, какую картину

нелинейного магнетизма дает метод PPP с полным учетом π -электронной корреляции. Соответствующий подход будем обозначать как π -FCI (полный учет конфигурационного взаимодействия для π -электронов). Проведенные расчеты указывают на весьма специфическое поведение π -оболочек в сильном поле. Тем не менее возможна относительно простая интерпретация, которая в терминах теории бирадикалоидных систем дается в данной статье.

РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ В КОНЕЧНОМ ПОЛЕ

Для вычисления нелинейной реакции π -системы на внешнее магнитное поле в работе был модифицирован прежний алгоритм π -FCI [16], разработанный для расчета магнитной восприимчивости и кольцевых π -токов в сопряженных системах. Как известно, в приближении Лондона [17] учет магнитного поля H сводится к замене одноэлектронной матрицы $h = \|h_{\mu\nu}\|$ соответствующей матрицей $h(H) = \|h_{\mu\nu}(H)\|$ в поле. В π -теории недиагональные элементы $h_{\mu\nu}$ — это резонансные интегралы соседних углеродных атомов. Соответственно, $h_{\mu\nu}(H) = \varepsilon_{\mu\nu}(H)h_{\mu\nu}$, где $\varepsilon_{\mu\nu}(H)$ — комплексный фазовый множитель, явно зависящий от H и геометрических факторов (подробнее см., например, [16—18]). Матрица $h(H)$ входит составной частью в матрицу полного многоэлектронного гамильтониана молекулы.

В стандартных подходах к молекулярному магнетизму обычно применяют теорию возмущений и при работе с $h_{\mu\nu}(H)$ учитывают члены первого и второго порядка по H . В контексте рассматриваемой задачи необходимо, однако, для каждого конечного значения поля непосредственно вычислять $h_{\mu\nu}(H)$ и находить спектр более сложной комплекснозначной, но эрмитовой матрицы π -FCI больших размеров. Например, в упрощенных алгоритмах, игнорирующих симметрию, размерность собственного вектора задачи π -FCI для 12 электронов достигает $\approx 10^6$ (в комплексной арифметике действительных чисел будет в 2 раза больше).


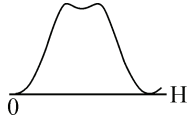
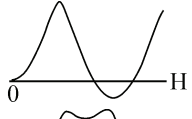

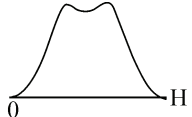
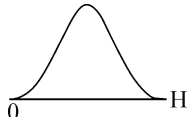
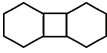
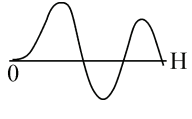
В табл. 1 и 2 приведены результаты расчетов ряда характерных представителей ароматических и антиароматических углеводородов. Полная энергия $E(H)$ для удобства отсчитывается от ее значения $E(0)$ в нулевом поле (т.е. реально берутся величины $E(H) - E(0)$). В третьем столбце каждой из таблиц эти относительные величины даются (в некотором условном масштабе) в форме графиков зависимости $E(H)$ от поля H . Кроме того, приводятся значения первых максимумов энергии E_{\max} (в табл. 1) и минимумов E_{\min} (в табл. 2) и соответствующих значений поля H_{\max} или H_{\min} . Все величины, кроме энергии синглет-триплетного расщепления, представлены в атомной системе единиц.

Практически все данные в табл. 1 и 2 относятся к схеме π -FCI. Только в табл. 2 для последней системы антикекулена с 36 π -электронами мы вынуждены были ограничиться МО-результатами. Поскольку собственно метод Хюккеля имеет известные недостатки (неучет электронного взаимодействия и корреляции), то для получения более правдоподобных результатов использована "квазикорреляционная" хюккелевская модель, предложенная для альтернантных систем в [19]. По нашему опыту такая модель на полуколичественном уровне точности адекватна точному методу. В частности, расчеты показывают, что, как правило, на заданном интервале изменений магнитного поля среднеквадратичное значение величин разности магнитных энергий $E[\text{FCI}] - E[\text{МО}]$ составляет $\approx 10^{-3}$ (здесь и далее МО — это "квазикорреляционная" хюккелевская модель [19]). Большинство МО-результатов оставлено в статье "за кадром".

Обращаясь к таблицам, мы замечаем характерные отличия в π -магнитном поведении ароматических и антиароматических молекул. Ацены, такие как бензол и нафталин, являются диамагнитными ($E(H) \geq 0$) при *любом* значении поля, а типичные антиароматические молекулы (циклобутadiен, циклооктатетраен) парамагнитны ($E(H) \leq 0$) при *любом* значении поля. В то же время некоторые заведомо ароматические молекулы, такие как азулен и бифенилен (структурная формула дана в табл. 1), обнаруживают явный парамагнетизм, но только в области очень больших значений поля (напомним, что атомная единица магнитного поля равна $\approx 2,35 \cdot 10^5$ Тл). И наоборот, сильное поле нарушает существенно парамагнитное поведение сис-

Т а б л и ц а 1

Зависимость π -энергии $E(H)$ от магнитного поля (ат. ед.), эффективное число распаренных электронов N^{eff} и синглет-триплетное расщепление λ^{ST} (эВ), для ароматических систем

Молекула	$E_{\text{max}}/H_{\text{max}}$	$E(H)$	N_0^{eff}	$N_{\text{max}}^{\text{eff}}$	λ_0^{ST}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ST}}$
Бензол	0,0617/0,028		0,28	2,22	3,30	0,42
Нафталин	0,0690/0,021		0,51	1,78	2,38	0,50
Азулен	0,0287/0,013		0,67	1,81	1,45	0,08
	0,0655/0,035		0,66	1,91	1,70	0,08
Циклодекапентаен	0,0282/0,009		0,76	2,53	1,78	0,46
	0,0619/0,032		0,63	1,56	1,84	0,72

тем со слабой антиароматичностью, таких как индацен, бензоциклооктатетраен и антикекулен (три последние структуры приведены в табл. 2). В этом случае проявляется скрытый диамагнетизм, очевидно, обязанный присутствию бензольных колец. Проявляются, однако, и новые черты. Например, именно в диамагнитной области сильного поля свойство ароматичности может вообще утрачиваться, в чем мы убедимся в следующем разделе. В результате оказывается, что в магнитном поле произвольной величины нет привычной положительной взаимосвязи между π -диамагнетизмом и ароматичностью.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ В ТЕРМИНАХ БИРАДИКАЛОИДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Интерпретация полученных результатов в стандартных терминах электронной структуры (конфигурационного состава, порядков связи и т.п.) не столь проста. Действительно, в магнитном поле имеет место существенно комплексный характер всех величин, кроме наблюдаемых (таких как энергия). Однако в квантовой химии известно множество схем, позволяющих понять структуру молекулы с помощью различных инвариантов, в частности, с помощью наглядной характеристики — числа эффективно распаренных электронов [20—23]. Этот подход (индекс Такасуки—Фуэно—Ямагучи) и его варианты, как и несколько отличающийся подход Хэд—Гордона [24], нашли довольно широкое применение (см., например, [25—29]). Мы будем пользоваться индексом открытости электронной оболочки — числом N^{eff} , введенным в [30] (уравнение (59)). Он сконструирован на основе важной, но малоизвестной работы Кутзелнигга [31]. По определению, N^{eff} для синглетного состояния есть удвоенная сумма тех собственных чисел λ_j одноэлектронной бесспиновой матрицы плотности, которые появляются за счет корреляции: $N^{\text{eff}} = 2 \sum_{j \geq n+1} \lambda_j$. Здесь n — число электронных пар в синглетной молекуле. Для синглет-

Зависимость π -энергии $E(H)$ от магнитного поля (ат. ед.), эффективное число распаренных электронов N^{eff} и синглет-триплетное расщепление λ^{ST} (эВ), для антиароматических и слабо антиароматических систем

Молекула	$E_{\text{max}}/H_{\text{max}}$	$E(H)$	N_0^{eff}	$N_{\text{min}}^{\text{eff}}$	λ_0^{ST}	$\lambda_{\text{min}}^{\text{ST}}$
Циклобутadiен	-0,1060/0,072		2,12	0,12	3,23	4,79
Циклооктатетраен	-0,0406/0,015		2,38	0,50	0,45	2,43
	-0,0134/0,022		1,07	0,72	0,84	1,77
	-0,1305/0,061		1,07	0,81	0,36	1,88
	-0,0213/0,048		1,04	0,76	0,71	1,75
	-0,0088/0,010		1,07	0,95	0,64	0,83
	-0,2386/0,009		—	—	1,47	2,79

ных состояний без патологий данный простой индекс тождественен индексу Хэд—Гордона из [24], введенному из других соображений.

Полезность величин типа N^{eff} состоит в том, что они дают меру радикального характера, который может возникать, например, в переходном состоянии молекулы. Для замкнутых электронных оболочек относительно небольшого размера в ситуациях, когда $N^{\text{eff}} \approx 2$, можно говорить о бирадикальном или, лучше, бирадикалоидном характере системы. Но и для равновесного "нормального" состояния всегда $N^{\text{eff}} > 0$. Ненулевые небольшие значения N^{eff} скорее говорят о динамической корреляции. К сожалению, этот индекс и все подобные меры открытости не различают эффекты динамической и нединамической корреляции. По сути же проблема остается нерешенной и для энергии корреляции, несмотря на основательное изучение проблемы в [32]. Тем не менее на практике индексы открытости электронной оболочки достаточно информативны. Отметим также, что в современной экспериментальной и теоретической химии бирадикальный характер циклических π -систем служит показателем их антиароматичности или, по крайней мере, их неароматичности [33—36].

Помимо величин, подобных N^{eff} , фиксирующих аномальное заполнение вакантных орбиталей, в теории бирадикалов широко применяются как разность энергий вакантной и заполнен-

ной МО, так и более корректная величина — синглет-триплетное расщепление λ^{ST} [35—40]. Мы будем пользоваться величиной λ^{ST} , полученной в рамках π -FCI. Только для молекулы антикекулена (анализировался первый наиболее выразительный минимум) мы использовали в схеме МО разность граничных орбитальных энергий. Совместное применение N^{eff} и λ^{ST} ведет к хорошему контролю бирадикалоидного характера системы.

Результаты вычислений указанных величин даны в табл. 1 и 2, где N_0^{eff} отвечает значению N^{eff} в нормальном состоянии, т.е. без магнитного поля, а $N_{\text{min}}^{\text{eff}}$ и $N_{\text{max}}^{\text{eff}}$ — значениям в соответствующих точках H_{min} и H_{max} . Аналогичные обозначения использованы для λ^{ST} . Мы видим, что при $H = 0$ типичные ароматические молекулы имеют, как и ожидалось, относительно небольшую меру открытости оболочки. Одновременно при $H = 0$ заведомо антиароматические молекулы (особенно первые две системы в табл. 2) обладают, судя по N^{eff} , существенно бирадикалоидным характером. Положение резко изменяется, когда H достаточно велико — в максимуме для $E(H)$ все ароматические системы оказываются синглетными бирадикалоидами. В то же время для антиароматических молекул в точках минимума $E(H)$, где парамагнитный характер системы лишь усиливается, бирадикальность падает, особенно сильно в моноциклической антиароматике. Заметим, что если изображать график $N^{\text{eff}}(H)$, то во многих случаях он довольно близок по форме к $E(H)$.

Из полученных данных можно прийти к казалось бы неожиданному выводу — в диамагнитной области значений поля типично ароматические системы полностью или частично утрачивают ароматичность вследствие усиления их бирадикального характера в сильном магнитном поле. Противоположная тенденция для антиароматических молекул означает, что в сильно парамагнитной области частично или полностью утрачивается их антиароматичность. Такое поведение согласуется, однако, и с простыми соображениями. Например, если ароматическая система заметно повышает свою энергию (как это и происходит в диамагнитной области), то потеря ароматичности не так уж удивительна, как не удивительно ослабление или исчезновение ароматичности при синглет-синглетном электронном переходе [41, 42]. Проще говоря, магнитное поле накачивает в ароматическую систему энергию, что ведет к распариванию электронных спинов, но по синглетному типу, диктуемому сохранением суммарного спина. Потеря антиароматичности за счет стабилизирующего понижения энергии парамагнетика в поле также естественна. Она сопровождается спиновым спариванием, ведущим к более стабильной замкнутой оболочке π -электронов. Указанные тенденции имеют вполне общий характер. Например, для антиароматической системы бензоциклооктатетраена в максимальной диамагнитной точке имеет место дестабилизация бирадикального типа — $N_{\text{max}}^{\text{eff}} = 2,00$.

Рассуждения выше о влиянии поля на синглетное спаривание косвенно согласуются с данными по синглет-триплетному расщеплению. Из таблиц мы видим, что переход в магнитном поле нормальной (небирадикалоидной) ароматической системы в бирадикалоидное состояние ($N^{\text{eff}} \approx 2$ или несколько меньше) сопровождается весьма заметным уменьшением синглет-триплетного расщепления (см. последние два столбца табл. 1). И наоборот, ослабление бирадикалоидности в минимумах энергии антиароматических молекул, т.е. для большинства систем из табл. 2, согласуется с четким повышением λ^{ST} . Только в небольшой молекуле циклобутадие-на слишком большое значение $\lambda_0^{\text{ST}} = 3,23$ эВ (без поля) плохо соотносится с ее бирадикалоидным характером по критерию λ^{ST} , однако и этот пример подтверждает общую тенденцию повышать в поле λ^{ST} в случае антиароматических структур. При слабой антиароматичности, например, в индаcene, все указанные эффекты, естественно, менее выразительны. В итоге мы констатируем, что в типичных случаях π -систем в магнитном поле критерий бирадикального характера по малости величины λ^{ST} согласуется с мерой бирадикалоидности, оцененной, например, с помощью N^{eff} . Тем самым данная выше интерпретация многоэлектронной природы сопряженных систем в сильном магнитном поле представляется достаточно обоснованной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены характерные сопряженные молекулы в рамках лондоновской схемы описания магнитного поля и с полным учетом π -электронной корреляции. Выясняется, что в достаточно сильном поле ароматические системы могут терять свою ароматичность, оставаясь диамагнитными по своему магнитному поведению. При этом их π -оболочка приобретает существенно бирадикальный характер. В случае антиароматических или близких к ним молекул первоначально бирадикалоидный характер системы может резко ослабеть именно в парамагнитной области сильного поля. Наглядные энергетические соображения проясняют все эти особенности. Таким образом, сильное магнитное поле в значительной мере разрушает привычную π -электронную структуру, какой сопряженная молекула обладает в нулевом поле. Разумеется, учет всей валентной оболочки может сгладить эффект в парамагнитной области поля особенно (из-за диамагнетизма более инертной σ -оболочки). Однако существенный нелинейный вклад π -электронов должен сохраниться. С этой точки зрения стоило бы проанализировать ставшие также популярными металлические кластеры ароматической или антиароматической природы [43, 44].

Отметим еще раз приемлемую (по отношению к π -FCI) точность квазикорреляционной МО-схемы [19] для описания нелинейных эффектов поля. Эта схема легко реализуется и для огромных наноструктур сопряженного типа. И все же квазикорреляционная модель, как, впрочем, и хартри-фоковская, не отражает тех необычных изменений электронной структуры, которые, как мы убедились, происходят с π -оболочкой в сильных полях. Поэтому при развитии данной тематики желательнее привлечь эффективные, но более простые, чем π -FCI, методы учета π -электронной корреляции, например, такие, что разработаны в теории связанных кластеров. И, наконец, в контексте очерченных проблем представляет интерес изучение индексов ароматичности в поле, в том числе, индексов локальной ароматичности (см. статьи [41, 42] и ссылки в них).

Автор весьма признателен рецензенту за стимулирующую критику работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raman C.V., Krishnan K.S.* // Proc. Roy. Soc. – 1927. – **A113**, N 765. – P. 511 – 519.
2. *Pauling L.* // J. Chem. Phys. – 1936. – **4**, N 10. – P. 673 – 677.
3. *Aihara J.-I.* // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **365**, N 1-2. – P. 34 – 39.
4. *Stanger A.* // Chem. Commun. – 2009. – N 15. – P. 1939 – 1947.
5. *Schleyer P.v.R., Jiao H.* // Pure Appl. Chem. – 1996. – **68**, N 2. – P. 209 – 218.
6. *Lazzeretti P.* // Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr. – 2000. – **36**, N 1. – P. 1 – 88.
7. *Mitchell R.H.* // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 5. – P. 1301 – 1315.
8. *Gomes J.A.N.F., Mallion R.B.* // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 5. – P. 1349 – 1383.
9. *Aminova R.M.* // Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications. – 2002. – **6**, N 6. – P. 11 – 29.
10. Calculation of NMR and EPR Parameters / Eds. M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin. – Weinheim: Wiley, 2004.
11. *Labzowsky L.N., Lozovik Y.E.* // Int. J. Quantum. Chem. – 1973. – **7**, N 5. – P. 985 – 989.
12. *Soncini A., Fowler P.W.* // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **400**, N 1-3. – P. 213 – 220.
13. *Pagola G.I., Ferraro M.B., Lazzeretti P.* // J. Chem. Theory Comput. – 2009. – **5**, N 11. – P. 3049 – 3049.
14. *Tellgren E.I., Helgaker T., Soncini A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – **11**, N 26. – P. 5489 – 5498.
15. *Kutzelnigg W.* // J. Comput. Chem. – 2007. – **28**, N 1. – P. 25 – 34.
16. *Luzanov A.V., Babich E.N., Ivanov V.V.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1994. – **311**. – P. 211 – 220.
17. *London F.* // J. Phys. Radium. – 1937. – **8**, N 10. – P. 397 – 409.
18. *Пикок Т.Е.* Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. – М.: Мир, 1969.
19. *Иванов В.В., Кисиль И.П., Лузанов А.В.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 4. – С. 619 – 627.
20. *Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K.* // Theor. Chim. Acta. – 1978. – **48**, N 3. – P. 175.
21. *Staroverov V.N., Davidson E.R.* // Chem. Phys. Lett. – 2000. – **330**, N 1-2. – P. 161 – 168.
22. *Bochicchio R.C., Lain L., Torre A.* // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **374**, N 5-6. – P. 567 – 571.
23. *Mayer I.* // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **440**, N 4-6. – P. 357 – 359.
24. *Head-Gordon M.* // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **380**, N 3-4. – P. 488 – 489.

25. *Staroverov V.N., Davidson E.R.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 30. – P. 7377 – 7385.
26. *Budzelaar P.H.M., de Bruin, B., Gal et al.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 18. – P. 4649 – 4655.
27. *Hachmann J., Dorando J.J., Aviles M. et al.* // J. Chem. Phys. – 2007. – **127**, N 13. – C. 134309-1 – 134309-9.
28. *Sheka E.F., Chernozatonskii L.A.* // J. Exp. Theor. Phys. – 2010. – **110**, N 1. – P. 121 – 132.
29. *Nakano M., Fukui H., Minami T. et al.* // Theor. Chem. Acc. – 2011. – **130**, N 4-6. – P. 711 – 724.
30. *Luzanov A.V., Zhikol O.A.* // Int. J. Quantum Chem. – 2005. – **104**, N 2. – P. 167 – 180.
31. *Kutzelnigg W., Smith V.H.* // Int. J. Quantum Chem. – 1968. – **2**, N 4. – P. 531 – 552.
32. *Mok D.K.W., Neumann R., Handy N.C.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 15. – P. 6225 – 6230.
33. *Wiberg K.B.* // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 5. – P. 1317 – 1331.
34. *Dias J.R.* // Aust. J. Chem. – 2003. – **56**, N 12. – P. 1225 – 1232.
35. *Kubo T., Sakamoto M., Nakasuji K.* // Polyhedron. – 2005. – **24**, N 16-17. – P. 2522 – 2527.
36. *Mills N.S.* // Pure Appl. Chem. – 2012. – **84**, N 4. – P. 1101 – 1112.
37. *Zilberg S., Haas Y.* // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 52. – P. 10843 – 10850.
38. *Poater J., Bickelhaupt F.M., Solà M.* // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**, N 23. – P. 5063 – 5070.
39. *Konishi A., Hirao Y., Nakano M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**, N 32. – P. 11021 – 11023.
40. *Motomura S., Nakano M., Fukui H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**, N 46. – P. 20575 – 20583.
41. *Feixas F., Vandenbussche J., Bultinck P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**, N 46. – P. 20690 – 20703.
42. *Luzanov A.V.* // Int. J. Quantum. Chem. – 2011. – **111**, N 10. – P. 2196 – 2220.
43. *Boldyrev A.I., Wang L.S.* // Chem. Rev. – 2005. – **105**, N 10. – P. 3716 – 3757.
44. *Aromaticity and Metal Clusters* / Ed. P.K. Chattaraj. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2010.