

УДК 519.19

 **π -СИСТЕМА В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ.
АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО РАСПАРИВАНИЯ****А.В. Лузанов***НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков*
E-mail: avluzanov@gmail.com*Статья поступила 24 сентября 2012 г.**С доработки — 5 марта 2013 г.*

В рамках метода полного конфигурационного взаимодействия изучено действие сильного электрического поля на сопряженные π -системы. Поведение систем в поле анализируется с помощью индекса распаривания — числа N_{eff} эффективно распаренных электронов. Для N_{eff} выведены формальные асимптотические правила, отвечающие предельно большим значениям внешнего поля. Подробно изучаются индуцированные полем бирадикалоидные π -состояния.

Ключевые слова: полное конфигурационное взаимодействие, индекс распаривания, бирадикалоидность, ароматичность, антиароматичность.

ВВЕДЕНИЕ

Идея изучать π -электронные оболочки в сильных внешних полях в явном виде высказана и проиллюстрирована еще в давних работах Лабзовского и сотр. [1, 2]. Впоследствии рассмотрены более сложные квантово-химические задачи со всеми валентными электронами и получены довольно реалистичные оценки эффектов поля, как полуэмпирические [3], так и неэмпирические [4, 5]. В литературе на основе теории возмущений рассматривались также смешанные нелинейные эффекты третьего порядка, порождаемые внешними магнитными и электрическими полями и внутренними магнитными полями атомных ядер [6—9].

В последние годы оживился интерес к теории ароматических и антиароматических систем в сверхсильных магнитных полях атомного масштаба [10—12]. В частности, в [12] дано неэмпирическое хартри-фоковское описание нелинейного отклика ряда типичных ароматических молекул на конечное магнитное поле. Совсем недавно [13] мы исследовали подобные задачи в рамках стандартной π -модели с полным учетом электронной корреляции. Используемый в [13] метод принято называть методом полного конфигурационного взаимодействия (FCI). Этот подход в применении к π -оболочкам будем обозначать как π -FCI. Один из основных выводов указанной работы состоит в том, что конечное магнитное поле может существенно изменить тип ароматичности системы. В [13] к анализу изменений, которые претерпевает молекула в поле, были привлечены наглядные индексы открытости (распаривания) электронной оболочки. Различные варианты таких индексов давно существуют в квантовой химии (мы следовали достаточно общему подходу [14]).

Интересно получить более широкую картину отклика сопряженной, прежде всего ароматической, молекулы на сильные поля. Основную задачу предлагаемой работы составляет изучение нелинейной реакции π -системы на внешнее электростатическое поле. Интерпретация результатов с помощью индексов электронного распаривания также оказывается существенным моментом для исследуемых эффектов сильного электрического поля.

ФОРМАЛИЗМ π -FCI И ИНДЕКС РАСПАРИВАНИЯ

Пример сильного π -магнетизма, изученного в [13], показывает, что игнорирование корреляции электронов в обычных орбитальных схемах крайне обедняет картину. Поэтому в данной работе систематически применяется упомянутый выше строгий эталон π -электронной теории — метод π -FCI. Сугубо матричные процедуры для π -FCI, данные в [15—17], оказываются удобными не только для численной реализации метода, но и для интерпретации электронной структуры в инвариантных терминах. Ниже мы кратко описываем используемый формализм.

Удобно придерживаться бесспинового подхода (см. детали в [18]), с которого по сути и началась вся квантовая химия. В частности, Фок в своей классической работе по теории ССП (воспроизведена в [19]) использовал представление полной координатной волновой функции $|\Psi^0\rangle$ в виде произведения двух бесспиновых детерминантов $|\Phi_I^0\rangle \otimes |\Phi_P^0\rangle$. Такое произведение часто называют двойным детерминантом Уоллера—Хартри, первоначально построенным в [20]. В самом общем случае — за пределами теории Хартри—Фока, вектор состояния $|\Psi^0\rangle$ представим билинейным разложением

$$|\Psi^0\rangle = \sum_{I,P} X_{IP} |\Phi_I^0\rangle \otimes |\Phi_P^0\rangle. \quad (1)$$

Здесь $\{|\Phi_I^0\rangle\}$ и $\{|\Phi_P^0\rangle\}$ составляют вспомогательные бесспиновые базисы, необходимые для полного набора двойных детерминантов. При этом $\{|\Phi_I^0\rangle\}$ служит для описания α -оболочки, т.е. виртуальной подсистемы электронов со спином вверх, а набор $\{|\Phi_P^0\rangle\}$ — для β -оболочки, аналогичной подсистемы электронов со спином вниз. Линейные вариационные коэффициенты X_{IP} в (1) находятся из матричного уравнения, записанного для π -задач в [15]. Ради исторической справедливости упомянем работу Амоса и Вудворда [21], в которой впервые для π -FCI применялись сходные детерминантные разложения, но в терминах спин-орбиталей.

Нетрудно осуществить инвариантное описание электронной структуры, положив в основу следующую матрицу волновой функции ("волновую матрицу")

$$X = \|X_{IP}\| \quad (2)$$

с естественным условием нормировки $\text{Tr} X^T X = 1$. Как показано в [14, 16], первоочередным является инвариант

$$\kappa = 1/\text{Tr}(X^T X)^2, \quad (3)$$

названный числом коллективности многоконфигурационного состояния. Это число отражает истинный многоконфигурационный характер электронного состояния независимо от выбранного базиса многоэлектронных детерминантов в (1). Для химической интерпретации более подходящим является логарифмический индекс коллективности

$$N_{\text{eff}}^{\kappa} = 2 \ln \kappa / \ln 2. \quad (4)$$

В случае синглетных состояний N_{eff}^{κ} дает некое эффективное число распаренных электронов, возникающих за счет корреляции. Одна из первых мер такого рода была предложена в [22], где вводился инвариант отклонения одноэлектронной матрицы плотности от ее идемпотентного аналога. Заметим, что несколько раньше такой же по существу индекс появился в монографии Местечкина [23, с. 52, 56]. В дальнейшем близкие идеи развивали [24—26] и широко применяли многие авторы (см., например, недавние работы [13, 27—29] и ссылки в них). Как показано в [14], подобные меры для синглетных состояний качественно ведут себя сходным образом. Поэтому мы останавливаем свой выбор на индексе N_{eff}^{κ} , который в методе π -FCI вычисляется по заданной волновой матрице (2) несравненно проще, чем остальные индексы, требующие знания одноэлектронной матрицы плотности. Это преимущество оказывается немаловажным при численном построении кривых зависимости числа распаренных электронов от величины поля, когда требуется рассчитывать N_{eff}^{κ} в десятках и даже сотнях точек, аппроксимирующих сложную кривую. В [17] можно найти детали эффективного матричного алгоритма для π -FCI с использованием пространств Крылова.

Учет внешнего однородного поля не представляет технической проблемы. В π -приближении нужно лишь к обычной матрице одноэлектронного гамильтониана h_0 добавить возмущение $V(\mathfrak{R})$ в виде диагональной матрицы координат π -центров, модулированной электрическим полем заданной напряженности \mathfrak{R} . Например, для поля вдоль оси x матрица конечного возмущения $V^x(\mathfrak{R})$ задается элементами

$$V_{\mu\nu}^x(\mathfrak{R}) = \mathfrak{R} \delta_{\mu\nu} x_{\mu}, \quad (5)$$

где x_{μ} — это x -координаты π -центров. В качестве начала координат мы выбираем зарядовый центр тяжести молекулы и ориентируем координатные оси в направлении главных осей тензора инерции. Ниже все значения напряженности однородного электрического поля и дипольной поляризуемости даются в атомных единицах.

ВОЗМУЩЕННЫЕ ПОЛИЕНОВЫЕ СИСТЕМЫ



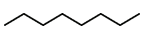
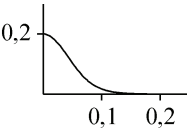
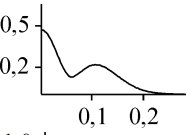
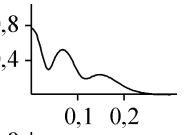
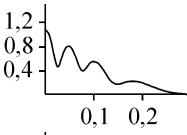
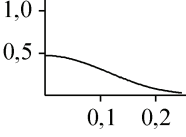
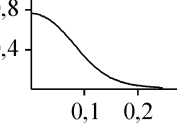
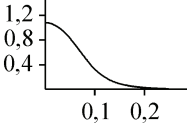
Естественно начать с простейших ненасыщенных углеводородов — линейных полиенов (в их *транс*-форме). Характер зависимости полной энергии $E = E(\mathfrak{R})$ от поля \mathfrak{R} легко осознать на примере π -оболочки этилена в приближении Хюккеля. Для нижайшего терма эта элементарная задача приводит к зависимости $E(\mathfrak{R}) = -\sqrt{4(\beta_0)^2 + (\mathfrak{R}L)^2}$, где L — длина углеродной связи, и все величины вычисляются в атомных единицах, причем по определению напряженность поля $\mathfrak{R} \geq 0$. При достаточно больших значениях \mathfrak{R} полная энергия выходит на асимптотику $E(\mathfrak{R}) \rightarrow -\mathfrak{R}L$. При этом π -связь полностью разрушается, а привычная валентная схема переходит в ионную структуру $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{C}^-\text{H}_2$. Некоторые другие подробности хюккелевой картины приведены в [4].

В случае молекулы этилена учет π -электронной корреляции в целом не изменяет данную картину — та же асимптотика с той же предельно ионной структурой. Однако переход к другим системам вносит неожиданное многообразие в типы поведения электронной оболочки. В отличие от магнитного поля, такое многообразие передает не полная энергия (асимптотика $E(\mathfrak{R}) \rightarrow -\text{const}\mathfrak{R}$ работает всегда), а индексы электронной структуры. Глобальный индекс $N_{\text{eff}}^{\text{K}}$, определенный в (3), оказывается особенно удобным простым индикатором электронной перестройки молекулы в поле. Для первых членов полиенового ряда примеры зависимости $N_{\text{eff}}^{\text{K}}$ от поля даны в табл. 1.

Не так сложно понять, почему в принципе возможно то, что даже небольшое первоначальное электронное распаривание в пределе больших значений \mathfrak{R} чаще всего полностью исчезает ($N_{\text{eff}}^{\text{K}} \neq 0$ для всех задач без поля). Иными словами, очень часто в пределе больших \mathfrak{R} имеем $N_{\text{eff}}^{\text{K}} \rightarrow 0$, а следовательно, одноэлектронное приближение становится точным. Учтем, что в со-

Т а б л и ц а 1

Зависимость индекса π -электронного распаривания $N_{\text{eff}}^{\text{K}}$ от величины поля (ат. ед.) для коротких полиенов

π -Структура	—			
Поле вдоль x				
Поле вдоль y	—			

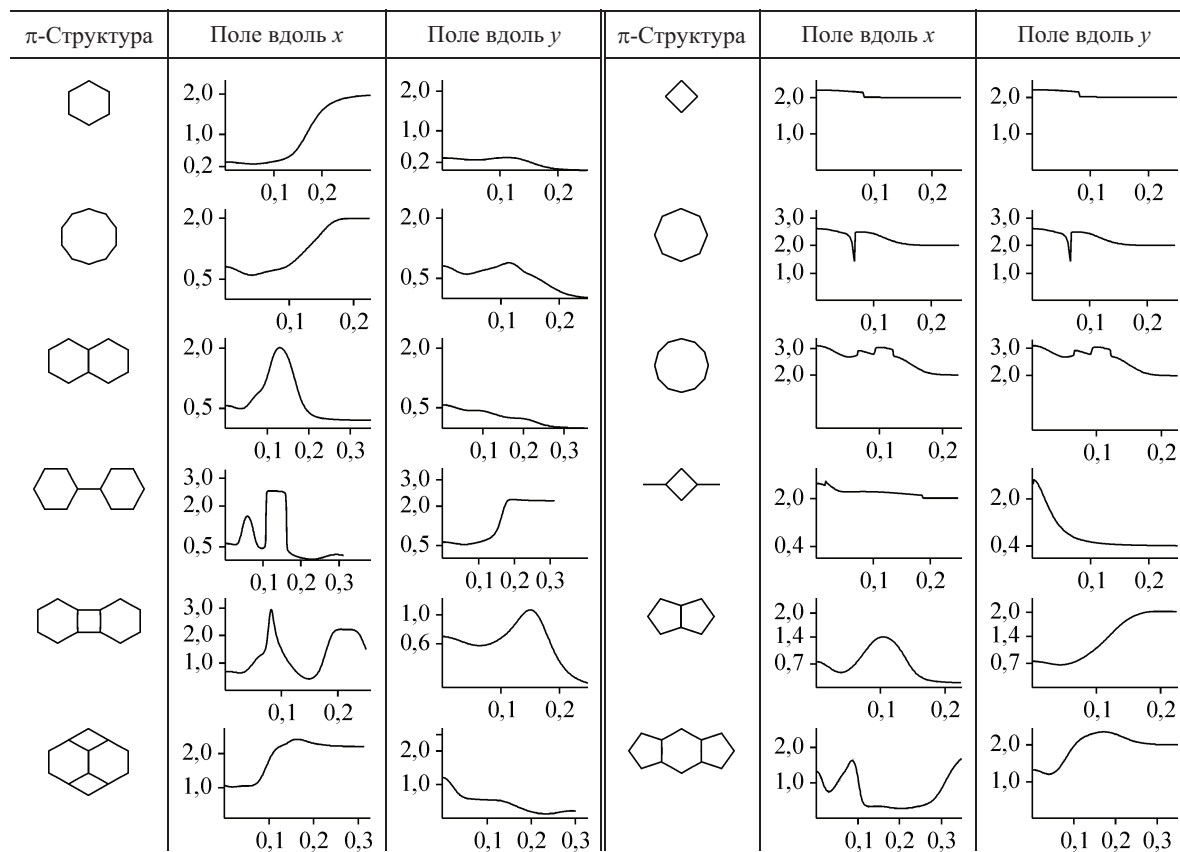
гласии с (4) полный гамильтониан молекулы при $\mathcal{R} \gg 1$ эквивалентен одноэлектронному и равному самому возмущению $V(\mathcal{R})$. Из-за диагональности оператора $V(\mathcal{R})$ в атомном базисе его собственные векторы сильно локализованы на отдельных АО. Это обстоятельство и приводит к полностью ионным (полярным) валентным структурам. Например, в бутадиене уже при $\mathcal{R} = 0,5$ (поле вдоль длинной оси) с большой точностью получаем валентную структуру $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{C}^+ \text{H} - \text{C}^- \text{H} - \text{C}^- \text{H}_2$. Очевидно, что такие состояния без π -связей немедленно диссоциируют (на практике это происходит задолго до указанного значения поля). Подчеркнем, что в описываемом модельном исследовании мы пытаемся выявить разные типы изменения электронной структуры в поле, и результаты показывают, что картина оказывается относительно простой только для линейных полиенов.

ЭЛЕКТРОННОЕ РАСПАРИВАНИЕ В ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В случае циклических систем обнаруживается несколько типов асимптотического поведения электронного распаривания (табл. 2). Первый — это тот же, что имел место для линейных полиенов, когда при $\mathcal{R} \rightarrow \infty$ получаем $N_{\text{eff}}^{\text{K}} \rightarrow 0$ с полностью ионной структурой. В этом случае все π -электронные пары локализованы на отдельных атомах, дающих $\text{C}^- \text{H}$ или же C^- (для атомов в точках разветвления). Другой асимптотический тип отвечает сохранению на сильно полярном (ионном) фоне отдельных π -связанных областей (островков). Далее возможно также образование гомеопольярной подсистемы на остальном ионном фоне. Под гомеопольярной подсистемой подразумевается совокупность химически несвязанных π -центров, каждый их кото-

Т а б л и ц а 2

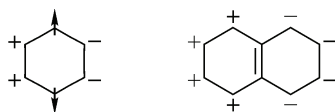
Зависимость индекса π -электронного распаривания $N_{\text{eff}}^{\text{K}}$ от величины поля (ат. ед.) для циклических сопряженных систем



рых удерживает один π -электрон, и все они спарены между собой, образуя синглетный терм. Наиболее характерным является случай двух таких несвязанных центров (как в диссоциированной молекуле водорода). В этом случае образуется синглетное бирадикальное состояние с $N_{\text{eff}}^{\text{K}} = 2$. Наконец, возможна асимптотика с "многокомпонентной" валентной оболочкой. Она включает совокупность отдельных π -связанных областей, синглетную гомеоплярную π -подсистему и ионный остов.

То, на какую именно асимптотику выйдет система, зависит от довольно простых обстоятельств. А именно, в той области молекулы, где атомные матричные элементы возмущений исчезают, сохраняет силу обычная схема электронного спаривания (невозмущенная схема π -FCI для подсистемы). Например, в согласии с (4) матрица $V^{\chi}(\mathcal{R})$ локально исчезает, если в симметричной молекуле найдутся атомы, проходящие через ось симметрии y , перпендикулярную направлению поля вдоль x . Число таких атомов с нулевыми x -координатами, а следовательно, и размер неполярной π -подсистемы совпадает с характером элемента симметрии y , т.е. следом соответствующей матрицы представления. В частности, этот случай имеет место в молекуле бензола для направления поля вдоль оси x (при той ориентации молекулы, что дана в табл. 2). Здесь сохраняющие нейтральность атомы химически не связаны, так что в сильном поле образуется гомеоплярная бирадикальная подсистема, т.е. имеет место неполная поляризация с условием $N_{\text{eff}}^{\text{K}} \rightarrow 2$.

В случае нафталина в сильном поле неполярная подсистема включает два химически связанных π -центра, так что сохраняется π -связанная область, и $N_{\text{eff}}^{\text{K}} \rightarrow 0,2$ (значение для невозмущенной π -системы этилена). Для бензола и нафталина эти аргументы наглядно выражают предельные валентные схемы с включением углеродного σ -остова:



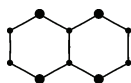
С помощью подобных соображений интерпретируются остальные данные таблиц.

Для циклических молекул результаты в табл. 2 разделены на две части: для ароматических систем (левая половина) и для антиароматических систем или близких к ним (правая половина). Последняя система в правой половине таблицы принадлежит классу "геодезических" полиароматических углеводородов [30, 31] и относится скорее к слабоароматическим. Во всех случаях работают данные выше правила формальной асимптотики. Мы намеренно называем ее формальной с тем, чтобы еще раз подчеркнуть фактическую недостижимость получаемых асимптотических состояний из-за неизбежного распада молекул в достаточно сильных полях. Модельное рассмотрение эффектов сильных полей служит нам для выявления в многоэлектронной системе ее потенциальных возможностей в экстремальных внешних условиях.

В терминах $N_{\text{eff}}^{\text{K}}$ отличия ароматических систем от антиароматических проявляются в основном в стартовых значениях индекса. В нулевом электрическом поле для антиароматических $4n$ -моноциклов всегда $N_{\text{eff}}^{\text{K}} > 2$, что в согласии с правилом Хюккеля говорит об их существенно бирадикальном характере. В поле подходящей ориентации бирадикалоидный характер антиароматических и слабо антиароматических систем может не только сохраняться, но даже усиливаться, как в случае пенталена или индацена (последние две структуры в правой половине табл. 2).

Для ряда ароматических структур бирадикалоидный характер, первоначально незначительный (в нулевом поле), может стать аномально большим задолго до асимптотической области. В этом отношении интересны молекулы нафталина, бифенила и дифенилена, где умеренное электрическое поле (поле вдоль x , $\mathcal{R} \cong 0,1$) индуцирует бирадикалоидное состояние, которое при дальнейшем усилении поля разрушается в согласии с найденным выше асимптотическим правилом. В подобных бирадикалоидных состояниях синглетного типа распаренные электроны

обычно распределены неравномерно. Например, для молекулы нафталина в поле вдоль x расчет распределения распаренного ("гомеополярного") электрона в точке максимума ($\mathfrak{R} = 0,13$) дает диаграмму, в которой размер закрашенных кружков пропорционален плотности.



В каждом из α -положений нафталина сосредоточено около 0,3 распаренного электрона.

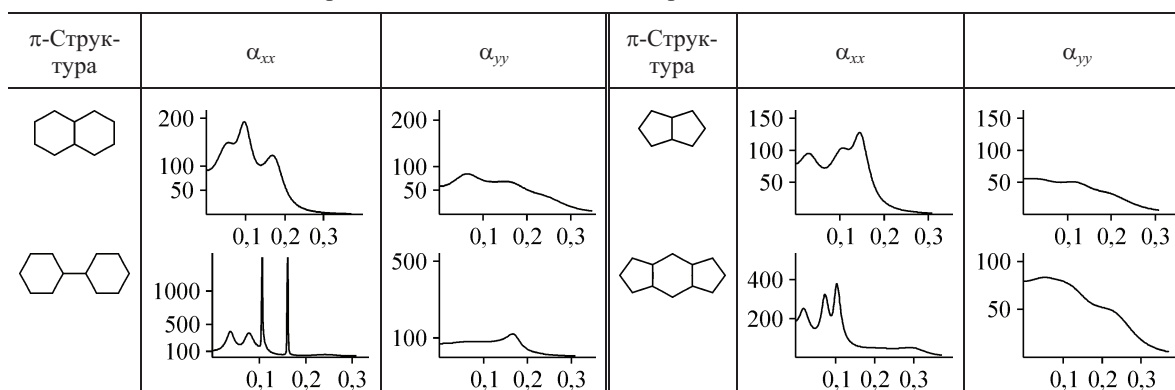
В антиароматических $4n$ -моноциклах первоначально (без поля) эффективно распаренные электроны симметрично распределены по атомам цикла. В сильном поле, действующем вдоль x , образуется особая бирадикальная структура моноцикла с локализацией распаренных электронов только на двух противоположных вершинах, лежащих на оси симметрии y . Интересен также случай молекулы диметиленициклобутана (четвертая система в правой половине табл. 2). Она известна как одна из типичных структур в химии сопряженных бирадикалов [32, 33]. Для этой триплетной молекулы то синглетное состояние, которое мы изучаем, является возбужденным. В поле вдоль длинной оси x бирадикальный характер молекулы лишь слегка уменьшается. В пределе $\mathfrak{R} \rightarrow \infty$ фиксируется значение $N_{\text{eff}}^k = 2$ с двумя полностью распаренными электронами, локализованными на вершинах квадрата, которые проходят через ось y .

Кратко рассмотрим, как изменяется статическая дипольная поляризуемость α в электрическом поле заданной величины \mathfrak{R} . Если $\mathfrak{R} = 0$, получаем обычную статическую поляризуемость α^0 невозмущенной молекулы. При ненулевых, но малых \mathfrak{R} к α^0 добавляются линейные по \mathfrak{R} поправки, выражаемые в терминах стандартных статических гиперполяризуемостей. При произвольных значениях поля дипольная поляризуемость становится функцией от \mathfrak{R} довольно сложного вида. Для заданного набора значений поля мы определяем α численно как обычную вторую производную энергии по полю. В табл. 3 приведены отдельные типичные результаты для поляризуемостей α_{xx} и α_{yy} вдоль главных осей молекул x и y (z -компоненту π -теория не рассматривает). При этом внешнее поле направляется согласованно. Например, при вычислении α_{xx} внешнее поле действует только вдоль x , т.е. смешанные эффекты для α_{xx} (когда поле вдоль y) в работе не изучались.

Сравнивая приведенные графики с аналогичными зависимостями из табл. 2, замечаем, что, как правило, усиление бирадикалоидности молекулы в относительно малых полях ($\mathfrak{R} \approx 0,1$) сопровождается существенным изменением поляризуемости. В то же время при дальнейшем увеличении \mathfrak{R} поляризуемость, как и индекс распаривания, довольно быстро выходит на нулевое асимптотическое значение или на соответствующее значение для связанного π -электронного

Т а б л и ц а 3

Зависимость дипольной π -поляризуемости α_{xx} и α_{yy} от величины электрического поля (ат. ед.) для ароматических и почти антиароматических систем



фрагмента. Наиболее трудным оказался расчет бифенила, где из-за квазивыврождения в поле наименьшего π -электронного терма появляется гигантский всплеск поляризуемости α_{xx} при $\mathcal{R} \cong 0,081$. Его появлению сопутствует сильный всплеск индекса электронного распаривания (см. табл. 2). В дальнейшем, когда N_{eff}^K резко падает, происходит второй аномальный всплеск поляризуемости. Сходные эффекты имеют место и для антиароматических моноциклов. Отмеченные особенности поведения α требуют более тщательного рассмотрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты следует воспринимать в сравнении с предшествовавшей работой [13] по изучению эффектов конечного магнитного поля. В [13] магнитное поле довольно четко фиксировало наведенную бирадикалоидность π -оболочки. При попадании системы в сильно диамагнитную область молекула становилась существенно бирадикалоидной независимо от ароматического характера стартовой системы. В случае электрического поля, по-видимому, из-за существенно меньшей симметрии оператора возмущения картина оказывается более сложной. В этом случае мы не получаем простой дифференциации исходных структур по их бирадикалоидности в поле (нет аналогов "диамагнитной" области поля). До выхода на асимптотику индекс распаривания (4) ведет себя довольно непредсказуемым образом (см., например, резкие колебания N_{eff}^K для бифенила в табл. 2). В то же время рассмотренные в работе асимптотические правила, вообще говоря, не связаны с ароматическим или антиароматическим типом самих структур. Тем не менее здесь также наблюдаются довольно нетривиальные эффекты внешнего поля — индуцирование или же подавление бирадикалоидности, а также осцилляции поляризуемостей, как в примерах, данных выше.

Суммируя, мы можем признать заслуживающим дальнейшего изучения метод "прощупывания" электронной структуры молекулы сильным электрическим полем. Представляется вероятным, что метод будет работать тем выразительнее, чем больше исследуемая ароматическая структура. Для больших систем заметные эффекты должны наблюдаться уже в относительно малых полях, не ведущих к распаду молекулы. Но при этом не стоит забывать, что для сложных задач данный подход следует применять, также включая в упрощенные расчетные схемы подходящие эффекты нединамической электронной корреляции. То, что максимально возможные значения индекса распаривания, как правило, отвечают двум неспаренным электронам, позволяет надеяться, что для приближенных оценок подойдут даже скромные модели корреляции. Например, можно ограничиться методом CISD (вариационным включением однократных и двукратных возбуждений) или его аналогами в теории связанных кластеров на основе бракнеровских орбиталей.

Другой важный момент — насколько выводы, полученные в рамках π -приближения, сохранят силу при переходе к более строгому, неэмпирическому, описанию. На данном этапе проведено только предварительное рассмотрение в так называемой неэмпирической квази- π -модели. Она предложена Фаулером [34] и применялась во многих работах, в том числе и в анализе ароматичности с позиций квантового подобия [35]. Оценочные расчеты показывают, что в модели Фаулера сохраняются наиболее существенные из найденных выше особенностей, такие как индуцированные полем бирадикальные структуры. Однако в дальнейшем желательны более традиционные неэмпирические расчеты в стандартных базисах и с адекватным включением основных типов электронной корреляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Labzowsky L.N., Lozovik Y.E. // *Int. J. Quantum Chem.* — 1973. — 7, N 5. — P. 985 — 989.
2. Лабзовский Л.Н., Склярков О.П. // *Вест. Ленингр. ун-та.* — 1981. — № 22. — С. 74 — 77.
3. Panciř J., Zahradnik R. // *Helv. Chim. Acta.* — 1978. — 61, N 1. — P. 59 — 66.
4. Nakatsuji H., Hayakawa T., Yonezawa T. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1981. — 103, N 25. — P. 7426 — 7432.
5. Tobik J., Corso A.D., Scandolo S., Tosatti E. // *Surf. Sci.* — 2004. — 566-568, pt. 1. — P. 644 — 649.
6. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.* — М.: Мир, 1968. — Т. 1.

7. Аминова Р.М., Губайдуллина Р.З. // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 2. – С. 253 – 258.
8. Aminova R.M. // Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications. – 2002. – **6**, N 6. – P. 11 – 29.
9. Raynes W.T. In: Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance / Eds. D.M. Grant R.K. Harris. – Chichester: Wiley, 1996. – P. 1846 – 1856.
10. Soncini A., Fowler P.W. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **400**, N 1-3. – P. 213 – 220.
11. Pagola G.I., Ferraro M.B., Lazzarotti P. // J. Chem. Theory Comput. – 2009. – **5**, N 11. – P. 3049 – 3059.
12. Tellgren E.I., Helgaker T., Soncini A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – **11**, N 26. – P. 5489 – 5498.
13. Лузанов А.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С. 7 – 16.
14. Luzanov A.V., Zhikol O.A. // Int. J. Quantum Chem. – 2005. – **104**, N 2. – P. 167 – 180.
15. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Иванов В.В. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 5. – С. 3 – 11.
16. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Мохамед С. // Теор. и эксперим. химия. – 1990. – **26**, № 5. – С. 513 – 525.
17. Иванов В.В., Лузанов А.В. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 1. – С. 14 – 22.
18. Luzanov A.V. // Int. J. Quantum Chem. – 2011. – **111**, N 15. – P. 4042 – 4066.
19. Фок В.А. // Успехи физ. наук. – 1967. – **93**, N 2. – P. 342 – 363.
20. Waller I., Hartree D.R. // Proc. Roy. Soc. A. – 1929. – **124**, N 793. – P. 119 – 142.
21. Amos T., Woodward M. // J. Chem. Phys. – 1969. – **50**, N 1. – P. 119 – 123.
22. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // Theor. Chim. Acta. – 1978. – **48**, N 3. – P. 175 – 183.
23. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. – Киев: Наукова думка, 1977.
24. Staroverov V.N., Davidson E.R. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – **330**, N 1, 2. – P. 161 – 168.
25. Bochicchio R.C., Lain L., Torre A. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **374**, N 5, 6. – P. 567 – 571.
26. Head-Gordon M. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **380**, N 3, 4. – P. 488 – 489.
27. Luzanov A.V. // Int. J. Quantum Chem. – 2012. – **112**, N 17. – P. 2915 – 2923.
28. Sheka E.F. // Int. J. Quantum Chem. – 2012. – **112**, N 18. – P. 3076 – 3090.
29. Aiga F. // J. Phys. Chem. A. – 2012. – **116**, N 1. – P. 663 – 669.
30. Scott L.T., Bronstein H.E., Preda D.V. et al. // Pure & Appl. Chem. – 1999. – **71**, N 2. – P. 209 – 219.
31. Macaluso M., Parish C., Hoffmann R., Scott L.T. // J. Org. Chem. – 2004. – **69**, N 23. – P. 8093 – 8100.
32. Dowd P., Paik Y.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**, N 10. – P. 2788 – 2790.
33. Raos G., McNicholas S.J., Gerratt J. et al. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 34. – P. 6688 – 6691.
34. Fowler P.W., Stainer E. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **364**, N 3, 4. – P. 259 – 266.
35. Luzanov A.V. // Int. J. Quantum Chem. – 2011. – **111**, N 10. – P. 2196 – 2220.