

УДК 519.19

**МЕРЫ ЭЛЕКТРОННОГО РАСПАРИВАНИЯ
ДЛЯ БОЛЬШИХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ****А.В. Лузанов***НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков*
E-mail: avluzanov@gmail.com*Статья поступила 10 сентября 2013 г.**С доработки — 29 октября 2013 г.*

Показано, что числовая мера эффективно распаренных электронов N_{eff} , предложенная Хэд-Гордон в 2003 г., является частично-дырочным индексом: N_{eff} сводится к средней заселенности виртуальных частично-дырочных пар. Конкретные π -расчеты индекса N_{eff} дают разумную интерпретацию радикалоидного характера синглетного основного состояния в сложных сопряженных системах. Проведено сравнение результатов точной π -модели (на основе полного конфигурационного взаимодействия) и приближенных подходов. Метод связанных кластеров CCD и различные хартри-фоковские схемы (UHF и левдиновская схема EHF) демонстрируют приемлемое количественное описание эффектов распаривания, причем UHF выгодно отличается простотой получения меры распаривания в мегамолекулах, таких как графеновые структуры. Применение известного индекса Ямагучи приводит к более грубому представлению радикалоидности системы.

Ключевые слова: электронная корреляция, число эффективно распаренных электронов, π -оболочка, полициклические ароматические углеводороды, мегамолекулы, графен, нанопоры.

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии не ослабевает интерес к прикладным задачам молекулярного дизайна на мегамолекулярных структурах на основе углерода. Действительно, уникальные свойства таких полимерных систем, как углеродные нанотрубки и графен, а также проблемы микроэлектроники придали химии сопряженных систем дополнительные сильные импульсы [1–6]. В свою очередь задачи нового типа появились в квантовой химии. Одна из них относится к интерпретации электронной структуры больших молекул, где особую функциональную роль играет π -система, содержащая сотни электронов. В частности, в последние годы опубликовано множество работ, посвященных эффектам электронного распаривания и радикальным состояниям в огромных полиароматических и родственных системах. Первой работой такого рода, выполненной на *ab initio* уровне, была статья [7]. В рамках полуэмпирических схем родственные электронные задачи впервые изучены, по-видимому, в [8]. Стоит однако отметить некоторые не вполне корректные формулировки в [8], где вводится, например, нефизическое понятие спин-смешанного ("spin-mixed") синглетного термина. Среди последних работ отметим анализ бирадикалоидности в полициклических ароматических углеводородах в контексте их нелинейно-оптических свойств [9], а также серьезные *ab initio* исследования распаривания для графеновых молекул в статьях [10, 11], где имеется и довольно полная библиография.

В большинстве работ по теории эффективно распаренных электронов [12–22] предлагаются количественные оценки некоторого среднего числа распаренных электронов. Особый интерес эти индексы представляют для основного синглетного состояния в сильно коррелирован-

ных многоэлектронных системах. Впервые индекс электронного распаривания был предложен еще в 70-е годы как индекс «нечетного» (odd), т.е. распаренного электрона [12]. Было четко показано, что распаренные электроны неявно присутствуют даже в синглетной молекуле [13], хотя суммарный спин при этом равен нулю. Характеристику из [12] будем называть индексом Ямагучи. Впоследствии появились новые схемы, которые также будут рассмотрены ниже. Распаренные электроны, как стало ясно, всегда присутствуют в той или иной мере из-за электронной корреляции, особенно значимой для больших молекул. Одна из целей данной работы — проанализировать теорию распаривания применительно к π -оболочкам, другая — выделить среди существующих методов наиболее приспособленные для анализа больших электронных задач.

Привлечение π -схемы для полисопряженных систем мотивируется в данной работе следующим образом. В больших сопряженных системах именно π -оболочка претерпевает наибольшие изменения, в том числе и распаривание. Электронная корреляция в первую очередь разрушает самую внешнюю замкнутую подоболочку, а эта подоболочка в основном формируется π -орбиталями. Кроме того, в теории сопряженных полимеров большинство физических моделей по-прежнему основывается на том или ином варианте π -приближения (чаще всего в виде многоэлектронной модели Хаббарда, см. обзоры [23]). Косвенно акцент на π -подсистемах делается и в ряде неэмпирических работ (например, [10, 11]), где техника DMRG или CASSCF реально применяется для π -электронной подсистемы.

В предлагаемом анализе достоверности различных методик решающую роль играет метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI). Как известно, методу FCI отвечает точное решение многоэлектронной задачи в конечномерном представлении атомными орбиталями. Прямое сравнение с FCI позволяет оценить результаты существенно упрощенных электронных моделей, а последние в отличие от FCI применимы и к очень большим системам. В данной работе в рамках полуэмпирической π -схемы Паризера—Пара—Попла для FCI мы покажем, что как правило расчеты дают вполне разумные результаты даже с помощью простого неограниченного метода Хартри—Фока (UHF). При этом в качестве основного индекса распаривания мы принимаем индекс Хэд-Гордон [16].

ФОРМАЛИЗМ ИНДЕКСОВ РАСПАРИВАНИЯ

Упомянутый ранее индекс Ямагучи [12] будем обозначать как N_{odd} . Он оценивает степень неспаренности электронов с помощью нелинейной меры отклонения спектра собственных значений $\{\lambda_k\}$ бесспиновой одноэлектронной матрицы плотности D_1 от его аналога в ограниченном методе Хартри—Фока (RHF). Не входя в подробности (см., например, [12, 14]), запишем рабочее выражение для N_{odd} через собственные числа λ_k (натуральные числа заполнения):

$$N_{\text{odd}} = \sum_k (2 - \lambda_k) \lambda_k. \quad (1)$$

На практике N_{odd} обычно дает завышенные значения числа неспаренных электронов [16] (часто в 2 раза больше [18]). Хэд-Гордон предложила более удачное определение индекса распаренности — индекс

$$N_{\text{eff}} = \sum_k \min[\lambda_k, 2 - \lambda_k]. \quad (2)$$

В нашей работе этот индекс будет основным. Основанием для такого выбора служат не только конкретные численные результаты, но и менее формальное представление самого индекса (2). В более прозрачной форме индекс распаривания был построен в нашей работе [17] и базировался на интересной концепции Кутзелнигга о мере открытости электронной оболочки [24]. В дальнейшем оказалось, что аналогичная конструкция вновь всплывает при анализе частично-дырочных компонент одноэлектронной матрицы плотности [18]. Для "нормальных" молекул (без патологии в распределении чисел заполнения $\{\lambda_k\}$, подробнее см. Приложение) индекс N_{eff} (2) точно совпадает со средней заселенностью частиц и дырок, т.е. с индексом $N_{\text{eff}}[h - p]$, введенным в [18]. Поэтому (2) оказывается прямой частично-дырочной характеристикой элек-

тронного распаривания. Ее можно вычислять как удвоенную сумму чисел заполнения всех "виртуальных" натуральных орбиталей [25]:

$$N_{\text{eff}} = 2 \sum_{a>n} \lambda_a. \quad (3)$$

Здесь $n = N/2$ — максимально возможное число электронных пар в синглетной молекуле с N электронами. При записи (3) предполагается, что собственные значения $\{\lambda_k\}$ расположены в убывающем порядке. Явное доказательство и условие эквивалентности выражений (2) и (3) ранее не были представлены. Необходимый анализ для удобства вынесен в Приложение к статье.

Заметим также, что предшественником индекса (3) является качественная мера бирадикалоидности в [13]. В этой работе бирадикалоидность оценивали по близости чисел заполнения λ_k к 1. Другой существенный момент — применение индексов N_{odd} и N_{eff} в схеме UHF. Метод UHF легче всего реализуется для больших молекул, и в квантовой химии сопряженных полимеров его применяли еще в [26]. Индексы (1) и (2) в UHF вычисляются очень просто, поскольку в этом случае

$$D_1 = \rho_\alpha + \rho_\beta, \quad (4)$$

где ρ_α и ρ_β — стандартные матрицы плотности α - и β -оболочек. Однако применение индекса N_{odd} в рамках UHF приводит к трудности при толковании самой идеи электронного распаривания. В [14] было показано, что для синглетных состояний N_{odd} равен удвоенной величине $\langle S^2 \rangle$ (среднего значения квадрата спина). Иными словами, в подходе [12, 14] мера электронного распаривания отождествляется с мерой дефектности метода — спиновым загрязнением, отличающим UHF от более корректных (чистых по спину) методов. Такой подход не кажется столь уж привлекательным (см. также [16]). Тем не менее этот подход применяется [27] как весьма доступный (не нужно знать спектр матриц плотности). В иллюстрациях мы приводим значения соответствующего индекса, обозначая его через $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$. Для синглетных состояний данный индекс вычисляется по соотношению [14]:

$$N_{\text{odd}}^{\text{UHF}} = 2\langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} = N - 2\text{Tr}(\rho_\alpha \rho_\beta), \quad (5)$$

что эквивалентно формуле $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}} = N - 2\text{Tr}(\rho_\beta \rho_\alpha \rho_\beta)$.

Как аргументировалось выше, мы отдаем предпочтение мере распаривания N_{eff} (2) и (3), обозначая далее расчетные данные для N_{eff} в каждой модели через $N_{\text{eff}}^{\text{FCI}}$, $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ и т.д. Если воспользоваться известными результатами [28] для спектра матрицы (4), то с учетом определения (3) индекс $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ также может быть представлен в явной матричной форме:

$$N_{\text{eff}}^{\text{UHF}} = N - 2\text{Tr}[(\rho_\beta \rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2}]. \quad (6)$$

Так как сингулярные числа несимметричной матрицы $\rho_\alpha \rho_\beta$ (т.е. собственные числа симметричной матрицы $[(\rho_\alpha \rho_\beta)^+(\rho_\alpha \rho_\beta)]^{1/2} \equiv (\rho_\beta \rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2}$) меньше единицы, то из (5) и (6) следует, что $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}} \leq N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$.

Наряду с UHF мы будем применять редко используемую, но достаточно содержательную модель различных орбиталей для различных спинов в корректной формулировке Левдина [32]. Обычно ее называют расширенным методом Хартри—Фока (английская аббревиатура EHF). В свое время этой модели было посвящено значительное количество работ (см. обзоры [30, 31]). В наших расчетах используется удобный алгоритм [32]. Несмотря на отсутствие в модели EHF размерной согласованности, у нее имеется важное достоинство. В отличие от UHF нетривиальные решения уравнений EHF (не сводящиеся к ограниченному (RHF) решению) обязательно существуют [31]. Поэтому в EHF всегда имеет место электронное распаривание, в том числе и для слабокоррелированных электронов. Соответствующую меру, вычисляемую по (3), будем обозначать как $N_{\text{eff}}^{\text{EHF}}$.

Наконец, кратко рассмотрим приближенную схему CCD из теории связанных кластеров, в которой размерно-согласованным образом учитываются парные электронные корреляции

(см., например, книгу [33]). Размерная согласованность особенно важна для больших систем. В методе CCD выбирается определенный базис молекулярных спин-орбиталей и строится матрица двухэлектронного оператора возбуждения $t_2 = \|t_{ab,ij}\|$, где индексы i и j относятся к заполненным орбиталам опорного (reference) детерминанта, а индексы a и b — к вакантным орбиталам. Довольно сложное нелинейное уравнение для $t_{ab,ij}$ дает возможность корректно вычислять энергию корреляции, а также оценивать соответствующую матрицу плотности D_1^{CCD} для систем, далеких от вырождения [33, глава 11] (напомним, что CCD — это не вариационная схема). По-видимому, наиболее простой способ приближенного вычисления D_1^{CCD} описан в [19]. Сначала из t_2 строится "перенормированный" оператор

$$C_2 = t_2 (I + t_2^+ t_2)^{-1/2}. \quad (7)$$

Этот оператор отождествляется с аналогом оператора возбуждения, порождающего дважды возбужденные конфигурации в методе CID (вариационный учет всех дважды возбужденных конфигураций). Тогда нетрудно воспользоваться относительно простыми формулами теории матрицы плотности, полученными ранее в [34]. Это позволяет непосредственно применить формулу (2), дающую тем самым размерно-согласованную CCD-оценку $N_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ числа эффективно распаренных электронов.

Для не сильно вырожденных электронных систем метод CCD вполне эффективен, особенно если матрицу t_2 строить в базисе так называемых бракнеровских или близких к ним орбиталей [35—37]. На практике мы применяем простой и довольно эффективный вариант схемы CCD в базисе натуральных UHF-орбиталей, т.е. собственных векторов матрицы (4). Последние отличаются от хартри-фоковских (RHF) орбиталей лишь при достаточно значительной электронной корреляции, точнее при условии так называемой триплетной хартри-фоковской неустойчивости [31]. Фактически все сопряженные системы, здесь исследуемые, таковыми и являются (в противном случае $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}} = N_{\text{eff}}^{\text{UHF}} = 0$). Использование натуральных UHF-орбиталей для задач конфигурационного взаимодействия было предложено в [38].

КОНКРЕТНЫЕ ПРИМЕРЫ

Конкретные данные для табл. 1—3 были получены с использованием стандартных π -параметров. Резонансный интеграл π -связи и одноцентровый интеграл кулоновского отталкивания взяты равными $-2,4$ и $11,13$ эВ соответственно, а двухцентровые интегралы отталкивания оценивались по формуле Оно. Геометрию π -остова задавали с помощью правильных многоугольников с длиной связи C—C $1,4 \text{ \AA}$. Все системы из табл. 1 и 2 или их производные известны в эксперименте. В частности, синтез молекулы индаценодифенилена (система **15** в табл. 2) описан в [39].

В табл. 1—3 структурные формулы отображают также атомное распределение $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ эффективно распаренных электронов. Для атомных распределений в каждой таблице использовали свое наилучшее приближение (FCI для табл. 1, CCD — для 2 и UHF — для 3). Распределение $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ нормировали на соответствующее значение N_{eff} (на $N_{\text{eff}}^{\text{FCI}}$ для табл. 1, на $N_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ — для 2 и на $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ — для 3). Атомное распределение $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ получали в виде взвешенной суммы квадратов коэффициентов ЛКАО $c_{\mu k}^2$ соответствующих виртуальных орбиталей: $D_{\mu}^{\text{eff}} = 2 \sum_{k>n} \lambda_k c_{\mu k}^2$ (см. формулу (3)). Такое разбиение автоматически обеспечивает нормировку $\sum_{\mu} D_{\mu}^{\text{eff}} = N_{\text{eff}}$.

Обратимся к конкретным результатам. Значения индексов, данные в табл. 1, позволяют непосредственно оценить качество различных подходов по сравнению с FCI. Мы видим, что метод CCD в среднем ближе всего к результатам FCI. Наибольшие отклонения от $N_{\text{eff}}^{\text{FCI}}$ показывает индекс $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$, что не удивительно в свете критики в [16, 18] индекса Ямагучи. Тем не ме-

Т а б л и ц а 1

Сравнение частично-дырочного индекса распаренности $N_{\text{eff}}^{\text{FCI}}$ (полное конфигурационное взаимодействие) с приближенными оценками $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$, $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ и $N_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ для различных типов π -систем

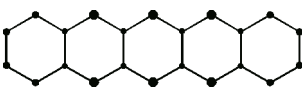
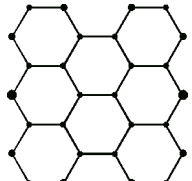
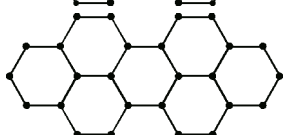
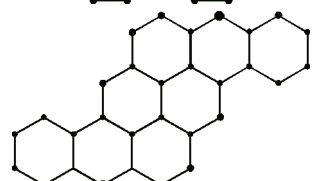
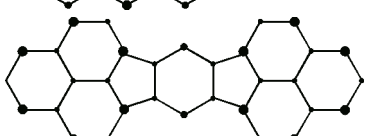
| № | π -Структура | $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ | $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ | $N_{\text{eff}}^{\text{EHF}}$ | $N_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ | $N_{\text{eff}}^{\text{FCI}}$ |
|----|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | | 1,54 | 0,97 | 0,71 | 0,78 | 0,97 |
| 2 | | 1,38 | 0,81 | 0,73 | 0,90 | 0,92 |
| 3 | | 0,96 | 0,53 | 0,65 | 0,67 | 0,98 |
| 4 | | 3,64 | 2,40 | 1,96 | 1,72 | 1,68 |
| 5 | | 1,46 | 0,88 | 0,84 | 1,06 | 1,13 |
| 6 | | 1,80 | 1,18 | 0,94 | 1,04 | 1,09 |
| 7 | | 1,86 | 1,03 | 0,97 | 0,89 | 1,09 |
| 8 | | 2,49 | 1,97 | 1,90 | 2,30 | 1,93 |
| 9 | | 2,14 | 2,07 | 2,23 | 2,41 | 2,48 |
| 10 | | 2,52 | 2,25 | 2,54 | 2,51 | 2,57 |

нее, для сильно локализованных распаренных электронов, как это имеет место в бирадикалах **9** и **10** из табл. 1, индекс $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ тоже дает вполне адекватные значения. И все же в рамках приближения UHF более приемлемой характеристикой представляется $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$, т.е. частично-дырочный индекс (3) для матрицы плотности (4). Данную сравнительную оценку $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ и $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ подтверждает табл. 2 для π -систем среднего размера, которые уже не могут быть изучены с помощью FCI.

В этом случае при оценке качества UHF мы опираемся на метод CCD как на наиболее надежную (из доступных) размерно-согласованную схему вычисления N_{eff} . В табл. 2 приводятся "удельные значения" — числа $\bar{N}_{\text{eff}} = N_{\text{eff}} / N$, где N — полное число валентных электронов (число π -электронов в данном случае). Соответствующие величины $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ и др. в табл. 2 можно сопоставить с аналогичными результатами для близких молекул в методе FCI. В частности, в антраcene, который не приведен в табл. 1, вычисления дают $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{FCI}} = 0,052$, причем $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{EHF}} = 0,046$ и $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{CCD}} = 0,049$ (для антрацена результаты UHF и RHF практически одинаковы, т.е. $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}} \approx 0$). Из табл. 2 мы видим, что за отдельными исключениями $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ почти на количественном уровне согласуется с $N_{\text{eff}}^{\text{FCI}}$, и следовательно, метод UHF действительно вполне применим для приближенного описания радикального характера в достаточно больших системах

Т а б л и ц а 2

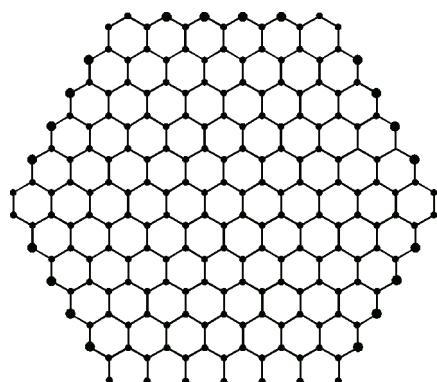
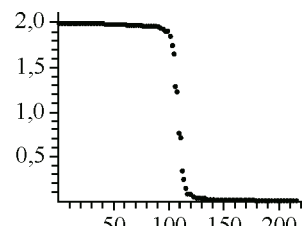
Удельные частично-дырочные индексы распаренности $\bar{N}_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$, $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ и $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ для π -систем пентацена (11), бисантена (12), перопирена (13), тирантена (14) и индаценодифенилена (15)

| № | π -Структура | $\bar{N}_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ | $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ | $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{EHF}}$ | $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{CCD}}$ |
|----|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 11 |  | 0,103 | 0,061 | 0,059 | 0,061 |
| 12 |  | 0,090 | 0,056 | 0,055 | 0,057 |
| 13 |  | 0,050 | 0,027 | 0,041 | 0,047 |
| 14 |  | 0,065 | 0,036 | 0,042 | 0,049 |
| 15 |  | 0,092 | 0,066 | 0,063 | 0,070 |

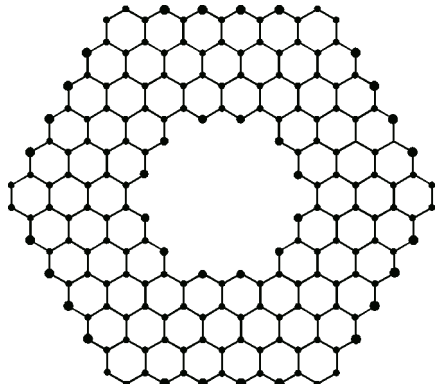
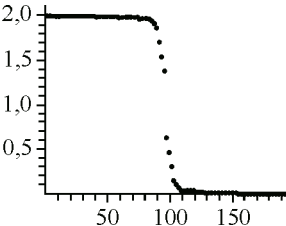
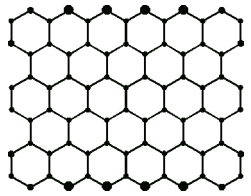
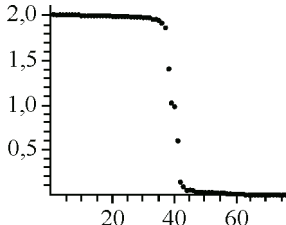
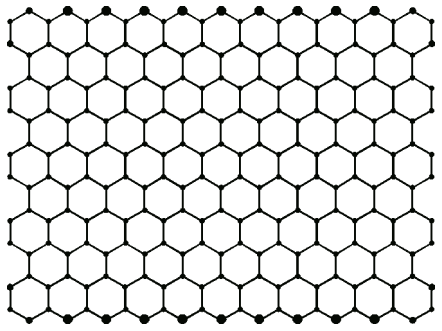
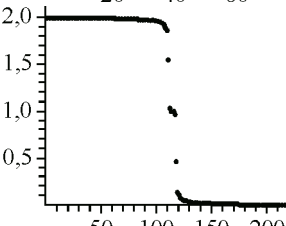
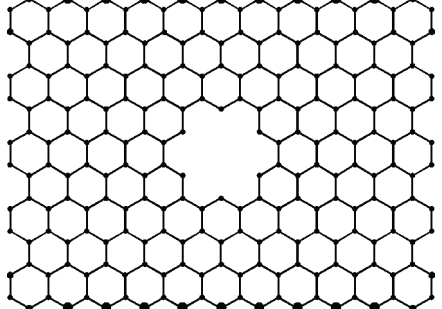
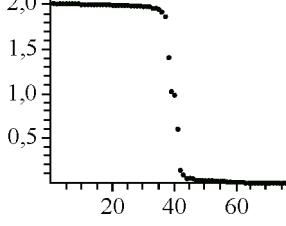
с сильной электронной корреляцией. Из табл. 2 следует, что левдиновское приближение EHF и стандартная схема UHF чаще всего дают близкие результаты. В то же время для слабо корр-

Т а б л и ц а 3

Удельные частично-дырочные индексы распаренности $\bar{N}_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ и $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ и натуральные числа заполнения $\{\lambda_k\}$ для графеновых мегамолекул с границей зигзаг (16), (17) и с границей кресло-зигзаг (18)—(20)

| № | Мегамолекула | $\bar{N}_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ | $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ | $\{\lambda_k\}$ |
|----|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 16 |  | 0,075 | 0,047 |  |

О к о н ч а н и е т а б л . 3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|---|-------|-------|--|
| 17 |  | 0,094 | 0,058 |  |
| 18 |  | 0,086 | 0,060 |  |
| 19 |  | 0,056 | 0,042 |  |
| 20 |  | 0,063 | 0,049 |  |

лированных систем, таких как **13** (перопирен), ЕНФ дает заметно лучшие результаты. Не стоит, однако, забывать об отсутствии размерной согласованности в ЕНФ.

Полученные в табл. 1 и 2 данные служат некоторым оправданием для применений схемы УНФ в прежних работах [27, 40], где привлекался индекс Ямагучи $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ или близкие ему величины. Однако, как видно из табл. 1 и 2, индекс $N_{\text{odd}}^{\text{UHF}}$ чаще всего дает слишком грубое описание, тогда как частично-дырочный индекс $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ приводит к более адекватной (умеренной) картине электронного распаривания.

Следовательно, простую методику анализа распаренности на основе индекса $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ можно распространить на мегамолекулярные сопряженные системы. Последние интенсивно изучаются в современных работах в контексте физики и химии графеноподобных структур, например,

в [41—43]. В частности, в [41, 42] теоретически исследованы спиновые состояния гексагональных графеновых молекул общей формулы $C_{6m^2}H_{6m}$. Последние имеют зигзагообразную внешнюю границу (zigzag edges). Мы изучим частный случай такой системы для значения $m = 6$ — синглетную молекулу $C_{216}H_{36}$ (система **16** в табл. 3). Кроме того, на основе этой же структуры мы рассмотрим модель графенового листа с полостью (система **17**). Подобные структуры, обычно называемые нанопорами, тоже активно изучаются [6, 44—46]. Результаты наших вычислений представлены в табл. 3, где в последнем столбце дается спектр чисел заполнения $\{\lambda_k\}$ в виде дискретного графика, в котором по оси абсцисс отложен номер k собственного числа λ_k . В табл. 3 также приведены графеновые молекулы **18—20** смешанного типа — с продольной зигзагообразной границей и с поперечной границей типа *кресла* (armchair edges).

Как правило, граница *кресло* дает более устойчивые системы [6, 47], и это отражается в меньших значениях $\bar{N}_{\text{eff}}^{\text{EHF}}$ для близкой по размеру системы **19**, чем для **16**. Во всех случаях распаривание более всего концентрируется по периферии молекулы. На качественном уровне этот результат согласуется с неэмпирическими расчетами меньших систем в [10, 11]. Для более детального сравнения с работой [11] мы приводим в табл. 3 результаты для относительно небольшой системы **18**. Имеет место не только качественное, но и количественное согласие с картиной распаривания в [11]. Например, рассмотрим в **18** продольную границу типа *зигзаг*. Возьмем на ней неэквивалентные три наиболее значимых (в отношении распаривания) атома. Метод UHF дает следующие значения π -индекса D_{μ}^{eff} : 0,29, 0,25 и 0,09 (с максимумом 0,29 на середине продольной границы). Соответствующие неэмпирические величины в [11], полученные в рамках многоопорной теории связанных кластеров (MRCC), равны 0,31, 0,24 и 0,08 (правда, само распаривание при этом описывалось в модифицированной схеме Хэд-Гордон). Характер π -спектра чисел заполнения $\{\lambda_k\}$ также очень близок тому, что представлен в [10, 11]. Отметим, что эффект периферии известен и для локализации триплетных возбуждений (эффект "поверхностных состояний" [42, 48, 49]). Весьма характерно, что на поперечной границе типа *кресло* (в **18—20**) распаренные электроны почти не локализируются.

Появление в графеновой молекуле полости сохраняет сильную периферийную локализацию на границе *зигзаг*. На граничных атомах, примыкающих к полости, также заметна концентрация распаренных электронов (в системах **17** и **20**). Но эта локализация не столь значительна по сравнению с локализацией на внешней границе молекулы. Этот интересный факт, по видимому, можно интерпретировать как меньшую реакционную способность атомов на границе полости по сравнению с внешними граничными атомами. Обращает на себя внимание и явное увеличение удельного индекса распаренности при переходе к структуре с полостью за счет расширения границы, т.е. увеличения числа "поверхностных" атомов. Связь, хотя и неоднозначная, распределения эффективно распаренных электронов с реакционной способностью обсуждается в литературе (см., например, [27, 40]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов исследования можно сделать два основных вывода. Первый относится к выбору наиболее подходящего определения количественной меры электронного распаривания. Введенный Хэд-Гордон [16] индекс N_{eff} (2) эквивалентен средней заселенности виртуальных электронных пар частица—дырка (3), т.е. N_{eff} на самом деле является частично-дырочной характеристикой распаривания. Данный факт, доказанный в настоящей работе, наделяет индекс N_{eff} ясным физическим смыслом. В этом состоит отличие N_{eff} от ряда иных, в чем-то более искусственных определений электронного распаривания. И видимо, не случайно индекс Ямагучи N_{odd} (2), как и наш индекс коллективности из [17] (здесь не представленный), приводит к слишком грубой картине, особенно при использовании хартри-фоковских моделей типа UHF. Второй вывод относится к практическим рекомендациям — какую приближенную квантово-химическую модель можно привлечь для больших сопряженных систем с сотнями атомов. Для малых систем сравнение результатов UHF с результатами моделей высокого уровня (FCI, CCD) показало, что в методе UHF достигается вполне приемлемый уровень описания, но при непре-

менном условии использования частично-дырочного индекса $N_{\text{eff}}^{\text{UHF}}$ (6). Важно и то, что там, где возможно прямое сравнение, результаты предложенной вычислительной π -схемы вполне согласуются с существенно более трудным неэмпирическим подходом в [11].

Далее стоит отметить, что для очень больших систем с тысячами атомов затруднительно привлечение даже π -модели UHF. Электронные задачи для таких систем вполне актуальны в физике графеновых систем с их часто сложной внешней границей, полостями (дырками) различной формы и т.п. [6, 44–46]. Подобные объекты, лишенные трансляционной симметрии, не подлежат изучению и в рамках теории зонной структуры. В настоящее время мы видим один возможный способ решения очерченной проблемы. Он состоит в применении еще более простой, чем в UHF, одноэлектронной схемы. Для альтернативных сопряженных π -систем модель такого рода была предложена в [50]. Предварительное исследование показывает, что обобщенная хюккелевская модель [50] способна грубо воспроизвести результаты табл. 3 и качественно правильно отразить электронное распаривание на границах графеновой молекулы, в том числе для мегамолекулы с дефектом типа полости. По-видимому, подобные подходы, отражающие молекулярную топологию, могут оказаться полезными как первый шаг в изучении сильнокоррелированных π -мегасистем, слишком трудных для строгой теории.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ЧАСТИЧНО-ДЫРОЧНОГО ИНДЕКСА (3) ИНДЕКСУ ХЭД-ГОРДОН (2)

Для простоты ограничим доказательство наиболее важным для нас синглетным основным состоянием. Тогда $n = N/2$ равно числу электронных пар. Для основного хартри-фоковского (RHF) состояния первые n натуральных чисел заполнения $\{\lambda_i\}_{1 \leq i \leq n}$ одинаковы и равны максимально возможному значению 2. Даже при сильном распаривании (при сильной корреляции электронов) указанные числа заполнения хотя и падают, но остаются, как правило, ограниченными снизу значением 1, т.е. $1 < \lambda_i$ для всех $i \leq n$. Данное поведение верхней части спектра $\{\lambda_i\}_{1 \leq i \leq n}$ типично для электронных состояний без патологии. В этом случае в процессе полного распада i -ой хартри-фоковской пары электронов число λ_i отклоняется от значения 2 и приближается сверху к 1. Таким образом, в обычных задачах условие $1 < \lambda_i$ сохраняется для всех первых n чисел спектра.

В исключительных случаях, которые мы называем патологическими, условие $1 < \lambda_i$ оказывается справедливым для меньшего числа собственных чисел: $i \leq n'$, где заведомо $n' < n$. Это возможно, например, для сверхвозбужденных состояний. В принципе допустимо изучение и подобных патологических состояний. Для них нужно заменить n размерностью n' , которую мы определим как количество чисел заполнения с условием $\{\lambda_i\} > 1$. В таких случаях n' становится существенной характеристикой электронного состояния. Обычно $n' = n$, и далее мы анализируем ниже только "нормальный" случай $n' = n$.

Удобно разбить полный спектр $\{\lambda_j\}$ на два спектральных набора: набор $\{\lambda_i\}_{1 \leq i \leq n}$ с условием $1 < \lambda_i$ и набор $\{\lambda_a\}_{a > n}$ с условием $\lambda_a \leq 1$. При этом первый набор ассоциируется с заполненными орбиталями референтного (опорного) детерминанта из натуральных орбиталей, а второй — с набором, аналогичным виртуальным МО. Теперь можно обратиться к формуле (2). Учтем справедливость двух равенств: $\min[\lambda_i, 2 - \lambda_i] = 2 - \lambda_i$ (для первого спектрального набора) и $\min[\lambda_a, 2 - \lambda_a] = \lambda_a$ (для второго спектрального набора). Отсюда имеем $N_{\text{eff}} = 2n - \sum_i \lambda_i + \sum_a \lambda_a$. Примем во внимание нормировку спектра на число электронов, т.е. равенство $\sum_i \lambda_i + \sum_a \lambda_a = 2n$. Подставляя его в предыдущее соотношение, приходим к формуле (3), и т. д. В патологическом случае вместо (3) получаем $N_{\text{eff}} = 2 \sum_{a > n'} \lambda_a - 2(n - n')$. Эта формула уже не допускает простой интер-

претации в терминах заселенностей привычных частично-дырочных пар. Для основного состояния аномальный случай $n' < n$ далек от практики. Общий вывод из проведенного анализа состоит в том, что для реальных задач можно применять индексы (2) и (3) как равноправные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geerts Y., Klärner G., Müllen K.* Electronic Materials: The Oligomer Approach – Weinheim: Wiley-VCH, 1998; *Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J.* // *J. Mater. Chem.* – 2010. – **20**, N 12. – P. 2277 – 2289.
2. *Organic Light Emitting Devices, Synthesis, Properties and Applications* / Eds. K. Müllen, U. Scherf. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
3. *Mullen K., Rabe J.P.* // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – **41**, N 4. – P. 511 – 520.
4. *Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S.* // *Crit. Rev. Solid State.* – 2010. – **35**, N 1. – P. 52 – 71.
5. *Handbook of Carbon Nano Materials. Volume 1. Synthesis and Supramolecular Systems.* / Eds. K.M. Kadish, F. D'Souza. – Singapore: World Scientific Publishing, 2011.
6. *Ивановский А.Л.* // *Усп. химии.* – 2012. – **81**, № 7. – С. 571 – 605.
7. *Nachmann J., Dorando J.J., Aviles M., Chan G.K.-L.* // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **127**, N 13. – С. 134309-1 – 134309-9.
8. *Sheka E.F.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2004. – **100**, N 4. – P. 375 – 387.
9. *Yoneda K., Nakano M., Fukuda K., Champagne B.* // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – **3**, N 22. – P. 3338 – 3342.
10. *Mizukami W., Kurashige Y., Yanai T.* // *J. Chem. Theor. Comp.* – 2012. – **9**, N 1. – P. 401 – 407.
11. *Plasser F., Pašalić H., Gerzabek M.H. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – **52**, N 9. – P. 2581 – 2584.
12. *Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K.* // *Theor. Chim. Acta.* – 1978. – **48**, N 3. – P. 175. – 183.
13. *Döhmert D., Koutecký J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – **102**, N 6. – P. 1789 – 1796.
14. *Staroverov V.N., Davidson E.R.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – **330**, Nos 1-2. – P. 161 – 168.
15. *Bochicchio R.C., Lain L., Torre A.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **374**, Nos 5-6. – P. 567 – 571; *Lain L., Torre A., Alcoba D.R., Bochicchio R.C.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – **476**, Nos 1-3. – P. 101 – 103.
16. *Head-Gordon M.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **380**, Nos 3-4. – P. 488 – 489.
17. *Luzanov A.V., Zhikol O.A.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2005. – **104**, N 2. – P. 167 – 180.
18. *Luzanov A.V., Prezhdo O.V.* // *J. Chem. Phys.* – 2006. – **124**, N 22. – P. 224109-1 – 224109-16.
19. *Luzanov A.V., Prezhdo O.V.* // *J. Chem. Phys.* – 2006. – **125**, N 15. – P. 154106-1 – 154106-14.
20. *Lambert C.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2011. – **50**, N 8. – P. 1756 – 1758.
21. *Karafiloglou P., Kyriakidou K.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2013. – **113**, N 13. – P. 1775 – 1786.
22. *Dias J.R.* // *Mol. Phys.* – 2013. – **111**, N 6. – P. 735 – 751.
23. *Овчинников А.А., Украинский И.И., Квенцель Г.В.* // *Успехи физ. наук.* – 1972. – **108**, N 1. – С. 81 – 111; *Yazyev O.V.* // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – **46**, N 10. – P. 2319 – 2328.
24. *Kutzelnigg W., Smith V.H.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 1968. – **2**, N 4. – P. 531 – 552.
25. *Luzanov A.V.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2013. – **113**, N 23. – P. 2489 – 2505.
26. *Мисуркин И.А., Овчинников А.А.* // *Письма в ЖЭТФ.* – 1966. – **4**, N 7. – P. 248 – 252.
27. *Sheka E.F., Chernozatonskii L.A.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – **111**, N 29. – P. 10771 – 10779; *Sheka E.F.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – **112**, N 18. – P. 3076 – 3090.
28. *Amos A.T., Hall G.G.* // *Proc. R. Soc. (London) A.* – 1961. – **263**, N 1315. – P. 483 – 493.
29. *Löwdin P.-O.* // *Phys. Rev.* – 1955. – **97**, N 12. – P. 1509 – 1520.
30. *Mayer I.* // *Adv. Quant. Chem.* – 1980. – **12**. – P. 189 – 262.
31. *Местечкин М.М., Вайман Г.Е., Климо В., Тиньо Й.* *Расширенный метод Хартри—Фока и его применение к молекулам.* – Киев: Наукова думка, 1983.
32. *Лузанов А.В., Иванов В.В.* // *Теор. эксперим. химия.* – 1990. – **26**, № 4. – С. 385 – 396.
33. *Shavitt I., Bartlett R.J.* *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory.* – Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
34. *Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф.* // *Теор. эксперим. химия.* – 1985. – **21**, № 4. – С. 385 – 391.
35. *Crawford D., Schaefer H.F.* // *Rev. Comput. Chem.* – 2000. – **14**. – P. 33 – 136.
36. *Sherrill C.D., Krylov A.I., Byrd E.F.C., Head-Gordon M.* // *J. Chem. Phys.* – 1998. – **109**, N 11. – P. 4171 – 4181.
37. *Yankowski K., Rubinić K.* // *Mol. Phys.* – 2002. – **100**, N 11. – P. 1741 – 1754.
38. *Pulay P., Hamilton T. P.* // *J. Chem. Phys.* – 1988. – **88**, N 8. – P. 4926 – 4933.
39. *Murata I.* // *Pure & Appl. Chem.* – 1993. – **65**, N 1. – P. 97 – 103.
40. *Staroverov V.N., Davidson E.R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – **122**, N 1. – P. 186 – 187.
41. *Fernández-Rossier J., Palacios J.J.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – **99**, N 17. – P. 177204-1 – 177204-4.
42. *Philpott M.R., Kawazoe Y.* // *J. Chem. Phys.* – 2011. – **134**, N 12. – P. 124706-1 – 124706-9.
43. *Barnard A.S., Snook I.K.* // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2011. – **19**, N 5. – P. 054001 (11pp.).
44. *Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V. et al.* // *Nanoscale.* – 2011. – **3**, N 1. – P. 86 – 95.
45. *Acik M., Chabal Y.J.* // *J. Appl. Phys.* – 2011. – **50**. – P. 070101-1 – 070101-16.
46. *Zan R., Ramasse Q.M., Bangert U., Novoselov K.S.* // *Nano Lett.* – 2012. – **12**, N 8. – P. 3936 – 3940.
47. *Liu Y., Dobrinsky A., Yakobson V.I.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – **105**, N 23. – P. 235502-1 – 235502-4.
48. *Лузанов А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 1. – С. 7 – 16.
49. *Szakács P., Szabados Á., Surján P.R.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – **498**, Nos 4-6. – P. 292 – 295.
50. *Иванов В.В., Кисиль И.П., Лузанов А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 4. – С. 619 – 627.