

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 519.19

### ИНДУЦИРОВАНИЕ РАДИКАЛОИДНЫХ СТРУКТУР ЭКСТРЕМАЛЬНЫМИ ПОЛЯМИ. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

А. В. Лузанов

Изучено воздействие сильного электростатического поля на электронную структуру малых молекул и больших  $\pi$ -сопряженных систем. Используются модели полного и ограниченного конфигурационного взаимодействия, а также расширенный по спине метод Хартри-Фока. Радикалоидный характер молекул описан с помощью частично-дырочного индекса  $N_{\text{eff}}$  из статьи автора и сотр. [J. Chem. Phys. **124**, 224109 (2006)] в согласии с подходом Хэд-Гордона в Chem. Phys. Lett. **380**, 488 (2003).

Показано, что в полях порядка 0.1 ат. ед. возможно появление бирадикальных структур в таких небольших системах, как BeO и Li<sub>4</sub>. На порядок меньшие напряженности электричостатического поля (0.01 ат. ед.) требуются для индуцирования аналогичных радикалоидных состояний в достаточно больших  $\pi$ -оболочках, например, в гексафенилене. Обсуждаются некоторые спорные моменты принятого подхода, в частности, неучет релаксации молекулярной геометрии в поле.

**Ключевые слова:** нелинейные эффекты поля, полное и ограниченное конфигурационное взаимодействие, расширенный метод Хартри-Фока, индекс электронного распаривания, радикалоидные состояния;  $\pi$ -схема.

#### Введение

Влияние мощных внешних полей на электронную структуру молекул становится одной из ведущих тем в современной теории (см. обзоры [1-3], а также ссылки в [4,5]). В частности, в статье [5] в рамках полуэмпирической  $\pi$ -схемы было изучено воздействие сильного электрического поля на  $\pi$ -электронные системы сопряженных молекул. Было найдено, что для реально достижимых значений статического поля  $\pi$ -оболочки могут приобретать вполне отчетливый бирадикалоидный характер. В соответствующей «бидикальной» области электрического поля дипольная поляризуемость как сильно нелинейная функция напряженности поля также проявляет свой нетривиальный характер с аномальными всплесками и резкими падениями величины поляризуемости. Эти результаты были получены в классическом приближении Паризера-Парра-Попла (ППП) с полным учетом  $\pi$ -электронной корреляции. Для подкрепления основных выводов в статье [5] привлекалась также квази-неэмпирическая  $\pi$ -модель Фаулера [6]. В рамках этого подхода основные выводы, следующие из модели ППП, в целом подтвердились.

Основная цель настоящей работы – выяснить, насколько общим является обнаруженный в [5] эффект полевого индуцирования бирадикалоидных структур и в какой мере эффекты электронного распаривания сохраняются в более строгих моделях теории. В данной статье на неэмпирическом уровне теории изучаются только малые молекулы (в основном двухатомные) в минимальном базисе STO-3G. В такой схеме относительно легко проводится изучение небольших систем с полным включением конфигурационного взаимодействия (FCI). Как будет видно из дальнейшего, максимально полный учет электронной корреляции – важное обстоятельство в описании радикального характера синглетных молекул в сильном электростатическом поле. Слово «простой» в названии статьи отражает уровень сложности вычислений в отношении выбранного базиса, но не в отношении уровня сложности самих электронных моделей. В работе используется, в частности, последовательная квазиодноэлектронная модель Левдина – вариационное приближение спин-поляризационных орбиталей, чаще называемое расширенным методом Хартри-Фока (или EHF в стандартных обозначениях). Это приближение (детально разработано в ряде работ [7-9]) редко привлекается в неэмпирических реализациях из-за отсутствия в методе размерной согласованности. Однако сам подход вполне физичен для задач с квазивырождением, которые как раз и возникают при электронном распаривании в сильном поле.

Метод ЕНФ достаточно эффективен и для  $\pi$ -систем среднего размера, которые мы также будем изучать.

### Количественные меры бирадикалоидности

Для количественного описания бирадикалоидности в квантовой химии предложено множество схем (современная литература дана, например, в [4,5]). Здесь мы кратко рассмотрим один подход, наиболее приспособленный для наших целей. Он был предложен сравнительно недавно Хед-Гордоном в [10], и его связь с альтернативными схемами будет обсуждена ниже. Судя по конкретным численным результатам, индекс Хед-Гордона (обозначим его через  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$ ), ближе всего отвечает количественной мере радикальности (см. примеры в [10]). Например, для типично бирадикальных синглетных состояний индекс  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  мало отклоняется от значения 2. В общем случае  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  дает некое эффективное число распаренных электронов в молекуле.

Формальное определение для  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  таково. Пусть  $\{\lambda_k\}$  - упорядоченный (по убыванию) набор натуральных чисел заполнения, отождествляемых с собственными числами бесспиновой (зарядовой) одноэлектронной матрицы плотности  $D_1$ . Тогда вычисляем вспомогательный набор чисел

$$\lambda_k^{\text{H-G}} = \{\min[\lambda_k, 2 - \lambda_k]\}. \quad (1)$$

Их сумма и дает значение индекса  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  для  $N$ -электронного состояния с ненулевым в общем случае спином:

$$N_{\text{eff}}^{\text{H-G}} = \sum_k \lambda_k^{\text{H-G}}. \quad (2)$$

В дальнейшем была рассмотрена родственная задача [11] о многоконфигурационном характере состояния в терминах чисел коллективности, введенных в [12]. Было также замечено, что сама проблематика тесно перекликается с проблемой меры открытости электронной оболочки. Впервые ее поставили Кутзелнигг и Смит в [13]. С другой стороны возможна альтернативная схема [14], апеллирующая к стандартному частично-дырочному формализму. В нем число эффективно распаренных электронов  $N_{\text{eff}}$  отождествляется со средним числом дырок,  $N^h$ , и (виртуальных) частиц  $N^p$ . В силу симметрии  $N^h = N^p$ , так что  $N_{\text{eff}} = 2N^p$ . Для синглетных состояний рабочая формула для  $N_{\text{eff}}$  следует из [14], уравнения (6.6) и (3.12):  $N_{\text{eff}} = 2 \text{Tr} (I - \rho_0) D_1$ , где  $D_1$  определено выше, а  $\rho_0$  - проектор на натуральные орбитали, отвечающие первым  $n = N/2$  наибольшим собственным числам в наборе  $\{\lambda_k\}$ . Это значит, что в частично-дырочном подходе

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

Как видно, суммарная заселенность «вакантных» натуральных орбиталей и есть оценка числа распаренных электронных пар. Стоит отметить, что неким отдаленным предшественником индекса (3) является введенная Коутецким [15] качественная мера бирадикальности, оцениваемая по близости натуральных чисел заполнения к 1.

Эти соображения нетрудно продемонстрировать простым наглядным примером двухэлектронной задачи. Для определенности рассматриваем молекулу водорода в минимальном базисе двух ортогонализированных АО  $\{\chi_1, \chi_2\}$ . Для удобства пользуемся представлением бесспинового волнового оператора [16, 11]. В нем рассматриваемое синглетное состояние описывается двухрядной симметричной матрицей  $\hat{X}$ , скажем, вида

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x & y \\ y & x \end{vmatrix}, \quad (4)$$

где  $x$  и  $y$  - вариационные параметры, причем  $y = \sqrt{1-x^2}$  в силу нормировки  $\text{Tr } \hat{X}^2 = 1$ , а  $x$  принимается положительным. При этом  $x$  имеет смысл амплитуды вероятности конфигурации ионного типа  $|\chi_1 \chi_1\rangle$ , а  $y$  - конфигурации ковалентного типа  $|\chi_1 \chi_2\rangle$ . В терминах волнового оператора зарядовая матрица плотности имеет вид

$$D_1 = 2 \hat{X}^2 = \begin{vmatrix} 1 & 2xy \\ 2xy & 1 \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Собственные числа этой матрицы вычисляются элементарно:

$$\lambda_{1,2} = 1 \pm 2x\sqrt{1-x^2}. \quad (6)$$

Отсюда следует

$$N_{\text{eff}} = N_{\text{eff}}^{\text{H-G}} = 2\lambda_2 = 2(1 - 2x\sqrt{1-x^2}). \quad (7)$$

При диссоциации молекулы ионный вклад исчезает, так что  $x \rightarrow 0$ , а следовательно,

$$N_{\text{eff}} \rightarrow 2 \quad (8)$$

в согласии с тем, что в диссоциативном состоянии имеется два распаренных электрона (гомополярная синглетная пара).

Во многих случаях допустимо выделять в молекуле несколько квазиавтономных электронных подсистем, в том числе и двухэлектронных, относящихся к отдельным локализованным электронным парам. Тогда для каждой из них применимы формулы (6), (7) со своими эффективными параметрами  $x$ . В частности, при диссоциации кратной связи получаем полный индекс распаривания  $N_{\text{eff}} \rightarrow 2\nu$ , где  $\nu$  - кратность локализованной связи. В более сложных случаях наблюдаются нетривиальные асимптотические значения индекса  $N_{\text{eff}}$  как результат эффекта квантового запутывания («quantum entanglement») на внутримолекулярном уровне [17].

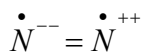
### Малые молекулы

Сначала проанализируем результаты вычислений  $N_{\text{eff}}$  для ряда простых молекул, помещенных в интенсивное электрическое поле. Обычно поле наиболее эффективно действует вдоль длинной оси молекулы, и именно это направление выбрано для всех приводимых здесь расчетов в схеме FCI/STO-3G. В расчетах, выполненных в технике [16], принималась фиксированная геометрия молекулы в поле с экспериментальными длинами связи, взятыми из [18]. Только для кластера  $\text{Li}_4$  использовалась расчетная геометрическая структура, полученная по методу V3LYP/6-311G(d). Большинство вычислений FCI, CISD и EHF проводились на основе специализированной программы, написанной для среды пакета МАТЕМАТИКА 5.2 [19]. Для FCI использовалось приближение замороженного остова, порождаемого внутренними (остовными)  $1s$  орбиталями тяжелых атомов. Во всех случаях однородное электрическое поле было направлено вдоль главной оси симметрии молекулы.

Полученные данные представлены в табл. 1. В ней кроме индекса распаривания  $N_{\text{eff}}$  даны полевые зависимости для компоненты электронного дипольного момента ( $d_{\text{el}}$ ) вдоль выбранной оси (совпадает с направлением поля) и соответствующей диагональной компоненты тензора дипольной поляризуемости ( $\alpha$ ). Всюду используется атомная система единиц. На графиках абсцисса задает величину напряженности статического поля, а ордината – электронное свойство ( $d_{\text{el}}$ ,  $\alpha$  и  $N_{\text{eff}}$ ). Числа на ординате указывают на минимальное и максимальное значение соответствующего свойства.

Из таблицы видно, что в гомоатомной молекуле  $\text{Li}_2$  поле незначительно повышает распаривание (максимум  $N_{\text{eff}}=0.61$  достигается при значении поля 0.032). В молекуле  $\text{C}_2$  при относительно небольших величинах поля распаривание даже уменьшается. В случае молекулы  $\text{N}_2$  при значении поля  $\approx 0.8$  происходит смещение неподеленной пары и разрыв одной валентной

электронной пары. Анализ матрицы плотности для системы  $N_2$  в этой точке показывает, что молекулу  $N_2$  в очень сильном поле можно описать аномальной ионной валентной схемой

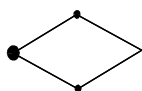


. Другой интересный случай представляет гетероатомная молекула  $BeO$ . Для нее локально, в области поля 0.19, наблюдается полное распаривание  $\pi$ -связывающей электронной пары. При этом в зависимости дипольного момента от поля наблюдается сильный изгиб, и соответственно, поляризуемость в той же точке демонстрирует резкий всплеск. Подобные локальные (по значению поля) бирадикалоидные структуры были также зафиксированы в наших  $\pi$ -расчетах [5] сопряженных систем (например, для молекулы нафталина).

**Таблица 1.** Поведение двухатомных молекул в сильном электростатическом поле в схеме FCI/STO-3G.

Свойство	$Li_2$	$BeO$	$C_2$	$N_2$
$d_{el}$				
$\alpha$				
$N_{eff}$				

Кластер  $Li_4$  ромбической структуры дает еще один полезный пример индуцированной бирадикалоидной структуры (табл. 2). В таблице вместе с результатами FCI приводятся данные, полученные в рамках расширенного метода Хартри-Фока EHF. Обратимся сначала к данным FCI. Максимум  $N_{eff}$  приходится на напряженность поля 0.127. Для этой точки  $N_{eff}^{max} = 2.04$ . Ей отвечает следующая качественная картина атомного распределения  $\{D_{\mu}^{eff}\}$  эффективно распаренных электронов:

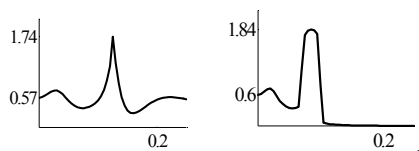


**Таблица 2.** Ромбический кластер  $Li_4$  в сильном электростатическом поле (вдоль длинной диагонали ромба) в методах FCI и EHF.

метод	$d_{el}$	$\alpha$	$N_{eff}$
FCI			
EHF			

Распределение  $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$  получается суммированием (для каждого атома  $\mu$ ) с весом  $2\lambda_{\kappa}$  всех левдиновских заселенностей «вакантных» натуральных орбиталей. Это дает набор чисел  $\{0.41, 0., 0.35, 1.24\}$ , согласованный с циклической нумерацией, начинающейся с верхнего атома (по часовой стрелке в цикле). Соответствующие остаточные заряды (по Левдину) равны 0.56, 1, 0.62, -2.18. Таким образом, распаренные электроны находятся на атомах 1, 3 и 4, а атом 2 переходит в состояние практически голого катиона  $\text{Li}^+$ . Практически ту же картину дает ЕНФ. Напомним, что поле действует вдоль длинной оси молекулы.

На примере того же кластера  $\text{Li}_4$  кратко обсудим возможности других относительно простых и реалистичных моделей, а также влияние базиса на описание эффектов электрического поля. Для не очень сложных задач, где предполагается распаривание в сильном поле не более, чем одной электронной пары, можно ожидать достаточно разумных результатов от реалистичных моделей парных корреляций – вариационного метода CISD (учет в схеме CI одно и двукратно возбужденных конфигураций) и его «кумулянтного» аналога CCSD, нелинейным образом включающего высшие конфигурации (теория связанных кластеров). Действительно, для  $\text{Li}_4$  метод CISD в той же области поля дает зависимость, близкую к данным FCI. В принципе характер картины не изменяется, если перейти к лучшему базису 6-31G. В итоге для  $N_{\text{eff}}$  мы получаем две зависимости



Первая из них с максимумом при значении поля 0.13 относится к схеме CISD/STO-3G, а вторая с максимумом при значении поля 0.09 – к схеме CISD/6-31G. Мы видим, что лучший базис заметно смягчает требования к силе внешнего поля, индуцирующего бирадикальную структуру в  $\text{Li}_4$ . Имеются, однако, и численные (а возможно, и принципиальные) трудности для осуществления расчетов по методу CISD в области бирадикальности. В этой области поля частичная диагонализация по Ланцошу (итерация в подпространствах Крылова) сходилась плохо. Дипольный момент вблизи  $N_{\text{eff}}^{\text{max}}$  претерпевал нефизичные изломы, и поляризуемость принимала некорректное отрицательное значение. Проблема требует дальнейшего изучения. К этому добавим, что, обратившись к стандартной программе Gaussian, мы бы столкнулись с аналогичными трудностями проведения расчетов CISD с экстремальными значениями поля. О плохой сходимости вычислительных схем в конечном поле говорится и в техническом описании к программе Gamess. В случае схемы CISD имеется также затруднение, связанное с принципиальной неспособностью этого метода описывать полирадикальные состояния, могущие появляться в сложных многоэлектронных системах. Именно такие состояния возможны для больших сопряженных задач, по крайней мере для  $\pi$ -оболочек, которые рассмотрены ниже.

### $\pi$ -Оболочки сопряженных систем

Из-за недоступности метода FCI для больших сопряженных молекул мы применяем ниже схему ЕНФ в приближении Паризера-Парра-Попла. Всюду использовалась стандартная  $\pi$ -параметризация - ненулевой резонансный интеграл  $\pi$ -связи равен -2.4 эВ, а 2-центровые интегралы кулоновского отталкивания оцениваются по формуле Оно со значением 11.13 эВ для одноцентрового интеграла. Схема была предварительно протестирована на малых сопряженных системах. Сравнение  $\pi$ -результатов ЕНФ с аналогичными данными метода FCI, взятыми из [5], демонстрирует вполне приемлемый уровень описания в методе ЕНФ индекса распаривания  $N_{\text{eff}}$  для  $\pi$ -оболочек в поле (в целях экономии места детали не приводятся). Заметим, что для систем с тройной связью (в нашем случае для тритолана) вторая  $\pi$ -подсистема, составленная из  $2p_y$  АО, может в расчет не включаться, так как на практике она вносит изменения в одноэлектронные свойства менее 1% от величины свойства. Однако мы учитывали эффект укорочения длины тройной связи, принимая для нее значение резонансного интеграла -2.7 эВ.

Цель ниже представленных расчетов выяснить влияние размера  $\pi$ -системы на характер левой зависимости  $N_{\text{eff}}$ . Для малых систем, исследованных в [5], их бирадикалоидный характер проявлялся при слишком высоких значениях поля (больше 0.1 ат. ед.). При выборе  $\pi$ -структур естественно было предположить, что в протяженных системах начальная «бирадикалоидность» будет достигаться в существенно более слабых полях. Табл. 3 демонстрирует справедливость этих ожиданий на примере четырех систем – гексафенилена, тетракалицена, тритолана и  $C_{66}H_{26}$ . Трициклический тетракалицен известен уже четверть века [20], а молекула  $C_{66}H_{26}$  относительно недавно синтезирована в группе К. Муллена [21] в контексте задачи построения больших ароматических систем. Такие системы изучаются Мулленом и как графеноподобные молекулы [22], тогда как гексафенилен служит элементарной ячейкой для пористого графена [23].

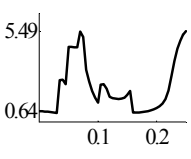
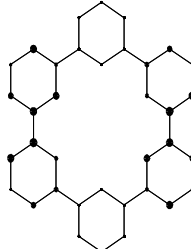
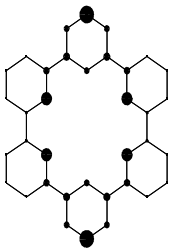
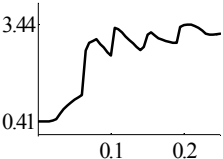
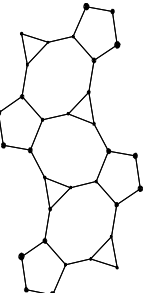
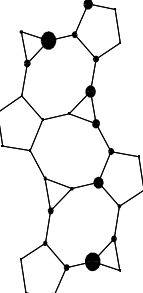
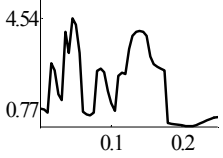
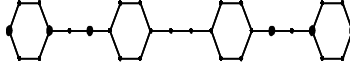
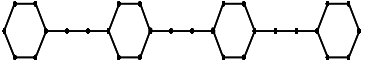
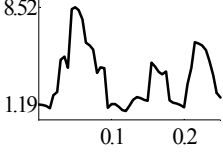
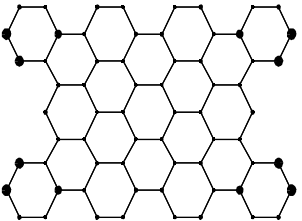
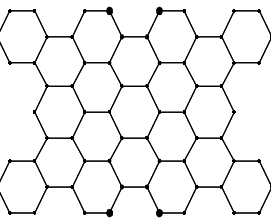
В гексафенилене первому максимуму отвечает  $N_{\text{eff}}^{\text{max}}=2.52$  при значении поля 0.035. Для тритолана как более протяженной системы первый максимум  $N_{\text{eff}}^{\text{max}}=2.67$  наблюдается при поле 0.015. Важно, что значение поля, индуцирующего бирадикалоидность, уменьшилось на порядок по сравнению, скажем, с ранее изученным нафталином. В то же время в конденсированной системе б`ольшего размера сильная радикальность начинается несколько позже – при напряженности поля 0.03. В исследуемых точках распределение распаренных электронов (3-й столбец в табл. 3) оказывается достаточно не тривиальным. Даже для максимально большого (в нашем расчете) значения поля 0.25 ат.ед. распределение  $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$  все еще не отвечает простым асимптотическим правилам, данным в [5]. Например, в гексафенилене неспаренные электроны в пределе должны локализоваться только на атомах проходящих через ось  $u$ . Диаграмма в табл.3 лишь грубо отвечает этой картине. Это означает, что асимптотические правила из [5] работают, но в данном случае сами правила проявляются при реальных значениях поля, существенно больших, чем для малых  $\pi$ -систем.

### Заключительные замечания

Полученные данные позволяют утверждать, что появление бирадикалоидных состояний в очень сильном внешнем поле (атомных масштабов) является не столь уж редким, и в принципе как мгновенные состояния подобные бирадикалоидные структуры осуществимы даже для малых молекул. Следует, однако, сделать оговорку в отношении долговременной устойчивости многоэлектронной системы в экстремальном поле. Например, для молекулы водорода, которая заслуживает отдельного изучения, максимальное электрическое поле, не вызывающее диссоциации молекулы, равно по нашим оценкам 0.1 (близкие оценки получены в [23]). Дополнительное изучение (в методе CISD) системы BeO при величине внешнего поля 0.19 (когда в согласии с табл. 1 как раз и появляется бирадикальное состояние) не выявляет устойчивости молекулы в данном поле. Еще менее утешительны, правда, предварительные, результаты неэмпирических расчетов небольших сопряженных систем. Оказывается, наличие атомов водорода существенно изменяет картину – сильное поле активно влияет и на эти атомы, за счет чего существенно увеличивается средняя ионность молекулы, а это препятствует образованию бирадикалоидных структур. По-видимому, выводы, полученные выше в рамках  $\pi$ -теории, скорее всего следует отнести к чисто углеродным системам (углеродным нанотрубкам и графеновым структурам), но и здесь нужны новые исследования. Трудность заключается в том, что учет лишь парных корреляций в методе CISD или в нелинейных его аналогах (CCSD и т.п.) скорее всего не вполне адекватен проблеме изучения полирадикалоидных структур, а реально работающие методы функционала плотности (DFT) вообще находятся за пределами теории высококоррелированных систем. Казалось бы, спин-поляризованные подходы в DFT могли бы спасти положение. Но для них остается существенной проблема спинового проектирования, а подобная техника может быть применена только к соответствующему детерминанту Кона-Шама, что является, конечно, весьма условной процедурой. Если же стать на серьезно аргументированную точку зрения И. Г. Каплана [24], то понятие спина в DFT в принципе не может быть корректно определено. Все это значительно усложняет дальнейший практический поиск индуцированных полем полирадикалоидных структур на неэмпирическом уровне теории.

Существует еще один фундаментальный аспект рассматриваемых задач – действие на молекулу нестационарного поля лазера, позволяющего в пиковом режиме достичь огромных напряженностей поля. Индуцирование бирадикалоидных состояний в нестационарном режиме недавно рассмотрено в нашей работе на примере молекул лития и гидрида лития [25]. Исследование такого рода также стоит распространить на большие сопряженные системы, но здесь по-прежнему важным остается учет всех валентных электронов. Наконец отметим, что имеются новые области применения различных индексов распаривания, представленные в ряде работ, относящихся к большим сопряженным системам (см. [27-30] и ссылки в них).

**Таблица 3.** Свойства  $\pi$ -оболочек гексафенилена (I), тетракалицена (II), трилолана (III) и  $C_{66}H_{26}$  (IV) в электростатическом поле (вдоль оси  $x$ ) в приближении EHF.

	$N_{\text{eff}}$	$\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ в первом максимуме	$\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ в последней точке
I			
II			
III			
IV			

### Литература

1. A. D. Bandrauk, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker. New York. 1994).
2. P. Schmelcher, W. Schweizer, *Atoms and Molecules in Strong External Fields* (Springer. Berlin. 2002).
3. F. Grossmann, *Theoretical Femtosecond Physics: Atoms and Molecules in Strong Laser Fields* (Springer. Berlin, Heidelberg. 2008).
4. А. В. Лузанов *Журн. структур. химии.* 54, 213 (2013).
5. Лузанов А. В., *Журн. структур. химии.* 54, 799 (2013).
6. P.W. Fowler, E. Stainer, *Chem. Phys. Lett.* 364, 259 (2002).
7. I. Mayer, *Adv. Quant. Chem.* 12, 189 (1980).

8. М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, Й. Тиньо, Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам (Наукова думка. Киев. 1983).
9. А. В. Лузанов, Физ. Молекул. 10, 65 (1981); А. В. Лузанов, В. В. Иванов, Теор. и эксперим. химия. 26, 385 (1990).
10. M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 380, 488 (2003).
11. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, Int. J. Quantum Chem. 104, 167 (2005).
12. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, С. Мохамад, Теор. и эксперим. химия. 26, 513 (1990).
13. W. Kutzelnigg, V. H. Smith. Int. J. Quantum Chem. 2, 531 (1968).
14. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 124, 224109 (2006).
15. D. Döhnert, and J. Koutecký, J. Chem. Phys. 69, 1168 (1978).
16. А. В. Лузанов, Теор. и эксперим. химия. 25, 1 (1989); А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, Журн. структур. химии. 30, № 5, 3 (1989); A. V. Luzanov, A. L. Wulfov, O. V. Krouglov, Chem. Phys. Lett. 197, 614 (1992).
17. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007).
18. K. P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol IV (Van Nostrand Reinhold. New York. 1979)
19. Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 5.2, Champaign, IL, 2005.
20. T. Sugimoto and Z.-i. Yoshida, Pure & Appl. Chem. 62, 551 (1990).
21. K. Müllen Chem. Rev. 101, 1267 (2001).
22. W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, Chem. Mater. 23, 554 (2011).
23. M. Bieri, M. Treier, J. Cai et al, Chem. Commun. 2009, 6919; M. Hatanaka, Chem. Phys. Lett. 488, 187 (2010).
24. A. Saenz, Phys. Rev. A 66, 063407 (2002).
25. I. G. Kaplan, I. J. Quantum Chem. 107, 2595 (2007); I. G. Kaplan, J. Mol. Struct. 838, 39 (2007).
26. A. V. Luzanov, Int. J. Quantum Chem. (in press, DOI 10.1002/qua.24487).
27. W. Mizukami, Y. Kurashige, T. Yanai, J. Chem. Theor. Comp. 9, 401 (2012).
28. F. Plasser, H. Pašalic, M.H. Gerzabek et al, Angew. Chem. Int. Ed. 52, 2581 (2013).
29. X. Feng, A. V. Luzanov, A. I. Krylov, J. Phys. Chem. Lett. 4, 3845 (2013).
30. А. В. Лузанов, Журн. структур. химии. 55, № 5 (2014).

### References

1. A. D. Bandrauk, Molecules in Laser Fields (Marcel Dekker. New York. 1994).
2. P. Schmelcher, W. Schweizer, Atoms and Molecules in Strong External Fields (Springer. Berlin. 2002).
3. F. Grossmann, Theoretical Femtosecond Physics: Atoms and Molecules in Strong Laser Fields (Springer. Berlin, Heidelberg. 2008).
4. A. V. Luzanov, J. Struct. Chem. 54, 277 (2013).
5. Luzanov A. B., Zh. strukt. khimii. 54, 799 (2013).
6. P.W. Fowler, E. Stainer, Chem. Phys. Lett. 364, 259 (2002).
7. I. Mayer, Adv. Quant. Chem. 12, 189 (1980).
8. М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, Й. Тиньо, Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам (Наукова думка. Киев. 1983).
9. А. В. Лузанов, Физ. молекул. 10, 65 (1981); А. В. Лузанов, В. В. Иванов, Теор. Эксп. Хим. 26, 363 (1990).
10. M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 380, 488 (2003).
11. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, Int. J. Quantum Chem. 104, 167 (2005).
12. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, С. Мохамад, Теор. Эксп. Хим. 26, 513 (1990).
13. W. Kutzelnigg, V. H. Smith. Int. J. Quantum Chem. 2, 531 (1968).
14. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 124, 224109 (2006).
15. D. Döhnert, and J. Koutecký, J. Chem. Phys. 69, 1168 (1978).
16. А. В. Лузанов, Теор. Эксп. Хим. 25, 1 (1989); А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, J. Struct. Chem. 30, 701 (1989); A. V. Luzanov, A. L. Wulfov, O. V. Krouglov, Chem. Phys. Lett. 197, 614 (1992).
17. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007).



18. K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol IV (Van Nostrand Reinhold. New York. 1979).
19. Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 5.2, Champaign, IL, 2005.
20. T. Sugimoto and Z.-i. Yoshida, *Pure & Appl. Chem.* 62, 551 (1990).
21. K. Müllen *Chem. Rev.* 101, 1267 (2001).
22. W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* 23, 554 (2011).
23. M. Bieri, M. Treier, J. Cai et al, *Chem. Commun.* 2009, 6919; M. Hatanaka, *Chem. Phys. Lett.* 488, 187 (2010).
24. A. Saenz, *Phys. Rev. A* 66, 063407 (2002).
25. I. G. Kaplan, *I. J. Quantum Chem.* 107, 2595 (2007); I. G. Kaplan, *J. Mol. Struct.* 838, 39 (2007).
26. A. V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 113, 2489 (2013).
27. W. Mizukami, Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Theor. Comp.* 9, 401 (2012).
28. F. Plasser, H. Pašalic, M. H. Gerzabek et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 2581 (2013).
29. X. Feng, A. V. Luzanov, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3845 (2013).
30. A. V. Luzanov, *Jurn. struktur. himii*, 55, № 5 (2014).

*Поступила в редакцію 17 июля 2013 г.*

А. В. Лузанов. Індукування радикалоїдних структур екстремальними полями. Застосування простих неемпіричних та напівемпіричних моделей.

Вивчено вплив міцного електростатичного поля на електронну будову малих молекул та великих  $\pi$ -супряжених систем. Використано моделі повної та обмеженої конфігураційної взаємодії, а також спін-розширений метод Хартрі-Фока. Для характеристики розпарених електронів застосовано частинково-дірковий індекс  $N_{\text{eff}}$  з роботи автора та співр. [*J. Chem. Phys.* **124**, 224109 (2006)], що відповідає загальному підходу Хед-Гордона у *Chem. Phys. Lett.* **380**, 488 (2003).

Виявлено, що у полях за порядком 0.1 ат. ед. можлива поява бірадикалоїдних структур у таких невеликих системах як BeO та Li<sub>4</sub>. Електростатичних полів за порядком меншої напруги (0.01 ат. ед) достатньо, щоб індукувати подібні радикалоїдні стани у доволі великих  $\pi$ -оболонках, які є, наприклад, у гексафенілені. Дискутуються деякі спірні моменти, наприклад, ігнорування у запроваджених схемах релаксації молекулярної геометрії в полі.

**Ключові слова:** нелінійні ефекти поля, повна та обмежена конфігураційна взаємодія, розширений метод Хартрі-Фока, індекс електронного розпарювання, радикалоїдні стани,  $\pi$ -схема.

A. V. Luzanov. Inducing radicaloid structures by extremal fields. Using simple nonempirical and semiempirical approaches.

The effects of strong electrostatic fields on the molecular electronic structure are studied for small molecules and large  $\pi$ -conjugated systems. The full and restricted configuration interaction schemes, along with the spin-extended Hartree-Fock method, are used. For characterizing unpaired electrons we employ the hole-particle index  $N_{\text{eff}}$  by the author et al, *J. Chem. Phys.* **124**, 224109 (2006), that is closely related to the Head-Gordon approach in *Chem. Phys. Lett.* **380**, 488 (2003).

It is shown that for such small systems as BeO и Li<sub>4</sub> it is possible to induce the biradicaloid structures by using fields of the order of 0.1 a.u. The electric fields less by one order of magnitude (0.01 a.u.) are sufficient in order to produce similar radicaloid states in sufficiently large  $\pi$ -shells (e.g., in hexaphenylene). Some debatable issues (particularly, a failure to take account of geometry relaxation in the field) are discussed.

**Key words:** nonlinear field effects, full and restricted configuration interaction, extended Hartree-Fock method, characterizing unpaired electrons, radicalid states,  $\pi$ -scheme.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).