

ОБЗОРЫ

УДК 544.18:544.478.1

АНАЛИЗ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫХ РЕШЕНИЙ В БАЗИСЕ ПАРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

С.Ф. Рузанкин, А.А. Шубин, В.Ю. Ковальский, И.Л. Зильберберг

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: I.L.Zilberberg@catalysis.ru

Статья поступила 28 декабря 2015 г.

Данная работа представляет собой краткий обзор работ авторов по применению парных орбиталей Лёвдина—Амоса—Холла для анализа спин-поляризованных решений DFT. Возможности данного подхода продемонстрированы на примере (1) моделей гидроксо-комплексов Fe(III) с двумя формами терминального оксо-центра, участвующих в процессе отрыва водорода метана, и (2) моделей оксида ванадия в процессе диссоциации ванадильной группы.

DOI: 10.15372/JSC20160521

Ключевые слова: теория функционала плотности, решения с нарушенной спиновой симметрией, базис парных орбиталей, спиновая плотность, гидроксид железа, диссоциация C—H связи, Fe(IV)=O, Fe(III)—O^{*}, диссоциация группы V=O.

ВВЕДЕНИЕ

Введенные в работах Лёвдина [1] и Амоса и Холла [2] парные (соответствующие) орбитали (PO) для анализа спин-орбиталей в методе неограниченного Хартри—Фока (UHF) находят широкое применение в квантовой химии. Так, PO использовались для простого обобщения правил Слэтера—Кондона при расчете матричных элементов между детерминантными волновыми функциями и при анализе конформационных переходов [3], при расчете электронных переходов и возбужденных состояний [4, 5], также для перехода от канонических орбиталей к натуральным орбиталам при анализе спиновой плотности [6]. Особенно полезны PO при получении и анализе решений с нарушенной спиновой симметрией (broken symmetry, BS) [7]. Учитывая их уникальные свойства, PO представляется интересным использовать для построения и анализа распределения спиновой плотности в методах, основанных на однодетерминантных волновых функциях.

Различают два механизма распространения спиновой плотности: чистая спиновая плотность, создаваемая исключительно неспаренными электронами (иначе, спиновая делокализация), и спиновая поляризация, возникающая при пространственном расщеплении пары α и β электронов, которая ответственна за появление отрицательной спиновой плотности. Спиновая плотность обычно обнаруживает себя при взаимодействии с ядерным спином. Так, в парамагнитных молекулах спиновая плотность проявляется в ядерном магнитном резонансе (NMR) в форме изотропных сдвигов [8]. Следует заметить, что NMR спектры определяются не полной спиновой плотностью, а только значением спиновой плотности на атомных ядрах, обусловленной s -электронами. Другой возможностью получить информацию о распределении спиновой плотности является дифракция поляризованных нейтронов (PND) [9]. Первое теоре-

тическое обоснование появления отрицательной спиновой плотности, основанное на теории возмущения, для π -электронов в простых радикалах дано в работах Мак-Коннелла [10, 11].

В литературе, представляющей методы расчета спиновой плотности, преобладают схемы нахождения составляющих спиновой плотности на основе теории возмущения [6, 12]. Такие подходы пригодны только для систем с разным числом электронов со спином вверх (spin-up) и спином вниз (spin-down), в частности для радикалов. В этих случаях вклад нулевого порядка (называемый иногда прямым вкладом) определяется однократно занятыми (неспаренными) электронами, ответственными за полный вклад в спиновую плотность. А спиновая поляризация представляет вклад первого порядка и возникает из-за разного обменного взаимодействия всех неспаренных электронов с α и β электронами двукратно занятых орбиталей. Эффекты второго и более высоких порядков возникают за счет электронной корреляции. Такое приближение может быть оправдано только в случае систем с небольшим спиновым смешиванием (spin contamination): в простых углеводородных σ - и π -радикалах, для которых однодетерминантная волновая функция содержит незначительный вклад спиновой поляризации, ответственный за спиновое смешивание. В этом случае в разложении спиновой плотности по натуральным орбиталям ограничиваются обычно только членами первого и второго порядка [13]. Объясняется это еще и тем, что в 60-х годах прошлого века, когда интенсивно развивался математический аппарат разложения спиновой плотности, вычислительные возможности были ограничены и не позволяли на уровне *ab initio* исследовать сколько-нибудь реально интересные системы без дополнительных ограничений. Можно показать, что даже в случае простых радикалов вклады спиновой делокализации и спиновой поляризации могут быть сравнимы по величине, поэтому использование ограниченного числа членов ряда теории возмущения представляется недостаточным. В системах с большим вкладом спиновой поляризации ситуация значительно усложняется. Примерами таких решений являются так называемые BS состояния, предельными случаями которых являются BS синглетные состояния, реализуемые в виде спиновой (возможно, и зарядовой) волны, или биядерные комплексы переходных металлов, в которых d -электроны металлов связываются через мостик (обычно кислородный) антиферромагнитно. В этих случаях отсутствует вклад неспаренных электронов (т.е. вклад нулевого порядка), а спиновая поляризация возникает из-за внутренней неустойчивости уравнений неограниченного Хартри—Фока (UHF) или Кона—Шэма (UKS). Такие решения в принципе не могут быть рассмотрены в приближении теории возмущений. Обычно в этих случаях аннигиляция первой примесной спиновой компоненты только увеличивает среднее значение квадрата спина. Такие BS решения характерны для антиферромагнетиков.

В методах UKS (UHF) для уменьшения спинового смешивания иногда включали аннигиляцию первой примесной компоненты (UHF-AA) [13—15] или полное спиновое проектирование (PUHF) [16]. Часто удаление спинового смешивания улучшает результаты расчетов констант сверхтонкой связи (hyperfine coupling constants, HFCC) [14, 15], но имеются и обратные примеры [17, 18]. Известны случаи, когда спиновое проектирование приводит к серьезному ухудшению качества потенциальной поверхности, рассчитанной методом UDFT [19]. Необходимо заметить, что нахождение чистых спиновых состояний в UDFT проблематично из-за отсутствия волновой функции и оператора \hat{S}^2 .

Разложение спиновой плотности на вклады для волновой функции, описываемой неограниченным детерминантом в базисе PO, впервые предложено в [20]. В настоящей работе детально описан этот подход и представлена модификация данной схемы разложения спиновой плотности, позволяющая последовательнее и яснее разделить вклады, отвечающие за спиновую делокализацию неспаренных электронов и спиновую поляризацию, ответственную за спиновое смешивание. Формализм данной схемы подробно описан в разделе I. Краткое описание программы U2R, реализующей анализ спиновой плотности в базисе PO, дан в разделе II. Расчеты спиновой плотности, разложение ее на составляющие для ряда примеров, в том числе для BS синглета, и обсуждение полученных результатов представлены в разделе III.

I. ТЕОРИЯ

1. Парные орбитали. Разложение спиновой плотности для неограниченной однодетерминантной волновой функции, построенной на орбиталях Кона—Шэма с использованием базиса парных орбиталей (РО) Лёвдина—Амоса—Холла, было представлено в [1,2]. Здесь мы повторим этот вывод и предложим дальнейшее развитие как для полноты изложения, так и для более ясного представления, реализованного в программе U2R (Unrestricted-to-Restricted) [21].

Неограниченная однодетерминантная волновая функция, построенная на разных орбиталях для разных спинов (the different orbitals for different spins, DODS), имеет вид:

$$\Psi^U = (N!)^{-1/2} \det \{ \psi_1^\alpha \alpha \psi_2^\alpha \alpha \dots \psi_n^\alpha \alpha \psi_1^\beta \beta \psi_2^\beta \beta \dots \psi_m^\beta \beta \} =$$

$$= | \psi_1^\alpha \alpha \psi_2^\alpha \alpha \dots \psi_n^\alpha \alpha \psi_1^\beta \beta \psi_2^\beta \beta \dots \psi_m^\beta \beta \rangle, \quad n \geq m, \quad (1)$$

где спин-поляризованные орбитали $\{ |\psi_i^\alpha\rangle, i = 1, N_{\text{basis}} \}$ и $\{ |\psi_i^\beta\rangle, i = 1, N_{\text{basis}} \}$ являются решениями неограниченных уравнений Хартри—Фока (UHF) или Кона—Шэма (UKS), далее называемые каноническими орбиталями.

Здесь N_{basis} — размерность базисного набора; n и m — число α и β электронов соответственно. Для простоты предполагается, что $N_{\text{basis}} > n \geq m$. Так как наборы орбиталей для разных спинов взаимно неортогональны, то любая занятая α орбиталь, в том числе и однократно занятая, может иметь ненулевое перекрытие с занятыми β орбиталями.

Известно, что любое унитарное преобразование заселенных орбиталей

$$| a_i \rangle = \sum_k^n | \psi_k^\alpha \rangle U_{ki}, \quad i = 1, n, \quad | b_j \rangle = \sum_k^m | \psi_k^\beta \rangle V_{kj}, \quad j = 1, m \quad (2)$$

(где $U_{n \times n}$ и $V_{m \times m}$ – унитарные матрицы) оставляет детерминант (1) неизменным с точностью до фазового множителя. Полная энергия, среднее значение оператора квадрата спина \hat{S}^2 , матрицы электронной плотности и спиновой плотности также инвариантны относительно преобразования (2) [22].

Амос и Холл [2] доказали существование унитарного преобразования (2) канонических орбиталей к так называемым парным или соответствующим орбиталям, обладающим биортогональными свойствами:

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle b_k | b_l \rangle = \delta_{kl}, \quad \langle b_k | a_i \rangle = \delta_{ki} t_i, \quad (3)$$

где $i, j = 1, n$ и $k, l = 1, m$. Интегралы перекрытия определяются для удобства как $t_i = \cos 2\theta_i$, поскольку их значения лежат в интервале от 0 до 1.

Матрицы парного преобразования U и V на практике получают обычно с помощью разложения по сингулярным числам (the singular value decomposition, SVD) [23] в общем случае прямоугольной матрицы перекрытия между α и β наборами заселенных канонических орбиталей S с матричными элементами $S_{ij} = \langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle$.

Парные орбитали могут быть также непосредственно получены путем решения так называемых уравнений для парных орбиталей (PODS) [24, 25].

В дополнение к парным занятым орбиталям Карадаковым были введены виртуальные парные орбитали [26], которые удовлетворяют аналогичным условиям ортогональности [27]:

$$\langle a_i^v | a_j^v \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle b_j^v | a_i \rangle = \langle a_i^v | b_j \rangle = \delta_{ij} \sin 2\theta_i = \delta_{ji} (1 - t_i^2)^{1/2}, \quad \langle b_j^v | a_i^v \rangle = -\delta_{ji} t_i. \quad (4)$$

Из данных соотношений следует, что любая занятая парная β спин орбиталь $| b_k \rangle$ полностью определяется парой соответствующих $| a_k \rangle$ занятой и $| a_k^v \rangle$ виртуальной орбиталей [27]:

$$| b_k \rangle = | a_k \rangle \cos 2\theta_k + | a_k^v \rangle \sin 2\theta_k. \quad (5)$$

В нашей работе парные вакантные орбитали отличаются от соответствующих орбиталей Карадакова обратным знаком, поэтому во втором интеграле (4) в нашем случае стоит знак плюс, и в разложении (5) второй член входит тоже со знаком плюс.

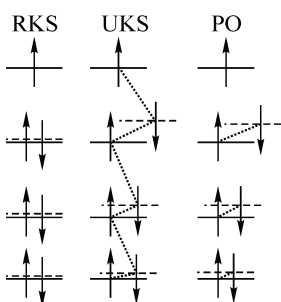


Рис. 1. Схема молекулярных орбиталей их перекрытий (пунктирная линия) в случае ограниченного по спину (RKS), спин-поляризованного (UKS) и представленного в базисе парных орбиталей (PO) решения

Аналогичным образом любая занятая парная орбиталь $|a_i\rangle$ может быть разложена по парным орбиталям $|b_i\rangle$ и $|b_i^v\rangle$.

В зависимости от величины интеграла перекрытия t_i все парные орбитали ($|a_i\rangle$, $|b_i\rangle$) разделяются на три группы взаимно ортогональных подпространств: 1) группа совпадающих (двукратно занятых) PO ($t_i \approx 1$, образуют подпространство с закрытой оболочкой); 2) группа активных PO ($0 < t_i < 1$), ответственных за спиновую поляризацию, в которой каждая пара орбиталей ортогональна по отношению ко всем другим парам; если $n > m$, то имеется также 3) группа из $(n-m)$ однократно занятых $|a_i\rangle$ ($t_i = 0$, $i = m+1, n$) α орбиталей, ортогональных всем занятым парным орбиталям $|a_i\rangle$ и $|b_j\rangle$ и отвечающих за полную (чистую) спиновую плотность (часто называемую спиновой делокализацией). Таким образом, на языке парных орбиталей спиновую плотность можно строго разделить на две части: одна отвечает за спиновую поляризацию и вторая — за спиновую делокализацию неспаренных электронов или за чистую спиновую плотность.

Совершенно иная ситуация возникает при использовании канонических орбиталей. Для ограниченного синглета (с закрытой оболочкой) пространственные части i -й α и β орбиталей идентичны, т.е. интеграл перекрытия между ними строго равен 1. В этом случае спиновая плотность отсутствует. В случае неограниченных методов каждая каноническая (UKS или UHF) занятая α орбиталь может иметь ненулевое перекрытие с любой канонической занятой β орбиталью. Это справедливо и для BS синглетного решения. Отметим еще одно важное отличие парных орбиталей от канонических орбиталей для систем с разным числом α и β электронов. Канонические однократно заселенные α орбитали, не имеющие представителя в наборе β орбиталей, тем не менее могут иметь ненулевое перекрытие с заселенными β орбитальями, поэтому они ответственны не только за чистую спиновую плотность (спиновую делокализацию), но также дают вклад и в спиновую поляризацию. Поэтому на языке канонических орбиталей невозможно строго выделить пространство однократно занятых α орбиталей, ортогональное пространству расщепленных пар, т.е. невозможно строго разделить поляризационный и делокализационный вклады в спиновую плотность.

На рис. 1 символически показаны спин-орбитали и их перекрытие для дублетного решения, полученного ограниченным по спину методом RKS (RHF), и для неограниченных по спину решений с проекцией спина 1/2 в представлении UKS (UHF) канонических орбиталей и PO.

2. Разложение спин-поляризованного детерминанта. Используя представление (5), спин-поляризованная детерминантная волновая функция (1) может быть выражена через набор ограниченных детерминантов [27]:

$$\Psi^U = C^0 D^0 + \sum_{i=1}^m C_i^1 D_i^1 + \sum_{i<j}^m C_{ij}^2 D_{ij}^2 + \dots + C^m D^m. \quad (6)$$

Это разложение содержит 2^m детерминантов, построенных на парных a_i и a_i^v орбиталях, а также неспаренных (однократно заселенных) a_i ($i = m+1, \dots, n$) орбиталях, если $n > m$. В представлении (6) первый детерминант D^0 соответствует конфигурации, в которой первые m орбиталей a_i для $i = 1, \dots, m$ дважды заняты α и β электронами (double occupied, DO) и $n-m$ однократно занятых α электронами орбиталей (single occupied, SO). Остальные детерминанты (D_i^1 , D_{ij}^2 , D_{ij}^3 , ..., D^m) получают из D^0 путем замены одной, двух и т.д. орбиталей $a_i\beta$ на соответствующую виртуальную орбиталь $a_i^v\beta$. Эти детерминанты можно рассматривать как соответствующие однократные, двукратные и т.д. возбуждения из состояния D^0 . Существует только один детерминант типа D^m (как и D^0 — тоже единственный), соответствующий m расщеплен-

ным электронным парам. В краткой форме имеем:

$$\begin{aligned} |D^0\rangle &= |(\text{DO})(\text{SO})\rangle, \\ |D_i^1\rangle &= |(\text{DO})a_i\alpha a_i^v\beta(\text{SO})\rangle, \\ |D_{ij}^2\rangle &= |(\text{DO})a_i\alpha a_i^v\beta a_j\alpha a_j^v\beta(\text{SO})\rangle, \\ &\dots \\ |D_{12\dots k}^m\rangle &= D^m = |(\text{DO})a_1\alpha a_1^v\beta a_2\alpha a_2^v\beta \dots a_m\alpha a_m^v\beta(\text{SO})\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Отметим важный для дальнейших рассуждений момент. Во всех перечисленных детерминантах (7) число SO орбиталей одинаково и равно $n-m$. Число же DO орбиталей максимально для детерминанта $|D^0\rangle$ (и равно m) и уменьшается на 1 при каждом переносе β электрона на вакантную парную орбиталь и минимально (и равно 0) для детерминанта с максимально расщепленным числом пар $|D_{12\dots m}^m\rangle$.

Все нерасщепленные электронные пары (DO) участвуют в формировании электронной плотности, но не дают вклада в спиновую плотность и могут быть исключены из рассмотрения при построении и анализе спиновой плотности.

По построению все детерминанты в (7) имеют одинаковую проекцию спина $S_z = (n-m)/2$. Однако только детерминант D_0 является собственной функцией оператора \hat{S}^2 , среднее значение которого равно: $\hat{S}^2 = S_z(S_z + 1)$. Для остальных детерминантов $D_i^1; D_{ij}^2; \dots; D^k$ спиновая примесь равна числу разделенных пар электронов: $\langle \hat{S}^2 - S_z(S_z + 1) \rangle = 1, 2, \dots, k$.

Таким образом, введенные в (6) и (7) детерминанты (за исключением D_0) не являются собственными функциями спина, т.е. не представляют спектроскопических состояний, но имеют понятный смысл на языке парных орбиталей.

Коэффициенты разложения в (6) выражаются в следующем виде [27]:

$$\begin{aligned} C^0 &= \prod_{i=1}^m \{\cos 2\theta_i\}, \\ C_i^1 &= \sin 2\theta_i \prod_{j \neq i}^m \{\cos 2\theta_j\}, \\ C_{ij}^2 &= \sin 2\theta_i \sin 2\theta_j \prod_{l \neq i, j}^m \{\cos 2\theta_l\}, \\ &\vdots \\ C_{12\dots m}^m &= C^m = \prod_{i=1}^m \{\sin 2\theta_i\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Набор детерминантов в (7) является ортонормированным, а сумма квадратов коэффициентов (8) равна 1 [27]:

$$(C^0)^2 + \sum_{i=1}^m (C_i^1)^2 + \sum_{i < j}^m (C_{ij}^2)^2 + \dots + (C^m)^2 = 1. \quad (9)$$

3. Компоненты спиновой плотности. Функция спиновой плотности $\rho_s(\mathbf{r})$ определяется как математическое ожидание оператора спиновой плотности $\hat{\rho}_s(\mathbf{r})$:

$$\hat{\rho}_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n 2\hat{S}_z(i)\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \quad (10)$$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \langle \Psi^U | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \Psi^U \rangle = \sum_k^n (\psi_k^\alpha)^2 - \sum_k^m (\psi_k^\beta)^2 = \sum_{i=1}^m (a_i^2(\mathbf{r}) - b_i^2(\mathbf{r})) + \sum_{i=m+1}^n a_i^2(\mathbf{r}) = \rho_s^p + \rho_s^u, \quad (11)$$

где поляризационная спиновая плотность $\rho_s^p(\mathbf{r})$ и спиновая плотность неспаренных электронов $\rho_s^u(\mathbf{r})$ определяются как:

$$\rho_s^p(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m (a_i^2(\mathbf{r}) - b_i^2(\mathbf{r})) = \sum_{i=1}^m (a_i^2 - (a_i^v)^2) \sin^2(2\theta_i) - \sum_{i=1}^m a_i a_i^v \sin(4\theta_i), \quad (12)$$

$$\rho_s^u(\mathbf{r}) = \sum_{i=m+1}^n a_i^2(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Здесь \mathbf{r}_i — положение i -го электрона; δ — дельта функция Дирака; $S_z(i)$ — z -компонента оператора спина i -го электрона. Функция спиновой плотности нормирована на $n-m$ электронов.

Используя детерминантное разложение (6), функция спиновой плотности $\rho_s(\mathbf{r})$ (в случае вещественных орбиталей) принимает вид:

$$\begin{aligned} \rho_s(\mathbf{r}) = \langle \Psi^U | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \Psi^U \rangle = & (C^0)^2 \langle D^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D^0 \rangle + 2 \sum_i^m C^0 C_i^1 \langle D^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_i^1 \rangle + \\ & + \sum_{i,j}^m C_i^1 C_j^1 \langle D_i^1 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_j^1 \rangle + \dots + (C^m)^2 \langle D^m | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D^m \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Поскольку $\rho_s(\mathbf{r})$ — одноэлектронный оператор, то в разложении (14) ненулевой вклад в спиновую плотность дают только диагональные по детерминантам члены

$$\langle D_{i_1, i_2, \dots, i_l}^l | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_{i_1, i_2, \dots, i_l}^l \rangle = \sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_l} (a_i(\mathbf{r}) \cdot a_i(\mathbf{r}) - a_i^v(\mathbf{r}) \cdot a_i^v(\mathbf{r})) + \sum_{i=m+1}^n a_i(\mathbf{r}) \cdot a_i(\mathbf{r}) \quad (15)$$

и недиагональные, в которых детерминанты отличаются только одной парой орбиталей $a_i\beta$ и $a_i^v\beta$:

$$\langle D_{i_1, i_2, \dots, i_{l-1}}^{l-1} | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_{i_1, i_2, \dots, i_{l-1}, i_l}^l \rangle = -a_{i_l}(\mathbf{r}) \cdot a_{i_l}^v(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Заметим, что в диагональных членах (15) в спиновую плотность дают вклад все расщепленные пары РО и однократно занятые орбитали. Первая сумма представляет вклад в спиновую поляризацию, а вторая — вклад в полную спиновую плотность. Двукратно занятые орбитали ($t_i \approx 1$) не дают вклада в спиновую плотность. В недиагональные члены (16), представляющие чисто спиновую поляризацию, вклад дает только одна пара орбиталей (так называемая transition density [28]).

Отметим, что компоненты спиновой плотности обладают следующими свойствами:

$$\rho_s^u(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho_s^u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (n - m), \quad \int \rho_s^p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (17)$$

Таким образом, вклад компоненты ρ_s^u определяется делокализацией всех неспаренных α электронов и всегда неотрицателен. Эта компонента называется делокализационной. Компонента ρ_s^p , отвечающая за спиновую поляризацию, возникает из-за поправок на спиновую корреляцию к ограниченной волновой функции D^0 и содержит пространственные области с положительным и отрицательным знаками.

Отметим еще одну важную характеристику спин-поляризационного вклада. Именно он отвечает за смешивание спиновых функций с разным спином в неограниченной однодетерминантной волновой функции Ψ^U . Данный вывод есть следствие следующего соотношения [27]:

$$\langle \Psi^U | S^2 - S_z(S_z + 1) | \Psi^U \rangle = \sum_i^m \sin^2(2\theta_i). \quad (18)$$

В случае UDFT степень спинового смешивания определяется интегралом по областям с отрицательной спиновой плотностью [29]. Аналогичный по смыслу результат получен для UDFT метода в терминах двухчастичной матрицы плотности [30].

Таким образом, из уравнений (3), (5) и (18) следует, что только активные РО ($0 < t_i < 1$) ответственны за спиновую поляризацию и спиновое смешивание.

Разложение (14) с учетом (9) позволяет оценить относительный вклад отдельных детерминантных конфигураций в спиновую плотность как неспаренных электронов $\rho_s^u(\mathbf{r})$, так и расщепленных пар $\rho_s^p(\mathbf{r})$. Возникает естественный вопрос, как из разложения спиновой плотности (14) выделить вклад конкретной расщепленной пары орбиталей или определенной орбитали неспаренного электрона. Проблема в том, что интересующие орбитали входят во многие детерминанты. Из уравнения (12) видим, например, что вклад i -й расщепленной пары в спиновую поляризацию составляют два члена:

$$a_i^2(\mathbf{r}) - b_i^2(\mathbf{r}) = (a_i^2 - (a_i^v)^2) \sin^2(2\theta_i) - a_i a_i^v \sin(4\theta_i),$$

которые выражаются через вклады диагональных (15) и недиагональных (16) матричных элементов, суммарные веса которых равны $\sin^2(2\theta_i)$ и $\sin(4\theta_i)$ соответственно.

Следует отметить еще одну трудность при использовании детерминантов (7). Детерминантное разложение спиновой плотности (14) не позволяет в простом виде разделить два вклада в спиновую плотность, которые мы имели на языке парных орбиталей (11). Так, диагональные члены (15) содержат вклады в оба члена спиновой плотности, в спиновую делокализацию и спиновую поляризацию.

Решение указанных и ряда других проблем, возникающих при практической реализации предложенного метода, представлено в следующем разделе.

II. ПРОГРАММА U2R (UNRESTRICTED-to-RESTRICTED)

Программа U2R, используя канонические молекулярные орбитали, выполняет переход к РО с помощью SVD преобразования [23], вычисляет коэффициенты разложения неограниченной однодетерминантной волновой функции, построенной на РО, по ограниченным детерминантам (6) и выполняет вычисления вкладов в спиновую плотность (уравнения (14)–(17)).

1. Разложение по сингулярным числам (SVD преобразование). Предполагая далее базис вещественным, вычисляем матрицу перекрывания канонических орбиталей $S_{ij} = \langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle$, которая будет в этом случае также вещественной, и с помощью SVD разложения представляем ее в виде:

$$S = UTV^T, \quad (19)$$

где $S(n \times m)$ — вещественная, $U(n \times n)$ и $V(m \times m)$ — ортогональные, $T(n \times m)$ — диагональная. Верхний индекс T означает транспонирование. Диагональные элементы $T_{i,i} = t_i \geq 0$ известны как сингулярные числа матрицы S .

По принятому соглашению сингулярные числа упорядочены в порядке убывания. В этих условиях матрица T однозначно определяется матрицей S (хотя матрицы U и V определены не всегда однозначно). Столбцы матриц U и V являются соответственно левым и правым сингулярными векторами для соответствующего им сингулярного значения. Затем, используя матрицы U и V , с помощью уравнения (2) получаем РО. Для невырожденных сингулярных чисел левые и правые сингулярные векторы определяются однозначно, с точностью до знака. Следовательно, если все сингулярные числа матрицы S не вырождены и ненулевые, то SVD разложение (19) имеет однозначное представление с точностью до фазового множителя для матриц U и V .

Для вырожденных сингулярных чисел не существует однозначно определенных матриц U и V . Более того, если u_1 и u_2 — два левых сингулярных вектора, отвечающих сингулярным значениям $t_1 = t_2$, то любые ортонормированные линейные комбинации этих векторов также являются левыми сингулярными векторами, отвечающими сингулярному числу t_1 . Аналогичное утверждение справедливо и для правых сингулярных векторов. Следовательно, если матрица перекрывания S имеет вырожденные сингулярные числа, то разложение (19) неоднозначно. Это означает, что для вырожденных сингулярных чисел парные орбитали определяются неоднозначно.

Из анализа матриц преобразования U и V следует, что:

- из-за вырожденности сингулярных чисел матрицы перекрывания МО для группы дважды занятых остовных и глубоко лежащих валентных орбиталей (сингулярные числа равны или близки к 1) и группы однократно занятых орбиталей (неспаренных α электронов, которым отвечают 0 значения сингулярных чисел) может происходить произвольное перемешивание таких парных орбиталей в своей группе при SVD построении. Поэтому РО, отвечающие остовным (дважды занятым) МО и глубоким валентным МО (практически нерасщепленным и по энергии, и в пространстве α и β орбиталям), могут перемешиваться между собой, и при этом, естественно, теряют связь с собственными значениями (одноэлектронными энергиями) МО. По этой причине для вырожденных сингулярных чисел результирующие РО зависят от структуры программы и используемого компилятора;

- при нахождении парных орбиталей с сингулярными числами не равными, но близкими к 1 (например, 0,9993), отвечающих верхним валентным состояниям, оказывается, что к ним могут подмешиваться и более глубоколежащие занятые (даже остовные) состояния. Поэтому нельзя определенно утверждать, что они соответствуют только верхним по энергии занятым орбиталям (предшествующим по энергии однократно занятым α орбиталям);

- парные α орбитали, отвечающие однократно занятым орбиталям, также могут произвольно перемешиваться между собой и поэтому по форме могут сильно отличаться от однократно занятых МО;

- по этим причинам при SVD разложении полной матрицы перекрывания МО нельзя однозначно выделить группу двукратно занятых остовных орбиталей. Поэтому рекомендуется "руками" выделить группу остовных (двукратно занятых) орбиталей с интегралами перекрывания, близкими к единице, которые лучше не затрагивать матрицами SVD преобразования U и V , а описывать с помощью канонических МО с соответствующими собственными значениями. Для оставшихся занятых орбиталей применять SVD разложение соответствующей подматрицы перекрывания МО.

Разумеется, неоднозначное определение РО для вырожденных сингулярных чисел не влияет на распределение полной спиновой плотности и ее составляющих: делокализационный и поляризационный вклады.

Отмеченные выше моменты учтены в последней версии программы U2R. Остовными орбиталями считаются первые NCoг α и β канонических молекулярных орбиталей, интеграл перекрывания которых по выбранному критерию близок к 1 и энергия которых ниже $-2,5$ атомных единицы.

Необходимо отметить, что РО, полученные решением PODS из [24, 25], лишены многих указанных недостатков, имеют физически осмысленные собственные энергии, которые сохраняют связь с собственными значениями порождающих их канонических МО.

2. Выделение вкладов в спиновую плотность. Проблема разделения вкладов в спиновую делокализацию и спиновую поляризацию при использовании разложения (14) в программе решена путем введения вспомогательных детерминантов. Для этого воспользуемся следующими свойствами парных орбиталей:

а) пространство занятых РО, как уже отмечалось ранее, можно разбить на три непересекающихся подпространства: пространство двукратно занятых орбиталей, не дающих вклада в спиновую плотность и которые поэтому можно исключить из рассмотрения; пространство активных парных орбиталей, определяющих спиновую поляризацию; пространство однократно занятых орбиталей (неспаренных электронов), определяющих вклад в полную или чистую спиновую плотность, спиновую делокализацию;

б) вклады в спиновую плотность аддитивны по орбиталям, поэтому орбитали из разных подпространств можно рассматривать независимо.

В результате разложение (14) можно переписать в виде суммы вспомогательных детерминантов, построенных на орбиталах соответствующего подпространства.

Для этого определим новые детерминанты (в последнем детерминанте k — число активных пар):

$$\begin{aligned}
|\bar{D}^0\rangle &= |(\text{SO})\rangle = |a_{m+1}\alpha a_{m+2}\alpha \dots a_n\alpha\rangle, \\
|\bar{D}_i^1\rangle &= |a_i\alpha a_i^y\beta\rangle, \\
|\bar{D}_{ij}^2\rangle &= |a_i\alpha a_i^y\beta a_j\alpha a_j^y\beta\rangle, \\
&\dots\dots \\
|\bar{D}_k\rangle &= |a_1\alpha a_1^y\beta a_2\alpha a_2^y\beta \dots a_k\alpha a_k^y\beta\rangle.
\end{aligned}
\tag{20}$$

Однократно занятые РО участвуют только в построении детерминанта $|\bar{D}^0\rangle$, остальные детерминанты построены на расщепленных парах. Используя определения (20), можем представить матричные элементы (15) и (16) в уравнении (14) в следующем виде:

$$\langle D^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D^0 \rangle = \langle \bar{D}^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}^0 \rangle = \sum_{i=m+1}^n a_i^2(\mathbf{r}) = \rho_s^u(\mathbf{r}), \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
\langle D_{i_1, i_2, \dots, i_l}^l | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_{i_1, i_2, \dots, i_l}^l \rangle &= \sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_l} (a_i^2(\mathbf{r}) - (a_i^y(\mathbf{r}))^2) + \sum_{i=m+1}^n a_i^2(\mathbf{r}) = \\
&= \langle \bar{D}_{i_1, i_2, \dots, i_l}^l | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}_{i_1, i_2, \dots, i_l}^l \rangle + \langle \bar{D}^0 | \bar{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}^0 \rangle,
\end{aligned}
\tag{22}$$

$$\langle D_{i_1, i_2, \dots, i_{l-1}}^{l-1} | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_{i_1, i_2, \dots, i_{l-1}, i_l}^l \rangle = \langle \bar{D}_{i_1, i_2, \dots, i_{l-1}}^{(l-1)} | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}_{i_1, i_2, \dots, i_{l-1}, i_l}^l \rangle = -a_{i_l}(\mathbf{r}) \cdot a_{i_l}^y(\mathbf{r}). \tag{23}$$

Заменяя через уравнения (21), (22) и (23) соответствующие члены в уравнении (14) и выполнив переупорядочение полученных членов, в результате функция спиновой плотности может быть представлена в виде суммы двух вкладов — функции чистой спиновой плотности ρ_s^u и функции спиновой поляризации ρ_s^p :

$$\begin{aligned}
\rho_s(\mathbf{r}) &= \langle \Psi^U | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \Psi^U \rangle = (C^0)^2 \langle D^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D^0 \rangle + 2 \sum_i^k C^0 C_i^1 \langle D^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_i^1 \rangle + \\
&+ \sum_{i,j}^k C_i^1 C_j^1 \langle D_i^1 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D_j^1 \rangle + \dots + (C^k)^2 \langle D^k | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | D^k \rangle = \\
&= \langle \bar{D}^0 | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}^0 \rangle \left((C^0)^2 + \sum_{i=1}^k (C_i^2)^2 + \sum_{i<j}^k (C_{ij}^2)^2 + \dots + (C^k)^2 \right) + \\
&+ \left(\sum_{\lambda} C_{\lambda}^2 \langle \bar{D}_{\lambda} | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}_{\lambda} \rangle \right) + 2 \sum_{\lambda < \mu} C_{\lambda} C_{\mu} \langle \bar{D}_{\lambda} | \hat{\rho}_s(\mathbf{r}) | \bar{D}_{\mu} \rangle = \rho_s^u + \rho_s^p,
\end{aligned}
\tag{24}$$

которые обладают свойствами (17).

Сравнивая разложения (14) и (23), находим, что поляризационные вклады отдельных членов в обоих разложениях тождественно совпадают. Суммарный вклад в спиновую плотность неспаренных электронов определяется через (21). А вклады отдельных членов этого вклада пропорциональны квадрату соответствующего коэффициента в разложении (24).

Таким образом, введение вспомогательных детерминантов позволяет упростить программу расчетов спиновой плотности и в явном виде выделить делокализационную и поляризационную составляющие спиновой плотности, а также оценить относительные вклады отдельных конфигураций в разложении по детерминантам.

В случае сложных систем с большим числом расщепленных пар анализ спиновой плотности с использованием обычных МО представляет большие сложности из-за неортогональности орбиталей α и β наборов. Использование парных орбиталей позволяет обойти эти трудности, точно разделить вклады в спиновую плотность и значительно сократить число членов, определяющих спиновую плотность.

3. Атомные характеристики спиновой плотности. При интерпретации квантово-химических результатов в химически интуитивно понятных терминах, как правило, используют ло-

кальные характеристики, приписываемые атомам или подсистемам, такие, например, как атомные парциальные заряды или атомные спиновые плотности. Для вычисления локальных свойств атома (или подсистемы), строго говоря, требуется введение эрмитового одноэлектронного проекционного оператора положения (one-electron position projection operators) [31]. Среди многих схем проекционных операторов наиболее широкое применение нашла схема, предложенная Малликеном [32]. Исторически малликеновский популяционный анализ появился одним из первых, он реализован во всех популярных программных комплексах и широко используется до сих пор, хотя строго говоря, он не является проектором, так как он не является эрмитовым оператором. Тем не менее в следующем разделе при обсуждении результатов расчетов в основном будет использована малликеновская схема, что позволяет проводить сравнение результатов с литературными (опубликованными) данными, основанными на малликеновской схеме.

Программа написана на языке Fortran 90 с использованием библиотеки BLAS и EISPACK. Реализованы версии, адаптированные для известных квантово-химических комплексов Gaussian [33], ADF [34—36] и NWChem [37].

III. ЧИСЛЕННЫЕ ПРИМЕРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в данном разделе примеры служат, в первую очередь, для иллюстрации возможностей предложенной схемы разделения спиновой плотности и ее особенностей и не преследуют цели получения наилучшего согласия с экспериментальными результатами. Поэтому, как правило, не исследовались влияние расчетного метода и используемого базиса на результаты расчетов. Все расчеты выполнены методом теории функционала плотности (UDFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [38—40] и базисными наборами 6-311G++(d,p) [41—44] с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 [33]. Построение РО и расчет всех элементов спиновой плотности по новой схеме реализованы в программе U2R [21]. Визуализация орбиталей и кластерных моделей выполнена с помощью программы ChemCraft [45].

1. Переход оксильный кислород (ОК) ↔ феррильный кислород (ФК). На рис. 2 показан переход между оксильным и феррильным состояниями концевой кислорода, связанного с атомом железа, через переходное состояние. Эти состояния соответствуют структурам IV и II, приведенным на рис. 1 в работе [46]. Важной особенностью данного перехода является низкий барьер и небольшая разница в энергиях обоих состояний. Проведем подробный анализ изменения электронной плотности в ходе данного перехода, используя представление спиновой плотности в базисе парных орбиталей.

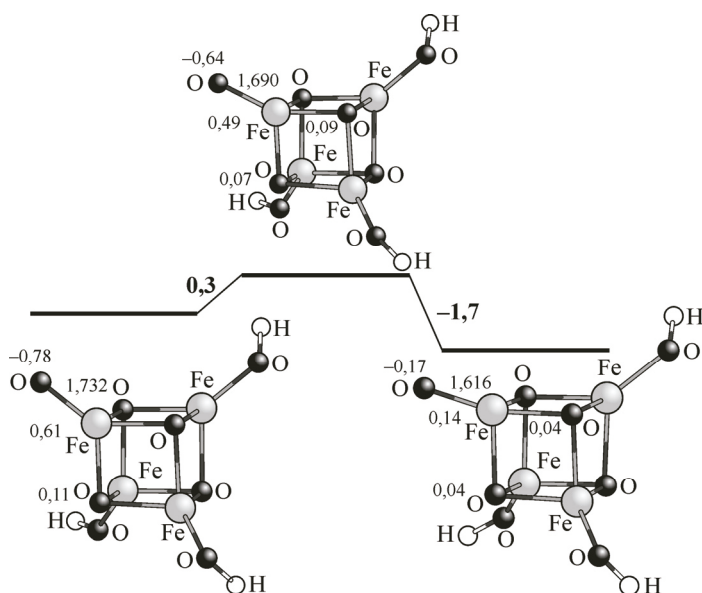


Рис. 2. Комплексы с оксильным кислородом, структура IV (ОК), комплекс "переходного состояния" (ПС) с феррильным кислородом, структура II (ФК) (рис. 1 работы [46]).

Числами с двумя знаками после запятой показаны величины поляризационной части спиновой плотности. Длины связей показаны числами с тремя знаками после запятой. Жирными числами (один знак после запятой) указаны изменения энергии в ккал/моль

Следует отметить, что хотя геометрия структуры IV (окисильный кислород), представленная в данной работе и в [46], несколько отличается в деталях, электронные состояния и распределения спиновой плотности фактически идентичны. В работе [46] на рис. 1 числами с двумя десятичными знаками показаны малликеновские атомные спиновые плотности, а в данной работе с такой же точностью отображается только поляризационная часть спиновой плотности, за которую ответственны активные пары. Более полная информация о распределении спиновой плотности приведена в табл. 1. Нумерация атомов в табл. 2 соответствует нумерации на рис. 3 (справа).

В табл. 1 и 2 приведены коэффициенты детерминантов для единственной пары орбиталей (76) с заметно отличным от единицы интегралом перекрывания $\langle a_{76}|b_{76}\rangle$. Величина $\langle a_{76}|b_{76}\rangle$ последовательно принимает значения: 0,616, 0,740, 0,957 для структур ОК, ПС и ФК (см. рис. 2 и рис. 4). В разложение спиновой плотности по детерминантам основной вклад (более 97 %) дают два члена с коэффициентами C^0 и C_{76}^1 . Данная пара локализована в основном на концевом кислороде (№ 15), атоме железа (№ 4) и частично на соседнем с атомом железа мостиковом атоме кислорода (№ 7). Распределение поляризационной составляющей спиновой плотности на

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты разложения по детерминантам, дающим основной вклад, и интеграл перекрывания активной пары

Параметр	Окисильный кислород (ОК)	Переходное состояние (ПС)	Феррильный кислород (ФК)
C^0	0,608	0,730	0,944
C_{76}^1	0,777	0,664	0,287
$(C^0)^2 + (C_{76}^1)^2$	0,973	0,973	0,974
$\langle a_{76} b_{76}\rangle$	0,616	0,740	0,957

Т а б л и ц а 2

Малликеновские атомные заряды и компоненты спиновой плотности на этапах перехода от окисильного состояния концевых кислорода (№ 15) к феррильному

N п/п	Атом	ОК	ПС	ФК	ОК	ПС	ФК	ОК	ПС	ФК
		q/ρ_s	q/ρ_s	q/ρ_s	ρ_s^u	ρ_s^u	ρ_s^u	ρ_s^p	ρ_s^p	ρ_s^p
1	Fe	0,64/4,16	0,64/4,16	0,65/4,14	4,22	4,22	4,21	-0,06	-0,06	-0,06
2	Fe	0,64/4,16	0,64/4,16	0,61/4,17	4,22	4,22	4,23	-0,06	-0,06	-0,06
3	Fe	0,64/4,16	0,64/4,16	0,60/4,17	4,22	4,22	4,23	-0,06	-0,06	-0,06
4	Fe	0,47/4,01	0,52/3,83	0,66/3,26	3,40	3,34	3,13	0,61	0,49	0,14
5	O	-0,29/0,56	-0,30/0,55	-0,31/0,50	0,51	0,50	0,46	0,05	0,05	0,04
6	O	-0,32/0,54	-0,32/0,54	-0,33/0,53	0,50	0,49	0,49	0,05	0,04	0,04
7	O	-0,29/0,49	-0,29/0,48	-0,31/0,49	0,39	0,41	0,45	0,11	0,07	0,04
8	O	-0,29/0,49	-0,30/0,46	-0,32/0,40	0,39	0,37	0,36	0,11	0,09	0,04
9	O	-0,59/0,30	-0,60/0,30	-0,60/0,30	0,27	0,28	0,28	0,02	0,02	0,02
10	H	0,29/0,01	0,29/0,01	0,29/0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
11	O	-0,59/0,01	-0,59/0,01	-0,59/0,01	0,27	0,27	0,27	0,02	0,02	0,02
12	H	0,29/0,01	0,29/0,01	0,29/0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
13	O	-0,59/0,30	-0,59/0,30	-0,59/0,30	0,28	0,28	0,27	0,02	0,02	0,02
14	H	0,29/0,01	0,29/0,01	0,29/0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
15	O	-0,29/-0,50	-0,31/-0,28	-0,33/0,42	0,29	0,35	0,59	-0,78	-0,64	-0,17

Примечание. Жирным шрифтом выделены атомы, на которых локализована активная пара.

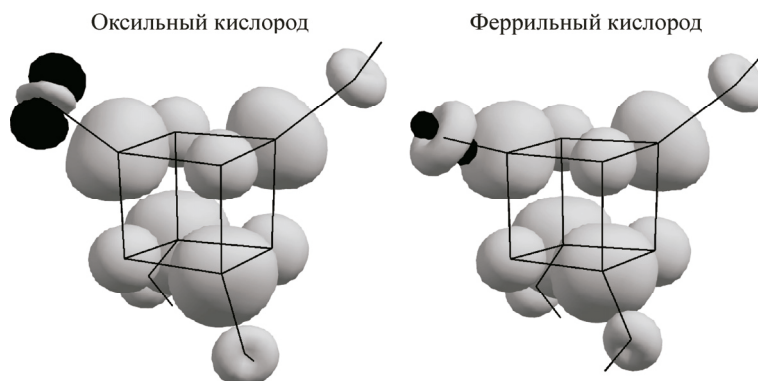
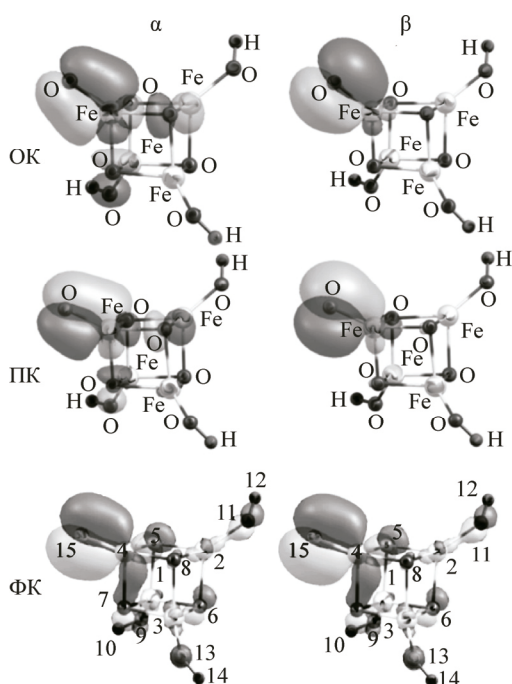


Рис. 3. Изменение полной спиновой плотности при переходе от окисильного кислорода к феррильному.

Положительная спиновая плотность (светлый цвет) создается неспаренными электронами атомов железа. Отрицательная спиновая плотность (темный цвет) образована за счет поляризации активной пары (№ 76), локализованной на концевом кислороде (№ 15) и атоме железа (№ 4)

данных атомах (см. рис. 2) подтверждает этот вывод. Отметим, что в поляризационную часть спиновой плотности вклад дают в основном два члена: диагональный с детерминантом $|D_{76}^1\rangle$ и недиагональный член с переходной плотностью, вклад которой определяется двумя детерминантами $|D^0\rangle$ и $|D_{76}^1\rangle$. При этом для окисильного состояния вклад диагонального члена по величине в 1,5 раза больше вклада переходной плотности. В переходном состоянии вклад недиагонального члена уже превышает вклад диагонального члена. Для феррильного состояния поляризационная составляющая спиновой плотности в основном определяется недиагональным членом. Остальные пары и неспаренные электроны в ходе реакции меняются незначительно. Полная спиновая плотность для двух состояний концевой кислорода показана на рис. 3. Изменение спиновой плотности и атомных зарядов происходит главным образом за счет изменения степени перекрывания активной пары и соотношения между коэффициентами разложения C^0



и C_{76}^1 . В процессе перехода заряд на активном атоме железа (№ 4) увеличивается на 0,2, а спиновая плотность уменьшается на 0,47. Это происходит за счет переноса отрицательной спиновой плотности с концевой кислорода (№ 15) на атом железа и на мостиковый атом кислорода (№ 7). Отметим, что перенос отрицательной спиновой плотности с концевой атома кислорода сопровождается одновременным ростом положительной спиновой плотности, при этом полный заряд атома меняется незначительно. Этот эффект достигается за счет согласованного изменения интеграла перекрывания активной пары и соотношения вкладов $|D^0\rangle$ и $|D_{76}^1\rangle$. Отметим, что в процессе перехода увеличение заряда на активном атоме железа сопровождается уменьшением атомного заряда на остальных атомах железа.

Рис. 4. Активные пары орбиталей со спином α и β для окисильного состояния ОК (интеграл перекрывания $t = 0,616$), переходного состояния ПК ($t = 0,740$), феррильного состояния ФК ($t = 0,998$)

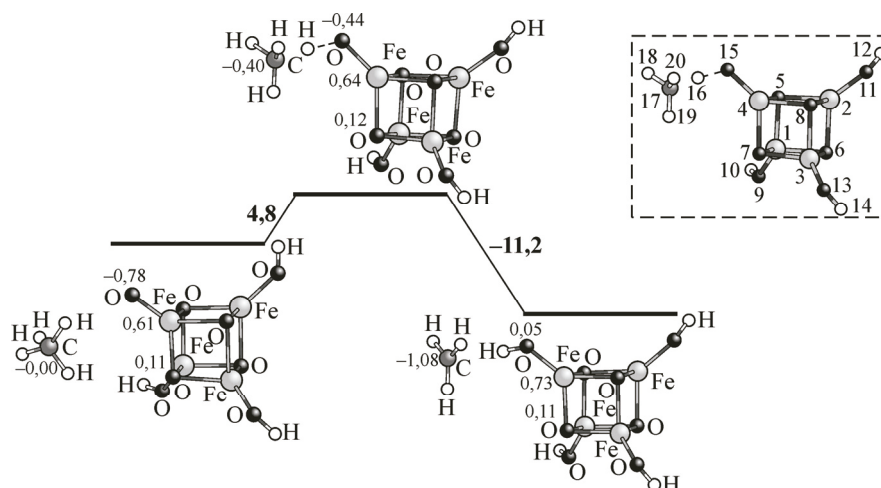


Рис. 5. Процесс отрыва водорода метана на оксильном кислородном центре из работы [46].

Числами с двумя знаками после запятой показаны величины поляризационной части спиновой плотности. Числами с одним знаком после запятой указаны изменения энергии в ккал/моль. Обведена пунктиром структура с нумерацией атомов

Необходимо заметить, что поскольку в комплексе ОК спиновые плотности (4,16) на Fe-центрах, связанных с гидроксильными группами, близки к плотности (4,01) на Fe-центре, связанном с оксильным оксо-центром, только поляризационная компонента ρ_s^p "оксильного" Fe-центра (0,61) наглядно показывает отличие этого центра от других Fe-центров, имеющих ρ_s^p , близкую к нулю (-0,06). Это означает, что Fe-центры, связанные с гидроксильными группами, содержат d -электроны с параллельными α спинами, не имеющих парных β спинов на соседних кислородсодержащих центрах, тогда как "оксильный" Fe-центр имеет один α спин, спаренный с β спином на оксильном атоме кислорода с ρ_s^p , равной -0,78. Для феррильного комплекса ФК ρ_s^p на металле и терминальном кислороде значительно меньше: 0,14 и -0,17 соответственно.

Таким образом, данный переход сопровождается перераспределением электронной плотности в локальной области, затрагивает лишь одну активную пару, поэтому и сопровождается небольшим изменением электронной плотности и энергии системы.

2. Реакция отрыва водорода от молекулы метана на активном центре. Роль оксильного кислорода. На терминальном кислородном центре, показанном на рис. 5, проанализирована реакция отрыва водорода от молекулы метана. В оксильном состоянии кислорода реакция протекает с небольшим барьером. Начальное состояние активного центра близко к состоянию, приведенному на рис. 2. Спиновая плотность на молекуле метана близка к 0.

Отметим, что спиновая плотность на отрываемом атоме водорода на всех этапах реакции незначительна, но через него в процессе реакции отрицательная спиновая плотность с оксильного кислорода переносится на углерод. При этом увеличивается степень спиновой поляризации (и степень спинового смешивания, проявляемая через среднее значение $\langle \hat{S}^2 \rangle$), причем после отрыва водорода активный кислород приобретает даже небольшую положительную поляризационную спиновую плотность. Делокализационная составляющая спиновой плотности на кислороде при этом меняется мало (см. табл. 3, 4 и 5).

Интересен анализ динамики спиновой плотности в базисе парных орбиталей. Как и в случае первого примера, в данном случае имеется одна активная пара (см. табл. 4), которая в начале реакции полностью локализована на активном центре, формируя оксильное состояние концевго кислорода, и в дальнейшем определяет все изменения спиновой плотности в ходе реакции (рис. 6).

Т а б л и ц а 3

Малликеновские атомные заряды и спиновые плотности на этапах отрыва водорода в молекуле метана

N п/п	Атом	РЕ	РЕ	ПС	ПС	ПР	ПР	N п/п	Атом	РЕ	РЕ	ПС	ПС	ПР	ПР
		<i>q</i>	ρ_s	<i>q</i>	ρ_s	<i>q</i>	ρ_s			<i>q</i>	ρ_s	<i>q</i>	ρ_s	<i>q</i>	ρ_s
1	Fe	0,63	4,16	0,62	4,16	0,61	4,16	11	O	-0,59	0,30	-0,59	0,29	-0,60	0,29
2	Fe	0,58	4,16	0,57	4,16	0,60	4,16	12	H	0,29	0,01	0,28	0,01	0,28	0,01
3	Fe	0,64	4,16	0,63	4,16	0,61	4,16	13	O	-0,59	0,30	-0,60	0,29	-0,60	0,28
4	Fe	0,43	4,01	0,49	4,08	0,60	4,15	14	H	0,29	0,01	0,28	0,01	0,28	0,01
5	O	-0,27	0,56	-0,30	0,53	-0,32	0,54	15	O	-0,27	-0,50	-0,41	-0,19	-0,57	0,30
6	O	-0,31	0,54	-0,31	0,54	-0,31	0,54	16	H	0,15	-0,01	0,30	0,00	0,33	-0,02
7	O	-0,25	0,49	-0,30	0,52	-0,32	0,54	17	C	-0,56	0,00	-0,55	-0,40	-0,47	-1,08
8	O	-0,29	0,49	-0,30	0,54	-0,32	0,54	18	H	0,13	0,00	0,16	0,01	0,16	0,04
9	O	-0,59	0,30	-0,59	0,29	-0,60	0,29	19	H	0,14	0,00	0,16	0,01	0,16	0,04
10	H	0,29	0,01	0,29	0,01	0,28	0,01	20	H	0,14	0,00	0,16	0,01	0,16	0,04

Примечание. Состояния атомов с заметными изменениями заряда или спиновой плотности выделены жирным шрифтом.

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты разложения по детерминантам, дающим основной вклад в волновую функцию, и интегралы перекрывания активных пар

Параметр	Реагент (РЕ)	Переходное состояние (ПС)	Продукты (ПР)
C^0	0,6078	0,4927	0,1006
C_{81}^1	0,7822	0,8528	0,9802
$(C^0)^2 + (C_{81}^1)^2$	0,9726	0,9700	0,9709
$\langle a_{81} b_{81} \rangle$	0,6090	0,5003	0,1021

Примечание. Для каждой структуры брались коэффициенты с величиной, больше 0,1 и затем для выбранных таким путем коэффициентов добавлялись их значения для остальных структур. По этой причине в таблице отсутствуют коэффициенты, которые для всех структур меньше 0,1, но больше минимальных значений, включенных в таблицу. Этим объясняется, что суммарный вклад указанных состояний составляет не более 97—98 %.

3. BS синглет. В исследованиях механизмов окисления на оксидных катализаторах с терминальным оксо-центром, например в оксиде ванадия V_2O_5 , как правило, рассматривается состояние с восстановленным металлическим центром, возникающее при отрыве атома кислорода. Поскольку исходная система является диамагнитной, а при отрыве кислорода на металле формально остается два электрона, возникает вопрос о магнетизме восстановленных центров. Нами рассмотрена простая модель из двух взаимодействующих димеров $V_2O_3(OH)_4$, позволяющая проанализировать отрыв ванадиевого кислорода с последующим образованием мостикового оксо-центра (рис. 7) и проследить изменение спиновой конфигурации системы. Второй димер этой модели с окисленными металлическими центрами использован для демонстрации образования мостикового оксо-центра при условии достаточного сближения с восстановленным центром.

В решениях с нулевой проекцией спина спиновая плотность на восстановленном металлическом центре (V23 на рис. 7) комплекса $V_2O_2(OH)_4$ почти равна нулю. Однако степень спинового смешивания при этом близка к 1 (табл. 7). Анализ парных орбиталей для модели с восста-

Т а б л и ц а 5

Малликеновские атомные заряды и компоненты спиновой плотности на этапах отрыва водорода в молекуле метана

N п/п	Атом	РЕ	ПС	ПР	РЕ	ПС	ПР	РЕ	ПС	ПР
		ρ_s	ρ_s	ρ_s	ρ_s^u	ρ_s^u	ρ_s^u	ρ_s^p	ρ_s^p	ρ_s^p
1	Fe	4,16	4,16	4,16	4,22	4,22	4,21	-0,06	-0,06	-0,05
2	Fe	4,16	4,16	4,16	4,23	4,22	4,22	-0,06	-0,06	-0,06
3	Fe	4,16	4,16	4,16	4,23	4,22	4,21	-0,06	-0,06	-0,05
4	Fe	4,01	4,08	4,15	3,40	3,44	3,42	0,61	0,64	0,73
5	O	0,56	0,53	0,54	0,51	0,45	0,46	0,05	0,08	0,08
6	O	0,54	0,54	0,54	0,49	0,49	0,50	0,05	0,05	0,05
7	O	0,49	0,52	0,54	0,39	0,40	0,43	0,11	0,12	0,11
8	O	0,49	0,54	0,54	0,39	0,47	0,47	0,11	0,07	0,07
9	O	0,30	0,29	0,29	0,27	0,26	0,26	0,02	0,02	0,02
10	H	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
11	O	0,30	0,29	0,29	0,27	0,27	0,26	0,02	0,02	0,02
12	H	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
13	O	0,30	0,29	0,28	0,28	0,26	0,26	0,02	0,02	0,02
14	H	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
15	O	-0,50	-0,19	0,30	0,28	0,25	0,25	-0,78	-0,44	0,05
16	H	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	-0,03
17	C	0,00	-0,40	-1,08	0,00	0,00	0,00	-0,00	-0,40	-1,08
18	H	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
19	H	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
20	H	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04

Примечание. Состояния атомов с заметными изменениями заряда или спиновой плотности выделены жирным шрифтом.

новленным центром (см. рис. 7, *a*) и модели с мостиковым кислородом (см. рис. 7, *б*) показывает, что BS синглетные решения имеют одну разделенную пару, локализованную либо практически полностью на одном атоме ванадия (модель *a* на рис. 8, $\langle a|b \rangle = 0,33$), либо на двух соседних атомах ванадия (модель *б* на рис. 8: $\langle a|b \rangle = 0,01$). Остальные пары имеют интеграл перекрытия порядка 0,999 и не дают заметного вклада в спиновую плотность. Таким образом, можно сказать, что при отрыве ванадийского кислорода на металлический центр "возвращаются" два электрона с антипараллельными спинами. Поскольку $\langle S^2 \rangle = 1$, эти электроны оказываются на различных почти ортогональных орбиталях и в основном локализованных на металле.

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты разложения по детерминантам, дающим основной вклад, и интеграл перекрытия активной пары (102) из рис. 8

Параметр	Модель <i>a</i>	Модель <i>б</i>	Параметр	Модель <i>a</i>	Модель <i>б</i>
C^0	0,3308	0,0132	$C_{100,102}^2$		0,0461
C_{102}^1	0,9437	0,9951	$C_{100,102}^2$		0,0579
$C_{98,102}^2$		0,0454	$(C^0)^2 + (C_{102}^1)^2 + \dots$	1,0000	1,0000
$C_{99,102}^2$		0,0458	$\langle a_{102} b_{102} \rangle$	0,3308	0,0133

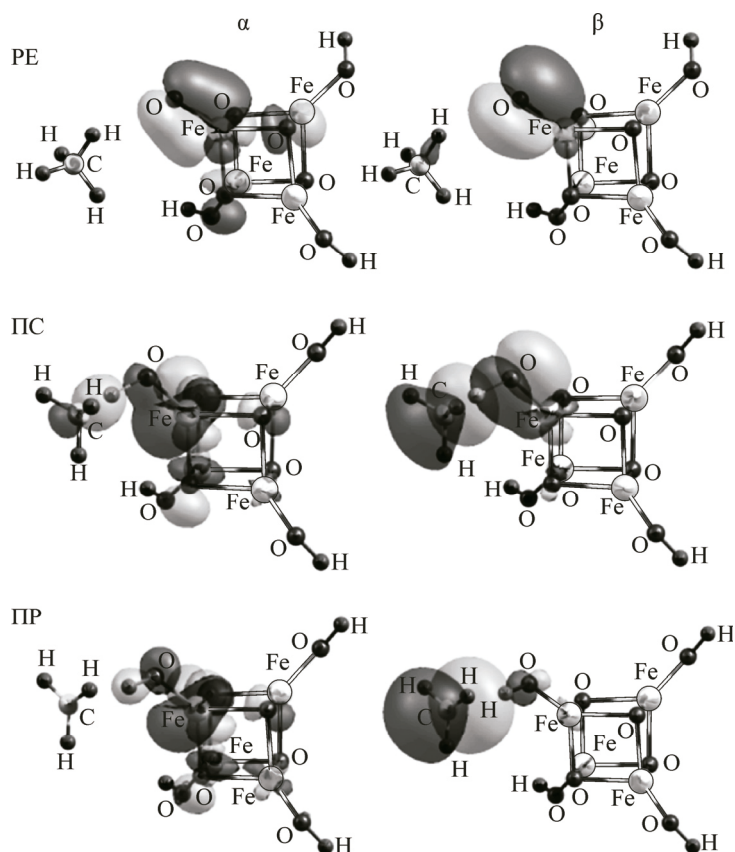


Рис. 6. Активные пары орбиталей со спином α и β в процессе отрыва водорода метана для реагентов РЕ (интеграл перекрытия $t = 0,61$), переходного состояния ПС ($t = 0,50$), продуктов ПР ($t = 0,10$)

Последнее обстоятельство определяет почти нулевую малликовскую атомную спиновую плотность.

При сближении димеров до расстояния 3 \AA между восстановленным центром $V(3+)$ одного димера и центром $V(5+)$ другого димера ванадилный кислород занимает симметричное мости-

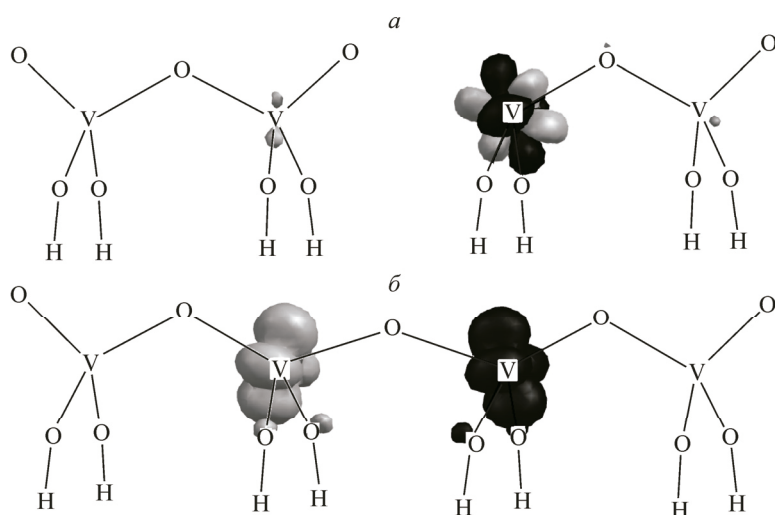


Рис. 7. Изменение спиновой плотности (светлый цвет — положительная плотность, темный цвет — отрицательная плотность) для взаимодействующих димеров $V_2O_3(OH)_4$ и $V_2O_4(OH)_2$ на расстоянии более 4 \AA (а) и расстоянии $3,8 \text{ \AA}$, когда ванадилный кислород димера $V_2O_3(OH)_4$ переходит в мостиковое положение (б)

Т а б л и ц а 7

Атомные заряды и компоненты спиновой плотности в двух BS синглетных решений (рис. 7)

N п/п	Атом	Модель a , $\langle S^2 \rangle = 0,89$				Модель b , $\langle S^2 \rangle = 1,01$			
		q	ρ_s	ρ_s''	ρ_s^p	q	ρ_s	ρ_s''	ρ_s^p
11	O	-0,62	-0,01	0,00	-0,01	-0,57	-0,01	0,00	-0,01
12	O	-0,62	-0,01	0,00	-0,01	-0,57	-0,01	0,00	-0,01
22	V	1,27	0,05	0,00	0,05	1,30	-0,01	0,00	-0,01
23	V	1,13	-0,07	0,00	0,07	1,29	-1,00	0,00	-1,00
24	V	1,27	0,08	0,00	0,08	1,28	1,00	0,00	1,00
25	V	1,30	0,00	0,00	0,00	1,30	0,01	0,00	0,01

Примечание: Для BS синглета спиновая плотность имеет только поляризационную компоненту.

ковое положение. Через мостиковый кислород один электрон центра V(3+) переносится на соседний центр V(+5) мостика, выравнивая их окислительные состояния до 4+. В результирующей структуре возникает антиферромагнитное связывание спинов $S = 1/2$ на металлических центрах. С точки зрения энергетики отрыва кислорода образование мостика V(4+)—O—V(4+) приводит к значительной компенсации потери энергии при отрыве ванадиевого кислорода с 140 до 35 ккал/моль. Необходимо отметить, что данная задача возникла под влиянием результатов Авдеева и Тапилина, которые рассмотрели отрыв ванадиевого кислорода с последующим образованием описанного выше мостика для нанесенного оксида ванадия V₂O₅/TiO₂ [47]. По расчетным данным этой работы, полученным периодическим методом DFT, атом восстановленного V(3+) не может приблизиться к V(5+) из-за ограничивающего влияния TiO₂, и хотя ванадиевый кислород "опускается", стремясь занять мостиковое положение и скомпенсировать повышение энергии восстановленного ванадиевого центра, результирующая структура с расстоянием V(3+)—V(5+) около 4 Å не является симметричным мостиком. Это обстоятельство объясняет, на наш взгляд, незначительную компенсацию затрат энергии на отрыв терминального кислорода.

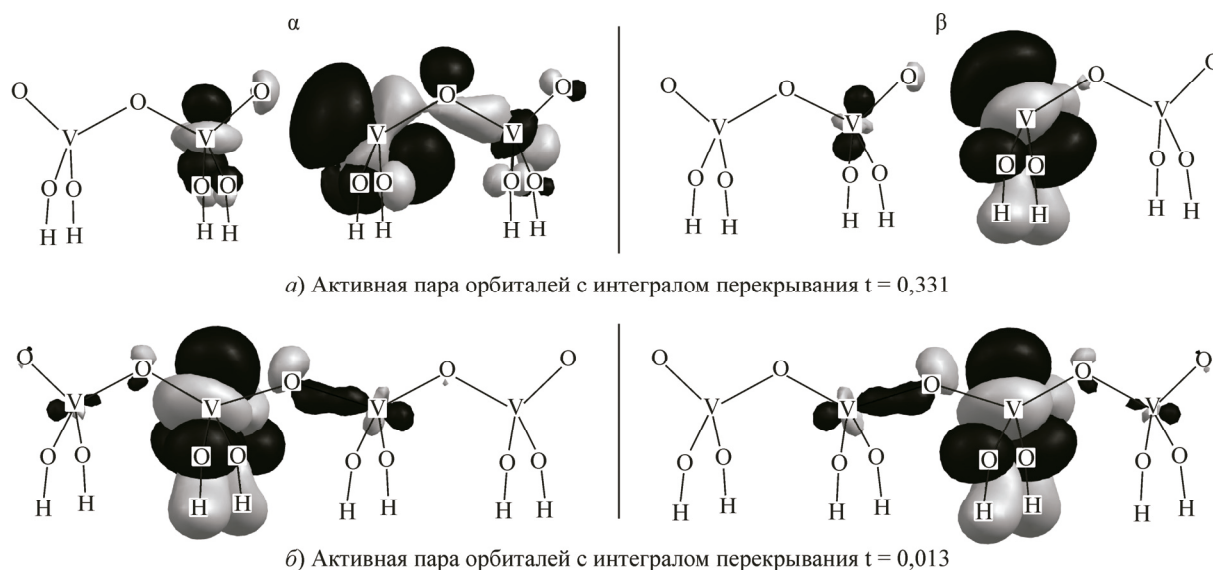


Рис. 8. Изменение локализации расщепленной пары (102) при сближении двух фрагментов (модель a) и образовании мостикового кислорода (модель b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре была представлена схема анализа спин-поляризованных решений в теории Хартри—Фока и функционала плотности, основанная на разложении спин-поляризованного решения в базисе парных орбиталей по детерминантам, описывающим идеализированные (базовые) конфигурации с одной, двумя и т.д. парами пространственно полностью разделенных орбиталей α и β электронов. Базовые детерминанты аналогичны основному и возбужденным состояниям в методе конфигурационного взаимодействия и интерпретируются в химически понятных терминах электронных конфигураций с ковалентными связями, переносом заряда, антиферромагнитным взаимодействием и т.п. Показано, как "парное" разложение спин-поляризованного детерминанта позволяет количественно определять вес таких конфигураций (и вклады чистых спиновых состояний, порождаемых данной конфигурацией) в найденное решение. В частности, детально рассмотрен гидроксоподобный тетрамер железа, содержащий группу $[\text{FeO}]^{2+}$ с короткой (феррильное состояние) и длинной (окисильное состояние) связью Fe—O. Малликеновская спиновая плотность на кислороде данной группы различается качественно: 0,4 и $-0,5$ для феррильного и окисильного состояния соответственно. В терминах "парного" разложения эти два состояния могут быть отнесены соответственно к "ковалентному" детерминанту D^0 (с весом 89 %) и спин-поляризованному детерминанту D^1 (с весом 60 %), описывающему состояние с переносом заряда с кислорода на металл. Более того, развитый парный анализ позволяет выделить из спиновой плотности делокализационную и поляризационную компоненты, соответствующие ковалентному и спин-поляризованному детерминанту. Так, для феррильного и окисильного оксо-центра поляризационная компонента составляет $-0,17$ и $-0,78$ соответственно.

Указанные различия в электронной структуре приводят к принципиальному отличию в реакционной способности по отношению к отрыву водорода метана описываемым кислородным центром. Так, для феррильного состояния барьер отрыва составляет 25 ккал/моль, тогда как для окисильного центра барьер оказывается в 5 раз меньше — всего 5 ккал/моль. Связано это с тем, что при возникновении аниона OH^- вместо феррильного оксо-центра, имеющего формально степень окисления 2-, металл должен восстанавливаться с 4+ до 3+. А это энергетически затратный процесс. В то же время окисильный оксо-центр уже находится в степени окисления 1-, поэтому возникновение гидроксильного аниона практически не затрагивает состояние металла и проходит через минимальный барьер, близкий экспериментальному барьеру (около 7 ккал/моль) процесса отрыва водорода метана анион-радикалом атомарного кислорода $\text{O}^- + \text{CH}_4 = \text{OH}^- + \text{CH}_3$ [48].

Разработанная одним из нас (С.Ф.Р) программа U2R реализует описанный анализ спин-поляризованных решений, полученных в популярных пакетах Gaussian, ADF и NWChem, и может быть бесплатно передана автором всем желающим по запросу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Löwdin P.O. // Phys. Rev. — 1955. — **97**, N 6. — P. 1509 — 1520.
2. Amos A.T., Hall G.G. // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. — 1961. — **263**, N 1315. — P. 483 — 493.
3. King H.F., Stanton R.E., Kim H., Wyatt R.E., Parr R.G. // J. Chem. Phys. — 1967. — **47**, N 6. — P. 1936 — 1940.
4. Martin R., Davidson E. // Phys. Rev. A. — 1977. — **16**, N 4. — P. 1341 — 1346.
5. Martin R.L. // J. Chem. Phys. — 2003. — **118**, N 11. — P. 4775 — 4777.
6. Chipman D.M. // Theor. Chim. Acta. — 1992. — **82**, N 1-2. — P. 93 — 115.
7. Zilberberg I., Ruzankin S.Ph., Malykhin S., Zhidomirov G.M. // Chem. Phys. Lett. — 2004. — **394**, N 4-6. — P. 392 — 396.
8. EMR of Paramagnetic Molecules / L.J. Berliner, J. Reuben (Ed). — Boston, MA: Springer US, 1993. — V. 13.
9. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry. — Institute of physics publishing, 1996.
10. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. — 1958. — **28**, N 6. — P. 1188 — 1192.
11. McConnell H.M., Chesnut D.B. // J. Chem. Phys. — 1958. — **28**, N 1. — P. 107 — 117.
12. Cano J., Ruiz E., Alvarez S., Verdaguer M. // Comments Inorg. Chem. — 1998. — **20**, N 1. — P. 27 — 56.
13. Yonezawa T. // J. Chem. Phys. — 1969. — **51**, N 2. — P. 669.

14. Yonezawa T., Nakatsuji H., Kawamura T., Kato H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1969. – **42**, N 9. – P. 2437 – 2449.
15. Amos T., Snyder L.C. // *J. Chem. Phys.* – 1964. – **41**, N 6. – P. 1773.
16. Harriman J.E. // *J. Chem. Phys.* – 1964. – **40**, N 10. – P. 2827.
17. Chipman D.M., Carmichael I., Feller D. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – **95**, N 12. – P. 4702 – 4708.
18. Chipman D.M. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – **94**, N 10. – P. 6632 – 6637.
19. Wittbrodt J.M., Schlegel H.B. // *J. Chem. Phys.* – 1996. – **105**, N 15. – P. 6574.
20. Ruzankin S.Ph., Lyskov I., Zilberberg I.L. // *Int. J. Quantum Chem.* – 2012. – **112**, N 18. – P. 3052 – 3058.
21. Ruzankin S.Ph. U2R program.
22. Майер И. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул / под ред. А.Л. Чугреева. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.
23. Forsythe G.E., Moler C.B. *Computer Solution of Linear Algebraic Systems (Automatic Computation)*. Englewood Cliffs: N. J.: Prentice-Hall, Inc., 1967.
24. Zilberberg I., Ruzankin S. // *J. Comput. Chem.* – 2010. – **31**, N 1. – P. 84 – 89.
25. Zilberberg I., Ruzankin S. // *Phys. Rev. A.* – 2010. – **82**, N 4. – P. 42505.
26. Karadakov P. // *Int. J. Quantum Chem.* – 1985. – **27**, N 6. – P. 699 – 707.
27. Zilberberg I., Ruzankin S. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **394**, N 1-3. – P. 165 – 170.
28. McWeeny R. // *Rev. Mod. Phys.* – 1960. – **32**, N 2. – P. 335 – 369.
29. Wang J., Becke A.D., Smith Jr V.H. // *J. Chem. Phys.* – 1995. – **102**, N 8. – P. 3477 – 3480.
30. Cohen A.J., Tozer D.J., Handy N.C. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **126**, N 21. – P. 214104.
31. Clark A.E., Davidson E.R. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – **115**, N 16. – P. 7382 – 7392.
32. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* – 1955. – **23**, N 10. – P. 1833.
33. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09: Gaussian 09*. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2009.
34. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. // *J. Comput. Chem.* – 2001. – **22**, N 9. – P. 931 – 967.
35. Fonseca Guerra C., Snijders J.G., te Velde G., Baerends E.J. // *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)*. – 1998. – **99**, N 6. – P. 391 – 403.
36. Baerends E.J., Ziegler T., Autschbach J., Bashford D., Bérces A., Bickelhaupt F.M., Bo C., Boerrigter P.M., Cavallo L., Chong D.P., Deng L., Dickson R.M., Ellis D.E., Faassen M. van, Fan L., Fischer T.H., Guerra C.F., Franchini M., Ghysels A., Giammona A., Gisbergen S.J.A. van, Götz A.W., Groeneveld J.A., Gritsenko O.V., Grüning M., Gusarov S., Harris F.E., Hoek P. van den, Jacob C.R., Jacobsen H., Jensen L., Kaminski J.W., Kessel G. van, Kootstra F., Kovalenko A., Krykunov M.V., Lenthe E. van, McCormack D.A., Michalak A., Mitoraj M., Morton S.M., Neugebauer J., Nicu V.P., Noodleman L., Osinga V.P., Patchkovskii S., Pavanello M., Philipsen P.H.T., Post D., Pye C.C., Ravenek W., Rodriguez J.I., Ros P., Schipper P.R.T., Schoot H. van, Schreckenbach G., Seldenthuis J.S., Seth M., Snijders J.G., Solà M., Swart M., Swerhone D., Velde G. te, Vernooijs P., Versluis L., Visscher L., Visser O., Wang F., Wesolowski T.A., Wezenbeek E.M. van, Wiesenekker G., Wolff S.K., Woo T.K., Yakovlev A.L. *ADF2014*. Amsterdam, The Netherlands: SCM, Theoretical Chemistry, 2014.
37. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – **181**, N 9. – P. 1477 – 1489.
38. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098 – 3100.
39. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
40. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 2. – P. 785 – 789.
41. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J. // *J. Chem. Phys.* – 1971. – **54**, N 2. – P. 724.
42. Binning R.C., Curtiss L.A. // *J. Comput. Chem.* – 1990. – **11**, N 10. – P. 1206 – 1216.
43. McLean A.D., Chandler G.S. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**, N 10. – P. 5639.
44. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – **80**, N 7. – P. 3265.
45. Zhurko G.A. ChemCraft program: <http://chemcraftprog.com/>
46. Shubin A.A., Ruzankin S.Ph., Zilberberg I.L., Taran O.P., Parmon V.N. // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – **619**. – P. 126 – 132.
47. Avdeev V.I., Tapilin V.A. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 33. – P. 14941 – 14945.
48. Viggiano A.A., Morris R.A., Miller T.M., Friedman J.F., Menezes-Barreto M., Paulson J.F., Michels H.H., Hobbs R.H., Montgomery Jr. J.A. // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing. – 1997. – **106**, N 20. – P. 8455.