

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

ЗАХАРОВ АНТОН БОРИСОВИЧ



УДК 544.182+544.163.2

**Оптичні та нелінійно оптичні властивості π -спряжених олігомерів
в локальній теорії зв'язаних кластерів**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Іванов Володимир Венедиктович
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри хімічного матеріалознавства

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Стрижак Петро Євгенович
Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН
України, завідувач відділу каталітичних синтезів на основі
одновуглецевих молекул

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник

Степаньян Степан Григорович
Фізико-технічний інститут низьких температур імені
Б. І. Веркіна НАН України,
старший науковий співробітник відділу молекулярної
біофізики

Захист відбудеться «26» травня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені
В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи 4, аудиторія 7-79.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022,
м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «26» квітня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради



О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Стрімке зростання обчислювальних можливостей в останнє десятиріччя відкриває значні перспективи в прогнозуванні властивостей нових функціональних матеріалів. Технологічну послідовність: прогнозування властивостей – синтез матеріалу – тестування, можна, завдяки попередньому теоретичному дослідженню, значно скоротити. У зв'язку з цим, особлива увага теоретичної хімії прикута до створення розрахункових методів і, далі, відповідних обчислювальних комплексів, здатних надійно прогнозувати низку властивостей. Особливо важливою є проблема розрахунків оптичних і нелінійно-оптичних властивостей π -спряжених полімерних систем. Широкі перспективи використання спряжених полімерів в оптичних пристроях (генератори високочастотного випромінювання, генератори сумарних і різницевої частот, фазові, амплітудні та частотні модулятори світла) пригорнули до себе увагу багатьох дослідників. Серед молекулярних параметрів, інформація про які є критично важливою, – енергії електронних збуджень, зарядовий розподіл, поляризованості та гіперполяризованості. Однак, для адекватного теоретичного опису вказаних систем і властивостей необхідно забезпечити значну точність урахування ефектів електронної кореляції. Доступні квантово-хімічні методи дають можливість точно описати відносно невеликі (ще й лише компактні) системи. Розрахунок протяжних (квазіодновимірних) π -спряжених систем на сьогоднішній день є значною проблемою квантової хімії.

У зв'язку з цим, актуальною є задача розробки квантово-хімічного методу, який здатен описати значну частину кореляційних ефектів, що гарантує адекватний опис шуканих молекулярних параметрів протяжних π -систем. Знаходження такого методу вбачається нами як певний розв'язок фундаментальної дилеми: «реалістичний Гамільтоніан та наближена хвильова функція, чи модельний Гамільтоніан та точна хвильова функція?». Запропонований нами розв'язок проблеми знайдено на шляху використання високоточного методу зв'язаних кластерів (*Coupled Cluster*, CC), що здійснено на ідеології локального підходу до ефектів електронної кореляції. Реалізація локальної теорії CC на напівемпіричному рівні здатна подолати проблему адекватного опису полімерних (нано)систем, що включають сотні або навіть тисячі атомів карбону.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: роботу виконано на кафедрі хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна відповідно до НДР № 0113U002428 «Нові концепції і засоби багатомасштабного моделювання та прогнозування властивостей матеріалів, упорядкованих на нано- та мікрорівнях», та в науково-дослідному інституті хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна відповідно до НДР № 0112U007569 «Теоретичне моделювання електронної будови і магнітних характеристик наноструктурованих матеріалів типу спінових дробин, нанотрубок, та аніон-радикальних солей».

Мета і завдання дослідження. Основна мета роботи – розробити локальний квантово-хімічний підхід на основі методів теорії CC для розрахунку оптичних та нелінійно-оптичних властивостей π -спряжених систем, що містять тисячі атомів

карбону; оцінити енергії електронних переходів, зарядовий розподіл та граничні питомі поляризованості та гіперполяризованості для ряду π -спряжених вуглеводнів. Завдання роботи полягали в тому, щоб:

1. Розробити π -електронний локальний CC підхід до урахування ефектів електронної кореляції для систем, що містять тисячі атомів карбону.
2. Розробити та реалізувати програмний комплекс для розрахунку оптичних та нелінійно-оптичних параметрів молекулярних систем.
3. Провести порівняльний аналіз чисельних результатів існуючих методів опису взаємодії молекулярних систем із зовнішнім електричним полем.
4. Оцінити ефективність розробленого підходу на прикладі різноманітних π -спряжених олігомерних систем та порівняти результати його застосування з більш точними методами.
5. Отримати значення граничних питомих оптичних та нелінійно-оптичних параметрів π -спряжених молекулярних систем різних класів.

Об'єкти дослідження: електричні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості π -спряжених вуглеводнів (квазіодновимірних, плоских двовимірних та нанорозмірних).

Предмет дослідження: структура хвильової функції; електронний розподіл; енергії електронних переходів; поляризованості; перші та другі гіперполяризованості; коулсонівські поляризованості: атом-атом, атом-зв'язок, зв'язок-зв'язок.

Методи дослідження: неемпіричні та напівемпіричні методи квантової хімії, програмний пакет GAMESS; авторський програмний пакет HELIOS для розрахунку дипольних поляризованостей та гіперполяризованостей а також електронних збуджень у π -електронному наближенні.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблено та програмно реалізовано новий квантовохімічний підхід для розрахунку оптичних та нелінійно-оптичних характеристик олігомерних молекулярних систем в π -електронному наближенні, з урахуванням ефектів електронної кореляції на локальному рівні, метод *cue-CCSD (Covalently Unbonded molecules of Ethylene – Coupled Cluster Singles and Doubles)*.
2. В рамках запропонованого одноелектронного базису ковалентно незв'язаних етиленових фрагментів (*cue*), розроблено топологічну інтерпретацію кореляційних ефектів в рамках поняття «радіус кореляції».
3. Встановлено значну ефективність розробленого методу (у порівнянні з іншими розрахунковими методами та доступними експериментальними даними) при дослідженні нелінійно-оптичних характеристик спряжених молекул.
4. Для низки π -спряжених полімерів проведено порівняльний аналіз нелінійно-оптичних параметрів. Встановлено структурні особливості π -систем, що гарантують значні оптичні нелінійності.

Практичне значення одержаних результатів. Представлені граничні значення питомих (гіпер)поляризованостей можуть бути використані як відправна точка у пошуку нових функціональних матеріалів із заданими оптичними властивостями.

Розроблений автором програмний комплекс **HELIOS** (*High Electron Local Interaction in Oligomer Systems*) є теоретичним інструментом для прогнозування енергій оптичних π -збуджень та нелінійно-оптичних молекулярних характеристик ще не синтезованих систем, для оцінки перспектив їхнього використання в оптичних пристроях.

Результати дослідження використано в освітньому процесі кафедри хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна при оновленні змісту лекцій та лабораторного практикуму дисциплін «Прикладна квантова хімія» та «Теоретичні методи хімії поверхні та твердого тіла (квантова хімія твердого тіла)».

Особистий внесок здобувача. Мета та задачі дисертаційної роботи сформульовані за безпосередньої участі дисертанта. Автор брав участь у розробці підходу на основі π -електронного варіанта методу CCSD з використанням базису *сue*. Автором розроблено та тестовано програмний комплекс **HELIOS**, проведено розрахунки поляризованостей, гіперполяризованостей, коулсонівських поляризованостей, енергій електронних збуджень, електронного розподілу для π -спряжених молекулярних систем. Також автором розроблено програмний код генерації та візуалізації геометрії нанорозмірних систем (вуглецеві нанотрубки, графенові фрагменти, нанотори) для подальшого використання в комплексі **HELIOS**. Співавтори опублікованих робіт за темою дисертації: проф. В. В. Іванов (науковий керівник) – формулювання наукового напрямку, основних концепцій та мети дисертації, планування та постановка задач, участь у написанні статей; проф. Л. Адамович (університет Арізони, Тусон, США) – обговорення результатів, участь у написанні статей; проф. А. В. Лузанов (НТК «Інститут монокристалів») – обговорення результатів розрахунків, участь у написанні статті.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації були представлені на конференціях всеукраїнського та міжнародного рівнів: IV International Conference «Modern problems of physical chemistry» (Донецьк, Україна, 2009), International Conference Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects (Харків, Україна, 2009), «П'ята Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013» (Харків, Україна, 2013), XVII Украинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых в рамках международного года химии ООН (Харків, Україна, 2013), IX Всеукраїнська наукова конференція «Комп'ютерні технології навчального і наукового призначення з хімії – 2012» (Донецьк, Україна, 2012), Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, Росія, 2013), 5th International Symposium Methods and Applications of Computational Chemistry «МАСС'5» (Харків, Україна, 2013), Spectroscopy of Molecules and Crystals XXII International School-Seminar (Чинадієво, Україна, 2015), 4th International Scientific and Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter LUMCOS – 2015» (Харків, Україна, 2015).

Публікації. За темою дисертації автором опубліковано 6 статей у фахових наукових виданнях та 9 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та 4 додатки. Робота викладена на 249 сторінках машинописного тексту, містить 72 таблиці, 64 рисунки. Список літературних джерел містить 315 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, показано її актуальність, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів.

У **розділі 1** (огляд літератури) надано основи нелінійної оптики та об'єкти дослідження. Охарактеризовані теоретичні підходи, які дозволяють описати відгук молекулярної системи на зовнішнє електричне поле (нелінійно-оптичні параметри). Надано ключові поняття проблеми урахування ефектів електронної кореляції (ЕК).

Наведено основи методу СС, хвильова функція якого, у найбільш загальному вигляді, може бути записана як

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |0\rangle, \quad (1)$$

де $|0\rangle$ – референсний (в стандартній теорії гартрі-фоківський, *Hartree-Fock*, HF) детермінант, а кластерний оператор

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (2)$$

генерує суперпозиції збуджених конфігурацій відносно $|0\rangle$. Також у першому розділі описано основи локальної теорії ЕК та сучасний стан квантово-хімічних розрахунків (нелінійно)оптичних властивостей молекулярних систем.

Розділ 2 присвячено опису особливостей π -електронної напівемпіричної теорії СС та лінійного відгуку (*Linear Response*, LR), обчислення похідних від енергії, та підходів до ітеративного знаходження кластерних амплітуд.

У **підрозділі 2.1** приведено деталі параметризації методу Попла-Парізера-Парра (*Pople-Pariser-Parr*, PPP), що використовується як теоретична основа в розробленому автором розрахунковому комплексі **HELIOS** для опису оптичних збуджень та (гіпер)поляризованостей.

У **підрозділі 2.2** наведено основи теорії СС в π -електронному наближенні. Викладено основні уявлення про теорію унітарних груп для отримання робочих рівнянь методу CCSD, в рамках якої кластерні оператори (2) виражаються наступним чином

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a E_{ai}, \quad \hat{T}_2 = \sum_{(i,a)>(j,b)} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}, \quad (3)$$

де t_i^a та t_{ij}^{ab} – амплітуди, що характеризують внесок збуджених конфігурацій ($\langle \cdot |^a_i$ та $\langle \cdot |^{ab}_{ij}$ відповідно) в хвильову функцію, а оператори E_{ai} та E_{bj} є генераторами унітарної групи, які можна представити в термінах операторів вторинного квантування (a_{aa}^+ , a_{ia}):

$$E_{ai} = a_{aa}^+ a_{ia} + a_{ab}^+ a_{ib}. \quad (4)$$

Підрозділ 2.3 присвячено опису техніки прискорення ітераційної процедури розв'язку рівнянь методу CCSD – DIIS (*Direct Inverse in the Iterative Subspace*).

Схема DIIS передбачає побудову нової амплітудної матриці \tilde{t} на k -тій ітерації, базуючись на результатах попередніх m ітерацій:

$$\tilde{t}^{(k)} = c_0 t^{(k)} + c_1 t^{(k-1)} + \dots + c_m t^{(k-m)}, \quad (5)$$

при цьому інтерполяційні коефіцієнти c_m розраховуються при умові $\sum_{i=1}^m c_i = 1$.

Наведено особливості визначення оптимальних параметрів DIIS та проведено порівняння ефективності DIIS із результатами градієнтного методу.

У **підрозділі 2.4** описано техніку розрахунків величин, що є похідними від енергії системи:

$$\rho_{\mu\nu} = \frac{\partial E}{\partial h_{\mu\nu}} \quad (6), \quad \pi_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 E}{\partial h_{\mu\mu} \partial h_{\nu\nu}} \quad (7), \quad \pi_{\mu,\nu-\rho} = \frac{\partial^2 E}{\partial h_{\mu\mu} \partial h_{\nu\rho}} \quad (8), \quad \pi_{\mu-\nu,\rho-\sigma} = \frac{\partial^2 E}{\partial h_{\mu\nu} \partial h_{\rho\sigma}} \quad (9)$$

$$\mu_r = \left. \frac{\partial E(F)}{\partial F_r} \right|_{F=0} \quad (10), \quad \alpha_{rs} = \left. \frac{\partial^2 E(F)}{\partial F_r \partial F_s} \right|_{F=0} \quad (11), \quad \beta_{rst} = \left. \frac{\partial^3 E(F)}{\partial F_r \partial F_s \partial F_t} \right|_{F=0} \quad (12), \quad \gamma_{rstu} = \left. \frac{\partial^4 E(F)}{\partial F_r \partial F_s \partial F_t \partial F_u} \right|_{F=0}. \quad (13)$$

Серед цих величин – матричні елементи RDM1 (one-particle *Reduced Density Matrix*) (6), коулсонівські поляризованості (7-9), компоненти дипольного моменту (10), статична дипольна поляризованість (П) (11) а також статичні дипольні перша (12), та друга (13) гіперполяризованості (ГП). В формулах (6-13) використано позначення: $h_{\mu\nu}$ – матричні елементи одноелектронного Гамільтоніану, F_r – Декартові компоненти вектору напруженості зовнішнього електричного (статичного) поля. Виходячи з відповідних компонент, для П та ГП розраховуються також відповідні інваріанти – середні значення: $\langle \alpha \rangle$, $|\beta|$, та $\langle \gamma \rangle$.

Детально досліджено та описано подробиці процедури розрахунку чисельних похідних з використанням поліномів Лагранжа та методу найменших квадратів (МНК). При реалізації першого підходу вводиться функція для інтерполяції залежності енергії системи від напруженості зовнішнього електричного поля

$$E(F) = \sum_{i=0}^n \left[E(i\xi) \cdot \left(\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{F - i\xi}{i\xi - j\xi} \right) \right], \quad (14)$$

що дозволяє отримати рівняння для знаходження похідних. Наприклад, вираз для компоненти другої ГП можна записати у наступному вигляді

$$\gamma_{xxxx} = \frac{[-E^{(x)}(-2\xi) + 4E^{(x)}(-\xi) - 6E(0) + 4E^{(x)}(\xi) - E^{(x)}(2\xi)]}{\xi^4}, \quad (15)$$

де $E^{(x)}(i\xi)$ – енергія системи в полі з напруженістю $i\xi$, орієнтованим вздовж x .

Другий підхід припускає розрахунок усереднених коефіцієнтів полінома, що використовується для апроксимації залежності енергії від напруженості зовнішнього поля:

$$E(F_i) = E(0) + F_i \mu + \frac{1}{2} F_i^2 \alpha + \frac{1}{3!} F_i^3 \beta + \frac{1}{4!} F_i^4 \gamma + \dots + \frac{1}{N_m!} F_i^{N_m} x, \quad i = 1 \div N_p \quad (16)$$

де N_p – кількість точок, за якими усереднюється залежність, N_m – максимальна ступінь полінома, що апроксимується. Знаходження вектора похідних проводиться згідно зі стандартною процедурою МНК. Також у підрозділі описано процес визначення оптимальних параметрів методу скінченного поля.

В цілому, для довільного квантово-хімічного методу, розрахунки П та ГП можуть бути проведені в так званому релаксованому (для теорії CCSD позначаємо як r-CCSD) та не релаксованому (u-CCSD) варіанті. У першому, релаксованому, випадку для кожного значення напруженості зовнішнього поля розраховується свій набір МО. В нерелаксованому методі використовуються лише МО, що отримані за відсутності зовнішнього поля.

Підрозділ 2.5 присвячено загальному опису π -електронної теорії лінійного відгуку на зовнішнє гармонічне збурення. Хвильова функція методу LR-CCSD має вигляд:

$$|\Psi_{LRCCSD}\rangle = (r_0 + \hat{R}_1 + \hat{R}_2) e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle, \quad (17)$$

де число r_0 характеризує внесок референсного стану, а оператори \hat{R}_1 і \hat{R}_2 формують однократні та двократні збудження відносно $e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle$. Розв'язок рівняння Шредингера з хвильовою функцією (17) дозволяє отримати, зокрема, енергії електронних переходів системи, а також характеристики збуджених станів.

Розділ 3 присвячено опису розробленої в дисертації локальної теорії ЕК. Як одноелектронний базис використовується набір орбіталей незв'язаних етиленових фрагментів, що складають досліджувану систему у π -електронному наближенні, *sue*. Відповідний варіант методу CCSD в базисі *sue* позначається як sue-CCSD. В цьому методі набір *sue*-орбіталей використовується для формування референсного детермінанта, $|0\rangle$. Оператори \hat{T}_1 та \hat{T}_2 , діючи на $|0\rangle$, генерують електронні «стрибки» між структурними фрагментами π -спряженої системи (подвійними зв'язками). Метод sue-CCSD реалізовано в авторському програмному комплексі **HELIOS**.

У **підрозділі 3.1** детально досліджено базис *sue* та проаналізовано його зв'язок із локалізованими МО, отриманими за однією з стандартних схем (у роботі ми використовували метод Піпека-Мезея). Продемонстровано структуру локалізованих МО (LMO) для полієнів, поліаценів та графенових фрагментів (рис. 1).

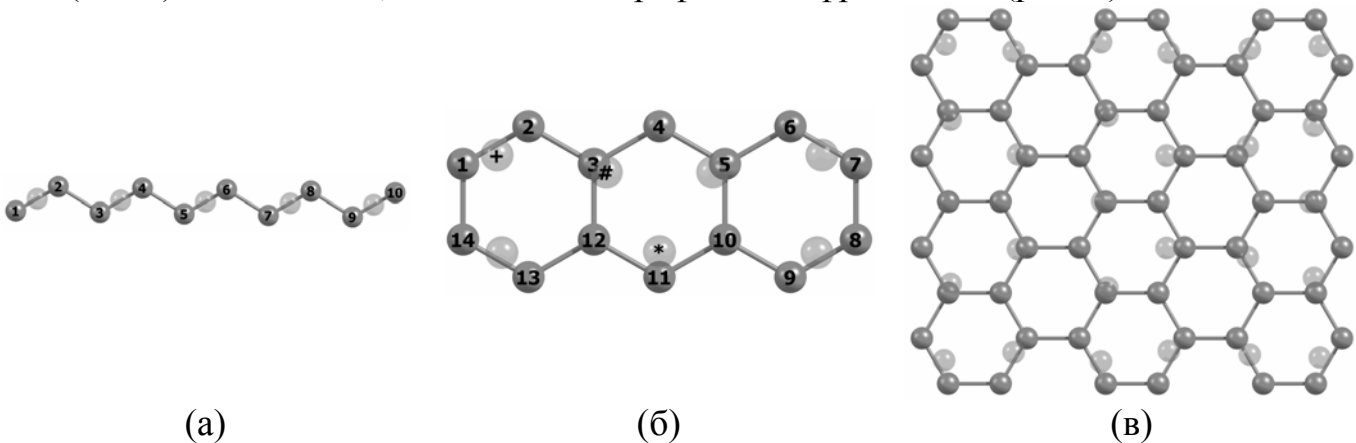


Рисунок 1. Положення центрів локалізованих МО для полієна (а), поліацена (б) та графенового фрагменту (в).

Усереднена локалізація LMO характеризується розташуванням орбітальних центрів. Для п'яти класів π -спряжених олігомерів розраховано граничні коефіцієнти локалізації, які демонструють потенціальну ефективність локальної теорії електронної кореляції стосовно обраних систем. При цьому, середні граничні

коефіцієнти локалізації (D_{deloc} та D_{loc} – середня кількість атомів на яких локалізовано Гартрі-Фоківську та локальну МО відповідно), не перевищують 3.5 для будь-яких систем та не залежать від їх розміру. В табл. 1 наведені вищевказані характеристики для типових систем (для нанотрубок використано типове позначення – CNT(n,m), *Carbon Nonotubes*).

Таблиця 1.

Гранична середня локалізація орбіталі до (D_{deloc}) та після (D_{loc}) процедури локалізації МО (N – кількість π -електронів)

	полієни	поліацени	графен	CNT (5,0)	CNT (5,5)
D_{deloc}	$0.667N$	$0.534N$	$0.438N$	$0.389N$	$0.479N$
D_{loc}	2.218	3.119	3.210	3.314	3.271
D_{deloc}/D_{loc}	$0.30N$	$0.17N$	$0.14N$	$0.12N$	$0.15N$

У підрозділі 3.2 докладно описано розроблену в дисертації ідеологію *sue*. В рамках цього підходу одноелектронний базис π -системи представлено як набір ковалентно-незв'язаних π -орбіталей молекул етилену. Отже, в π -системі, що включає певну кількість подвійних зв'язків, для кожного з них (*i-того*), до якого належить з пара атомів (χ_μ та χ_ν – відповідні атомні $2p_z$ -орбіталі) можна записати пару локальних (*sue*) МО у наступному вигляді:

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_\mu\rangle + |\chi_\nu\rangle), \quad |\tilde{\phi}_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_\mu\rangle - |\chi_\nu\rangle). \quad (18)$$

Тут перша орбіталь, $|\phi_i\rangle$, зв'язуюча, тоді як $|\tilde{\phi}_i\rangle$ – розпушуюча.

Слід зазначити, що *sue*-орбіталі неможливо побудувати з застосуванням стандартних процедур локалізації МО (на зразок Піпека-Мезея), які ґрунтуються на унітарних перетвореннях тільки зайнятих або тільки вакантних HF МО. В підрозділі наведено певні ілюстрації цієї обставини. Так, для квазі-нескінченного полієнового ланцюгу, ступінь примішування вакантних HF орбіталей до зайнятих становить близько $\bar{\eta} = 5\%$ від усієї сукупності трансформацій. Отже референсний стан побудований за допомогою *sue*-орбіталей не є ідеальним у HF сенсі. Слід зазначити, що $\bar{\eta}$ суттєво залежить від будови молекули (наприклад для поліаценів $\bar{\eta} \approx 20\%$). Важливим є також спосіб розташування подвійних зв'язків у π -системі. Тим не менш, присутність фактора $\exp(\hat{T}_1)$ у хвильовій функції (1) гарантує певний рівень релаксації орбітального базису.

Підрозділ 3.3 присвячено опису розрахункових спрощень, які з'являються при використанні *sue* базису в методах теорії СС. Перше спрощення стосується перетворень двохелектронних інтегралів. В рамках стандартного CCSD-підходу, в наближенні нульового диференційного перекриття (НДП), двохелектронний інтеграл розраховується згідно рівнянню:

$$[rs|tu] = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N C_{\mu r} C_{\mu s} C_{\nu t} C_{\nu u} \Gamma_{\mu\nu}, \quad (19)$$

де $\Gamma_{\mu\nu} = (\mu\mu|\nu\nu)$ – двоцентровий кулонівський інтеграл, а величини $C_{\mu\nu}$, та ін. – коефіцієнти МОЛКАО. Виходячи з цього, для обчислення лише одного інтегралу

потрібно $4N^2$ дійсних добутків та N^2 дійсних додавань ! В рамках ідеології *sue*, розрахунок двохелектронних інтегралів спрощується до наступного виразу

$$[rr | ss'] = -\frac{1}{4}[\Gamma_{ac} - \Gamma_{ad} + \Gamma_{bc} - \Gamma_{bd}], \quad (20)$$

який вбачає лише один дійсний добуток. Більш того, вартість розрахунку одного інтегралу не залежить від загальної кількості π -електронів у молекулі.

Наступне спрощення стосується кількості складових у розрахунках матричних елементів Гамільтоніану (\hat{H}) при знаходженні амплітуд збуджених конфігурацій (3), (4). Наприклад, одна з компонент, що відповідає проекції \hat{T}_2^2 на двократно збуджені конфігурації $\langle \hat{H} | \hat{T}_2^2 | 0 \rangle$, має вигляд:

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k \sum_l \sum_c \sum_d [kc || ld] \frac{1}{4} t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab}, \quad (21)$$

де двохелектронний інтеграл $[kc || ld] = [kc | ld] - [kd | lc]$.

В базисі *sue* ця компонента значно спрощується до

$$D_{ij}^{ab} = \frac{1}{4} \sum_k \sum_{\substack{l \\ l \neq k}} \{ [kk' | ll'] t_{kl}^{ab} (t_{ij}^{k'l'} - t_{ij}^{l'k'}) \} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\substack{l \\ l \neq k}} [kk' | ll'] t_{kl}^{ab} t_{ij}^{k'l'}. \quad (22)$$

Кількість доданків зменшується в N^2 разів. Для рівнянь *sue*-теорії лінійного відгуку (*sue*-LR-CCSD) було отримано аналогічні спрощення. В залежності від комбінації зовнішніх індексів (i, j, a, b в формулах (21), (22)) виведено набір правил для спінта просторово- орбітального представлень теорії *sue*-CCSD.

Слід зауважити, що розвинений локальний метод *sue*-CCSD, незважаючи на вище описані спрощення інтегральної частини, демонструє мінімальний програш в точності характеристик, що розглядаються (детальніше див. у четвертому розділі).

У **підрозділі 3.4** описано характеристики хвильової функції методу *sue*-CCSD. Впроваджено топологічну інтерпретацію кореляційних ефектів та поняття «радіус кореляції». Описано розроблену авторами схему автоматичного відбору електронних збуджень за критерієм їх «довжини».

Класифікація електронних переходів (електронних стрибків між структурними елементами – подвійними зв'язками) може бути наочно продемонстрована на прикладі графенового фрагменту (рис. 2). Тут можна бачити, що серед всієї сукупності електронних стрибків, у спряженій системі виділяються локальні збудження ($l=1$), переходи між сусідніми фрагментами ($l=2$), через подвійний зв'язок (або розділення до трьох зв'язків, $l=3$), *тощо*. Таким чином ефекти ЕК наочно інтерпретовано як «стрибки» електронів між фрагментами молекули.

Таке представлення натуральним чином вводить ієрархію *sue*-CCSD наближень. Так, для методу, що ураховує лише локальні збудження (найпростіше наближення) будемо використовувати позначення: *sue*₍₁₎-CCSD. Якщо ураховуються також і збудження між сусідніми етиленовими фрагментами, метод позначатиметься як *sue*₍₂₎-CCSD. Взагалі кажучи, метод, що враховує усі переходи аж до l , ми позначатимемо як *sue*_(l)-CCSD (розділення до $2l-3$ зв'язків, тут $l \neq 1$). Позначення *sue*-CCSD зберігатимемо для методу, що ураховує усі можливі збудження, без структурних обмежень.

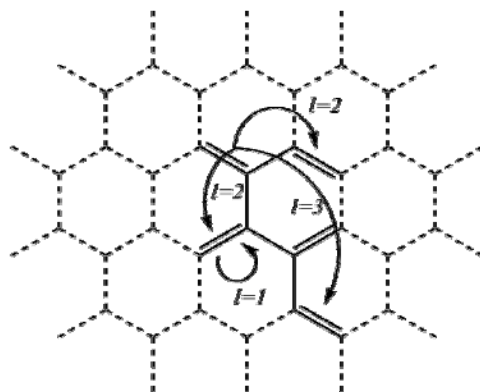


Рисунок 2. Графеновий фрагмент та класифікація *sue*-збуджень на ньому.

У **підрозділі 3.5** в цілому описано розрахунковий комплекс **HELIOS**. Опис включає перелік характеристик та методів, реалізованих у поточній версії програмного пакету. Наведено особливості алгоритму локальних $sue_{(l)}$ -CCSD методів, що базується на розрідженості амплітудних матриць. Подано псевдокод проекційного модулю комплексу **HELIOS**. Також наведено детальний покомпонентний опис розрахункової вартості всіх типів кластерних діаграм для кожного з $sue_{(l)}$ -CCSD наближень, та її залежність від розміру системи, що вивчається.

Розділ 4 присвячено детальному опису результатів розрахунків електричних, оптичних та нелінійно-оптичних характеристик систем, що вивчаються. Отримано оцінки граничних значень для ряду полімерних систем. Результати порівняно зі значеннями, що отримані за допомогою інших теоретичних методів. Серед них підходи, що також реалізовані в програмному пакеті **HELIOS**: метод Гартрі-Фока; метод теорії збурень другого порядку (*Møller–Plesset perturbation theory*, MP2); релаксований та нерелаксований варіанти методу CCSD (r-CCSD та u-CCSD відповідно), а також формально точний метод повної конфігураційної взаємодії (*Full Configuration Interaction*, FCI).

У **підрозділі 4.1** описано геометричні параметри олігомерних систем, що досліджуються. В наших розрахунках ми використовуємо ідеалізовану геометрію для всіх систем (окрім наноторів, див. нижче): зв'язки мають довжину 1.4 Å, цикли є правильними багатокутниками. Для *транс*-полієнів усі кути дорівнюють 120°.

На рис. 3 представлені полімерні системи, що розглядаються в даній роботі: *транс*-полієни (структура А), полііни (структура В), полідіацетилен (структура С), конденсовані поліфульвени (структура D), неконденсовані поліфульвени (структура Е), полікаліцени (структура F), лінійні поліацетилен (структура G), кутові поліацетилен (структура H), полібензоциклобутадієни (структура I), полі(пара-хінодіметани) (структура J), поліфенілен (структура K), поліфеніленвенілен (структура L), полістильбени (структура M).

При дослідженні електронної будови вуглецевих нанотрубок, для виключення кінцевих ефектів, запропоновано використовувати систему «нанотор». Геометрична будова нанотору, який є «зацикленою» карбоновою нанотрубкою (рис. 4), характеризується параметром кривизни κ .

$$\kappa = R_{\text{outer}} / R_{\text{inner}} = 1 + 2R_{\text{tube}} / R_{\text{inner}}, \quad (23)$$

де R_{outer} – зовнішній радіус тора, R_{inner} – внутрішній радіус тора, а R_{tube} – радіус вихідної нанотрубки.

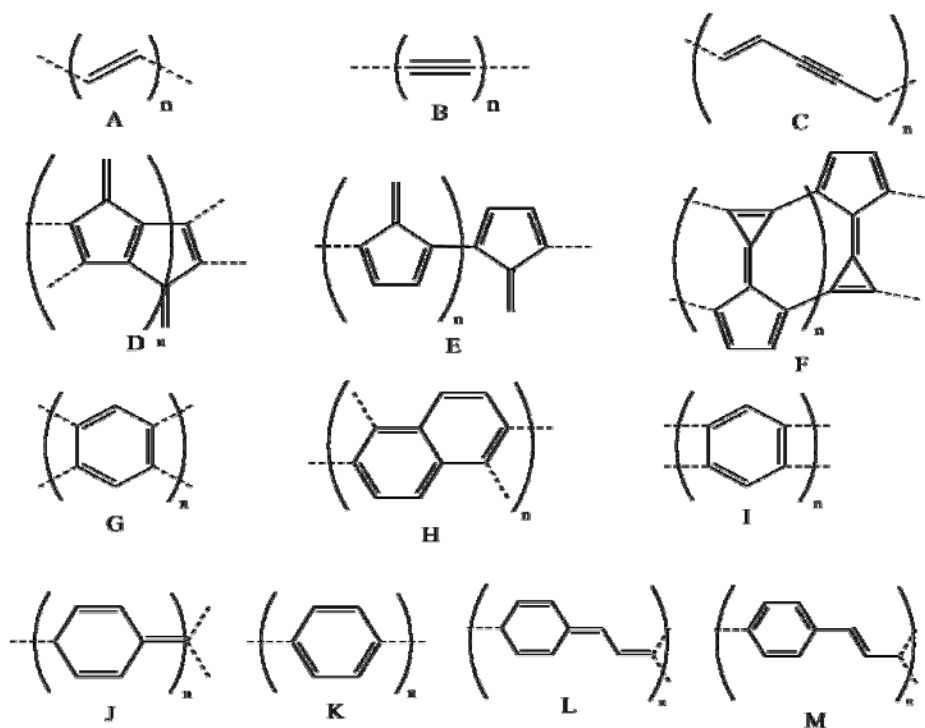


Рисунок 3. Полімерні π -системи, що вивчаються в дисертаційній роботі.

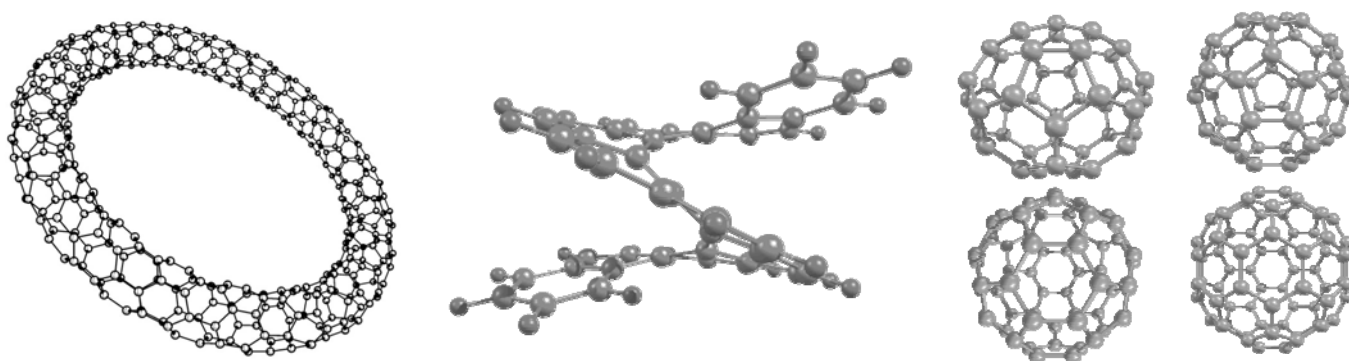


Рисунок 4. Нанорозмірні 3D π -системи що розглядаються у роботі (зліва на право): карбоновий нанотор, карбогеліцен, та фулерени (C_{44} , C_{50} , C_{60} , C_{72}).

Структура тора побудована таким чином, щоб на внутрішньому радіусі довжина зв'язку була 1.4 \AA , тому кривизна κ визначається величиною довжини на зовнішньому радіусі, яка залежить від кількості елементарних комірок. Очевидно, що при необмеженому збільшенні кількості комірок, κ прагне до одиниці, моделюючи квазінескінчену карбонову нанотрубку відповідної топології без кінцевих ефектів.

В **підрозділі 4.2** описано результати тестових розрахунків, що направлені на визначення застосовності, точності та ефективності запропонованого методу *sie*-CCSD. В даному підрозділі докладно показано виправданість моделі PPP, моделі ідеалізованої геометрії, а також точність методу *sie*-CCSD в порівнянні з експериментальними даними та даними інших квантово-хімічних підходів. Величини (гіпер)поляризованостей спряжених систем визначаються, в значній мірі, відгуком π -оболонки на електричне поле діючого випромінювання. Дана обставина наочно продемонстрована на прикладі полієнів (A, рис. 3) та поліфульвенів (структури D та E, рис. 3). Результати HF розрахунків методом PPP та всевалентним

методом AM1 корелюють ($R^2 \sim 1$) і майже ідентичні. Ця обставина підтверджує адитивність σ -внесків та адекватність π -електронного наближення.

Для з'ясування впливу вибору геометричних параметрів на чутливі величини нелінійно-оптичних характеристик, було проведено ряд послідовних розрахунків, де до обраної ідеалізованої, геометрії додавались випадкові похибки з допустимим інтервалом варіювання ($-0.25 \div 0.25$ Å). Результати розрахунків показують, що дані, отримані в методі *cue*-CCSD, є стійкими відносно невеликих змін геометрії досліджуваних систем на відміну від результатів методів HF та MP2.

Важливим аспектом в дослідженні можливостей нового методу є порівняння результатів із даними інших квантово-хімічних підходів. В табл. 2 представлено результати розрахунків П та ГП для конденсованих (поліароматичних) вуглеводнів.

Таблиця 2.

Порівняння розрахункових та експериментальних даних для поліаценів (ат. од.)

	бензен	нафталін	антрацен	тетрацен
$\langle \alpha \rangle^{\sigma+\pi}$ <i>cue</i> -CCSD	66.9	117.9	175.2	235.7
$\langle \alpha \rangle$ CCSD(T)/ <i>cc-pV∞Z</i>	–	116.7	176.2	239.7
$\langle \alpha \rangle$, експеримент	66.8	112.0	171.0	–
$\langle \gamma \rangle / 10^4$ <i>cue</i> -CCSD	0.536	2.17	6.58	15.86
$\langle \gamma \rangle / 10^4$, експеримент	0.195, 1.28 \pm 0.06	6.19 \pm 1.24	–	–

В *cue*-CCSD розрахунку П σ -внески урахувались за адитивною схемою. Дані неемпіричних розрахунків та експериментальні дані взяті з літератури. Можна бачити відмінну узгодженість результатів нашого *cue*-CCSD розрахунку із експериментальними величинами та «коштовними» за розрахунковими витратами даними *ab initio* розрахунків. Порівняння наших *cue*-CCSD розрахунків другої ГП для полієнів ($C_N H_{N+2}$) із відповідними експериментальними даними також демонструє добру узгодженість залежностей ГП від розміру системи, N (табл. 3).

Таблиця 3.

Середня друга ГП полієнів $C_N H_{N+2}$ в різних багаточастикових моделях та з експериментальних даних ($\gamma / 10^5$ ат. од.)

N	HF	MP2	<i>cue</i> -CCSD	r-CCSD	Експерим.
8	0.791	0.966	1.016	0.963	0.993
10	2.07	2.44	2.26	2.06	1.97
12	4.29	4.97	4.11	3.65	3.57
14	7.59	8.72	6.49	5.67	5.56
16	12.0	13.8	9.31	8.00	7.94
18	17.5	20.0	12.43	10.5	11.3

Звертають на себе увагу значні похибки методів HF та MP2. Разом з тим слід зазначити, що π -електронний релаксований варіант теорії (r-CCSD) демонструє найкращу узгодженість із експериментальними даними. Ряд інших подібних співставлень, що підтверджують ефективність методу *cue*-CCSD, наведено у дисертації.

Результати *sue*-CCSD розрахунків, взагалі кажучи, залежать від обраного референсного стану. В дисертації, на ряді прикладів (поліацени, фульвени), доведено, що вибір різних, але реалістичних, розташувань подвійних зв'язків приводить до достатньо близьких величин Π та Γ . Наприклад, для двох можливих способів розташування подвійних зв'язків в молекулі нафталіну (симетрії C_{2v} та D_{2h}), різниця в значеннях других Γ не перевищує одного відсотка.

Для характеристики точності *sue*-CCSD методу, у порівнянні з іншими π -електронними моделями, було розраховано значення Γ для вибірки з 42 різних π -систем в методах HF, MP2, *u*-CCSD, *r*-CCSD та FCI. Результати розрахунків вказують на значну кореляцію ($R^2 = 0.998$) даних *u*-CCSD, *r*-CCSD, *sue*-CCSD із даними точного методу FCI. Отже, розроблений в дисертації метод включає значну частину кореляційних ефектів за помірну розрахункову ціну. Зауважимо, що методи HF та MP2, за нашими даними, не здатні описати Π та Γ навіть на якісному рівні.

У **підрозділі 4.3** детально аналізуються оптичні та нелінійно-оптичні властивості полієнів, поліінів та полідіацетіленів. Серед характеристик – енергії нижчих дозволених електронних переходів, розподіл електронної густини, коулсонівські поляризисності, Π , другі Γ , та відповідні гіперзаряди та гіпермоменти для атомів олігомерного ланцюгу. Крім того, проаналізовано структуру хвильової функції. Отримано граничні питомі Π та Γ для кількох модельних олігомерних варіацій полієна (різної конфігурації).

В табл. 4 наведені граничні (екстраполяція на нескінчений ланцюг) питомі (на електрон) значення Π та Γ полієнів, що отримані в різних підходах. З даних табл. 4 видно, що методи HF та MP2 значно завищують граничні значення питомих Π та других Γ . У той же час, локальні варіанти методу *sue*-CCSD коректно описують ці величини.

Таблиця 4.

Граничні питомі Π та другі Γ полієнів в різних квантово-хімічних підходах (ат. од)

	HF	MP2	<i>sue</i> (<i>l</i>)-CCSD						<i>sue</i> -CCSD
			<i>l</i> =1	<i>l</i> =2	<i>l</i> =3	<i>l</i> =4	<i>l</i> =5	<i>l</i> =6	
$\langle\alpha\rangle^\infty$	23.43	20.73	10.52	9.04	10.21	11.61	12.55	13.09	13.82
$\langle\gamma\rangle^\infty / 10^5$	5.92	6.53	0.36	0.29	0.45	0.77	1.14	1.45	1.99

Енергії нижчих дозволених збуджень $A_g \rightarrow B_u^+$ у полієнах що розраховані в методах CIS (*Configuration Interaction Singles*), LR та FCI представлено в табл. 5. Дані таблиці демонструють незначну різницю між *sue*-LR-CCSD та LR-CCSD методами і їх добру відповідність експериментальним даним, та результатам методу FCI. Будову хвильової функції електронно-збудженого стану, в термінах електронних стрибків між етиленовими фрагментами, представлено в табл. 6. Тут V_1 – частка локальних збуджень, V_2 – частка стрибків між сусідніми фрагментами, V_3 – через етиленовий фрагмент (3 зв'язки), *тощо*. З даних табл. 6 можна заключити, що основний внесок в хвильову функцію збудженого стану, для відносно коротких полієнів, вносять локальні (етиленові) збудження та електронні стрибки між сусідніми етиленовими фрагментами (для полієна $C_{10}H_{12}$, $V_1+V_2 \approx 0.72$). Однак, для довгих полієнів сума V_1+V_2 швидко спадає і набуває значення велика кількість,

відносно невеликих за амплітудою, «дальніх», електронних стрибків. Ця обставина ще раз підкреслює складність проблеми електронної будови квазіодновимірних систем.

Таблиця 5.

Енергії електронних збуджень (eV) $A_g \rightarrow B_u^+$ в полієнах ($C_N H_{N+2}$), отримані в рамках *sue-LR-CCSD* та інших π -електронних методів

N	CIS	<i>sue-LR-CCSD</i>	LR-CCSD	FCI	Експерим.
4	5.39	5.75	5.75	5.76	5.92, 5.74
6	4.58	4.97	4.99	5.01	4.93, 4.95, 5.13
8	4.06	4.49	4.50	4.55	4.41
10	3.72	4.17	4.18	4.24	4.02, 4.21
12	3.48	3.95	3.95	4.02	3.85
14	3.31	3.79	3.78	3.86	3.46

Таблиця 6.

Структура електронних збуджень хвильової функції *sue-LR-CCSD* для $A_g \rightarrow B_u^+$ переходу. (величини V_i нормовані на одиницю)

полієн	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
$C_{10}H_{12}$	0.307	0.408	0.187	0.078	0.020	–
$C_{20}H_{22}$	0.251	0.341	0.165	0.094	0.062	0.042
$C_{30}H_{32}$	0.235	0.316	0.147	0.081	0.056	0.045

У підрозділі 4.4 детально розглядаються властивості поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Серед характеристик – коулсонівські П, П та другі ГП. Крім того наведено аналіз структури хвильової функції. Отримані граничні питомі (на електрон) П та ГП представлено в табл. 7. Показано, що похибка при використанні адитивних схем для π -(гіпер)поляризованостей може сягати 99 %.

Таблиця 7.

Розраховані граничні питомі (на електрон) середні значення П та другої ГП для поліциклічних вуглеводнів (структури згідно рис. 3). Усі величини в ат. од.

		G	I	J	M	L
$\langle \alpha \rangle^\infty$	HF	17.28	11.17	–*	14.85	–*
	MP2	15.60	11.78	–	13.62	–
	<i>sue-CCSD</i>	10.53	10.58	64.97	10.64	29.54
$\langle \gamma \rangle^\infty / 10^5$	HF	1.72	0.690	–	2.96	–
	MP2	1.86	1.02	–	3.33	–
	<i>sue-CCSD</i>	0.736	0.676	163	1.27	19.8

* методи HF та MP2 демонструють нестійкий розв'язок для систем J та L.

Підрозділ 4.5 присвячено опису малих та олігомерних неальтернантних систем, які зазвичай характеризуються великими значеннями першої ГП. На рис. 5 наведено структури досліджених полімерних фульваленів.

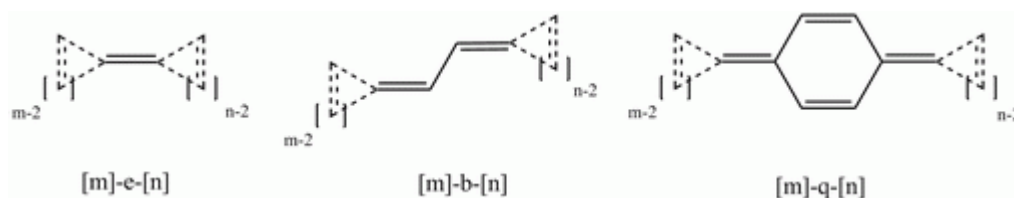


Рисунок 5. Структура фульваленів та їх позначення.

Особливу складність проблеми розрахунку Π та $\Gamma\Pi$ проілюстровано на прикладі молекули каліцену (фульвален [3]-e-[5], рис. 6), табл. 8. Усі варіації методу CCSD демонструють значну похибку (до 50%) при розрахунку γ_{yyyy} . Тільки використання методів вищого рівня, які точно ураховують трьохкратні (r-CCSDT) та чотирьохкратні (r-CCSDTQ) збудження дозволяє знизити похибку.

Таблиця 8.

Компоненти π - Π та $\Gamma\Pi$ (ат. од.) для фульвалена [3]-e-[5] (каліцену).

У дужках вказано похибки відносно FCI (%)

	α_{xx}	α_{yy}	β_{yyy}	$\gamma_{xxx} / 10^3$	$\gamma_{yyy} / 10^4$
HF	43.8 (9.3)	119.4 (-0.7)	-362 (-118.9)	8.05 (-15.8)	-4.74 (-20.9)
MP2	42.4 (5.7)	119.4 (-0.7)	159 (-91.7)	8.85 (-7.4)	-5.91 (-1.5)
cue-CCSD	40.2 (0.2)	123.8 (3.0)	1868 (-2.5)	9.37 (-2.0)	-8.23 (-37.1)
u-CCSD	40.5 (1.0)	122.9 (2.3)	1752 (-8.6)	9.11 (-4.7)	-9.07 (-51.2)
r-CCSD	40.3 (0.5)	121.8 (1.4)	1726 (-9.9)	9.07 (-5.1)	-7.85 (30.8)
r-CCSDT	40.2 (0.2)	120.5 (0.2)	1902 (-0.7)	9.37 (-2.0)	-6.31 (5.2)
r-CCSDTQ	40.1 (0.0)	120.2 (0.0)	1916 (0.0)	9.48 (-0.8)	-6.03 (0.5)
FCI	40.1	120.2	1916	9.56	-6.00

Цікаво, що розподіл електронної густини та внутрішньомолекулярний перенос заряду, $\delta^{(0)}$, між циклами фульваленів також суттєво залежить від ступеню урахування ЕК. Для каліцену, величина $\delta^{(0)}$ в рамках моделі Хюккеля виявляється значно завищеною ($\delta^{(0)} = 0.824$) у порівнянні із точними даними FCI ($\delta^{(0)} = 0.330$). Метод cue-CCSD кількісно вірно описує перенос заряду ($\delta^{(0)} = 0.346$) та зарядовий розподіл в цілому. В підрозділі також запропоновано та досліджено структуру неklasичних «push-pull» полімерів. Розроблено класифікацію цих систем. Присутність кінцевих трьох- та п'ятичленних циклів гарантує внутрішньомолекулярний перенос заряду що приводить до великих значень дипольних моментів та перших $\Gamma\Pi$. Для ряду неальтернантних полімерних систем досліджено граничні енергії нижчого дозволеного електронного переходу, структуру хвильової функції та Π збудженого стану.

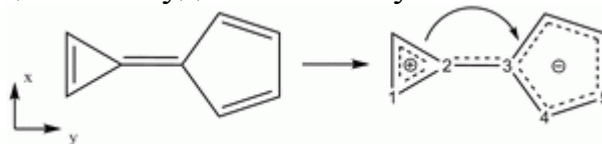


Рисунок 6. Молекула каліцену та внутрішньомолекулярний перенос заряду.

Підрозділ 4.6 присвячено опису нелінійно-оптичних характеристик нанорозмірних систем на прикладі фулеренів та наноторів. Для ілюстрації розрахункових можливостей запропонованих cue_(l)-CCSD методів було обрано кілька систем, що містять до 700 атомів карбону. Результати розрахунку Π та другої $\Gamma\Pi$ для наноторів топології (5,0) представлено в табл. 9.

Також було вивчено поведінку П та ГП системи {фулерен C_{60} +нанотор} при умовному проходженні фулерену крізь порожнину нанотору (рис. 4). На рис. 7 наведено залежність середніх, розділених на суму компонент, П ($\eta^{(\alpha)}$) та других ГП ($\eta^{(\gamma)}$) систем взаємодіючих тора і фулерена.

Таблиця 9.

Розраховані значення П, другої ГП (в ат. од.) та кривизни поверхні для наноторів (5,0). n – кількість елементарних комірок

n	16	20	24	28	32	36
N_{el}	320	400	480	560	640	720
$\langle\alpha\rangle/10^3$	9.76	13.6	17.6	21.7	25.9	30.2
$\langle\gamma\rangle/10^8$	1.70	2.41	3.05	3.63	4.13	4.55
κ	1.39	1.31	1.26	1.22	1.19	1.17

З залежності видно, що взаємодія між π -системами зберігається на відстанях до 40 Å між центрами молекул і приводить до зниження П та ГП.

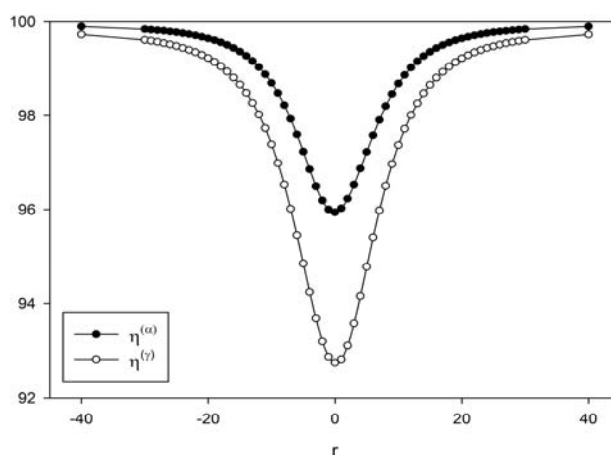


Рисунок 7. Залежність $\eta^{(\alpha)}$ та $\eta^{(\gamma)}$ від відстані (Å) між фулереном та центром тора.

В цілому, тенденції змін молекулярних оптичних параметрів різноманітних структур, з ростом довжини полімерного ланцюгу (рис. 8), постачають важливу інформацію, що може бути використана при створенні оптоелектронних пристроїв.

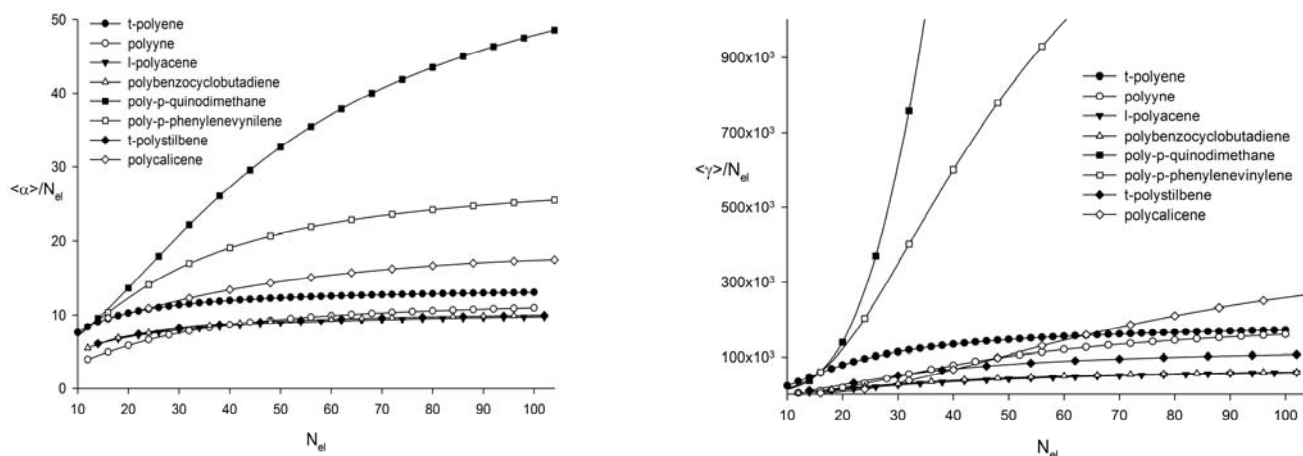


Рисунок 8. Загальні профілі питомих П (ліворуч) та другої ГП (праворуч), що розраховані методом *sic*-CCSD для серії досліджених олігомерних систем.

Так, виходячи з аналізу рис. 8, можна очікувати значні нелінійні оптичні ефекти в полі-парафеніленвінілені (структура **L**, рис. 3) та в полі-парахінодиметані (структура **J**).

ВИСНОВКИ

Базуючись на ідеї локальності електронної кореляції, в рамках теорії зв'язаних кластерів, розроблено новий ефективний квантовохімічний метод, *sue*-CCSD, який дозволив адекватно описати електронну будову, оптичні та нелінійно-оптичні параметри великих π -спряжених полімерних фрагментів.

1. Вперше запропоновано використовувати одноелектронні хвильові функції структурних фрагментів π -спряженої системи (етиленові фрагменти, гетероатоми) в якості базисних орбіталей, в розрахунках теорії зв'язаних кластерів. Це дозволило суттєво спростити розрахункову складність квантово-хімічного методу. Реалізований в авторському програмному пакеті **HELIOS**, метод *sue*-CCSD, продемонстрував високу точність тестових розрахунків параметрів взаємодії π -системи із зовнішнім електричним полем.

2. Використання *sue*-орбіталей в якості базисних функцій теорії CCSD дозволило уникнути попереднього Гартрі-Фоківського розрахунку, який зазвичай є необхідним етапом на шляху отримання точної хвильової функції (наприклад для методів MP2, CCSD). Таким чином створено можливість дослідити електронну будову систем, які характеризуються квазівиродженими парами вищих зайнятих, і нижчих вакантних МО.

3. Запропонований локальний кластерний підхід дозволяє провести структурно-хімічну інтерпретацію корельованої хвильової функції системи в основному та збудженому станах. Завдяки цьому встановлено, що у квазіодновимірних системах (полієни, полііни), електронні кореляції основного стану в значній мірі, реалізуються як перескоки між сусідніми етиленовими фрагментами з відносно невеликою часткою локальних збуджень. Разом з тим показано, що збуджені стани можуть характеризуватись складною будовою хвильової функції з більш широким радіусом електронних стрибків.

4. Розроблена в рамках теорії *sue*-CCSD структурно-хімічна (топологічна) трактовка кореляційних ефектів стала основою для відповідної системи наближень. Це дає можливість провести розрахунки молекулярних нелінійно-оптичних параметрів великих π -наносистем, маючи змогу систематично поліпшувати рівень теорії. Завдяки цьому, для ряду полімерів різної хімічної будови розраховано граничні питомі статичної поляризованості та гіперполяризованості. Встановлено структурні особливості π -спряжених систем, що гарантують значні величини першої та другої гіперполяризованості.

5. Реалізований в рамках *sue*-CCSD метод лінійного відгуку *sue*-LR-CCSD є теоретичним інструментом дослідження спектральних характеристик полімерних фрагментів. Тестові розрахунки коротких полієнів продемонстрували високу точність урахування електронної кореляції у новому методі оцінки енергій збуджень інтенсивних ($A_g \rightarrow B_u^+$) переходів. Техніка *sue*-LR-CCSD дала змогу зіставити граничні величини енергій електронних збуджень π -олігомерних фрагментів різної будови, а також оцінити поляризованості у відповідних збуджених станах.

6. Запропоновані модельні структури неklasичних «*push-pull*» фульвалено-подібних протяжних π -систем є теоретичним об'єктом, для дослідження електронних і структурних факторів, що визначають величини перших і других гіперполяризованостей. Розроблена класифікація вказаних молекул дозволяє описати (гіпер)поляризованості в термінах внутрішньомолекулярного переносу заряду між кінцевими циклами і містком.

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Zakharov A. B. π -Electron Calculations Using the Local Linear-Response Coupled-Cluster Singles and Doubles Theory / **A. B. Zakharov**, V. V. Ivanov, and L. Adamowicz // Journal of Physical Chemistry C – 2015. – Vol. 119, № 52. – P. 28737-28748. *(Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*
2. Zakharov A. B. Molecular Nonlinear Optical Parameters of π -Conjugated Nonalternant Hydrocarbons Obtained in Semiempirical Local Coupled-Cluster Theory / **A. B. Zakharov**, V. V. Ivanov, and L. Adamowicz // Journal of Physical Chemistry C – 2014. – Vol. 118, № 15. – P. 8111-8121. *(Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*
3. Ivanov V. V. Molecular Dipole Static Polarisabilities and Hyperpolarisabilities of Conjugated Oligomer Chains Calculated with the Local π -Electron Coupled Cluster Theory / V. V. Ivanov, **A. B. Zakharov** and L. Adamowicz // Molecular Physics. – 2012. – Vol. 111, №. 24 – P. 3779-3792. *(Здобувачем розроблено квантово-хімічну програму, проведено розрахунки. Також здобувач брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*
4. Zakharov A. B. A Simple Orbital Basis Set for π -Electron Calculations of the Polarizabilities and Hyperpolarizabilities of Conjugated Systems / **A. B. Zakharov**, V. V. Ivanov // Journal of Structural Chemistry. – 2011. – Vol. 52, №. 4 – P. 667-673. *(Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*
5. Захаров А. Б. Тестовые расчеты поляризуемости и гиперполяризуемости в локальной π -электронной теории связанных кластеров / **А. Б. Захаров**, В. В. Иванов // Вісник Харківського національного університету. – 2011. – Вип. 20(43), Хімія № 976. – С. 9-16. *(Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*
6. Zakharov A. B. Electron correlations and π -electron response properties for large conjugated systems / **A. B. Zakharov**, V. V. Ivanov, A. V. Luzanov // Вісник Черкаського університету. – 2010. – Вип. 175, Хімічні науки. – С. 116-119. *(Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*
7. Захаров А. Б. LMP расчеты дипольных поляризуемостей и гиперполяризуемостей углеродных нанотрубок / **А. Б. Захаров**, В. В. Иванов // IV International Conference «Modern problems of Physical Chemistry»: тези доп. –

2009. – с. 219. (Донецьк, Україна, 31 серпня – 3 вересня 2009) (*Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів, написанні тез та підготовки стенду*)
8. Иванов В. В. Поляризуемость и гиперполяризуемость нанотрубок в локальных теориях учета электронной корреляции / В. В. Иванов, **А. Б. Захаров** // International Conference Nanobiophysics «Fundamental and Applied Aspects»: тези доп. – 2009. – с. 18. (Харків, Україна, 5–8 жовтня 2009) (*Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів, написанні тез та підготовки стенду*)
 9. Захаров А. Б. Электрические свойства неальтернантных углеводородов в локальной теории связанных кластеров / **А. Б. Захаров** // П'ята Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013»: тези доп. – 2013. – с. 246-247. (Харків, Україна, 22-25 квітня 2013)
 10. Захаров А. Б. Взаимодействие электрического поля с π -сопряженными системами. От полиенов до нанотрубок / **А. Б. Захаров**, Т. А. Клименко, В. В. Иванов // XVII Украинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых в рамках международного года химии ООН: тези доп. – 2011. – с. 241. (Харків, Україна, 27 червня – 1 липня 2011) (*Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів, написанні тез та підготовки стенду*)
 11. Иванов В. В. Новый метод расчета оптических и нелинейно-оптических характеристик π -сопряженных олигомеров / В. В. Иванов, **А. Б. Захаров** // IX Всеукраїнська наукова конференція «Комп'ютерні технології навчального і наукового призначення з хімії – 2012»: тези доп. – 2012. – с. 26. (Донецьк, Україна, 11–13 квітня 2012) (*Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні тез*)
 12. Иванов В. В. Новый полуэмпирический метод описания оптических и нелинейно-оптических характеристик π -сопряженных полимеров / В. В. Иванов, **А. Б. Захаров** // Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: тези доп. – 2013. – с. 58. (Великий Новгород, Росія, 27–31 травня 2013) (*Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні тез*)
 13. Zakharov A. V. Linear and non-linear optic characteristics of π -conjugated polymers in a new local semiempirical coupled-cluster approach / **A. V. Zakharov**, V. V. Ivanov // 5th International Symposium «Methods and Applications of Computational Chemistry»: тези доп. – 2013. – с. 63. (Харків, Україна, 1–5 червня 2013) (*Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів, написанні тез та підготовки доповіді*)
 14. Zakharov A. π -electron spectra investigation of conjugated hydrocarbons in semi-empirical local coupled-cluster theory / **A. Zakharov**, V. Ivanov, L. Adamowicz // 4th International Scientific and Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter LUMCOS – 2015»: тези доп. – 2015. – с. 57. (Харків, Україна, 7–9 жовтня 2015) (*Здобувач проводив*

квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні тез)

15. Zakharov A. B. π -electron excited states in semi-empirical local coupled-cluster theory / **A. B. Zakharov**, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals»: тези доп. – 2015. – с. 293. (Чинадієво, Україна, 27 вересня – 4 жовтня 2015) (Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні тез)

АНОТАЦІЯ

Захаров А. Б. Оптичні та нелінійно оптичні властивості π -спряжених олігомерів в локальній теорії зв'язаних кластерів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2016.

Розроблено, програмно реалізовано (пакет **HELIOS**), та випробувано новий π -електронний квантово-хімічний підхід, що оснований на PPP варіанті нерелаксованого локального методу зв'язаних кластерів (cse-CCSD). Продемонстровано високу ефективність методу cse-CCSD при описі електронних (зарядовий розподіл, індекси реакційної здатності), оптичних (поляризованості, енергії електронних переходів) та нелінійно-оптичних (перші та другі гіперполяризованості) властивостей широкого ряду π -спряжених вуглеводнів (від квазіодновимірних систем до наносистем). Отримано граничні значення дипольних моментів, поляризованостей, перших та других гіперполяризованостей транс-полієнів, поліінів, конденсованих та неконденсованих поліфульвенів, полікаліценів, лінійних поліаценів, полібензоциклобутадієнів, полі(пара-хінодіметанів), поліфеніленвеніленів та полістілбенів. Отримані граничні значення енергій найнижчого дозволеного електронного переходу для полієнів та поліфульвенів.

Продемонстровано неспроможність квантово-хімічних методів, що повсюдно використовуються (зокрема HF та MP2) для оцінки нелінійно-оптичних молекулярних параметрів π -спряжених систем.

Запропоновано новий клас органічних сполук (некласичні «push-pull» системи), що можуть проявляти значну ефективність в генерації других та третіх гармонік.

Ключові слова: теорія зв'язаних кластерів, локальна теорія, поляризованості, гіперполяризованість, коулсонівські атом-атомні поляризованості, збуджений стан.

АННОТАЦІЯ

Захаров А. Б. Оптические и нелинейно-оптические свойства π -сопряженных олигомеров в локальной теории связанных кластеров.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2016.

Разработан, программно реализован (пакет **HELIOS**), и протестирован новый π -электронный квантово-химический подход, основанный на PPP варианте нерелаксированного локального метода связанных кластеров (cse-CCSD).

Продемонстрирована высокая эффективность метода cue-CCSD при описании электронных (зарядовое распределение, индексы реакционной способности), оптических (поляризуемости, энергии электронных переходов) и нелинейно-оптических (первые и вторые гиперполяризуемости) свойств широких классов π -сопряженных углеводородов (от квазиодномерных систем до наносистем). Получены граничные значения поляризуемостей, первых и вторых гиперполяризуемостей *транс*-полиенов, полиинов, конденсированных та неконденсированных полифульвенов, поликалиценов, линейных полиаценов, полибензоциклобутadiens, поли(пара-хинодиметанов), полифениленвиниленов и полистильбенов. Получены граничные значения энергий нижайшего разрешенного электронного перехода для полиенов и полифульвенов.

Продемонстрирована неспособность популярных квантово-химических методов (в частности HF и MP2) для оценки нелинейно-оптических молекулярных параметров π -сопряженных систем.

Предложен новый класс органических соединений (неклассические «*push-pull*» системы), который может проявить значительную эффективность в генерации второй и третьей гармоники.

Ключевые слова: теория связанных кластеров, локальная теория, поляризуемость, гиперполяризуемостей, коулсоновские атом-атомные поляризуемости, возбужденное состояние.

SUMMARY

Zakharov A. B. Optical and non-linear optical properties of π -conjugated oligomers in local coupled-cluster theory. – Manuscript. Thesis for the Candidate of Science Degree; speciality 02.00.04 — Physical Chemistry. — V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016.

A new π -electron quantum-chemical approach basing on the PPP variant unrelaxed CCSD method and using the ideas of the local theory of electron correlation was developed (in HELIOS package) and tested. The high efficiency of the developed cue-CCSD method describing electronic (charge distribution, indices of reactivity), optical (polarizability, energy of electronic transitions) and nonlinear optical effects (first and second hyperpolarizability) for wide range of π -conjugated hydrocarbons (from quasi- to nano) is demonstrated. The reliable limit values of polarizabilities, first and second hyperpolarizabilities for *trans*-polyenes, polyynes, condensed and non-condensed polyfulvenes, polycalicyenes, linear polyacenes, polybenzocyclobutadienes, poly(p-quinodimethanes), polyphenylenevinylens and polystilbenes were obtained.

The inability of commonly used quantum-chemical methods (in particular HF and MP2), to the evaluation of nonlinear optical molecular susceptibilities of π -conjugated systems is demonstrated.

A new class of organic system (non-classical «*push-pull*» systems), which will be able to generate second and third harmonics effectively is proposed.

Keywords: coupled-cluster theory, local theory of electron correlation, polarizability, hyperpolarizability, Coulson atom-atomic polarizabilities, excited state.