

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

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Іванов Володимир Венедиктович,
доктор хімічних наук,
професор

Харків – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ МОЛЕКУЛ ТА МЕТОДИ ЇХ РОЗРАХУНКУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	13
1.1. Експериментальні дослідження НЛО	13
1.2. Молекулярні нелінійно-оптичні параметри. Основні визначення.....	16
1.3. Квантово-хімічний підхід в розрахунках молекулярних НЛО параметрів....	24
1.3.1 Рівняння Шредінгера	25
1.3.2. Метод Гартрі-Фока і метод МОЛКАО.....	26
1.3.3. Напівемпіричні методи квантової хімії	29
1.3.4. Неемпіричні методи квантової хімії в проблемі оцінки НЛО властивос- тей	33
1.3.5. Проблема опису електронної кореляції	35
1.3.6. Теорія зв'язаних кластерів.....	38
1.3.7. Локальна теорія електронної кореляції	43
1.3.8. Два підходи в реалізації квантово-хімічного розрахунку нелінійно- оптичних параметрів.....	45
1.3.9. Проблема квантово-хімічного розрахунку нелінійно-оптичних властивостей π спряжених систем.....	48
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	54
РОЗДІЛ 2. π -ЕЛЕКТРОННА ТЕОРІЯ ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ	55
2.1. Параметризація модельного Гамільтоніану	55
2.2. Розв'язок рівнянь π -теорії CCSD для основного стану. Загальний розгляд. .	56
2.3. Процедура прискорення збіжності розв'язку рівнянь CCSD	59
2.3.1. Ефективність процедури DIIS.....	61
2.4. Похідні від енергії та їх розрахунок.....	64
2.4.1. Чисельне диференціювання	70
2.5. Теорія лінійного відгуку LR-CCSD.....	77

	3
2.6. Метод повної конфігураційної взаємодії.....	78
2.7. Метод гіпермоментів	79
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	80
РОЗДІЛ 3 БАЗИС КОВАЛЕНТНО-НЕЗВ'ЯЗАНИХ ЕТИЛЕНОВИХ ФРАГМЕНТІВ (МЕТОД cue-CCSD)	82
3.1. Локалізовані МО	82
3.2. Базис ковалентно незв'язаних фрагментів етилену	86
3.3. Двохелектронні інтеграли в базисі CUE	91
3.4. Локальний метод cue-CCSD і топологічна інтерпретація кореляційних ефектів	98
3.5. Авторський обчислювальний комплекс HELIOS	102
3.5.1. Опис обчислювальних можливостей	102
3.5.2. Алгоритм реалізації локального підходу.....	103
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	110
РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОННІ, ОПТИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ π -СПРЯЖЕНИХ СИСТЕМ.....	112
4.1. Тестування методу cue-CCSD	112
4.1.1. Набір π -систем для тестування та дослідження НЛО властивостей	112
4.1.2. Виправданість π -електронної (PPP) моделі опису нелінійно-оптичних молекулярних параметрів.....	117
4.1.3. Ефекти вибору референсного стану.....	121
4.1.4. Точність методу cue-CCSD відносно метода FCI і неемпіричних підходів	124
4.1.5. Поліциклічні вуглеводні і неадитивність (гіпер)поляризованості	128
4.2. Електронна будова полієнів та поліінів.....	130
4.3. Поліциклічні ароматичні вуглеводні	156
4.4. Неальтернантні вуглеводні	170
4.5. Нелінійно-оптичні параметри наносистем	192
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	198
ВИСНОВКИ.....	202

ДОДАТОК А. СИСТЕМИ ПЕРЕВІДНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ.....	204
ДОДАТОК Б. ПРОЕКЦІЇ РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА НА КОМПОНЕНТИ КОНФІГУРАЦІЙНОГО СКЛАДУ МЕТОДУ cue-LR-CCSD (СПІН-ОРБІТАЛЬНИЙ БАЗИС CUE).....	205
ДОДАТОК В. АЛГОРИТМ ПОБУДОВИ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВОГО НАНОТОРУ	208
ДОДАТОК Г. АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКУ ПРОЕКЦІЙ КОМПОНЕНТ РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА НА ОДНО- ТА ДВОКРАТНО ЗБУДЖЕНІ КОНФІГУРАЦІЇ В ЛОКАЛЬНОМУ МЕТОДІ cue_(l)-CCSD	211
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	214
ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	247

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АО	Атомна орбіталь
<i>ат. од.</i>	Атомні одиниці
ВЗМО	Вища зайнята молекулярна орбіталь
ГП	Гіперполяризованість
ГДГ	Генерація другої гармоніки
ЕК	Електронна кореляція
МНК	Метод найменших квадратів
МО	Молекулярна орбіталь (Гартрі-Фоківська)
НВМО	Найнижча вакантна молекулярна орбіталь
НЛО	Нелінійно-оптичні властивості
НДП	Метод нульового диференційного перекриття
П	Поляризованість
PPP	Метод Попла-Парізера-Парра (<i>Pople-Parizer-Parr</i>)
<i>ab initio</i>	Неемпіричні методи квантової хімії
AM1	Напівемпіричний квантово-хімічний метод (<i>Austin Model 1</i>)
bf	Зв'язуючи місток (<i>binding fragment</i>)
CC	Метод зв'язаних кластерів (<i>the Coupled Cluster method</i>)
CCSD	Метод зв'язаних кластерів з врахуванням однократних (S) та двократних (D) збуджень (<i>the Coupled Cluster Singles and Doubles method</i>)
CNT	Вуглецева нанотрубка (<i>Carbon Nanotube</i>)
CIS	Метод конфігураційної взаємодії з урахуванням лише однократно збуджених електронних конфігурацій (<i>Configuration Interaction Singles</i>)
<i>cue</i>	Ковалентно-незв'язані етиленові молекули (або фрагменти). Подвійні зв'язки, з яких складається π -спряжена система. (<i>Covalently Unbonded molecules of Ethylene</i>).
<i>cue</i> -CCSD	Метод CCSD реалізований в базисі <i>cue</i>

cue _(l) -CCSD	Метод cue-CCSD з обмеженнями на урахування збуджень між етиленовими фрагментами що розділені не більш ніж на 2l-3 зв'язків (l≠1)
cue-LR-CCSD	Метод лінійного відгуку для теорії cue-CCSD
DFT	Теорія функціонала густини (<i>Density Functional Theory</i>)
DIIS	Пряме обернення у ітераційному підпросторі (<i>Direct Inversion in the Iterative Subspace</i>)
FCI	Метод повної конфігураційної взаємодії (<i>Full Configuration Interaction</i>)
FF	Метод скінченного поля (<i>Finite Field</i>)
GAMESS	Програма пакету обчислювальної квантової хімії (<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>)
HF	Метод Гартрі-Фока (<i>Hartree-Fock method</i>)
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i>
LR-CCSD	Метод лінійного відгуку теорії CCSD (<i>Linear Response CCSD</i>)
LMO	Локалізована Гартрі-Фоківська молекулярна орбіталь
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MP2	Теорія збурень Меллера-Плессета другого порядку
pu	<i>periodic units</i>
SCF	Метод самоузгодженого поля (<i>Self Consistent Field method</i>)
SOS	Техніка суми за станами (<i>Sum-Over-States</i>)
u-CCSD	Не релаксований варіант методу CCSD (<i>unrelaxed-CCSD</i>)
UGA	Метод унітарної групи (<i>Unitary Group Approach</i>)
RHF	Обмежений (за спіном) метод Гартрі-Фока для замкнених оболонок (<i>Restricted Hartree-Fock method</i>)
r-CCSD	Релаксований варіант методу CCSD (<i>relaxed-CCSD</i>)
r-CCSDT	Релаксований варіант методу CC що ураховує однократні, двократні та трьохкратні збудження (<i>the relaxed - Coupled Cluster Singles Doubles and Triples method</i>)

r-CCSDTQ	Релаксований варіант методу CC що ураховує однократні, двократні, трьохкратні та чотирьохкратні збудження (<i>the relaxed – Coupled Cluster Singles Doubles Triples and Quadruples method</i>)
RDM1	Матриця густини першого порядку (<i>first order Reduced Density Matrix</i>)
ZDO	Нульове диференційне перекриття (<i>Zero Different Overlap</i>)

ВСТУП

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 різницевих 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 СС 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 СС 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 (Закарпаття, 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 додатків. Робота викладена на 249 сторінках машинописного тексту, містить 72 таблиці, 64 рисунки. Список літературних джерел містить 315 посилань.

РОЗДІЛ 1

НЕЛІНІЙНО ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ МОЛЕКУЛ ТА МЕТОДИ ЇХ РОЗРАХУНКУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Експериментальні дослідження НЛО

Першими спостережуваними НЛО явищами були ефект Керра, (в 1875 році для сірковуглецю), а через 9 років, ефект Погкельса на кристалах кварцу. Однак момент зародження експериментальної нелінійної оптики як такої прийнято пов'язувати з роботою Франкена (Franken) із співавторами [1], в якій було описано експериментальне спостереження явища генерації другої гармоніки (ГДГ). В процесі експерименту відбувалося подвоєння частоти випромінювання рубінового лазера (~432 ТГц) при проходженні через кристал кварцу. Проведення цього експерименту стало можливим безпосередньо після роботи Коллінса (Collins) і співавторів [2] з вивчення властивостей випромінювання рубіна і винаходи Майманом (Maiman) [3] рубінового лазера. Через кілька тижнів після публікації результатів групи Франкена, група американських вчених Кайзер (Kaiser) і Гарретт (Garrett) [4] спостерігали явища двухфотонного поглинання використовуючи замість кристалів кварцу, монокристали флуориду кальцію, допованого іонами Eu^{2+} . Незважаючи на те, що результати спостереження Франкена були першими експериментальними підтвердженнями можливості ГДГ, теоретичні передбачення цього ефекту з'явилися задовго до створення джерел потужного когерентного випромінювання (докладніше в посиланнях в підрозділі 1.2).

Численні спроби використання неорганічних кристалів (кварц [1,5]; $\text{CaF}_2+\text{Eu}^{2+}$ [4]; KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CdS [6]; LiNbO_3 [7,8]; BaTiO_3 [9]; HfO_3 [10]; LiIO_3 [11] і т.д.) з метою ГДГ продемонстрували ряд технологічних труднощів. Наприклад, отримання оптично однорідних зразків цих матеріалів утруднене, тому, що їх кристали, як правило, є багатокомпонентними і локальні концентрації окремих іонів є функцією швидкості росту, температури, переохолодження і *т. ін.*, що проблематично контролювати. Так само, матеріали цього типу мають великі

значення діелектричних сталих, великі значення (десятки кВ) полухвильових напруг ([12] та посилання), що в свою чергу знижує ефективність їх використання в якості робочої речовини для частотних, фазових і амплітудних модуляторів випромінювання. Крім того, заявлені матеріали, окрім оптичних характеристик що цікавлять, повинні володіти рядом технологічних параметрів, що задовольняють вимоги, які пред'являються конкретними пристроями (температурний інтервал роботи, гнучкість, хімічна стійкість, фотостабільність і *т. д.*).

У зв'язку з цим, з 1971 року одразу кілька груп дослідників взялися вивчати електронно-оптичні властивості органічних сполук, які в перспективі могли б стати матеріалами для оптичних приладів. Незабаром Southgate і Hall [13] заявили про виявлення у деяких похідних аніліну (зокрема мета-нітроаніліну, *m*-NA) «надзвичайно» великих (в порівнянні з усіма відомими раніше сполуками) параметрів, відповідальних за ГДГ. Пізніше, подібну заяву, зробила і група британських дослідників [14]. Ними було розроблено кілька методик вирощування кристалів *m*-NA з різних розчинників, а також, з використанням He-Ne лазера, виміряні коефіцієнти Поккельса і полухвильові напруги отриманих зразків. У 1972 році, Southgate і Hall [15] опублікували статтю, де розглянули ще п'ять похідних бензолу з метою виявлення значних електронно-оптичних коефіцієнтів. Отримані дані показали великі, у порівнянні з неорганічними кристалами, значення шуканих параметрів, проте ці величини не перевищували такі для *m*-NA. Ізмери нітроаніліну є родоначальниками цілого класу важливих для нелінійної оптики сполук: так звані «*push-pull*» сполуки (вони зазвичай характеризуються значними параметрами ГДГ). Системи, що належать даному класу обов'язково містять донорну та акцепторну групи, які пов'язані π -спряженим фрагментом. Детальніше про дані системи буде сказано нижче, тому що саме для цих молекул (ізомерів нітроаніліну) вперше були побудовані полуфеноменологічні (а пізніше застосовані і квантово-хімічні) моделі, які правильно описували перший гіперполяризованості. Вибір цих систем для розробки розрахункових методів пояснюється не в останню чергу наявністю великої кількості експериментальних даних.

Крім систем із спряженою π -електронною системою, детально були вивчені властивості деяких насичених сполук та їх похідних. У статтях Bigio і Ward [16,17] були вивчені оптичні характеристики галогенпохідних метану. У цих роботах була наочно продемонстрована адитивність σ -вкладів у поляризованості та другі гіперполяризованості розглянутих систем. У цій роботі адитивна схема будувалася за результатами експерименту для метану та тетрафлуорометану. Так, друга гіперполяризованість флуорометану за даними експерименту $(239 \pm 30) \cdot 10^{-39}$ esu (електростатичних одиниць), що відповідає величині в $216 \cdot 10^{-39}$ esu з використанням адитивної схеми; для флуороформу – $(136 \pm 6) \cdot 10^{-39}$ esu та $133 \cdot 10^{-39}$ esu відповідно. Для більшості розглянутих сполук використання даного підходу дає відмінну збіжність з експериментально отриманими значеннями. Величини ж першої гіперполяризованості для (нецентросиметричних) гетероатомних систем помітно гірше піддаються опису в рамках адитивної моделі (модель будувалася за даними для флуорометану). Наприклад, для діфлуорометану відносна помилка в оцінці складає 50%, а для флуороформу – 118%, що свідчить про неадекватність даного підходу стосовно квадратичної поляризованості флуоропохідних. Це, швидше за все, пояснюється сильним спотворенням тетраедричного кута і довжин зв'язків по мірі подальшого галогенування. На жаль це не є достатнім поясненням переоцінки величини більше ніж вдвічі. Варто, однак, відзначити, що кисень та сірковмісні системи характеризуються відносно малими похибками в оцінках цих величин (вочевидь, зважаючи на значно менші полярності зв'язків). Системи, вивчені в цих роботах, не мають прикладного значення через малість шуканих параметрів, проте мають величезне значення для валідації результатів *ab initio* розрахунків та калібрування параметрів напівемпіричних теорій.

На сьогоднішній день, одними з основних об'єктів вивчення нелінійної оптики є π -спряжені полімерні системи. Інтерес до цих сполук підтверджується великою кількістю публікацій за останню декаду (див. пункт 1.3.9). Це досить легко пояснити. Висока делокалізованість π -електронної оболонки призводить до колосальних кооперативних ефектів а, отже, великих оптичних нелінійностей. Ця обставина була наочно продемонстрована ще в роботах Германна (Hermann) зі

співавторами, присвячених вивченню других гіперполяризованостей β -каротину (βC) [18]. Отримані значення показують, що опис спряжених систем неможливий за допомогою адитивних схем через інтенсивну взаємодію між електронами і сильну делокалізацію π -оболонки. Спроба теоретичного передбачення величин другої гіперполяризованості з використанням моделі Фермі-газу, на жаль, також виявилася неспроможною зважаючи на альтенування зв'язків у полієновому ланцюгу βC . Ще в одній роботі Германн зі співавторами [19] продемонстрував результати порівняння для алканів і полієнів, що підтвердило попередні міркування.

Таким чином, напрошується висновок, що опис електронно-оптичних характеристик π -спряжених систем представляє серйозну проблему, що вимагає залучення апарату квантової механіки. Якщо даний підхід з достатньою точністю дозволяє описати поляризованості, то стосовно сприйнятливостей вищих порядків з'являється цілий ряд проблем, які обговорюватимуться в пункті 1.3.9. Варто лише зазначити, що навіть при сучасному рівні обчислювальних можливостей, вирішення цих проблем з необхідною для прикладних цілей точністю для полімерних систем все ще залишається неможливим.

1.2. Молекулярні нелінійно-оптичні параметри. Основні визначення

Для ознайомлення з історією розвитку, подробицями отримання робочих рівнянь теорії і особливостями протікання конкретних процесів рекомендуються наступні джерела, що включають фундаментальні роботи з теорії нелінійного відгуку середовища, а також довідники з прикладної нелінійної оптики та взаємодії лазерного випромінювання з речовиною [20-26]. Ми ж у цьому параграфі зупинимося лише на основній концепції вивчення нелінійно-оптичних властивостей молекулярних систем, необхідних для подальшого викладення результатів.

Область нелінійної оптики описує особливості взаємодії когерентного монохроматичного випромінювання з речовиною. Принципова відмінність світла, випромінюваного «звичайними» джерелами (лампи розжарення і т.д.), від лазерного полягає в тому, що його взаємодію з різними середовищами не викликає зміни їх макроскопічних властивостей і мікроскопічної структури. Щільність потужності

«класичних» джерел світла лежить в інтервалі від декількох одиниць до декількох сотень $\text{Вт}/\text{см}^2$, в той час, як для лазерного випромінювання досягає десятків ГВт , а іноді й кількох ТВт на 1 см^2 . Це відповідає напруженості створюваного електричного поля близько $10^6 \text{ Вт}/\text{см}$, що можна порівняти з напруженням внутрішніх електричних полів середовища.

Для кращого розуміння оптичної нелінійності варто розглянути питання про те, що таке оптична «лінійність». Для цього розглянемо як поляризація матеріалу залежить від напруженості прикладеного поля. У випадку традиційної (лінійної) оптики, індукована поляризація лінійно залежить від напруженості електричного поля:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1.1)$$

де коефіцієнт пропорційності $\chi^{(1)}$ називається лінійною сприйнятливостю. В нелінійній оптиці, оптичний відгук може бути описаним узагальненим вираженням, як ряд по ступеням E :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (1.2)$$

або простіше

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (1.3)$$

Величини $\chi^{(2)}$ та $\chi^{(3)}$ відомі як нелінійно-оптичні сприйнятливості другого та третього порядку відповідно. Вочевидь, що (1.2) переходить в (1.1) в області слабких полів. Коефіцієнти, що відповідають парним ступеням напруженості виникають тільки в нецентросиметричних системах, в той час як нелінійності непарного порядку характерні для будь-яких систем. Взагалі кажучи, поляризація \vec{P} є векторною величиною і, наприклад, для кристалів, які в загальному випадку є анізотропними зручно розглядати компоненти вектора поляризації P_i (де i відповідає напрямку уздовж однієї з осей $\{x, y, z\}$). Таким чином можна переписати (1.2) у вигляді

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \chi_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.4)$$

де χ_{ij} – тензор лінійної сприйнятливості (другого рангу), χ_{ijk} – тензор квадратичної сприйнятливості (третього рангу), χ_{ijkl} – тензор кубічної сприйнятливості (четвертого рангу), а $\{i, j, k, l\} = \{x, y, z\}$.

Щоб перейти від параметрів мікростану безпосередньо до сприйнятливості середовища не можна просто призвести векторне сумування дипольних моментів всіх молекул в досліджуваному стані (кристал, рідина, газ) з ряду причин. Першою причиною є відмінність геометрії молекули в ізолюваному і кристалічному станах (особливо це стосується полярних систем). Другу і, мабуть, найбільш значиму можна розглянути на прикладі молекулярного кристала. Для ізолюваної молекули, поле світлової хвилі що проходить викликає поляризацію електронної оболонки, індукуючи дипольний момент. Дипольний момент виявляється пропорційним напруженості електричного поля. У кристалічному стані у розглянутій молекули в найближчому оточенні знаходиться певна кількість сусідів. При поляризації, кожна молекула набуває дипольний момент, який створює електричне поле (яке взагалі кажучи є неоднорідним), що впливає на все оточення. Таким чином, крім поля світлової хвилі що проходить крізь кристал, з'являється *т. зв.* «локальне» поле, яке впливає на поляризацію сусідніх молекул.

Якщо першу проблему при проведенні розрахунків можна частково вирішити використовуючи, наприклад експериментальні дані про валентні чи дієдральні кути та довжини зв'язків, то рішення другої є не настільки очевидним. Влад в поляризацію від локального поля необхідно урахувувати самоузгодженням з приводу того, що поле, створюється диполями, що індуковані цим полем. Більш детально про способи урахування локальних полів в молекулярних та іонних кристалах написано в роботах Мунна [27-31]. Поправки за рахунок оточення в розчині, як правило, ураховуються з використанням поляризаціо-континуальних моделей (*Polarizable Continuum Model*, PCM). [32-34].

Аналогічно виразу (1.4), в декартовій системі координат енергію молекули в однорідному статичному електричному полі з напруженістю \vec{F} можна розкласти в ряд за ступенями \vec{F} (з урахуванням ейнштейнівської угоди про сумування)

$$E(\vec{F}) = E_0 - \mu_r F_r - \frac{1}{2!} \alpha_{rs} F_r F_s - \frac{1}{3!} \beta_{rst} F_r F_s F_t - \frac{1}{4!} \gamma_{rstu} F_r F_s F_t F_u + \dots \quad (1.5)$$

що відповідає добре відомому розкладу Букінгема [35]. Цей розклад можна зробити і в інших системах координат, що, для молекул з аксіальною симетрією, значно спрощує запис, і так само дозволяє явно виділити у всіх виразах залежність від напрямку осі симетрії. Наприклад, для сферичних координат даний розклад було отримано в роботі [36]. У виразі (1.5) E_0 - енергія системи за відсутності поля, μ_r , α_{rs} , β_{rst} и γ_{rstu} - компоненти дипольного моменту, поляризованості, а також першої та другої гіперполяризованості відповідно. Індекси $\{r, s, t, u\} = \{x, y, z\}$ позначають компоненти вектора електричного поля.

Вирази, аналогічні (1.5), можна отримати і для випадку, коли один або кілька зовнішніх полів є нестатичними. Циклічна частота поляризації буде дорівнювати сумі частот що формують конкретну гіперполяризованість у виразі (1.5)

$$\omega_\sigma = \sum_i \omega_i \quad (1.6)$$

Зазвичай використовують наступну систему позначень для гіперполяризованостей залежно від явища, яке вони описують: частоти перераховують в дужках після відповідної величини; перший вказує частоту зі знаком мінус для випромінювання, відокремлюючи її крапкою з комою від частот падаючих хвиль; частоти падаючих хвиль перераховують через кому; у випадку, якщо одне з полів є статичним, частоту замінюють нулем. Наприклад гіперполяризованість, яка буде відповідати генерації другої гармоніки записується як $\beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega)$, а статична друга гіперполяризованість записується як $\gamma_{rstu}(0; 0, 0, 0)$. Використовуючи ці позначення можна записати вирази для характеристик найбільш часто спостережуваних явищ при дії випромінювання однієї частоти (табл. 1.1).

При проходженні хвиль з різною частотою через середовище, на виході спостерігається значне збагачення спектру. Для першої гіперполяризованості можливі наступні комбінації: $\beta(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1)$, $\beta(-2\omega_2; \omega_2, \omega_2)$, $\beta(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$, $\beta(-\omega_1 + \omega_2; \omega_1, -\omega_2)$ та $\beta(-\omega_2 + \omega_1; -\omega_1, \omega_2)$. Таким чином, після проходження світла через речовину на виході присутні частоти, відповідні падаючим хвилям (ω_1 і ω_2), другі

гармоніки ($2\omega_1$ і $2\omega_2$), а також сумарна і різницева ($\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$ і $\omega_2 - \omega_1$). З урахуванням другої гіперполяризованості збагачення спектру ще більш значне з огляду на те, що з'являється можливість змішуватися частотам відразу трьох хвиль.

У світлі що виходить, тепер будуть присутні частоти, відповідні падаючим хвилям (ω_1 , ω_2 та ω_3), треті гармоніки ($3\omega_1$, $3\omega_2$ та $3\omega_3$) і комбіновані (сумарні і різницеві) частоти ($\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$, $\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$, $-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, $\omega_1 - \omega_2 - \omega_3$, $-\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$, $-\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ та $-\omega_1 - \omega_2 - \omega_3$). Очевидно, що якщо враховувати можливість взаємодії хвиль перевипромінених із падаючими, а також з іншими перевипроміненими, можна отримати надзвичайно широкий набір частот, однак інтенсивності випромінювання на цих частотах будуть вкрай малими. Тому не можна вважати, що в такого роду процесах можна отримати достатньо інтенсивні для технологічних цілей складові.

Таблиця 1.1

Параметри взаємодії світлової хвилі з речовиною

Процес/властивість	Позначення
статична перша ГП	$\beta(0; 0, 0)$
генерація другою гармоніки	$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$
ефект Поккельса (електронно-оптичний ефект)	$\beta(-\omega; \omega, 0)$
оптична ректифікація	$\beta(0; -\omega, \omega)$
статична друга ГП	$\gamma(0; 0, 0, 0)$
генерація третьою гармоніки	$\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$
індукована полем генерація другою гармоніки	$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$
вироджене чотирьоххвильове змішення	$\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$
індукований статичним полем ефект Керра	$\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$
індукована полем оптична ректифікація	$\gamma(0; -\omega, \omega, 0)$

Ще одним моментом, що стосується позначень, є та обставина, що, як правило, компоненти (гіпер)поляризованості не є безпосередньо експериментально

спостережуваними і варто вибрати деякі усереднені за направленням орієнтаційні інваріанти, які можна було б зіставляти з результатами, що отримані з різних експериментальних методів і теоретичних розрахунків.

В якості інваріанта для поляризованостей зазвичай використовують анізотропну (середню) поляризованість, яка визначається виразом

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i \in \{x,y,z\}} \alpha_{ii}. \quad (1.7)$$

У випадку першої гіперполяризованості, можливі різні варіанти. Можна отримати інваріант виходячи з міркувань теорії збурень, для статичної величини тоді приходимо до виразу

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_{j \in \{x,y,z\}} \beta_{zjj}, \quad (1.8)$$

де z співпадає з направленням вектору дипольного моменту. Також у якості інваріанта можна використовувати вектор β_{vec}

$$\beta_{vec} = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)}, \quad (1.9)$$

де

$$\beta_i = \sum_{j \in \{x,y,z\}} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}). \quad (1.10)$$

При співставленні результаті розрахунку можна використовувати компоненти вздовж певних осей (як правило компоненту вздовж найдовшої осі системи), наприклад β_{yyy} . Для статичної другої гіперполяризованості, загальний вираз

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{i,j \in \{x,y,z\}} (\gamma_{ijj} + \gamma_{jij} + \gamma_{jji}) \quad (1.11)$$

спрощується до

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} \sum_{i,j \in \{x,y,z\}} \gamma_{ijj}. \quad (1.12)$$

Тепер, після розгляду прийнятих умовних позначень, звернемося до початкового етапу розуміння нелінійного відгуку молекулярної системи. Об'єктами інтенсивного вивчення, як вказувалось раніше, були так звані «*push-pull*» сполуки, а зокрема анілін, нітробензол та ізомери нітроаніліну. З емпіричних спостережень дослідники визначили [13], що відгук другого порядку можна підсилити

збільшуючи електронну асиметрію (використовуючи більш сильні донорні і акцепторні замісники) або збільшуючи довжину π -спряженого ланцюгу (наприклад використовувати не бензол, а стільбен). Варто відзначити, що на цьому етапі дослідження стосувалося лише значень, далеких від резонансних частот.

Мабуть, першою моделлю опису β була полуфеноменологічна модель еквівалентного поля (*The Equivalent Field Model*, EIF) розроблена в 1975 Аудером (Oudar) і Шемла (Shemla). [37-39] В рамках EIF передбачалося, що найбільший внесок у β визначається деформацією електронного розподілу основного стану системи при додаванні донорного або акцепторного замісника. Збурення π -електронної оболонки радикалом R визначається як мезомерний момент замісника μ_R . Співвідношення, що зв'язує спотворення π -підсистеми і першу гіперполяризованість дається наступним виразом [37-39]

$$\beta_{\pi} = 3 \frac{\gamma}{\alpha} \Delta\mu_R, \quad (1.13)$$

де α і γ – поляризованість та друга гіперполяризованість відповідно. β у виразі (1.13) визначає статичне значення (при нескінченній довжині хвилі). Основною важкістю даного підходу є визначення $\Delta\mu_R$. Для монозаміщених похідних бензолу і стільбену π -деформація, що викликається замісником визначається як різниця між дипольним моментом основного стану заміщеного похідного та відповідного похідного аліфатичної молекули. [37-39] Дана модель дає досить надійний опис для ряду монозаміщених похідних бензолу. Також модель коректно враховує знак гіперполяризованості залежно від того чи є замісник донором чи акцептором.

Очевидним наступним кроком розвитку є теорія, що дозволяє оцінювати величини відгуку другого порядку для дизаміщених π -спряжених систем. Основним недоліком всіх існуючих на той момент адитивних підходів полягає в описі нелінійності «складної» молекули як тензорної суми вкладів від кожної структурної складової молекули. Даний підхід виявляється виправданим лише для систем із слабкими донорним і акцепторним замісниками, а для сильно зв'язаних дизаміщених систем демонструє як кількісну так і якісну неспроможність. [40] Дані моделі

спираються на припущення, що кожен замісник впливає на π -електронну оболонку незалежно, що є в корені невірним.

Для врахування цієї залежності теорія EIF в 1977 отримала елегантний розвиток [41,42]. Автори припустили, що аномально високі значення нелінійного відгуку що спостерігаються пояснюються внутрішньомолекулярним переносом заряду між взаємодіючими донором і акцептором. Таким чином відгук другого порядку буде складатися як мінімум з двох доданків

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{ct}, \quad (1.14)$$

де β_{add} складається з величин, що отримані з виразу (1.13) для обох замісників (тобто взаємодія замісників з π -електронним містком), а β_{ct} є внесок від внутрішньомолекулярного переносу заряду (*charge transfer*) між взаємодіючими замісниками. Поправка за рахунок переносу заряду описується в термінах «взаємодії» між основним (g) і першим збудженим (n) станом [41,42]

$$\beta_{ct} = \frac{3e^2}{2m} \frac{\hbar\omega_{gn} f_{gn} \Delta\mu_{gn}}{\left[(\hbar\omega_{gn})^2 - (2\hbar\omega)^2 \right] \left[(\hbar\omega_{gn})^2 - (\hbar\omega)^2 \right]}. \quad (1.15)$$

Тут $\hbar\omega$ – енергія падаючого фотона, $\hbar\omega_{gn}$ – різниця енергій основного і першого збудженого стану, f_{gn} – сила осцилятора $g \rightarrow n$ переходу, а $\Delta\mu_{gn}$ – різниця дипольного моменту в g та n станах. Відповідно, маючи дані про спектральні властивості системи, можна отримати частотну залежність першої гіперполяризованості для нерезонансної області частот. Розрахунки продемонстрували, що внесок становить основну частину експериментально спостережуваних для дизаміщених полієнів [42] та ізомерів нітроаніліну [41]. Пізніше Зісс (Zyss) підтвердив результати Шемли і Аудера. [40] Отримані в результаті робіт [40-42] дані свідчать, що для систем, які демонструють великі значення першої гіперполяризованості, відгук, в основному, пов'язаний з збудженими станами, відповідальними за внутрішньомолекулярний перенос заряду, отже будь-який розрахунковий метод, який претендує на точний опис β , повинен точно описувати перехід з основного в ці збуджені стани.

1.3. Квантово-хімічний підхід в розрахунках молекулярних НЛО параметрів

Суто феноменологічні підходи в описі оптичних нелінійностей пізніше були повністю витіснені квантово-хімічними методами. Існує велика кількість квантово-хімічних методів, що розрізняються в точності, обчислювальній складності і, що важливо, очевидності в інтерпретації отриманих результатів. Крім цих характеристик варто також відзначити варіаційність і розмірну екстенсивність методу. Детальніше про ці властивості квантово-хімічних підходів буде сказано далі.

Розрахунок молекулярних оптичних відгуків вимагає визначення модельного Гамільтоніану, хвильової функції і методу безпосереднього обчислення параметрів (α , β , γ). Очевидно, що ідеальний обчислювальний метод використовує точний Гамільтоніан, розвинений базисний набір (скрізь, де не обумовлено протилежне, під базисним набором будемо мати на увазі набір одноелектронних функцій), дозволяє врахувати ефекти електронної кореляції, дає наочну інтерпретацію результатів і, при цьому, гарантує результат, одержуваний за кінцевий час (в рамках існуючих обчислювальних можливостей), який буде збігатися з експериментально спостережуваними величинами. На жаль, на сучасному рівні розвитку обчислювальної техніки, таких методів поки не існує. Отже, для вирішення поставленої проблеми необхідно йти на компроміс з одним або кількома вимогами, що пред'являються методу.

Вибір Гамільтоніану та базисного набору є одним з ключових моментів для квантово-хімічних розрахунків електронних властивостей системи. У даному випадку, варто враховувати співвідношення обчислювальної складності і точності розрахунку. Як правило, для такого роду обчислень, використовують напівемпіричний або *ab initio* Гамільтоніан. Неемпіричний підхід не вимагає параметризації, дає точні результати, проте, характеризується більшою вартістю і менш очевидний в інтерпретації в хімічному контексті в порівнянні з напівемпіричними підходами. Далі детально зупинимося на кожному з питань, що розглянуто вище.

1.3.1. Рівняння Шредінгера

Для усвідомлення принципової різниці між напівемпіричними та *ab initio* методами звернемося до рівняння Шредінгера. Електронна структура та властивості молекули в будь-якому з її можливих стаціонарних станів можуть бути визначені з рішення стаціонарного рівняння Шредінгера. Для системи з N електронами в полі ядер молекули, це рівняння в найбільш загальній формі має наступний ідеалізований вигляд:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.16)$$

де $|\Psi\rangle$ – хвильова функція, що залежить від координат та спінів N електронів, E – енергія системи, а \hat{H} – оператор Гамільтона (Гамільтоніан), який в адіабатичному наближенні визначається як

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j), \quad (1.17)$$

де

$$\hat{h}(i) = \hat{T}(i) + \hat{V}_{en}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(i) - \sum_n \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} \quad (1.18)$$

одноелектронний оператор що складається з операторів кінетичної енергії руху та потенціальної енергії притягування електронів до ядер (варто зазначити, що повна енергія буде містити також енергію між'ядерного відштовхування та кінетичну енергію ядерного руху). Другий оператор в (1.17)

$$\hat{g}(i, j) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.19)$$

відповідає енергії міжелектронної взаємодії, де r_{ij} – відстань між електронами. Найчастіше, оператори (1.18) і (1.19) виражаються в так званій атомній системі одиниць (див. додаток А), в якій вважається, що $\hbar = e = m_e = 1$. Використання атомної системи одиниць виявляється дуже зручним не тільки для спрощення виразів для операторів, але і для отримання результатів незалежно від точності визначення фундаментальних фізичних констант. Далі, якщо протилежно не оговорюється, ми будемо використовувати атомну систему одиниць. З урахуванням цього, вирази для операторів (1.18) і (1.19) можна переписати в більш компактному вигляді:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \sum_n \frac{Z_n}{r_{ni}}, \quad (1.20)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.21)$$

Наявність у виразі для двохелектронного оператора змінної, яка залежить від координат двох електронів не дозволяє знайти розв'язок рівняння Шредінгера для системи, що містить більше одного електрона, через неможливість розділення змінних. З цього автоматично випливає, що отримати *точний* вид хвильової функції у виразі (1.16) також неможливо. Наближений розв'язок рівняння (1.16) реалізується виходячи з певного набору припущень, які будуть описані далі.

1.3.2. Метод Гартрі-Фока і метод МОЛКАО

Одним з наближених підходів є метод самоузгодженого поля Гартрі-Фока (*Self-Consistent Field Hartree-Fock*, SCF HF), який складає основу розрахунку електронної структури атомів і молекул в сучасній квантовій хімії. Ідея SCF була запропонована Дугласом Гартрі (Douglas R. Hartree) в 1928 р. [43-47] через кілька років після публікації Шредінгером свого рівняння. Суть наближення полягає в заміні взаємодії між окремо взятою парою електронів взаємодією кожного електрона з усередненим полем, створюваним іншими частинками (дане спрощення веде до цілого ряду важливих наслідків, які будуть обговорюватися в пункті 1.3.5, що присвячено електронній кореляції). Тим самим, Гартрі продемонстрував можливість розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера для системи, що містить більше одного електрона, використовуючи в якості параметрів лише фундаментальні фізичні константи (постійну Планка, заряд і масу електрона).

У 1930 р. Джон Слейтер (John C. Slater) і В. Фок незалежно один від одного вказали, що розв'язок рівнянь методу Гартрі не враховує вимогу антисиметрії хвильової функції що пред'являється принципом Паулі, одна з інтерпретацій якого говорить, що в системі не може бути два електрони з однаковим набором квантових чисел. Отже дві орбіталі, що мають однакові значення просторових змінних повинні відрізнятися між собою спіновою змінною.

Антисиметрична хвильова функція може бути побудована з несиметричних функцій. Для двохелектронної системи вона має вигляд:

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}, \quad (1.22)$$

де ϕ – одноелектронні базисні функції.

У загальному випадку, для N -електронної системи, така хвильова функція може бути описана з використання детермінанту N -того порядку [48]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \equiv |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)|. \quad (1.23)$$

Множник $1/\sqrt{N!}$ гарантує нормировку хвильової функції (1.23).

Фок модифікував [49] метод Гартрі, використовуючи для представлення хвильової функції багатоелектронної системи детермінант Слейтера, в результаті використання якого у вираз для енергії системи в методі HF входить ще одна компонента – обмінний інтеграл.

В наслідок того, що вирази для гартрі-фоковських орбіталей мали лише чисельну форму, то практичне застосування було неможливо для опису властивостей молекул. Теорія молекулярних орбіталей отримала свій розвиток коли хвильова функція була представлена в аналітичній формі – у вигляді лінійної комбінації атомних функцій. Так подальший розвиток теорії Гартрі-Фока дала робота одного з учнів Маллікен – К. Рутаана (Clemens C. J. Roothaan) [50]. Саме в рамках запропонованого ним підходу молекулярні орбіталі (МО) представлялися у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО)

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu}^M c_{\mu i} |\chi_{\mu}\rangle, \quad (1.24)$$

де M – число базисних функцій, а $c_{\mu i}$ – коефіцієнти розкладання МО ЛКАО.

Орбітальні коефіцієнти $c_{\mu i}$ визначаються відповідно до варіаційного принципу. У результаті з'являється система алгебраїчних рівнянь, які носять назву рівнянь Рутаана

$$\sum_{\mu=1}^M c_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0, \quad (1.25)$$

де $F_{\mu\nu}$ – матричний елемент оператора Фока, ε – орбітальна енергія, а $S_{\mu\nu}$ – інтеграл перекриття. Індеси μ и ν нумерують базисні функції $|\chi_{\mu}\rangle$ и $|\chi_{\nu}\rangle$.

Орбітальні енергії знаходяться з умови

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon S_{11} & F_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & F_{1M} - \varepsilon S_{1M} \\ F_{21} - \varepsilon S_{21} & F_{22} - \varepsilon S_{22} & \dots & F_{2M} - \varepsilon S_{2M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{M1} - \varepsilon S_{M1} & F_{M2} - \varepsilon S_{M2} & \dots & F_{MM} - \varepsilon S_{MM} \end{vmatrix} = 0. \quad (1.26)$$

Матричні елементи розраховуються у базисі атомних орбіталей

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{f} | \chi_{\nu} \rangle = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (1.27)$$

де $H_{\mu\nu}$ – матричний елемент одноелектронного оператора \hat{h} , а $G_{\mu\nu}$ – матричний елемент ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії. В рамках заданого підходу, для $G_{\mu\nu}$ вводять спеціальні позначення

$$G_{\mu\nu} = \sum_k \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{\rho k} c_{\sigma k} (2[\mu\nu | \rho\sigma] - [\mu\sigma | \rho\nu]). \quad (1.28)$$

де $[\mu\nu | \rho\sigma]$ і $[\mu\sigma | \rho\nu]$ – так звані кулонівський та обмінний двохелектронні інтеграли відповідно

$$[\mu\nu | \rho\sigma] = \langle \chi_{\mu}(1) \chi_{\rho}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{\nu}(1) \chi_{\sigma}(2) \rangle = \iint \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\rho}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(1) \chi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2, \quad (1.29)$$

$$[\mu\sigma | \rho\nu] = \langle \chi_{\mu}(1) \chi_{\rho}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{\sigma}(1) \chi_{\nu}(2) \rangle = \iint \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\rho}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\sigma}(1) \chi_{\nu}(2) dv_1 dv_2, \quad (1.30)$$

які фізично характеризують взаємодію між першим електроном, розподіленим в просторі згідно $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$, з другим електроном, розподіленим згідно $\chi_{\rho}\chi_{\sigma}$ (для обмінного $\chi_{\mu}\chi_{\sigma}$ і $\chi_{\rho}\chi_{\nu}$ відповідно).

Вираз (1.28) можна переписати в термінах матриці густини

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_k^{\text{зан.}} c_{\rho k} c_{\sigma k}, \quad (1.31)$$

тоді отримуємо для матричних елементів $G_{\mu\nu}$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} \left([\mu\nu | \rho\sigma] - \frac{1}{2} [\mu\sigma | \rho\nu] \right). \quad (1.32)$$

Двохелектронні інтеграли можуть бути класифіковані за приналежністю атомних функцій до певних атомів. Таким чином для комбінацій чотирьох атомних орбіталей $\chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho, \chi_\sigma$ в (1.32) виділяють інтеграли: одноцентрові, двоцентрові, трьохцентрові та чотирьох центрові. Розрахунки (1.28) або (1.32) становить основну частку обчислювального часу в методі Гартрі-Фока. Певна система наближень напівемпіричної теорії сформована спираючись на цю класифікацію.

У зв'язку з тим, що число двоелектронних інтегралів в методі Гартрі-Фока-Рутаана пропорційно M^4 , це накладає обмеження на розмір базису, який вибирається для конкретних обчислень. Особливо критичним це стає для систем, що містять сотні важких атомів (елементів другого періоду) та/або розрахунків властивостей, які вимагають вкрай розвинених базисних наборів. Таким чином, з'являється необхідність в альтернативі вибору між *ab initio* розрахунком (який вбачає точний розв'язок рівнянь Рутаана, тобто обчислення усіх основних, двоелектронних інтегралів, і інтегралів перекриття) і напівемпіричними підходами (для яких більша частина інтегралів замінюються табличними значеннями, що отримані на підставі експериментальних даних та/або опорних *ab initio* розрахунків) в залежності від розміру системи.

1.3.3. Напівемпіричні методи квантової хімії

Крім спрощень, що стосуються двоелектронних інтегралів, для напівемпіричних моделей часто використовують так зване *валентне наближення*, в рамках якого розглядаються тільки зовнішні (валентні) орбіталі, а внутрішні електрони разом з ядром об'єднують в поняття *остов*. Ми не будемо тут зупинятися на конкретних методах напівемпіричної квантової хімії, а лише ознайомимося з принципами побудови їх моделей. Наближення класифікуються на підставі ступеня зневаги деякими складовими матричних елементів Фокіану. Для розуміння суті наближень розглянемо кожен складову матричних елементів оператора Фока окремо.

Перший доданок у виразі (1.27) включає в себе кінетичну енергію електрону і його потенціальну енергію притягнення до ядер. У валентному наближенні діагональний елемент одноелектронного Гамільтоніану набуває наступного вигляду

$$H_{\mu\mu}^{ocm} = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\mu} \rangle = \langle \chi_{\mu} | \hat{T} + \sum_A \hat{V}_A | \chi_{\mu} \rangle, \quad (1.33)$$

де \hat{T} – оператор кінетичної енергії, а \hat{V}_A – оператор потенціальної енергії тяжіння до остову A . Зазвичай вираз (1.33) використовують, розділяючи складові, що відносяться до електрона, що знаходиться на його остові та до його взаємодії з рештою остовів

$$H_{\mu\mu}^{ocm} = \langle \chi_{\mu} | (\hat{T} + \hat{V}_R) + \sum_{A \neq R} \hat{V}_A | \chi_{\mu} \rangle = W_{\mu\mu} - \sum_{A \neq R} V_{\mu\mu,A} = \alpha_{\mu}, \quad (1.34)$$

$$W_{\mu\mu} = \int \chi_{\mu}^* [\hat{T} + \hat{V}_R] \chi_{\mu} dv, \quad (1.35)$$

$$V_{\mu\mu,A} = \int \chi_{\mu}^* \hat{V}_A \chi_{\mu} dv. \quad (1.36)$$

тут $\mu \in R$. Недіагональні матричний елемент буде відповідати одноелектронним двоцентровим складовим

$$H_{\mu\nu}^{ocm} = \langle \chi_{\mu} | (\hat{T} + \hat{V}_R + \hat{V}_S) + \sum_{A \neq R, A \neq S} \hat{V}_A | \chi_{\nu} \rangle = W_{\mu\nu} - \sum_{A \neq R, A \neq S} V_{\mu\nu,A} = \beta_{\mu\nu}, \quad (1.37)$$

$$W_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* [\hat{T} + \hat{V}_R + \hat{V}_S] \chi_{\nu} dv, \quad (1.38)$$

$$V_{\mu\nu,A} = \int \chi_{\mu}^* \hat{V}_A \chi_{\nu} dv. \quad (1.39)$$

$\mu \in R, \nu \in S$. Вираз (1.37) являє собою резонансний інтеграл $\beta_{\mu\nu}$. Решта доданків матричних елементів Фокіана – двоелектронні інтеграли (1.29) та (1.30). Вираз, для інтегралів перекриття має звичайний вигляд:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv. \quad (1.40)$$

Розглянемо тепер спрощення, до яких вдаються при напівемпіричному описанні багатоелектронних систем. Історично першим й одним з основних підходів є наближення нульового диференціального перекривання (*Zero Differential Overlap*, ZDO), розроблене в 1953 р. Р. Парізером, Р. Парром [51,52] та незалежно Дж. Поплом [53]. Даний підхід в π -електронному наближенні носить назву ППП (*Pariser-Parr-Pople*, PPP). В рамках ZDO інтеграли перекривання покладаються рівними

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad (1.41)$$

де $\delta_{\mu\nu}$ – дельта-функція Кронекера, для якої

$$\delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, \mu = \nu \\ 0, \mu \neq \nu \end{cases} \quad (1.42)$$

Виходячи з виразу для інтеграла перекривання (1.41) отримуємо

$$\chi_\mu \chi_\nu = \delta_{\mu\nu}. \quad (1.43)$$

Виходячи з (1.43), вирази для двохелектронних інтегралів набувають вигляд

$$\begin{aligned} [\mu\nu | \rho\sigma] &= \langle \chi_\mu(1) \chi_\rho(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) \rangle = \\ &= \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \langle \chi_\mu(1) \chi_\rho(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\rho(2) \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} [\mu\mu | \rho\rho] \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} [\mu\sigma | \rho\nu] &= \langle \chi_\mu(1) \chi_\rho(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\sigma(1) \chi_\nu(2) \rangle = \\ &= \delta_{\mu\sigma} \delta_{\rho\nu} \langle \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\rho(1) \chi_\rho(2) \rangle = \delta_{\mu\sigma} \delta_{\rho\nu} [\mu\mu | \rho\rho] \end{aligned} \quad (1.45)$$

Введемо позначення для двоцентрового двохелектронного інтеграла

$$\gamma_{\mu\rho} = [\mu\mu | \rho\rho] \quad (1.46)$$

тоді (1.29) та (1.30) можна переписати в компактній формі

$$[\mu\nu | \rho\sigma] = \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \gamma_{\mu\rho}, \quad [\mu\sigma | \rho\nu] = \delta_{\mu\sigma} \delta_{\rho\nu} \gamma_{\mu\rho}. \quad (1.47)$$

З урахуванням (1.47) вираз (1.32) для наближення ZDO набуває наступний вигляд

$$G_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\rho} P_{\rho\rho} \gamma_{\mu\rho}. \quad (1.48)$$

Існує декілька підходів в оцінці параметрів α_μ , $\beta_{\mu\nu}$ та $\gamma_{\mu\nu}$. Деякі з них використовують *ab initio* розрахунків в якості еталонів, інші спираються на фізичну інтерпретацію шуканих величин і використовують експериментальні дані. Як показує ряд робіт [51-66], найбільш продуктивним виявляється другий підхід. У даних роботах представлені способи опису усіх доданків матричних елементів Фокіану, продемонстровані тонкощі і відмінності двох підходів і вплив цих особливостей на результати напівемпіричних розрахунків. Детальний опис методів, заснованих на ZDO можна знайти в книзі [67]. Ми не будемо загострювати увагу на

різних схемах параметризації і варіаціях даного наближення, відзначимо лише, що, виходячи з ідеології ZDO, $\beta_{\mu\nu}$ (зважаючи на пропорційності інтегралу перекривання) повинні бути рівні нулю. Це передбачає, що зникають складові, відповідальні за притягання хмари зв'язування до відповідних остовів, що в свою чергу призводить до безглузвих результатами. Тому резонансний інтеграл вважають ненульовим для АО пар пов'язаних атомів.

Напевно першими роботами, в яких напівемпіричні методи були застосовані до обчислення нелінійно-оптичних характеристик π -спряжених систем стали роботи німецького дослідника Швайга (Schweig) [68,69], в яких розраховувалися значення компонент поляризованості та гіперполяризованості для деяких представників конденсованих ароматичних вуглеводнів, полієнів, «*push-pull*» сполук, ціанінов та бетаїнових барвників у π -електронному наближенні. Швайг зазначив, що серед усіх досліджених систем, альтернантні вуглеводні характеризуються нульовими значеннями компонент першої гіперполяризованості, незалежно від того чи характеризуються вони наявністю центра інверсії. Варма (Varma) і Устерхофф (Oosterhoff) [70] за допомогою FF-PPP методу вивчали зміну компонент поляризованості тетрацену при переході з основного в перший синглетний збуджений стан. У роботі зазначалося, що результати розрахунку значно завищені в порівнянні з експериментально спостережуваними, що автори пов'язують зі значимістю вкладів від σ - π^* та π - σ^* переходів, які ніяк не враховуються в π -електронному методі PPP. Також, як видно, це пов'язано з тим, що автори використовували для оцінки двоцентрових кулонівських інтегралів емпіричну формулу Матага-Нішімото [57], яка, як відомо, характеризується більш різким загасанням значення двоцентрових інтегралів з відстанню в порівнянні з формулою Оно та Клопмана [63,64]. Ретнер (Ratner) зі співавторами [71] за допомогою методу CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) вивчали обертальні бар'єри, потенціали іонізації, дипольні моменти, а також, поляризованості та гіперполяризованості тетратіофульвалена та його метильованих похідних.

Варто відзначити ряд робіт Зісса [40,72,73] присвячених вивченню π -спряжених вуглеводнів та гетероатомних систем з великим дипольним моментом за допомогою

методу часткової зневаги диференціальним перекиванням INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*). Пізніше, докладне дослідження ефектів «push-pull» замісників було зроблено групою індійських дослідників [74] за допомогою методу CNDO. М. М. Местечкін [75] дослідив частотно-залежні перші гіперполяризованості «push-pull» заміщених представників поліконденсованих ароматичних сполук. Для своїх досліджень він використовував метод PPP. Також велика кількість робіт Пападопулоса (Papadopoulos) із співавторами було присвячено розробці параметризацій напівемпіричного Гамільтоніану для кращого опису експериментальних значень гіперполяризованостей [76-81]. В цих роботах пропонувалось розширити валентний базис за рахунок додавання 2s і 2p функцій для атомів водню, що само по собі є незвичним для напівемпіричних методів.

1.3.4. Неемпіричні методи квантової хімії в проблемі оцінки НЛО властивостей

Велику кількість робіт [82-97] було присвячено вивченню впливу базисного набору на результати обчислення електричних характеристик молекулярних систем на прикладі малих систем. Результати, представлені в роботах Андре (Andre) [98-100], Хьорста (Hurst) [101], Кіртмана (Kirtman) [102], Деніела (Daniel) [103], Маруліса (Maroulis) [104] і Цунекави (Tsunekawa) [105] стосуються невеликих π -спряжених вуглеводнів, їх «push-pull» похідних, а також тонкощам вибору базисних наборів для опису їх властивостей.

Робота Зісса та Андре [98] присвячена першим представникам ряду полієнів та поліінів. Для етилену перехід від базису STO-3G до 4-31G призводить до зниження помилки в описі поляризованості (порівняно з експериментальним значенням) з 41% до 9%, а для ацетилену – з 46% до 6% відповідно, що свідчить про те, що використання валентно двічі розщепленого базису переважно при розрахунках досліджуваних характеристик. Для наступних представників співвідношення величин $\frac{\alpha_{STO-3G}}{\alpha_{4-31G}}$, отриманих в даних базисах залишається майже постійним (для гексатрієна 0.68, для октатетраєна 0.71), що демонструє факт сталості помилки

опису за рахунок недосконалості базисного набору. До такого ж висновку прийшов Деніел [103], вивчаючи гіперполяризованості pNA (співвідношення $\frac{\beta_{STO-3G}}{\beta_{4-31G}}$ дорівнює 0.62). Крім цього, в роботі [98] був проілюстрований важливий момент, пов'язаний з неадитивністю поляризованості спряжених сполук. Для таких цілей було проведено розрахунки комбінованих сполук які містили як подвійні так і потрійні зв'язки. Автори продемонстрували, що на відміну від великої кількості властивостей, для яких параметри сополімера складаються з параметрів мономерів які його утворюють, поляризованість спряжених системи не є сумою поляризованостей складових фрагментів. Наприклад, поляризованість вінілацетилену (бут-1-ен-3-ін) виявляється більше суми поляризованостей ацетилену та етилену, але менше значень для бутадієну і бутадііну. Аналогічні результати отримано для гекс-1,5-дієн-3-іна і дек-1,5,9-трієн-3-іна. Все це свідчить про значну взаємодію π -електронів в спряженому ланцюзі.

У роботі Маруліса та співавторів [104] продемонстровано вплив набору базисних функцій на результати розрахунку поляризованостей і других гіперполяризованостей етилену. Представлено також оціночні значення поляризованостей і гіперполяризованостей, що відповідають HF-межі. За отриманими даними можна зробити висновок про складні залежності одержуваних результатів при розширенні базисного набору і впливу окремих базисних функцій. Наприклад, розширення базису за рахунок додавання поляризаційної f функції для атомів карбону дає зміну середньої другої гіперполяризованості порядку 23%, в той же самий час, значення поляризованості змінюється менше ніж на 1%. Автори акцентують увагу на важливість наявності d функцій.

У роботі Хаммонда з співавторами [94] детально розглядався вплив базисного набору, урахування кореляції та коливальних внесків на поляризованість і гіперполяризованість молекули HCl. Було тестовано сім базисних наборів з різною комбінацією базисних функцій на атомах гідрогену і хлору. Як заявляють автори, для досягнення граничних значень компонент першої гіперполяризованості необхідно як мінімум два набори дифузних функцій. У роботі була визначена межа

насичення базису, а також оцінені значення поляризованостей та гіперполяризованостей у HF-межі. Як показують розрахунки, найбільший вплив набір базисних функцій чинить на поздовжні компоненти гіперполяризованостей (різниця в величинах для найменш та найбільш розвиненого базису складає біля 15%, причому значення при розширенні базису змінюються немонотонно). У двох останніх роботах значення HF-меж визначалися шляхом проведення ряду розрахунків з постійним збільшенням базису аж до досягнення збіжності значень обчислюваних гіперполяризованостей.

Серія робіт Хінкліфа зі співавторами [106-109] була присвячена високоточним розрахунками малих (до 8 важких атомів) систем з використанням розвинених базисних наборів (аж до 6-31+G(3d, 3p)). Крім того, в даних роботах вивчався вплив урахування електронної кореляції. Кореляція електронів враховувалася на рівні теорії збурень другого порядку.

1.3.5. Проблема опису електронної кореляції

Як показали численні ранні дослідження [93,96,97,106,108-122], урахування електронної кореляції (ЕК) відіграє важну роль при описанні оптичних нелінійностей молекулярних систем. По мірі розвитку обчислювальної техніки, важливість цих ефектів становилась все більш очевидною. Детально про ЕК можна прочитати у численних оглядах [123-130]. В цій главі ми зупинимося лише на загальних моментах, що необхідні для розуміння подальшого матеріалу.

Метод HF* базується на наближенні про те, що кожен електрон багатоелектронної системи взаємодіє з усередненим полем, що створюється іншими електронами. В цьому уявленні повна хвильова функція молекулярної системи є добутком одноелектронних орбіталей. Звідси, відповідно ймовірнісної інтерпретації хвильової функції, випливає, що густина ймовірності знаходження одного електрона не залежить від розподілу інших електронів.

* Тут і далі ми будемо розглядати тільки системи із замкнутою оболонкою. Такі системи звичайно розглядаються в обмеженому варіанті методу HF (**R**estricted **H**artree-**F**ock, **RHF**).

В дійсності рухи електронів корельовано. Через кулонівське відштовхування, навколо електрона створюється локальна область (кулонівська дірка), ймовірність знаходження інших електронів в якій менше ніж передбачається методом Гартрі-Фока. Очевидно, що при русі електрона, ця область рухається разом з ним. Це означає, що миттєві відстані між електронами більше, ніж отримуються з міркувань про усереднене поле, а отже енергія системи в дійсності нижче ніж E_{HF} . В рамках методу HF неможливо отримати енергію нижче певного значення, названого HF-межею. Дане значення енергії відповідає умовно нескінченному базису, що гарантує максимально можливу гнучкість одностермінантної хвильової функції. За Льодвіном (Lödwin) [131], енергія електронної кореляції визначається як різниця між енергією «точного» розв'язку нерелятивістського рівняння Шредінгера та енергією гартрі-фоковської межі

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}^{(lim)}. \quad (1.49)$$

Відповідно до класифікації електронної кореляції за спіном взаємодіючих електронів виділяють кореляцію між електронами з паралельними (кореляція Фермі) та з антипаралельними спінами (кореляція кулонівська). За рахунок обмінного внеску, частина фермівської кореляції врахована в методі HF. Пост-гартрі-фоковські методи у своїй більшості використовують хвильову функцію методу HF $|0\rangle$ в якості референсного стану для побудови «поліпшеної» хвильової функції. Далі, якщо не зазначено інше, під позначенням $|0\rangle$ ми розуміємо хвильову функцію, отриману в методі HF.

Крім класифікації кореляційних ефектів по спину взаємодіючих електронів, існує поділ на так звану статичну та динамічну кореляцію. До динамічної ЕК прийнято відносити миттєву узгодженість між рухом електронів зважаючи на їх взаємне відштовхування. Статичні помилки методу HF можуть проявлятися при описі збуджених станів, систем з відкритою оболонкою або процесів розриву/утворення зв'язків. Ці помилки пов'язані з обмеженістю одностермінантного опису. Як правило, важко визначити відносні помилки за

рахунок динамічної та статичної кореляції, однак розуміння суті досліджуваного об'єкта дозволяє зробити вибір на користь відповідного методу.

Найбільш очевидним способом поліпшення результатів HF розрахунку є використання в якості хвильової функції лінійної комбінації $|0\rangle$ з іншим слейтеровським детермінантом (наприклад для збудженого стану)

$$|\psi\rangle = C_0|0\rangle + \sum_i C_i|\psi_i'\rangle. \quad (1.50)$$

Коефіцієнти у виразі (1.50) знаходяться виходячи з варіаційного принципу. Очевидно, що таке рішення дасть поліпшений, в порівнянні з HF, розподіл електронної густини через наявність додаткових ступенів свободи. При описі основного стану молекулярної системи, зазвичай вважається, що внесок референсного детермінанта дорівнює одиниці (*intermediate normalization*, проміжна нормировка). [129,132]. Число детермінантів у виразі (1.50) визначає розмір базису багатоелектронних функцій.

Популярним методом урахування ефектів ЕК є метод конфігураційної взаємодії (*Configuration Interaction*, CI) [133-135]. Метод оперує збудженими конфігураціями різної кратності відносно референсного детермінанта. Вагові коефіцієнти конфігурацій визначаються згідно з варіаційним принципом. У випадку, коли для системи N електронів розглядається набір усіх можливих збуджень аж до N -кратних, метод носить назву повної конфігураційної взаємодії (*Full CI*, FCI). Розв'язок, що отриманий в методі FCI відповідає повному урахуванню кореляції для заданого одноелектронного базису. При використанні умовно нескінченного базисного набору, рішення FCI відповідає рішенню нерелятивістського рівняння Шредінгера (в англійській літературі FCI рішення для нескінченного базисного набору називається *complete CI*). Повнота урахування ЕК пост-гартрі-фоківськими методами зазвичай порівнюється з результатами FCI розрахунку. Сам по собі, метод FCI є непрактичним зважаючи на свою асимптотику обчислювальної складності $O(N^N)$.

Близьким за ідеології до методу CI є багатоконфігураційний метод самоузгодженого поля (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*, MCSCF)

[136-138]. Розв'язок MCSCF відрізняється від CI тим, що параметрами що оптимізуються є не тільки коефіцієнти виразу (1.50), але й коефіцієнти МО ЛКАО детермінантів в розкладанні. MCSCF та методи засновані на його хвильової функції зазвичай використовують при описі кривих розриву зв'язків (необхідність врахування статичної кореляції).

Багаточастинкова теорія збурень (*Many-Body Perturbation Theory*, MBPT) [134,139,140] дозволяє обчислювати поправки різного порядку до енергії, представляючи електронну кореляцію як збурення щодо HF стану. Найчастіше використовується варіація теорії збурень розроблена Меллером (Møller) та Плессетом (Plesset) [141], яка в літературі позначається як MP n , де n характеризує рівень теорії.

Особливе місце серед методів врахування динамічної кореляції займає теорія зв'язаних кластерів. Далі детально розглянемо цей підхід.

1.3.6. Теорія зв'язаних кластерів

Витоки теорії зв'язаних кластерів (*Coupled Cluster*, CC) лежать в теорії ядерної матерії, яка почалася з піонерської роботи Койстера (Coester) та Кюммель (Kümmel) ще на початку 1960-х років [142,143]. Вони були першими, хто запропонував використовувати експоненційну форму хвильової функції. Теорія була названа як «*exp(S)* теорія», проте, автори не надали жодних рівнянь що використовують експонентний анзац. Кілька років по тому Чижек (Čížek) і Палдус (Paldus) адаптували ці ідеї для електронних хвильових функцій [144-146]. Вони були першими, хто розробив зручні математичні та діаграмні схеми для отримання робочих рівнянь [147]. Спираючись на пропозицію Сінанглу (Sinanoğlu), вони назвали розроблений метод «Багатоелектронна теорія зв'язаних пар» (*Coupled-Pair Many-Electron Theory*, CPMET)*, тому, що модель явно описувала ефекти взаємодії між електронними парами. На початку 1970-х років, однак, стало ясно, що це «прізвисько» було невідповідним для більш узагальненої форми теорії, і скоро

* Сучасна назва методу – теорія зв'язаних кластерів з точним врахуванням двократних збуджень (*Coupled Cluster Doubles*, CCD)

Гарріс (Harris) запропонував нині розповсюджену назву: теорія зв'язаних кластерів (*Coupled Cluster, CC*).

Починаючи з середини 70-х років, теорія зв'язаних кластерів стала, мабуть, одним з найнадійніших квантово-хімічних інструментів для точного урахування ефектів ЕК при вирішенні завдань прогнозування молекулярних властивостей. Однак, незважаючи на ефективність і елегантність підходу, квантово-хімічне співтовариство повільно приймало теорію зв'язаних кластерів. Швидше за все це пов'язано з тим, що ранні дослідники в цій області використали незнайомі хімікам математичні інструменти, такі як Фейнман-подібні діаграми та формалізм вторинного квантування для виведення робочих рівнянь. [148]

З часів перших робіт Чижека та Палдуса, цілі групи дослідників займалися розвитком теорії зв'язаних кластерів. Група Бартлетта (Bartlett) з університету у Флориді була і залишається, мабуть, однією з найбільш плідних і впливових [123,149-152]. Робота даної групи в області теорії CC почалася з доповіді про програмної реалізації методу CCD в 1978 р. [134] (опублікована одночасно з групою Попла (Pople) [153]). Бартлетт зі співавторами отримали робочі рівняння CCD виходячи з теорії збурень, не маючи даних про наробки Чижека та Палдуса, які використовували формалізм вторинного квантування. Таким чином рішення методу CCD було отримано як з використанням новаторських для квантової хімії математичних інструментів, так і в класичному варіанті. Згодом група Бартлетта здійснила перші реалізації методів CCSD [154], а також методів, що враховують збудження вищих кратностей – CCSDT [155], CCSDTQ [156], CCSDTQP [157]. Крім того, проводилася розробка різних наближених схем для балансування точності і розрахункових витрат [158,159].

Існує цілий ряд варіацій та «гібридних» підходів на основі теорії зв'язаних кластерів. Одним з найбільш надійних і популярних гібридних варіантів є метод CCSD(T) – розширення методу CCSD з оцінкою трьохкратних збуджень по теорії збурень, який був запропонований Поплом зі співавторами в 1989 р. [140]. Альтернативна ієрархія наближених методів була запропонована скандинавської групою вчених на чолі з Йоргенсеном (Jørgensen). Першим наближенням цієї

ієрархії був метод CC2 [160], який забезпечує результати, середні між теорією збурень другого порядку і методом CCSD. Наступним був метод CC3 [161,162], що включає в себе ефект пов'язаних трійників, який на відміну від CCSD(T) є застосовним до розрахунків частотно залежних властивостей.

Розрахунки молекулярних властивостей почалися з робіт Монкхорста (Monkhorst), який в 1977 р. [163] вивів загальні рівняння теорії лінійного відгуку (*Linear Response*, LR) для статичних та динамічних властивостей молекулярних систем у формалізмі вторинного квантування в рамках теорії CC. Незабаром після цього, Мукерджі (Mukherjee) зі співавторами вивели рівняння спін-адаптованої теорії LR для обчислення енергій збудження та поляризованостей збуджених станів [164,165] використовуючи діаграмну техніку. У 1980-х Бартлетт спільно з Секіно (Sekino) продовжили розвиток формалізму теорії LR в теорії зв'язаних кластерів для розрахунку електронних спектрів [166], а також спільно зі Стентоном (Stanton) в 1993 р. повідомили про розробку (близького за ідеологією теорії лінійного відгуку) методу EOM-CC (*Equation-of-Motion Coupled Cluster*), також призначеного для розрахунку збуджених станів, силових констант і поляризованостей [167,168].

Хвильова функція в теорії зв'язаних кластерів будується шляхом дії так званого кластерного оператора \hat{T} в експоненційній формі на референсний стан

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|0\rangle. \quad (1.51)$$

Кластерний оператор

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (1.52)$$

генерує набір слейтеровських детермінантів, збуджених відносно референсного $|0\rangle$.

Оператори \hat{T}_1 , \hat{T}_2 , \hat{T}_3 генерують однократно, двократно та трьохкратно збуджені конфігурації відповідно, що в термінах вторинного квантування може бути записано наступним чином

$$\hat{T}_1|0\rangle = \sum_i^a t_i^a |i^a\rangle, \quad (1.53)$$

$$\hat{T}_2|0\rangle = \frac{1}{4} \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle, \quad (1.54)$$

$$\hat{T}_3 |0\rangle = \frac{1}{36} \sum_{\substack{i>j>k \\ a>b>c}} t_{ijk}^{abc} |_{ijk}^{abc}\rangle, \quad (1.55)$$

де t_i^a , t_{ij}^{ab} та t_{ijk}^{abc} – амплітуди кластерного оператора, які відповідають ваговим внескам збуджених конфігурацій що генеруються відповідно першої, другої та третьої кратності; індексами i, j, k, l позначаються зайняті, а індексами a, b, c, d – вакантні спин-орбіталі.

На практиці, суму для кластерного оператора (1.52) обривають на певній кратності збудження, отримуючи при цьому ряд наближень. Якщо обмежитися тільки двома першими доданками (\hat{T}_1 та \hat{T}_2), то ми отримуємо в результаті метод CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*). Хвильова функція методу CCSD представляється наступним виразом

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle = e^{\hat{T}_1} e^{\hat{T}_2} |0\rangle, \quad (1.56)$$

яке можна розкласти у ряд Тейлора по ступеням \hat{T}_1 та \hat{T}_2

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}_1} e^{\hat{T}_2} |0\rangle = & \left(1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 + \dots \right) \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{6} \hat{T}_2^3 + \frac{1}{24} \hat{T}_2^4 + \dots \right) |0\rangle = \\ & \left(1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left(\frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \right) |0\rangle \end{aligned} \quad (1.57)$$

Як видно з виразу (1.57), експоненційна форма хвильового оператора призводить до появи нелінійних членів, що дозволяють опосередковано урахувати збудження вищих кратностей.

Робочі рівняння методу CCSD можуть бути отримані проєціюванням рівняння Шредингера на одно- та двократно збуджені конфігурації

$$\langle i^a | \hat{H} - E_{CCSD} | \Psi_{CCSD} \rangle = 0, \quad (1.58)$$

$$\langle ij^{ab} | \hat{H} - E_{CCSD} | \Psi_{CCSD} \rangle = 0. \quad (1.59)$$

Виведення рівнянь теорії CC зазвичай проводиться використовуючи діаграмну техніку. Детальніше про методики що застосовуються можна прочитати наприклад в роботах Бартлетта [130,169] або оглядовій статті Кроуфорда (Crawford) [170]. Енергія системи в методі CCSD може бути отримана проєктуванням рівняння Шредингера на референсний детермінант $|0\rangle$

$$E_{CCSD} = \langle 0 | \hat{H} | \Psi_{CCSD} \rangle. \quad (1.60)$$

Для хвильової функції мається на увазі «проміжне» нормування $\langle 0 | \Psi_{CCSD} \rangle = 1$. Проекційний спосіб вирішення рівнянь теорії СС зважаючи на певні особливості не дозволяє отримати оцінку «зверху» для енергії системи відносно точного рішення (тобто рішення не є варіаційним). Варто відзначити, що є можливість отримати енергію теорії СС виходячи з варіаційного принципу, однак даний підхід значно складніший, і на сьогоднішній день не реалізований, на відміну від представленого вище. Крім того, рішення, отримане за допомогою проекційної техніки, виявляється досить близьким до очікуваного значення енергії (докладніше про «нваріаційність» стандартного рішення СС, а також випадки, коли вона стає критичною можна знайти в роботі Кутзельнігга (Kutzelnigg) [171]).

Згідно з правилом Слейтера-Кондона (докладніше можна прочитати в книзі [172]), матричні елементи Гамільтоніану між двома детермінантами не рівні нулю тільки за умови, якщо детермінанти відрізняються не більше ніж на дві спин-орбіталі. Отже, у виразі (1.58) «зникнуть» збудження починаючи з чотирикратних, а в (1.59) – починаючи з п'ятикратних. Виходячи зі сказаного можна представити вираз (1.57) в компактній лінійній формі

$$e^{\hat{T}_1} e^{\hat{T}_2} |0\rangle = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \hat{C}_4) |0\rangle, \quad (1.61)$$

де $\hat{C}_1 = \hat{T}_1$, $\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2$, $\hat{C}_3 = \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3$ та $\hat{C}_4 = \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4$. Нелінійні складові що містяться в операторах \hat{C}_2 , \hat{C}_3 и \hat{C}_4 , відповідні вкладам від так званих «незв'язаних» (*disconnected*) кластерів. Такі компоненти надають усім методам теорії СС важливу властивість – розмірну екстенсивність. Дана обставина гарантує коректний опис залежність певної властивості від розміру досліджуваної системи. Окремим випадком розмірної екстенсивності є розмірна узгодженість, що забезпечує правильний опис системи декількох незв'язаних фрагментів, що для ряду квантово-хімічних задач є надзвичайно важливим.

Для систем із замкненою оболонкою, якщо референсний стан характеризується набором HF орбіталей, вклад від $\hat{T}_1 |0\rangle$ є малим відповідно до теореми Брілюена.

Однак, при використанні не-HF референсного детермінанта, вклади однократних збуджень можуть видаватися порівнянними або навіть більшими ніж відповідні внески від двократно збуджених конфігурацій. Відповідно до теореми Таулесса (Thouless) [173], $e^{\hat{T}_1}$ дозволяє провести необхідну орбітальну релаксацію з метою «поліпшити» референсний стан. Варто відзначити, що існує спосіб побудувати повністю «релаксований» референсний стан, щоб виключити з розкладання (1.61) всі складові, що містять вклади від $e^{\hat{T}_1}$. Орбіталі, з яких побудовано такий стан прийнято називати бракнеровськими орбіталями (*Brueckner Orbitals*, BO) [174,175], а відповідний підхід ВСС (*Brueckner Coupled Cluster*). Використання BO дозволяє значно знизити кількість діаграм, необхідних для отримання розв'язку, а використання, наприклад, методу ВССD, що відповідає методу СССD, неявно виключає вплив від вищих термів (наприклад $\hat{T}_1\hat{T}_3$ або $\hat{T}_1\hat{T}_4$).

1.3.7. Локальна теорія електронної кореляції

Обчислювальна складність методів урахування ЕК значно зростає із збільшенням розміру системи. У табл. 1.2 представлена асимптотика обчислювальних витрат для деяких пост-гартрі-фоківських методів.

Таблиця 1.2

Асимптотика розрахункових витрат для деяких методів урахування ЕК

метод	MP2	MP3	MP5	ССSD	ССSDT	ССSDTQ	FCI
витрати	$O(N^5)$	$O(N^6)$	$O(N^8)$	$O(N^6)$	$O(N^8)$	$O(N^{10})$	$O(N^N)$

З фізичної точки зору, електронна кореляція є, в значній мірі, короткодіючим ефектом, а отже, велика обчислювальна складність є лише артефактом канонічного уявлення. Для того, щоб побудувати ефективну схему урахування ЕК, необхідно відмовитися від делокалізованого уявлення HF орбіталей і використовувати базис так званих локалізованих МО (*Localized MO*, LMO). Ідеологія локальної теорії широко використовується в сучасній квантовій хімії завдяки численним роботам, присвяченим створенню та реалізації відповідних алгоритмів. Пулай (Pulay) і Заєбо

(Szaebø) розробили локальну варіацію методу MP2 [176-179]. Локальні варіанти CCSD і CCSD(T) методів були запропоновані Вернером (Werner) зі співавторами [180-184].

Побудова базису LMO найчастіше заснована на унітарному перетворенні MO, одержуваних за процедурою SCF. Даний підхід дозволяє зберегти взаємну ортогональність одержаних MO

$$|\phi_i^{loc}\rangle = \sum_j |\phi_j^{deloc}\rangle U_{ji}, \quad (1.62)$$

де для матриці унітарного перетворення U виконується умова

$$UU^T = 1. \quad (1.63)$$

Існує ряд способів локалізації MO та критеріїв оцінки локальності отриманого рішення. Розробниками перших схем локалізації MO прийнято вважати англійських дослідників Фостера (Foster) та Бойза (Boys) [185,186]. Запропонована ними процедура була досить простою в розрахунковому аспекті, однак призводила до змішування σ - та π -оболонки, приводячи до утворення бананоподібних орбіталей, що є лінійними комбінаціями відповідних σ - і π -орбіталей ($\sigma + \pi$ і $\sigma - \pi$). Схему, яка зберігає розділення різних по симетрії орбіталей запропонували американський фізики Едмістон (Edmiston) і Рюденберг (Ruedenberg) [187,188]. Недоліком даної процедури є помітно більша (порівняно з процедурою Бойза) обчислювальна складність (вартість ітерації пропорційна N^5). Ефективною альтернативою автоматичному вирішенню завдання локалізації, є метод «зовнішньої» локалізації, розроблений Магнаско (Magnasco) та Періко (Perico) [189]. Цей метод має один невеликий теоретичний недолік: він вимагає додаткового позначення зв'язків, електронних пар та основних орбіталей. Однак, цей факт робить метод дуже гнучким, і дозволяє задавати хімічно вірний напрямок процедури локалізації, що може бути корисним для ряду нестандартних завдань.

Найбільш ефективною і найбільш часто використовуваною в локальній теорії ЕК є процедура запропонована двома канадськими вченими Піпеком (Pipek) і Мезеєм (Mezey) [190]. Дана схема схожа з запропонованими раніше підходами і здійснює серію парних розворотів орбіталей окремо для блоку зайнятих і вакантних

орбіталей. Процедура є ітераційною, ціна кожної ітерації пропорційна N^3 , а одержувані орбіталі дуже близькі до тих, що одержані за процедурою Едмістона-Ройденберга (строго виконується умова розділення σ - і π -оболонки). Для проведення локалізації потрібна лише інформація про інтеграли перекривання між орбіталами. Кути взаємного розвороту орбіталей обчислюються на кожній ітерації з міркування мінімального числа атомних орбіталей, на яких дана ЛМО локалізована. Критерієм закінчення процедури служить середньоквадратичне значення кута розвороту на поточній ітерації.

Після визначення набору ЛМО з'являється можливість обмежити число пар взаємодіючих орбіталей керуючись виключно фізичними міркуваннями. Всі пари класифікуються на підставі відстані між центроїдами орбіталей. Таким чином формується (досить абстрактна) ієрархія наближень, вибір між якими в цілому визначається поставленим завданням. Так, для опису міжмолекулярних взаємодій потрібно значно більший набір взаємодіючих пар ніж, наприклад, для оптимізації геометрії молекули [129]. Для великих систем існують пари орбіталей, вклад від взаємодії яких у загальну енергію кореляції зневажливо малий (біля 1-2% кореляційної енергії). Виключення цих пар із загального набору якраз і є основною метою локальної теорії, з огляду на те, що їх кількість зростає нелінійно зі збільшенням розмірів системи. Побудова сильно локалізованого базису і ефективний відбір пар взаємодіючих орбіталей теоретично дозволяє отримати лінійну залежність обчислювальної складності (а також знизити витрати оперативної пам'яті та дискового простору) від кількості базисних функцій.

1.3.8. Два підходи в реалізації квантово-хімічного розрахунку нелінійно-оптичних параметрів

У квантової хімії існує два загальних підходи безпосереднього розрахунку коефіцієнтів розкладання (1.5): зв'язаний (*coupled*) і незв'язаний (*uncoupled*). У методах, що відносяться до першого підходу збурення за рахунок зовнішнього поля включається безпосередньо в Гамільтоніан системи, який використовується для знаходження ряду значень енергії в полях різної напруженості. Після цього

проводиться розрахунок похідної від енергії по напруженості електричного поля. В даному випадку існує поділ у зв'язку зі способом обчислення похідної. До назви методу додається приставка: «пов'язано збурений» (*Coupled Perturbed*, CP) [101,191-192] у разі обчислення похідної, використовуючи аналітичні вирази та «кінцеве поле» (*Finite Field*, FF) [193-195] в випадку якщо похідна береться чисельно. У літературі можна зустріти альтернативні назви для CPHF методу: наближення випадкової фази (*Random Phase Approximation*, RPA) і залежний від часу метод HF (*Time-Dependent Hartree-Fock*, TDHF). FF підхід реалізований у багатьох програмних пакетах, наприклад ACES II, HONDO, MOPAC та GAUSSIAN. «Uncoupled» підхід характеризується наприклад використанням так званої формул для суми по станах (*Sum-Over-State*, SOS) [196-198], який вбачає визначення відгуку системи за рахунок вивчення її збуджених станів. Обидва підходи можуть бути використані з будь-яким модельним Гамільтоніаном та різними методами урахування ефектів ЕК.

«Зв'язаний» підхід вбачає явне включення поправок за рахунок прикладеного поля безпосередньо в Гамільтоніан системи

$$\hat{H}_F = \hat{H}_0 - r\vec{F}, \quad (1.64)$$

де \hat{H}_0 – незбурений Гамільтоніан, а доданок $-r\vec{F}$ описує взаємодію прикладеного поля з точковими зарядами частинок у системі. Вираз для енергії збуреної системи буде мати наступний вигляд

$$E_F = \langle \Psi_F | \hat{H}_F | \Psi_F \rangle. \quad (1.65)$$

Для знаходження коефіцієнтів в розкладанні (1.5) необхідно продиференціювати вираз (1.65) по напруженості поля

$$\frac{dE_F}{dF} = \left\langle \frac{d\Psi_F}{dF} \middle| \hat{H}_F | \Psi_F \right\rangle + \langle \Psi_F | \frac{d\hat{H}_F}{dF} | \Psi_F \rangle + \langle \Psi_F | \hat{H}_F \middle| \frac{d\Psi_F}{dF} \right\rangle, \quad (1.66)$$

де введено наступне позначення:

$$\Delta_F = \left\langle \frac{d\Psi_F}{dF} \middle| \hat{H}_F | \Psi_F \right\rangle + \langle \Psi_F | \hat{H}_F \middle| \frac{d\Psi_F}{dF} \right\rangle. \quad (1.67)$$

В результаті цього отримуємо вираз для узагальненої теореми Гельмана-Фейнмана (*Generalized Hellmann-Feynman theorem*, GH-F) [199]

$$\frac{dE_F}{dF} = \langle \Psi_F | \frac{d\hat{H}_F}{dF} | \Psi_F \rangle + \Delta_F. \quad (1.68)$$

Для варіаційних методів, другий доданок виразу (1.68) дорівнює нулю. Отже похідна від енергії є очікуваним значенням $\frac{d\hat{H}_F}{dF}$. Для неваріаційних методів, до яких відноситься і метод СС, взагалі кажучи, вклад Δ_F не дорівнює нулю, тому одержувані в результаті FF або CP процедури будуть відрізнятися від істинних похідних виразу (1.5). Однак, як показує обчислювальна практика, вклади від «негельман-фейнманівських» складових в більшості випадів невеликі. Це дозволяє успішно використовувати «coupled» підходи для отримання шуканих похідних далеко від області резонансу.

SOS підхід базується на тому, що сприйнятливості певного порядку описуються через суму за збудженими станами. Наприклад вирази для поляризованості та першої гіперполяризованості мають вигляд

$$\alpha = 2 \sum_{n \neq g} \frac{\langle g | \mu | n \rangle \langle n | \mu | g \rangle}{E_{gn}}, \quad (1.69)$$

та

$$\beta = 6 \sum_{n \neq g} \sum_{m \neq g} \frac{\langle g | \mu | n \rangle [\langle n | \mu | m \rangle - \langle g | \mu | g \rangle \delta_{mn}] \langle m | \mu | g \rangle}{E_{gn} E_{gm}}. \quad (1.70)$$

відповідно. $\langle g | \mu | n \rangle$ – перехідний момент між станами g та n , E_{gn} – різниця енергій між цими станами, а δ_{mn} – дельта-функція Кронекера. Суми (1.69) та (1.70), зазвичай нескінченні з огляду на те, що прикладене поле змішує основний стан з безліччю збуджених станів. Дана обставина справедлива і для інших частотно-залежних функцій, таких як провідність, діелектрична стала, хімічний зсув і т. д. Для органічних молекулярних систем, для якісної оцінки шуканих характеристик зазвичай обмежуються кількістю від декількох десятків до декількох сотень однократно збуджених станів. Стани упорядковано за величиною їх внеску в величину що розраховується.

1.3.9. Проблема квантово-хімічного розрахунку нелінійно-оптичних властивостей π -спряжених систем

Неполімерні системи. Незважаючи на те, що після статті Саузгейт та Холла [13], що була присвячена вивченню перших гіперполяризованостей *m*-нітроаніліну, пройшло більше 40 років, малі *push-pull* сполуки досі є об'єктами докладного дослідження. Це пов'язано, в першу чергу з тим, що на прикладі цих систем можна зрозуміти природу нелінійно-оптичних явищ. Другою важливою обставиною є те, що для даних систем накопичено обширну кількість експериментальних даних, за якими можна відкалібрувати розрахункові методи що розвиваються. Багато статей [200-204] присвячені впливу ефектів розчинника і вибору геометрії на прикладі малих *push-pull* систем. Ряд робіт [205-212] присвячено вивченню розрахункових можливостей різних варіацій теорії функціонала густини (*Density Functional Theory*, DFT). Різні функціонали в комбінації з різними базисними наборами (валентно двічі і тричі розщеплені базиси з поляризаційними та дифузними функціями) було протестовано при вивченні поляризованостей і гіперполяризованостей паранітроаніліну (pNA), стильбену і фрагментів полієнового ланцюга.

У статті [205] представлено результати для функціоналу з далекодіючою кореляцією (long-range correlation, LC) LC-BOC разом з добре відомими BOC і B3LYP в порівнянні з методами CCSD та CCSD(T). Докладний опис використовуваних функціоналів можна знайти за посиланням. Розрахунки показали значні помилки в оцінках першій гіперполяризованостей (майже 50%).

Результати B3LYP розрахунку характеризуються неправильним знаком β для стильбену, а також полієнів $\text{NO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{12}\text{-NH}_2$ та $\text{NO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{18}\text{-NH}_2$. Варто відзначити, що коректний DFT опис одного з оптичних параметрів не гарантує коректності для інших властивостей. У роботах [206,208,210,212] розглянуто функціонали LDA, LSDA, ACLDA, BLYP, BP86, BPW91, LB94, GGA, CAMB3LYP, PBE, BHandHLYP, SAOP (докладний опис дивись у відповідній статті). В середньому, похибки методу DFT менше ніж відповідні похибки при використанні RHF, однак помітно більше ніж отримані в MP2 (у порівнянні з більш точними CCSD і CCSD(T)).

У статті [209] проведено докладне дослідження впливу розміру базису, природи функціоналу та рівня урахування ЕК на величину першої гіперполяризованості декількох компактних *push-pull* спряжених систем. Розглядалися результати розрахунків у RHF, MP2, CCSD, CCSD(T) та DFT з різними функціоналами. Серед базисних наборів використовувалися валентно двічі (*valence double zeta*, VDZ) та тричі (*valence triple zeta*, VTZ) розщеплені, з різною кількістю поляризаційних та дифузних функцій. Виявлено, що використання VTZ базису замість VDZ призводить до незначної зміни одержуваних значень (<1%) проте значно збільшує обчислювальну складність. Включення дифузних функцій в базисний набір, у свою чергу, змінює значення β майже на 15%. Для вивчення впливу рівня урахування ЕК, всі значення були приведені щодо найточнішого з представлених методів (CCSD(T)). Результати показують, що метод RHF систематично занижує відповідні значення на 35 % – 40 %, метод MP2 завищує на величину порядку 8%, а метод CCSD практично не дає покращення відносно MP2. Практично всі значення, що одержані в методі DFT виявляються гірше ніж відповідні в MP2, причому не спостерігається ніякої очевидної залежності при переході від одного функціоналу до іншого, тобто для різних систем кращі результати показують різні функціонали, що не дає можливість вибрати кращий із запропонованих.

Квазіодновимірні системи. Перспектива використання лінійних π -спряжених полімерів в якості нелінійно-оптичних хромофорів стала ясна задовго до появи можливості квантово-хімічного дослідження. Одним з перших (як вказувалось в підрозділі 1.1) велику кубічну оптичну нелінійність полієнового ланцюга спостерігав Германн зі співавторами при вивченні β -каротину [18], молекула якого містить 22 спряжених атомів карбону. Далі, у роботі [19] дослідники поміряли кубічні сприйнятливості ряду полієнів аж до $C_{10}H_{12}$ і зазначили, що значення які спостерігаються, в десятки разів перевищують результати для бензолу. Незважаючи на довгу історію (більше 40 років), проблема розрахунку нелінійно-оптичних властивостей квазіодновимірних систем (зокрема полієнів) є однією з невіршених проблем сучасної квантової хімії. Безліч статей за останню декаду підтверджують

незгасний інтерес до протяжних ланцюгових π -спряжених систем (гомо- і гетероатомних) та їх різним похідним [213-243].

З перерахованих, роботи [214,215,226,231,235,236,242] присвячені виключно вивченню незаміщених *транс*-полієнів. У цих статтях було проведено порівняння обчислювальних методів в рамках *ab initio* підходу з використанням розвинених базисних наборів та врахуванням ефектів ЕК. За результатами видно, що при відсутності або частковому врахуванні ефектів ЕК спостерігається значне завищення питомих поляризованостей та других гіперполяризованостей, а у деяких випадках нефізичний хід залежності цих величин від кількості елементарних комірок. У табл. 1.3 представлені похибки в описі поляризованостей та других гіперполяризованостей полієна $C_{14}H_{16}$ методами HF, MP2 та різними варіаціями методу DFT щодо методу CCSD (дані взяті з [242]).

Таблиця 1.3

Відносна похибка (%) при опису поляризованості та гіперполяризованості полієна $C_{14}H_{16}$ у порівнянні з методом CCSD

	6-31G		6-31G(d)		6-31+G		6-31+G(d)	
HF	51	8	31	-16	47	0	28	-20
MP2	19	103	14	67	19	88	15	58
LSDA	106	265	82	188	100	247	36	66
BLYP	106	262	80	200	101	249	37	73
B3LYP	84	201	63	146	80	225	23	31

З даних, що представлені в табл. 1.3 видно, що методи що не враховують, або грубо враховують, ефекти ЕК не в змозі коректно описати нелінійно-оптичні характеристики довгої π -спряженої системи. Крім того, із зростанням довжини ланцюга ці відмінності збільшуються причому стрімко. В роботі [231] запропоновано локальний варіант методу CCSD для опису поляризованостей *транс*-полієнів, заснований на використанні PPP модельного Гамільтоніану. Продемонстровано виправданість локального підходу. Статті [214,216,217,237] присвячені вивченню непарноелектронних полієнів, карбкатіонів, а також

можливості виникнення солітонів і поляронів в полієновому ланцюзі. У ряді робіт розглядаються похідні полієнів. Статті [223,225,231,234,239] присвячені вивченню перших і других гіперполяризованостей push-pull полієнів. В статтях [219,238] досліджувалися оптичні властивості фторованих полієнів.

Крім полієнів, докладно досліджено аналогічні (гомоатомні) вуглецеві π -спряжені полімери: полііни [232,233,235,236], поліацетілені [222,228,229,235,243] та полібутатрієни [228,243]. Ці дослідження демонструють аналогічну картину впливу ступеню урахування ЕК на значення поляризованостей та других гіперполяризованостей. Метод HF надає суттєво завищені результати, причому з ростом довжини полімерного ланцюга відмінності між більш точними методами (CCSD і CCSD(T)) стають все більш значними. Методи DFT дають незначне кількісне покращення щодо HF, але принципово не змінюють залежність шуканих характеристик від довжини ланцюга. Робота [233] надає порівняння розрахованих поляризованостей різних функціоналів DFT з методом CCSD(T). Отримані значення показують, що при нарощуванні одної елементарної комірки похибка в описі поздовжньої компоненти збільшується на величину 5-10 % залежно від функціоналу (для полііна $C_{18}H_2$ похибка складає близько 50%). Похибка в описі поперечної компоненти в середньому не перевищує 7%. Похибка при визначенні поляризованості методом CCSD не перевищує 10% незалежно від довжини ланцюга. Результати розрахунку другої гіперполяризованості в статтях [232] та [236] є дещо суперечливими. При розрахунку з використанням базису cc-pVDZ співвідношення $\frac{\gamma_{CCSD}}{\gamma_{HF}}$ для полііна $C_{16}H_2$ складають в першій та другій статтях 1.81 і 1.64 відповідно, за умови, що геометрія була отримана з експериментальних даних. Незважаючи на дану обставину, обидві роботи констатували, що одержані питомі (на електрон) значення оптичних нелінійностей менше ніж для полієнів. Крім того, в статті [236] проведено спробу оцінити граничні значення другої гіперполяризованості, проте отримані результати можуть виявитися недостатньо надійними зважаючи на малу кількість точок, за якими проводилася екстраполяція. В роботі [222] на прикладі малих поліацетіленів та полібутатрієнів в черговий раз продемонстровано

виняткова важливість дифузних функцій при описі молекулярних сприйнятливості вищих порядків (при включенні в базисний набір дифузних функцій величина другої гіперполяризованості, що одержана в методі CCSD(T) змінюється в півтора рази). Результати дослідження [228] показали, що полібутатрієни характеризуються більш значними величинами другої гіперполяризованості ніж полідіацетилени (за оцінкою граничних значень більш ніж у 25 разів), проте представлені значення були отримані виключно в DFT без порівняння з більш точними методами. Роботи [213,218,220,221,224,227,240,241], присвячені поліметінімінам та іншим полімерам з гетероатомними ланцюгами, продемонстрували аналогічну поліенам картину.

Перехідним етапом між квазіодновимірними системами та наносистемами є поліциклічні ароматичні вуглеводні. У першу чергу це пов'язано з тим, що більшість систем що цікавлять оптику будуються з ароматичних кілець (фулерени, нанотрубки, нановолокна, графен). Найцікавішими з робіт за останню декаду варто виділити статті, що фокусуються на системах, що містять від декількох десятків до декількох сотень важких атомів (елементів другого періоду). Дослідження великої групи японських дослідників [244] акцентована на полімерах з феналеном та піреном в якості основних фрагментів, з'єднаних містками з ацетилену. Розрахунки властивостей проводилися за допомогою B3LYP/6-31G**. Зважаючи на відсутність інших даних (отриманих за допомогою інших квантово-хімічних методів), питання про надійність цих результатів залишається відкритим.

У статті [245] розглядаються полімери, основними фрагментами яких є порфіринові кільця. В якості основного методу дослідження автори вибрали метод PPP. Крім того, були проведені розрахунки *ab initio* методами з використанням різних базисних наборів. Порівняння PPP результатів з DFT розрахунками в розвиненому базисі говорить про досить високу точність напівемпіричного підходу незважаючи на його відносно низьку розрахункову складність. Найбільш близькі до графену структури – похідні коронену (від 30 до 200 важких атомів) розглядалися на рівні DFT разом з тривимірними кластерами з двохатомних молекул [246]. Роботи [247,248] присвячені вивченню вкладів резонансних структур (зокрема дюарівських) в молекулярні другі гіперполяризованості фрагментів графену. Як результат

показано, що із зростанням розміру системи, кількість можливих бірадикальних дюаровських структур швидко зростає збільшуючи внесок у γ . У статтях [249-251] отримані результати розрахунку лінійних поліаценів в методах з урахуванням ЕК в розвинених базисах. Хузак (Huzak) [251] отримав величини поляризованостей для нафталіну, антрацену та тетрацену в методі CCSD(T) з екстраполяцією на нескінченні базисні набори $cc-pV\infty Z$ і $aug-cc-pV\infty Z$. Результати відрізняються від експериментальних значень менш ніж на 0.5%. У роботах Накано (Nakano) [252,253] за допомогою DFT вивчалися поліциклічні ароматичні бірадикали і графенові листи.

Стрімку популярність серед об'єктів сучасної електроніки та нелінійної оптики набирають нанорозмірні системи на основі атомів елементів другого та третього періоду. У першу чергу це пов'язано з різкою зміною властивостей при незначній модифікації структури наносистем. Так, наприклад різні дефекти вуглецевих нанотрубок (часткове гідрогенізація, топологічні дефекти, дефекти заміщення атомів) можуть змінювати провідність і оптичні властивості [254-256]. Вивчення подібного роду дефектів неможливо за допомогою зонної теорії зважаючи на те, що вона оперує лише періодичними структурами, до яких віднести дефектні наносистеми неможна. Таким чином, для вивчення властивостей заміщених фулеренів, графенових фрагментів, нанотрубок необхідно застосовувати апарат квантової хімії. Багато робіт за останні роки присвячено квантово-хімічному опису електричних і оптичних властивостей наносистем [203,257-270]. Зокрема, в статтях [203,257,258,261,263,268] розглядаються різні фулерени та їх похідні. В основному властивості розглядаються на рівні DFT, однак існують і розрахунки [261], засновані на QSPR (*Qualitative Structure-Property Relationship*) моделях. Дані для побудови моделей також були отримані в результаті *ab initio* розрахунків. Побудовані залежності орієнтовані на поліциклічні ароматичні вуглеводні і фулерени.

У статті Йенсена (Jensen) [258] крім фулеренів розглядаються одностінні вуглецеві нанотрубки різних топологій. За допомогою напівемпіричних методів AM1 і PM3 продемонстрована залежність поляризованостей та других гіперполяризованостей від радіуса нанотрубок топології «крісло» та «зигзаг» на прикладі малих систем. У статтях [259,260] також вивчається залежність

поляризованості акіральних нанотрубок від їх радіуса, тільки в даному випадку за допомогою неемпіричних HF і DFT підходів з використанням базису 6-31G*. Результати показали великі відмінності (до 40%) у значеннях, одержуваних при використанні різних функціоналів DFT. В роботі [262,267,269] нанотрубки і графенові листи розглядаються як π -спряжений хромофор для push-pull полімерів. Стаття [264] присвячена взаємодії вуглецевих і боронітрідних нанотрубок із *n*-нітроаніліном в середені. B3LYP/cc-pVDZ розрахунки показали що взаємодія *p*-NA і нанотрубок знижує значення першої гіперполяризованості на 20%. Роботи [266,270] фокусуються на DFT дослідженні боронітрідних трубок.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Незважаючи на значний прогрес сучасної теоретичної науки та комп'ютерної техніки адекватні оцінки нелінійно-оптичних параметрів протяжних (π -спряжених) молекулярних систем досі є значною проблемою. Витоки цієї складності полягають у необхідності точного урахування тонких кореляційних ефектів.
2. Теорія функціонала густини є ефективним підходом до проблеми кореляційних ефектів. Однак застосування навіть популярних функціоналів (B3LYP, M06, *тощо*) дозволяє адекватно описати лише відносно невеликі, компактні системи. DFT теорія не здатна адекватно описати протяжні квазіодновимірні системи.
3. Теорія зв'язаних кластерів (CC) в принципі здатна описати усю сукупність феноменів нелінійної оптики. Але розрахункові витрати неемпіричного варіанту CC надто значні і навіть локальний підхід не дозволяє провести розрахунки великих (нано) π -систем. Отже перспективним видається напівемпіричний варіант локальної CC теорії.

РОЗДІЛ 2

π-ЕЛЕКТРОННА ТЕОРІЯ ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ

2.1. Параметризація модельного Гамільтоніану

Усі розрахунки, що були проведені в роботі (якщо не вказано інше), зроблено за допомогою напівемпіричних методів (МО Гюккеля, HF, MP2, CCSD, CCSDT, CCSDTQ, FCI), що основані на модельному Гамільтоніані Попла-Паризера-Парра (*Pople-Pariser-Parr*, PPP) [51-53,271].

Для вуглецевих молекул, відповідно до ідеології PPP, кожен атом спряженої системи надає в π-оболонку один електрон та одну 2p_z орбіталь ($|\chi_\mu\rangle$, де μ – номер атомної орбіталі). Молекулярні орбіталі будуються як лінійні комбінації АО:

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu}^N C_{\mu i} |\chi_\mu\rangle, \quad (2.1)$$

де $C_{\mu i}$ – відповідні коефіцієнти МО ЛКАО, N – кількість базисних функцій (2p_z-орбіталей) молекули. Інтеграли (1.46) не розраховуються точно, а є параметрами, методу. Для атомів карбону у sp² гібридному стані кулонівський інтеграл α_μ^* відповідає енергії іонізації атому та дорівнює -11.16 еВ. Резонансний інтеграл $\beta_{\mu\nu}$ для пари зв'язаних –C–C– атомів дорівнює -2.274 еВ. Кулонівська взаємодія описується за допомогою двохцентрового інтегралу $\gamma_{\mu\nu}$ (1.46). Величини $\gamma_{\mu\nu}$ описуються згідно емпіричної формули Оно [63]:

$$\gamma_{\mu\nu} = [\mu\mu | \nu\nu] = \frac{\Gamma_0}{\sqrt{1 + (\zeta \Gamma_0 R_{\mu\nu})^2}}, \quad (2.2)$$

де ζ – параметр що гарантує розмірну узгодженість усіх величин, що входять у формулу (2.2), $R_{\mu\nu}$ – відстань між атомами μ и ν, $\Gamma_0 = (\mu\mu | \mu\mu)$ – одноцентровий кулонівський інтеграл міжелектронного відштовхування, який для атомів карбону складає 11.13 еВ. Тоді, згідно вищевказаним позначенням, матричні елементи оператора Фока в базисі АО можна записати у наступному вигляді [272]:

* Необхідно відрізнити позначення параметрів PPP Гамільтоніану від позначень для поляризованостей і гіперполяризованостей.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\sigma}^N P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma}, \quad (2.3)$$

де діагональні елементи, $H_{\mu\mu}$, дорівнюють α_{μ} , а недиагональні, $H_{\mu\nu}$, дорівнюють $\beta_{\mu\nu}$ для пари зв'язаних атомів. $P_{\mu\nu}$ – елементи одночастинкової матриці густини (**Reduced first order Density Matrix**, RDM1), що в методі HF описуються виразом

$$P_{\mu\nu} = \sum_k^{N_{occ}} C_{\mu k} C_{\nu k}. \quad (2.4)$$

Сума у виразі (2.4) ведеться по занятим орбіталям.

Для ряду систем (полієни) використовується модель альтернування зв'язків. Ця модель припускає різні значення резонансних інтегралів $\beta_{\mu\nu}$ для одинарних і подвійних зв'язків

$$\beta_{\mu\nu}^{\pm} = (1 \pm 0.1) \beta_{\mu\nu}, \quad (2.5)$$

Тут знак «+» відповідає подвійному, а «-» – одинарному зв'язку.

2.2. Розв'язок рівнянь π -теорії CCSD для основного стану. Загальний розгляд.

Як було зазначено у літературному огляду, робочі рівняння теорії CC (пункт 1.3.6) можуть бути отримані методом проекції рівняння Шредінгера на сукупність найважливіших електронно-збуджених конфігурацій різної кратності. Для методу CCSD така процедура проводиться для набору одно- та двократно збуджених детермінантів:

$$\begin{aligned} \Delta_i^a &\leftarrow \langle_i^a | \hat{H} - E_{CCSD} | \Psi_{CCSD} \rangle_C = \\ &= \langle_i^a | \left(\hat{H} - E_{CCSD} \right) \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{ij}^{ab} &\leftarrow \langle_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_{CCSD} | \Psi_{CCSD} \rangle_C = \\ &= \langle_{ij}^{ab} | \left(\hat{H} - E_{CCSD} \right) \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

Зазвичай вважається, що розв'язок CCSD рівнянь отримано, якщо $|\Delta_i^a| \leq \varepsilon$, $|\Delta_{ij}^{ab}| \leq \varepsilon$, де ε – «достатньо» мала величина. Зауважимо, що в розрахунках (гіпер)поляризованостей параметр ε дійсно має бути «достатньо» малим. Обговорення цієї обставини дивись нижче.

Енергію системи E_{CCSD} знаходять через проекцію рівняння Шредингера на референсний стан:

$$\langle 0 | \hat{H} - E_{CCSD} | \Psi_{CCSD} \rangle = 0. \quad (2.8)$$

У виразах (2.6) и (2.7), символ «С» означає, що в робочих рівняннях ураховуються лише «зв'язані» (*connected*) компоненти [130]. Оператори T_1 и T_2 можуть бути записані в формалізмі вторинного квантування

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a a_a^+ a_i, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j, \quad (2.9)$$

де a_a^+ и a_i – оператори створення та анігіляції електронів на відповідних спин-орбітальних станах, а коефіцієнти t_i^a и t_{ij}^{ab} – амплітуди кластерного оператора, які відповідають ваговим внескам збуджених конфігурацій що генеруються. Тут и далі, в роботі, індексами i, j, k, l будуть позначатися зайняті, а індексами a, b, c, d – вакантні МО.

Внески від відповідних компонент (2.6-2.7) зазвичай обчислюються за допомогою діаграмної техніки [130,169,170]. CCSD рівняння добре описані в літературі (див. огляд літератури) тому ми не будемо їх докладно розглядати у даному підрозділі, але приведемо два приклади, які характеризують складність розрахункової проблеми.

Внесок від однієї з компонент $\hat{T}_2 \hat{T}_1$ при побудові проекції на $\langle a |$ (орбітальне представлення) визначається наступним чином:

$$\sum_{\substack{k,c \\ j,b}} [kc || jb] \left(t_k^c t_{ij}^{ab} - \frac{1}{2} t_i^b t_{jk}^{ac} - \frac{1}{2} t_k^a t_{ji}^{bc} \right). \quad (2.10)$$

Внесок від T_2^2 компоненти при проекції на $\langle ab |$ має такий вигляд

$$\sum_{\substack{k,c \\ l,d}} [kc || ld] \left(\frac{1}{2} t_{kj}^{cd} t_{li}^{ab} - \frac{1}{2} t_{ki}^{cd} t_{lj}^{ab} + \frac{1}{2} t_{ij}^{bc} t_{kl}^{ad} - \frac{1}{2} t_{ij}^{ac} t_{kl}^{bd} + t_{ik}^{ac} t_{lj}^{db} - t_{jk}^{ac} t_{li}^{db} + \frac{1}{4} t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} \right). \quad (2.11)$$

Отже, при розрахунках (2.10) та (2.11) необхідно «працювати» із чотирьох індексними матрицями інтегралів $[kc || ld]$ та амплітуд t_{ij}^{ab} . Безпосередня маніпуляція з ними є надто обтяжливою у розрахунковому сенсі. Використана нами техніка

урахування розрідженості відповідних матриць [273] дозволила значно оптимізувати розрахунки.

В цілому, рівняння теорії СС (2.6), (2.7) розв'язуються ітеративним методом, отримуючи на кожній ітерації нові матриці поправок і амплітудні матриці (див. підрозділ 2.3).

У розрахунках властивостей основного стану для систем, що містять до 120 π -електронів, нами використовується метод на основі адаптованих за спіном рівнянь CCSD. Ці рівняння були отримані за допомогою методу унітарних груп (*Unitary Group Approach*, UGA). Детальний опис процедури спінової адаптації спін-орбітальних рівнянь можна знайти у статті [274]. В термінах UGA, вираз для кластерних операторів можна записати у наступному вигляді

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a E_{ai}, \quad (2.12)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{(i,a)>(j,b)} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}, \quad (2.13)$$

де E_{ai} і E_{bj} – генератори унітарної групи, які в термінах вторинного квантування можуть бути записні наступним чином

$$E_{rs} = a_{r\alpha}^+ a_{s\alpha} + a_{r\beta}^+ a_{s\beta}. \quad (2.14)$$

Аналогічно до виразів (2.6) і (2.7), рівняння CCSD можуть бути отримані проекцією рівняння Шредінгера на збуджені конфігурації. Однак у даному випадку збуджені конфігурації породжуються дією генераторів унітарної групи на референсний стан: $\langle 0E_{ia} |$ та $\langle 0E_{ia} E_{jb} |$. Отже робочі рівняння ми отримуємо з

$$\Delta_i^a = \langle 0E_{ia} | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | 0 \rangle, \quad (2.15)$$

$$\Delta_{ij}^{ab} = \langle 0E_{ia} E_{jb} | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | 0 \rangle. \quad (2.16)$$

В двох останніх виразах використовується стандартне UGA представлення для Гамільтониану [275,276]:

$$\hat{H} = \sum_{r,s} h_{rs} E_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} [rs|tu] (E_{rs} E_{tu} - \delta_{st} E_{ru}), \quad (2.17)$$

де h_{rs} і $[rs|tu]$ – одноелектронні і двоелектронні інтеграли відповідно.

Варто зазначити, що дія добутку типу $E_{ai}E_{bj}$ на $|0\rangle$ призводить до двократно збудженої конфігурації:

$$E_{ai}E_{bj}|0\rangle = \left| \begin{smallmatrix} a_\alpha b_\alpha \\ i_\alpha j_\alpha \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} a_\beta b_\beta \\ i_\beta j_\beta \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} a_\alpha b_\beta \\ i_\alpha j_\beta \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} a_\beta b_\alpha \\ i_\beta j_\alpha \end{smallmatrix} \right\rangle. \quad (2.18)$$

Ця функція є лінійною комбінацією двох взаємно ортогональних функцій

$$E_{ai}E_{bj}|0\rangle = \sqrt{3} \left| \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} (1) \right\rangle - \left| \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} (0) \right\rangle. \quad (2.19)$$

Перестановка індексів зайнятих або вакантних орбіталей в (2.18) приводить до нової конфігурації, яка не є тотожною, але й не ортогональна до вихідної. Для того, щоб уникнути проблеми неортогональності, і, як наслідок, прискорити ітераційну процедуру, можна побудувати біортогональний базис. Для двічі збуджених конфігурацій ($E_{ai}E_{bj}|0\rangle$ и $E_{bi}E_{aj}|0\rangle$) нескладно довести, що функція $\frac{1}{6} \langle 0 | (2E_{ia}E_{jb} + E_{ja}E_{ib}) | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | 0 \rangle$ задовольняє необхідній умові ортогональності. Таким чином, окрім виразу (2.16) можна записати наступну проекційну схему для двічі збудженої конфігурації:

$$\Delta_{ij}^{ab} = \langle 0 | (2E_{ia}E_{jb} + E_{ja}E_{ib}) | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | 0 \rangle. \quad (2.20)$$

2.3. Процедура прискорення збіжності розв'язку рівнянь CCSD

В рамках стандартного градієнтного методу, ітераційний процес знаходження амплітудних матриць можна описати за допомогою наступного загального виразу:

$$t^{(k+1)} = t^{(k)} - \alpha^{(k)} \Delta^{(k)}, \quad (2.21)$$

де k відповідає номеру ітерації, а коефіцієнт $\alpha^{(k)}$ визначає «довжину» ітераційного кроку. Різновид градієнтного методу, для якого величина $\alpha^{(k)}$ обчислюється на кожній ітерації називається методом найшвидшого спуску (*Steepest Descent*), який потребує додаткових розрахунків $\Delta(\Delta^{(k)})$ згідно (2.15-2.16). Ця обставина збільшує вартість кожної ітерації, що у більшості випадків є не вигідним з розрахункової точки зору. В рамках найпростішого варіанту градієнтного методу, величина $\alpha^{(k)} = \alpha$ є постійною для кожної ітерації. Цей підхід має очевидні недоліки пов'язані з вибором довжини ітераційного кроку. При невірному припущенні щодо значення α , процедура може демонструвати невиправдано велику кількість кроків (при малих α) або відсутність збіжності (при надто великих α).

Одним з ефективних методів розв'язку рівнянь CCSD є метод прямого обернення в ітераційному підпросторі (*Direct Inversion in the Iterative Subspace*, DIIS) [277,278]. Початково цей методу успішно використовувався при знаходженні розв'язків HF [279].

Схема інтерполяції DIIS, стосовно до задачі CCSD, полягає у побудові «підправленої» амплітудної матриці \tilde{t} , яка на k -тій ітерації виражається через аналогічні матриці, що отримані на попередніх m ітераціях:

$$\tilde{t}^{(k)} = c_0 t^{(k)} + c_1 t^{(k-1)} + \dots + c_m t^{(k-m)}, \quad (2.22)$$

при цьому інтерполяційні коефіцієнти c_m розраховуються при умові

$$\sum_{i=1}^m c_i = 1. \quad (2.23)$$

Тоді величина вектора проєкції на k -тій ітерації також може бути виражена через інтерполяційні коефіцієнти

$$\tilde{\Delta}^{(k)} = c_0 \Delta^{(k)} + c_1 \Delta^{(k-1)} + \dots + c_m \Delta^{(k-m)}. \quad (2.24)$$

Величини норми вектора $\tilde{\Delta}$ виражаються через інтерполяційні коефіцієнти та відповідні скалярні добутки:

$$\langle \tilde{\Delta}^{(k)} | \tilde{\Delta}^{(k)} \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j \langle k-i | k-j \rangle, \quad (2.25)$$

де введено позначення $\langle k-i | k-j \rangle = \langle \Delta^{(k-i)} | \Delta^{(k-j)} \rangle$.

Для мінімізації (2.25) отримуємо систему диференціальних рівнянь

$$\frac{\partial \langle \tilde{\Delta}^{(k)} | \tilde{\Delta}^{(k)} \rangle}{\partial c_i} = 0, i = 1, m, \quad (2.26)$$

яку можна представити в розгорненому вигляді

$$\begin{cases} c_0 \langle k | k \rangle + c_1 \langle k | k-1 \rangle + \dots + c_m \langle k | k-m \rangle = 0 \\ c_0 \langle k-1 | k \rangle + c_1 \langle k-1 | k-1 \rangle + \dots + c_m \langle k-1 | k-m \rangle = 0 \\ \dots \\ c_0 \langle k-m | k \rangle + c_1 \langle k-m | k-1 \rangle + \dots + c_m \langle k-m | k-m \rangle = 0 \end{cases}. \quad (2.27)$$

Систему (2.27) необхідно розв'язати відносно інтерполяційних коефіцієнтів з урахуванням умови (2.23). В матричному представленні рівняння системи (2.27) приймають компактний вигляд:

$$\begin{pmatrix} \langle k|k \rangle & \langle k|k-1 \rangle & \dots & \langle k|k-m \rangle & 1 \\ \langle k-1|k \rangle & \langle k-1|k-1 \rangle & \dots & \langle k-1|k-m \rangle & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle k-m|k \rangle & \langle k-m|k-1 \rangle & \dots & \langle k-m|k-m \rangle & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \dots \\ c_m \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Обернення матриці, на яку помножується вектор c дозволяє отримати значення інтерполяційних коефіцієнтів розкладу (2.22). В методі CCSD величини $\langle k-i|k-j \rangle$ розраховуються згідно:

$$\langle k-r|k-s \rangle = \sum_{ia} \Delta_i^{a(k-r)} \Delta_i^{a(k-s)} + \sum_{(ia)>(jb)} \Delta_{ij}^{ab(k-r)} \Delta_{ij}^{ab(k-s)}, \quad (2.29)$$

при використанні (2.20), вираз для $\langle k-i|k-j \rangle$ може бути представлено наступним чином:

$$\langle k-r|k-s \rangle = \sum_{ia} \Delta_i^{a(k-r)} \Delta_i^{a(k-s)} + \sum_{(ia)>(jb)} \left(2\Delta_{ij}^{ab(k-r)} + \Delta_{ji}^{ab(k-r)} \right) \cdot \left(2\Delta_{ij}^{ab(k-s)} + \Delta_{ji}^{ab(k-s)} \right). \quad (2.30)$$

2.3.1. Ефективність процедури DIIS

Для оцінки ефективності процедури DIIS розглянемо спочатку особливості стандартного способу розв'язку CCSD рівнянь (вираз 2.21). Для цих цілей розглянемо залежність кількості ітерацій від «довжини» ітераційного кроку на прикладі двох систем – полієну $C_{10}H_{12}$ та фульвалєну $C_{12}H_{10}$ (рис. 2.1). Ці системи обрані як представники альтернантних і неальтернантних вуглеводнів, для яких очікуються відмінності в знаходженні розв'язку.

Для визначення оптимального постійного ітераційного кроку (при якому кількість ітерацій мінімальна) нами проведено ряд розрахунків з різними значеннями α . На рис. 2.2 представлені залежності кількості ітераційних кроків від значення α для полієну та фульвалєну при двох варіантах проектування (2.16 та 2.20) до досягненні точності $\varepsilon = 10^{-13}$ (вимоги точності були завищені для отримання коректної оцінки ефективності).

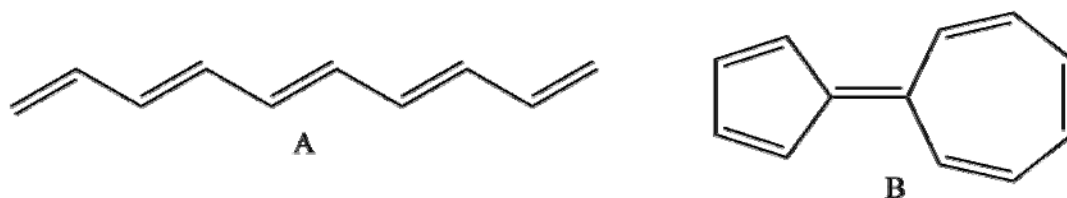


Рис. 2.1. Структура полієну $C_{10}H_{12}$ (система А) та фульвалєну $C_{12}H_{10}$ (система В), що використовуються для вивчення особливостей ітераційного розв'язку рівнянь CCSD.

Як видно із залежностей, що представлені на рис. 2.2, із зростанням величини α , число ітерацій монотонно зменшується аж до певного значення (яке є оптимальним), після чого різко зростає. Таке зростання пов'язане із коливанням розв'язку навколо мінімуму функції що оптимізується.

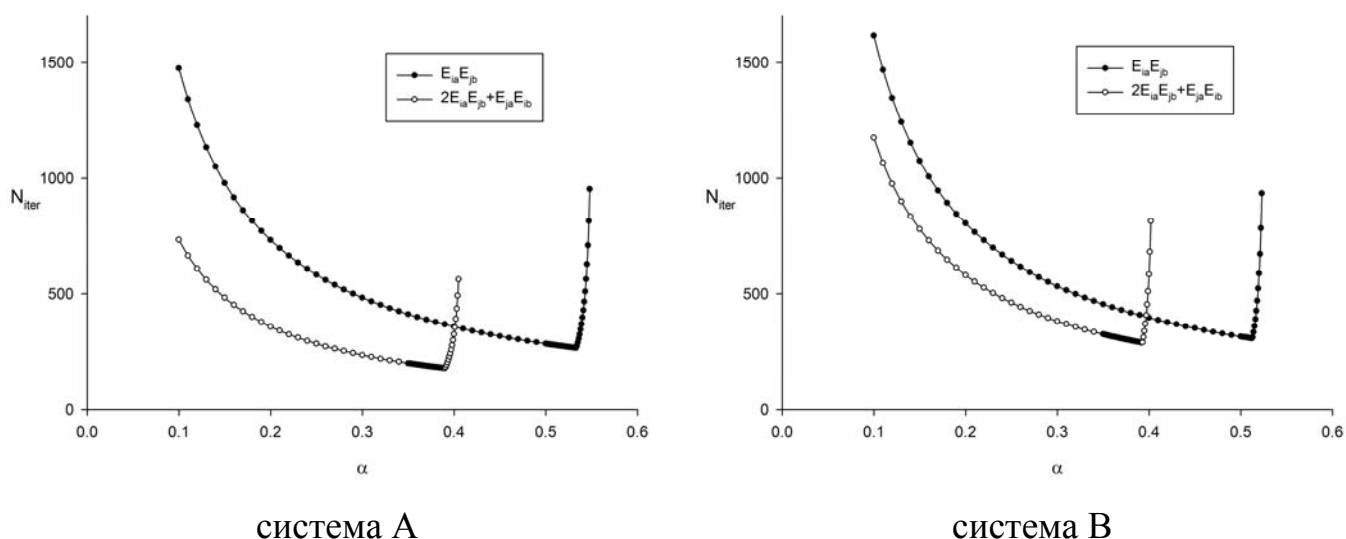


Рис. 2.2. Залежність кількості ітерацій від величини ітераційного шагу для систем що розглядаються при двох можливих проекційних схемах.

У табл. 2.1. представлено значення α і N_{iter} в оптимальних точках для кожної залежності. З даних видно, що кожна проекційна схема характеризується своїм значенням, які, взагалі кажучи, спостерігаються для більшості вивчених систем. На прикладі полієнів встановлено, що в граничній області, для проекцій (2.16) і (2.20) величина оптимального шагу становить 0.41 та 0.35 відповідно. За даними табл. 2.1

також видно, що проекційна схема (2.20) є більш ефективною в порівнянні із стандартною.

Таблиця 2.1

Оптимальні значення ітераційного шагу та кількості ітерацій

	система А		система В	
	$\alpha^{(opt)}$	$N_{iter}^{(opt)}$	$\alpha^{(opt)}$	$N_{iter}^{(opt)}$
$E_{ia}E_{jb}$	0.533	266	0.512	308
$2E_{ia}E_{jb} + E_{ja}E_{ib}$	0.389	178	0.392	289

Оцінку ефективності DIIS будемо проводити при порівнянні з кількістю ітерацій в оптимальних умовах. Звісно, що даний підхід є ідеалізованим і не реалізується на практиці (адже для кожної конкретної системи необхідно знайти значення $\alpha^{(opt)}$), однак він дозволяє отримати певні оцінки ефективності.

При застосування DIIS до розрахунку CCSD амплітуд перш за все необхідно встановити кількість точок (ітераційних шагів), за якими проводиться інтерполяція. В якості величини, що характеризує точність знаходження амплітуд ми використовуємо величину

$$p = -\log_{10} \varepsilon. \quad (2.31)$$

На рис. 2.3 представлено залежність точності від номера ітерації для стандартного градієнтного методу з постійним кроком (no DIIS) та для DIIS з різною кількістю точок в інтерполяції (2.22).

При апроксимації приведених даних лінійною залежністю, коефіцієнт при аргументі (позначимо його як v_c) є швидкістю досягнення збіжності. Тоді ефективність може бути виражена в термінах v_c як відношення швидкості для DIIS до швидкості для стандартного (градієнтного) підходу:

$$E_v = \frac{v_c^{(DIIS)}}{v_c^{(no DIIS)}}. \quad (2.32)$$

На рис. 2.4 представлено залежність ефективності DIIS від кількості точок інтерполяції. Для двох розглянутих прикладів, найбільш ефективними є інтервал

N_{DIIS} від 20 до 30 точок. Примітно також, що починаючи з $N_{DIIS} = 30$ для полієна і $N_{DIIS} = 40$ системи В відмінності між схемами (2.16) і (2.20) практично відсутні.

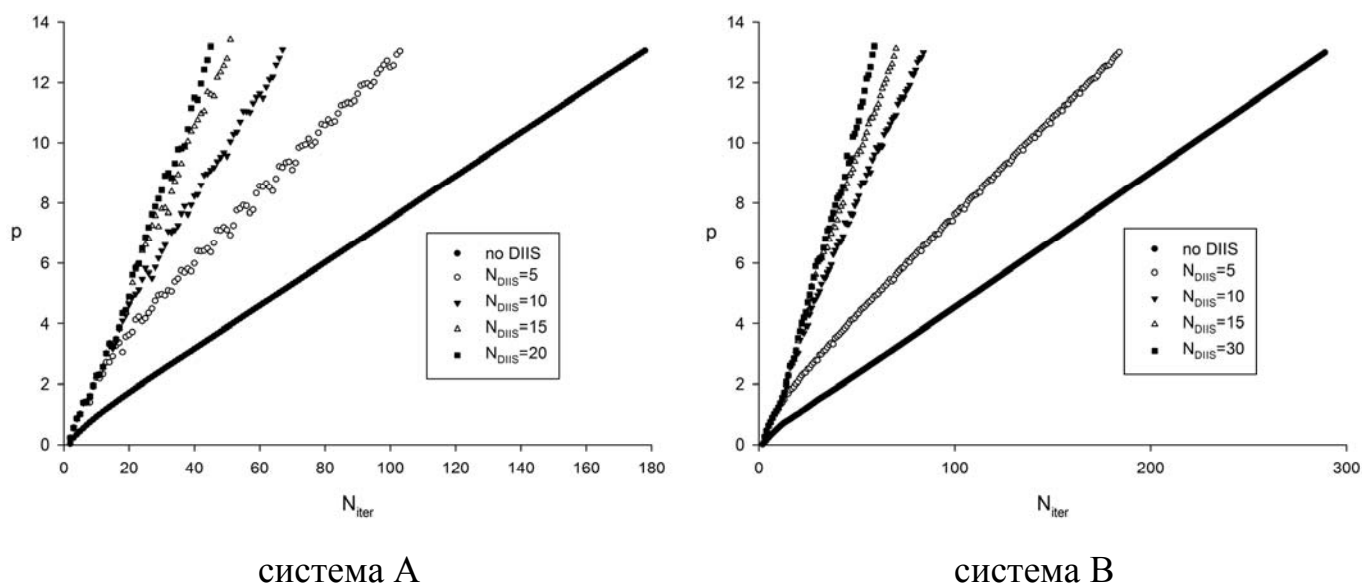


Рис. 2.3. Зміни точності в процесі знаходження розв'язку CCSD рівнянь.

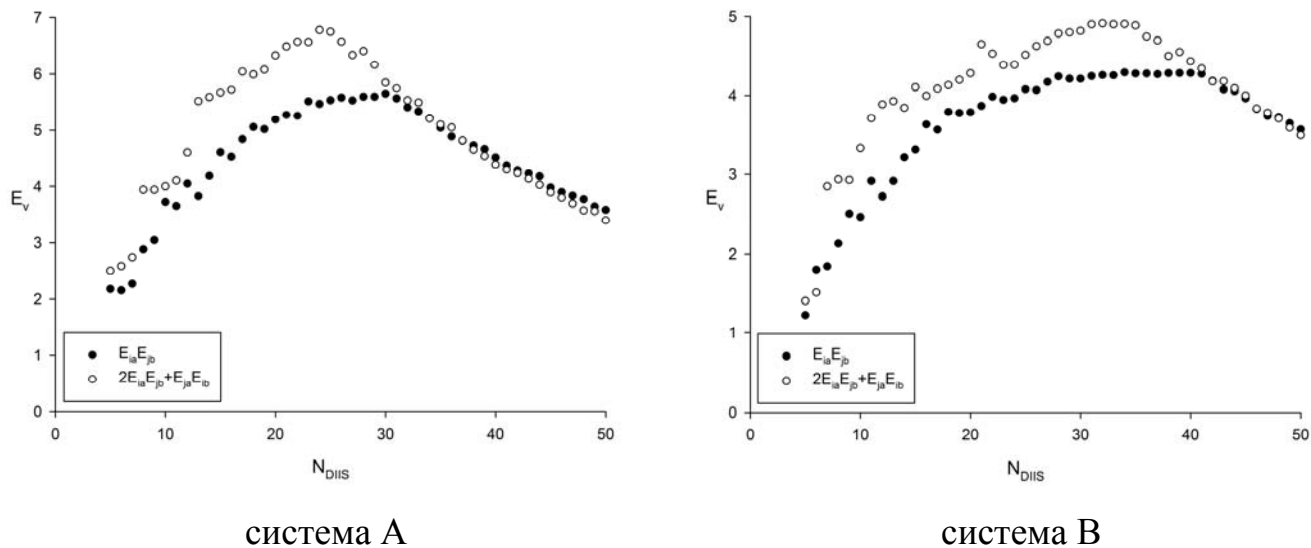


Рис. 2.4. Залежність ефективності методу від кількості точок DIIS інтерполяції.

2.4. Похідні від енергії та їх розрахунок

Як це вказувалось у огляду літератури, (частина, що стосується розрахунку нелінійно-оптичних властивостей, підрозділ 1.2), параметри, що описують

взаємодію молекули із зовнішнім електричним полем можуть бути знайдені з розкладання Букінгема:

$$E(\vec{F}) = E_0 - \mu_r F_r - \frac{1}{2} \alpha_{rs} F_r F_s - \frac{1}{6} \beta_{rst} F_r F_s F_t - \frac{1}{24} \gamma_{rstu} F_r F_s F_t F_u - \dots \quad (2.33)$$

В цьому виразі μ_r , α_{rs} , β_{rst} і γ_{rstu} – компоненти дипольного моменту, дипольна (статична) поляризованість, і перша та друга дипольні (статичні) гіперполяризованості відповідно. Отже ці характеристики, можуть бути представлені як похідні від енергії по напруженості зовнішнього електричного поля вздовж певної (обраної) координаційної осі:

$$\mu_r = \left. \frac{\partial E(F)}{\partial F_r} \right|_{F=0}, \quad (2.34)$$

$$\alpha_{rs} = \left. \frac{\partial^2 E(F)}{\partial F_r \partial F_s} \right|_{F=0}, \quad (2.35)$$

$$\beta_{rst} = \left. \frac{\partial^3 E(F)}{\partial F_r \partial F_s \partial F_t} \right|_{F=0}, \quad (2.36)$$

$$\gamma_{rstu} = \left. \frac{\partial^4 E(F)}{\partial F_r \partial F_s \partial F_t \partial F_u} \right|_{F=0}. \quad (2.37)$$

У виразі (2.33) $E(F)$ – енергія системи, як функція зовнішнього електричного статичного поля, Декартові компоненти якого – F_r , F_s , F_t , F_u , де $\{r,s,t,u\} = \{x,y,z\}$. Окрім коефіцієнтів розкладання (2.33), похідними від енергії є й інші цікаві характеристики. Серед них особливу увагу варто приділити матричним елементам одночасткової матриці густини (*Reduced Density Matrix*, RDM1) та коулсонівським поляризованостям (атом-атом, атом-зв'язок, зв'язок-зв'язок):

$$\rho_{\mu\nu} = \frac{1}{2 - \delta_{\mu\nu}} \frac{\partial E}{\partial h_{\mu\nu}}, \quad (2.38)$$

$$\pi_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 E}{\partial h_{\mu\mu} \partial h_{\nu\nu}}, \quad (2.39)$$

$$\pi_{\mu-\sigma,\nu} = \frac{\partial^2 E}{\partial h_{\mu\sigma} \partial h_{\nu\nu}}, \quad (2.40)$$

$$\pi_{\mu-\sigma,\nu-\omega} = \frac{\partial^2 E}{\partial h_{\mu\sigma} \partial h_{\nu\omega}}. \quad (2.41)$$

які є похідними від енергії по матричним елементам остову Гамільтоніану $h_{\mu\nu}$. Зауважимо, що формула (2.38) автоматично слідує з дуже загального виразу для енергії системи [272]:

$$E = \sum \rho_{\mu\nu} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \langle \rho(12) g(12) \rangle, \quad (2.42)$$

де $\rho(12)$ двохчастинкова матриця густини, а $g(12)$ – двохелектронний оператор міжчастинкової взаємодії (1.19).

Для розрахунку (гіпер)поляризованостей в рамках методу скінченного поля (*Finite Field*, FF), в незбурений Гамільтоніан $H(0)$ вносяться поправки, які характеризують напруженість однорідного електричного поля вздовж певної координаційної осі

$$H_{i,j,k} = H(0) + \xi (i\hat{X} + j\hat{Y} + k\hat{Z}), \quad (2.43)$$

де \hat{X} , \hat{Y} і \hat{Z} – відповідні оператори дипольного моменту. У наближенні нульового диференційного перекриття (НДП) матриці, які відповідають \hat{X} , \hat{Y} і \hat{Z} є діагональними, і утримують на діагоналі відповідні координати атомів. ξ – числова константа, яка визначає крок зміни напруженості поля. Цілі числа $i, j, k = \dots \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ формують тривимірну сітку точок, в яких розраховуються значення енергії системи $E_{ijk}^{(xyz)}$.

Для знаходження шуканих характеристик можна звернутися щонайменше до двох підходів: чисельного диференціювання інтерполяційної функції Лагранжа та методу найменших квадратів, МНК, (апроксимація поліноміальної залежності).

Для реалізації першого підходу вводиться інтерполяційна залежність між енергією системи та інтенсивністю зовнішнього електричного поля

$$E(F) = \sum_{i=0}^n \left[E(i\xi) \cdot \left(\prod_{j=0, j \neq i}^n \frac{F - i\xi}{i\xi - j\xi} \right) \right], \quad (2.44)$$

де n – кількість точок для інтерполяційного полінома. Диференціювання функції (2.44) в точці $F=0$ дає шукані молекулярні параметри. Наприклад, величина компоненти α_{xx} поляризованості та γ_{xxxx} другої гіперполяризованості для випадку, коли

інтерполяційний поліном побудовано по п'яти точкам $(\pm 2, \pm 1, 0)$ виражається наступним чином

$$\alpha_{xx} = \frac{[E_x(-2\xi) - 16E_x(-\xi) + 30E(0) - 16E_x(\xi) + E_x(2\xi)]}{12\xi^2}, \quad (2.45)$$

$$\gamma_{xxx} = \frac{[-E_x(-2\xi) + 4E_x(-\xi) - 6E(0) + 4E_x(\xi) - E_x(2\xi)]}{\xi^4}, \quad (2.46)$$

де $E_x(i\xi)$ – енергія системи в полі що прикладається вздовж осі x з напруженістю $i\xi$.

У випадку МНК, задача зводиться до рішення перевизначеної системи лінійних алгебраїчних рівнянь, що характеризують поведінку енергії в полях з різною напруженістю. Параметрами що варіюються у випадку даного підходу є кількість точок (N_p) , за якими усереднюється залежність й максимальна ступінь полінома що аппроксимується (N_m)

$$\begin{pmatrix} 1 & F_1 & F_1^2 & F_1^3 & F_1^4 & \dots & F_1^{N_m} \\ 1 & F_2 & F_2^2 & F_2^3 & F_2^4 & \dots & F_2^{N_m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & F_{N_p} & F_{N_p}^2 & F_{N_p}^3 & F_{N_p}^4 & \dots & F_{N_p}^{N_m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E(0) \\ \mu/1! \\ \alpha/2! \\ \beta/3! \\ \gamma/4! \\ \dots \\ \chi_{N_m}/N_m! \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E(F_1) \\ E(F_2) \\ \dots \\ E(F_{N_p}) \end{pmatrix}, \quad (2.47)$$

що в більш компактному вигляді можна переписати в матричній формі

$$A\delta = E. \quad (2.48)$$

Таким чином, задача знаходження вектора похідних зводиться до стандартної задачі МНК

$$\delta = (A^T A)^{-1} A^T E. \quad (2.49)$$

Зазвичай, для зручності вводяться наступне позначення:

$$G = (A^T A)^{-1} A^T. \quad (2.50)$$

Матриця G має розмірність $N_m \times N_p$, причому нумерацію першого виміру (для зручності) краще починати з нуля, щоб відповідній компоненті вектора δ , для «нульової» строки, була енергія незбуреної системи $E(0)$.

Характерною проблемою МНК є можлива колінеарність вхідних даних (матриця A). Це призводить до квазівиродження нормальної матриці $(A^T A)$, відповідно, стандартні підходи до її обернення використовувати не можна. У зв'язку з підвищеними вимогами до точності МНК розрахунку що проводиться (а саме етап, що пов'язаний з оберненням квазівиродженої матриці), алгоритм розрахунку розбивається на дві частини. Перша полягає в знаходженні в матриці G з четверною точністю (близько 34 значущих цифр) та приведення її до подвійної точності (близько 16 значущих цифр). При оберненні нормальної матриці необхідно контролювати число обумовленості для того щоб оцінити наскільки стійким є отримане розв'язки. Друга стадія – помноження отриманої матриці на вектор енергій, (згідно 2.49) що розраховані з подвійною точністю. Першу та найбільш трудомістку частину достатньо виконати лише один раз та використовувати готову матрицю G (для заданої кількості точок та кроку змінення поля) для обчислення похідних що цікавлять.

В запропонованих позначеннях компоненти поляризованості α_{xx} та другої гіперполяризованості γ_{xxxx} (вирази аналогічні 2.45 і 2.46) будуть мати вигляд

$$\gamma_{xxxx} = (4!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} G_{4,i}^{(x)} E_i^{(x)}, \quad (2.51)$$

$$\alpha_{xx} = (2!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} G_{2,i}^{(x)} E_i^{(x)}. \quad (2.52)$$

Верхній індекс означає, що поле що прикладається вздовж осі x .

Як і у випадку з поліномами Лагранжа, набір точок береться симетричним відносно незбуреного стану:

$$\begin{pmatrix} E(F_1) \\ E(F_2) \\ \dots \\ E(F_{N_p}) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} E(-N_s \xi) \\ \dots \\ E(0) \\ \dots \\ E(N_s \xi) \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

де $N_s = (N_p - 1) / 2 + 1$ відповідає зміщенню в сітці значень відносно центру. Такий вибір є доцільним у випадку несиметричних залежностей енергії від поля, тобто у випадку систем з ненульовим дипольним моментом.

Варто зазначити, що у випадку $N_m = N_p$ другий підхід також зводиться до інтерполяції. Тому обчислення похідних відповідає цілком конкретному виразу. Так, вирази, що відповідають (2.45) і (2.46) в МНК будуть мати наступний вигляд

$$\alpha_{xx} = 2! \frac{[-E_x(-2\xi) + 16E_x(-\xi) - 30E(0) + 16E_x(\xi) - E_x(2\xi)]}{24\xi^2}, \quad (2.54)$$

$$\gamma_{xxx} = 4! \frac{[E_x(-2\xi) - 4E_x(-\xi) + 6E(0) - 4E_x(\xi) + E_x(2\xi)]}{24\xi^4}. \quad (2.55)$$

При використанні МНК отримуємо таку саму інтерполяційну залежність, яка очевидно дає той же результат, що й (2.45) та (2.46).

Окремо зупинимося на процедурі розрахунку перехресних компонент (наприклад γ_{xyy}) в рамках двох вище описаних підходів. Представимо γ_{xyy} як похідну від енергії

$$\gamma_{xyy} = \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} E(x, y) = \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \left[\frac{\partial^2}{\partial^2 x} E(x, y) \right] = \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \alpha_{xx}(y). \quad (2.56)$$

У випадку поліномів Лагранжа, формула (2.56) дозволяє отримати з матриці $E(x, y)$ значення $\alpha_{xx}(y)$, після чого використовуючи ту ж саму формулу (тільки для залежності α_{xx} вздовж осі y) отримуємо шукану перехресну компоненту другої гіперполяризованості. Відзначимо, що не дивлячись на тотожність $\gamma_{xyy} \equiv \gamma_{yyx}$, в рамках першого підходу через похибки округлення ці величини незначно, але відрізняються.

При використанні МНК, розрахунок похідної будь якого порядку вздовж довільної координатної осі описується достатньо простим виразом

$$\frac{\partial^{(k+l+m)}}{\partial^k x \partial^l y \partial^m z} E^{(xyz)} = (k! \cdot l! \cdot m!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{a=1}^{N_p} G_{ki}^{(x)} G_{lj}^{(y)} G_{ma}^{(z)} E_{ija}^{(xyz)}. \quad (2.57)$$

Тотожність компонент $\gamma_{xyy} \equiv \gamma_{yyx}$ гарантована виходячи з комутативності множення.

Формула (2.56) в рамках другого підходу має вид ($k=2, l=2, m=0$):

$$\gamma_{xyy} = \frac{\partial^4}{\partial^2 x \partial^2 y} E^{(xyz)} = (2! \cdot 2! \cdot 0!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{a=1}^{N_p} G_{2,i}^{(x)} G_{2,j}^{(y)} G_{0,a}^{(z)} E_{ija}^{(xyz)}. \quad (2.58)$$

Зважаючи на те, що «нульовий» рядок матриці G має наступний вигляд (одиниця відповідає енергії системи, що незбурена вздовж даної осі)

$$(0 \dots 0 \ 1 \ 0 \dots 0), \quad (2.59)$$

то вираз (2.58) можна переписати у вигляді

$$\gamma_{xyy} = \frac{\partial^4}{\partial^2 x \partial^2 y} E^{(xyz)} = (2! \cdot 2!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} G_{2,i}^{(x)} G_{2,j}^{(y)} E_{ij0}^{(xyz)}. \quad (2.60)$$

Основною проблемою метода FF у двох описаних реалізаціях пов'язана з вибором кроку диференціювання ξ . Його малість потребує розрахунку енергії з високою точністю.

Отримані компоненти відповідних тензорів далі використовуються для розрахунків певних інваріантів – середніх значень (докладніше дивись перший розділ, формули 1.7-1.12):

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (2.61)$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyxx})). \quad (2.62)$$

Оскільки величина першої гіперполяризованості є векторною, для β ми використовуємо модуль (довжину) вектора. Компоненти якого (на прикладі y -компоненти) отримують наступним чином:

$$\beta_y = \beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz}. \quad (2.63)$$

Отже, відповідний модуль може бути записано таким чином:

$$|\beta| = \sqrt{\beta_x + \beta_y + \beta_z}. \quad (2.64)$$

У π -електронному наближенні, вважаючи що пласка π -система розташована в xy -площині, z -компоненти в формулах (2.61-2.64) зникають. Однак, для квазі-пласких π -спряжених систем (фулерени, нанотрубки, *тощо*), для коректного знаходження середніх величин ми вимушені розраховувати усі вказані Декартові компоненти.

2.4.1. Чисельне диференціювання

Як показує обчислювальна практика, отримання численних похідних є досить нетривіальним завданням. Найбільш наочно це постає на прикладі похідних вищих порядків (перших та других гіперполяризованостей). За визначенням, похідна є

приріст функції при нескінченно малому прирості аргументу. Це означає, що в рамках методу скінченного поля, напруженість прикладеного електростатичного поля повинна приймати досить малі значення (порядку декількох сотих eV/Å). Дана обставина очевидно «тягне» за собою необхідність розрахунку енергії системи в заданому полі з високою точністю. При цьому слід зауважити, що використання надто «повільної» ітераційної процедури знаходження розв'язків CCSD рівнянь (відповідно виразам 2.6 і 2.7), знаходження енергії навіть з точністю $\sim 10^{-10}$, може стати проблематичним. Описана вище процедура DIIS дозволяє ефективно розв'язати цю проблему.

Наступне завдання – з'ясування оптимального значення кроку зміни напруженості зовнішнього поля (параметр ξ (2.43) і кількості точок, за якими проводиться диференціювання (N_p)).

На перший параметр накладаються два інтуїтивно зрозумілих обмеження.

Перше обмеження випливає з самого визначення похідної – необхідність виконання умови малості поля що накладається. При порушенні даного обмеження результати чисельного методу що спостерігаються, не відповідають шуканим величинам. Крім ідеологічної сторони цього обмеження, існує також певний чисельний аспект, який стосується МНК. Отримувані при великих полях значення енергій відчутно далекі від енергії в нульовому полі. У зв'язку з тим, що досліджуваними є похідні енергії в нульовому полі, а ваги усіх «точок» у стандартному МНК рівні, внесок членів розкладання вищих порядків в досліджувані похідні зростає. З огляду на те, що значення максимального ступеня полінома що апроксимується N_m зафіксовано, то це призводить до завищення значень коефіцієнтів отриманих методом МНК.

Друге обмеження накладається можливою втратою точності обчислення та/або сингулярністю нормальної матриці (колінеарність вхідних даних) при надмірно малому ξ . Обмеження, що накладаються на другий параметр, так само легко пояснити. Значення N_p не може бути малим, тому, що в цьому випадку рішення буде недостатньо гнучким зважаючи на відсутність можливості усереднення

результатів і не може бути великим, тому що «тягне» за собою відчутне зростання обчислювальної вартості.

Для визначення допустимого інтервалу значень ξ ми провели серію розрахунків з свідомо завищеними вимогами точності варіюючи шаг зміни напруженості поля. Вочевидь, найбільш чутливими до значення ξ будуть другі гіперполяризованості. Гарантуючи надійність визначення цих величин, ми автоматично отримуємо стійкі значення інших коефіцієнтів розкладання (2.33). На рис. 2.5 представлено залежності середньої другий гіперполяризованості $\langle \gamma \rangle$ від ξ . Значення точності для даної серії розрахунків прийнято рівною 13 (див. формулу 2.31).

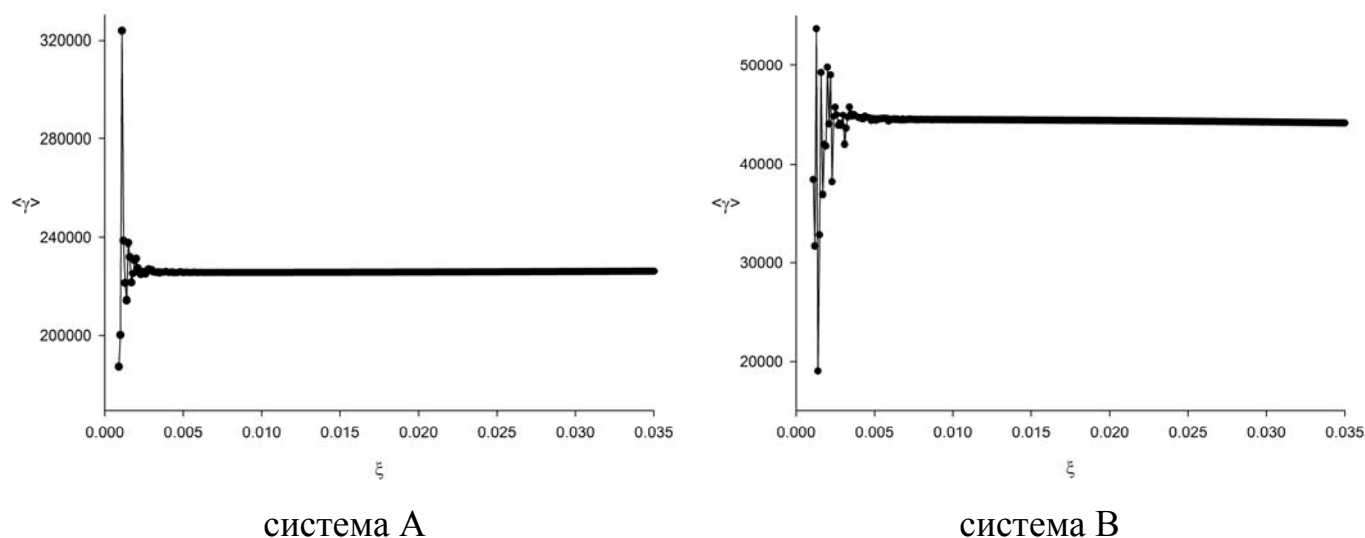


Рис. 2.5. Величини середньої другий гіперполяризованості, $\langle \gamma \rangle$ (ат. од.), як функція шагу ξ (eV/Å). Системи з рис. 2.1.

Очевидно, після проходження ділянки нестабільності в області дуже слабких полів (до $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Å), одержувані значення практично перестають змінюватися із зростанням значення ξ . Це твердження справедливо аж до 0.1 eV/Å (відмінності складають близько 5%), коли в силу вступає обмеження на верхню границю кроку диференціювання. З огляду на те, що в якості початкового наближення для розрахунку енергії для точок у полі використовується розв'язок для незбуреної системи, то зручно використовувати малі значення ξ .

Зафіксуємо крок диференціювання на значенні $2 \cdot 10^{-2}$ eV/Å та проведемо серію розрахунків змінюючи точність. На рис. 2.6 та 2.7 представлені залежності середніх других гіперполяризовностей $\langle \gamma \rangle$ від точності p для полієну і фульвалєну відповідно. Як видно із представлених графіків, ділянка стабільності починається в районі $p = 10$, тому надійність рішення при заданому розміру шагу диференціювання можна гарантувати використовуючи $p \geq 11$.

Усі вищевказані фактори ґрунтувалися на міркуваннях про сталість досліджуваної похідної при варіюванні параметрів, проте наскільки одержані значення є точними щодо *істинного* значення четвертої похідною залишається невідомим. Для того щоб відповісти на питання про застосовність того чи іншого чисельного методу необхідно побудувати модельну функцію з відомими коефіцієнтами і порівняти їх з отриманими значеннями. У разі залежності енергії системи від напруженості зовнішнього електричного поля, модельна функція повинна мати наступний вигляд

$$M(x) = -a_0 + a_1x - a_2x^2 + a_3x^3 - a_4x^4 + \dots \quad (2.65)$$

Крім компонент, що відповідають енергії системи (a_0), дипольному моменту (a_1), поляризованості (a_2), першій (a_3) і другій (a_4) гіперполяризованостям, функція також повинна містити доданки і вищих порядків.

Очевидно, що функції, які моделюють полієн та фульвалєн, матимуть принципові відмінності. Функція, що описує альтернантний вуглеводень, не матиме доданків, що відповідають непарним ступеням x . Модельні функції, побудовані на основі аналізу залежності енергії для полієну та фульвалєну, представлені в табл. 2.2.

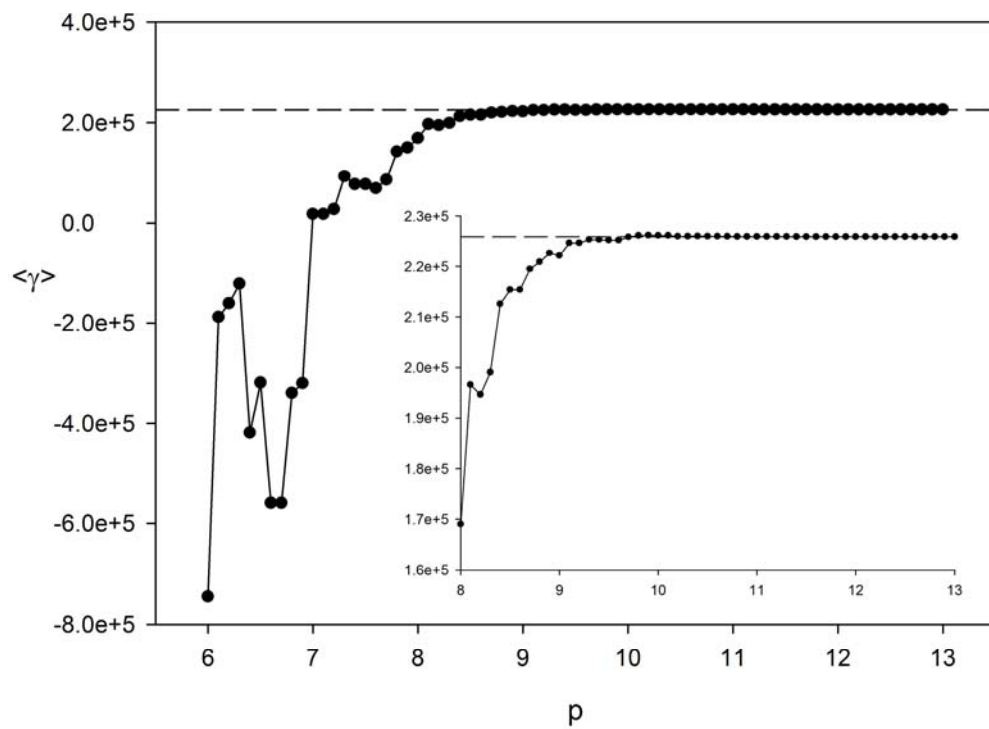


Рис. 2.6. Середня, друга ГП, як функція точності, p . Молекула полієну (А).

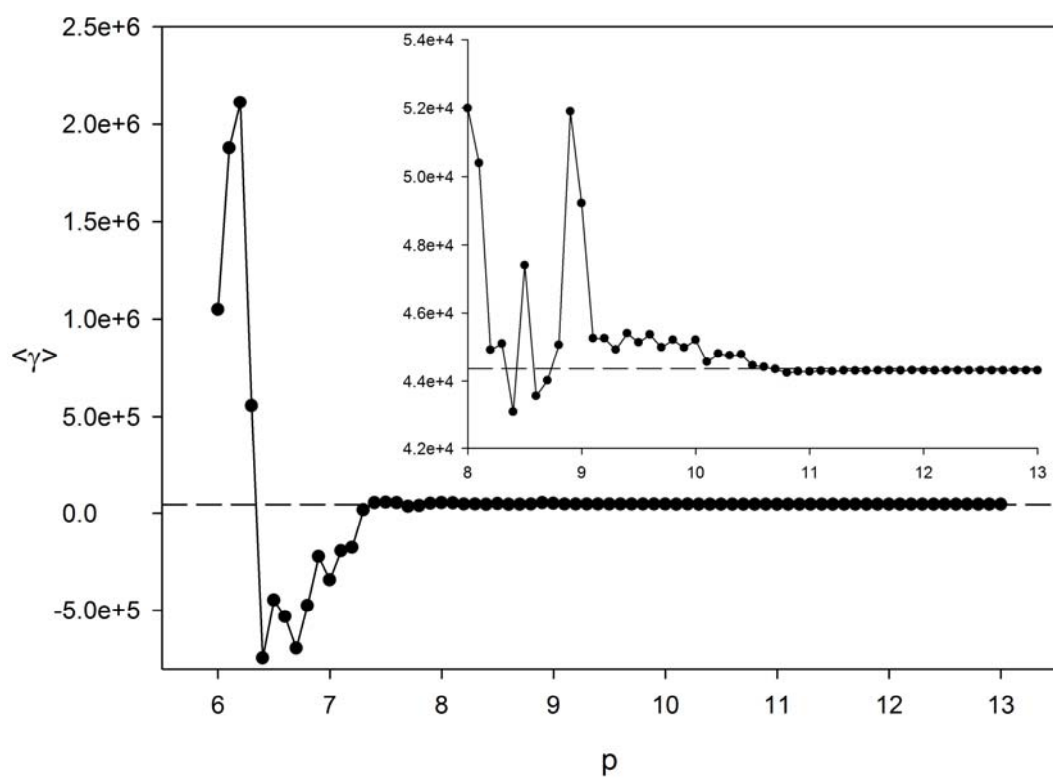


Рис. 2.7. Середня, друга ГП, як функція точності, p . Молекула фульвалєну.

Таблиця 2.2

**Модельна задача розкладу енергії як функції напруженості зовнішнього поля
(формула 2.65)**

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
модель А	100	0	1	0	0.1	0	0.1	0	0.05
модель В	100	1	1	0.2	0.02	0.1	0.05	0.01	0.03

Як було зазначено в підрозділі 2.4, для оцінки стійкості розв'язків МНК необхідно контролювати число обумовленості нормальної матриці ($A^T A$). Для нормальних матриць число обумовленості дорівнює відношенню найбільшого власного числа (*eigenvalue*) до найменшого. Існує емпіричне правило, згідно з яким кількість значущих цифр, які можуть бути втрачені при оберненні матриці з числом обумовленості κ , дорівнює $L = \log_{10} \kappa$. [280] У табл. 2.3 показані значення параметру L для різних комбінацій параметрів диференціювання.

Таблиця 2.3

**Апріорна оцінка втрачених значущих цифр (L) за рахунок поганої
обумовленості матриці $A^T A$, в залежності від параметрів N_p і ξ**

ξ (eV/Å)	Кількість точок диференціювання			
	5	7	9	11
0.002	21.3	19.8	18.8	18.0
0.010	15.8	14.3	13.3	12.5
0.020	13.3	11.8	10.8	10.0
0.050	10.3	8.6	7.6	6.8
0.100	7.8	6.3	5.3	4.5

Дані табл. 2.3 показують, що використання стандартних дійсних змінних, що гарантують близько 16 значущих цифр (REAL*8, FORTRAN), безглуздо при напруженості електричного поля менших $1 \cdot 10^{-2}$ eV/Å, оскільки всі цифри будуть втрачені при оберненні матриці ($A^T A$) через помилки округлення.

У табл. 2.4 представлені відносні помилки при описі коефіцієнтів поліному (2.65). Для диференціювання поліномів Лагранжа по семи і більше точкам спостерігається абсолютний збіг розрахованого значення з модельним. Починаючи з напруженості $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Å, МНК демонструє значні помилки щодо модельних значень. Це пов'язано з тим, що при фіксованому значенні максимального ступеня полінома що апроксимується немає можливості врахувати терми вищих порядків ($a_5 - a_8$). У полях великої напруженості ці вклади будуть включені в коефіцієнти $a_0 - a_4$.

Універсальним рецептом отримання надійних значень похідних є використання декількох методів, зіставляючи значення між собою. У разі якщо значення сильно відрізняються для двох методів, значить рішення є нестійким, отже необхідно змінити параметри розрахунку.

Таблиця 2.4

Похибки при визначенні коефіцієнтів модельного полінома (2.65)

модель А, a_4								
ξ (eV/Å)	поліном Лагранжа				МНК			
	5	7	9	11	5	7	9	11
0.002	0.07	0.09	0.10	0.10	0.14	-0.01	0.01	0.01
0.010	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.13	0.24	0.38
0.020	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.53	0.97	1.52
0.050	1.26	-0.02	0.00	0.00	1.26	3.34	6.16	9.78
0.100	5.11	-0.25	0.00	0.00	5.11	13.86	26.35	43.30
модель В, a_4								
ξ (eV/Å)	поліном Лагранжа				МНК			
	5	7	9	11	5	7	9	11
0.002	-0.45	-0.76	-0.96	-1.11	0.08	-0.03	0.07	0.02
0.010	0.12	0.00	0.00	0.00	0.12	0.33	0.60	0.94
0.020	0.50	0.00	0.00	0.00	0.50	1.32	2.42	3.80
0.050	3.14	-0.05	0.00	0.00	3.14	8.37	15.48	24.62
0.100	12.82	-0.74	0.00	0.00	12.82	34.99	67.02	111.02
модель В, a_3								
ξ (eV/Å)	поліном Лагранжа				МНК			
	5	7	9	11	5	7	9	11
0.002	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
0.010	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.06	0.10	0.16
0.020	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.23	0.41	0.63
0.050	0.63	0.00	0.00	0.00	0.63	1.46	2.58	3.99
0.100	2.51	-0.02	0.00	0.00	2.51	5.89	10.46	16.26

2.5. Теорія лінійного відгуку LR-CCSD

Оператор лінійного відгуку (*Linear Response*, LR) на зовнішнє гармонічне збурення, у дипольному наближенні має добре відоме представлення [281]:

$$\hat{H}' = \hat{\mu}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (2.66)$$

де ω – частота випромінювання, $\hat{\mu}$ – оператор дипольного моменту, t – час. В рамках LR-CCSD, зміна хвильової функції, відповідно до дії зовнішнього збурення може бути описано за допомогою кластерних операторів

$$\hat{T}_1(t) = \hat{T}_1 + \hat{R}_1(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (2.67)$$

$$\hat{T}_2(t) = \hat{T}_2 + \hat{R}_2(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2.68)$$

Таким чином, збурена електронна хвильова функція може бути записана у наступному вигляді

$$|\Psi_{LR-CCSD}\rangle = (r_0 + \hat{R}_1 + \hat{R}_2)e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2}|0\rangle, \quad (2.69)$$

де r_0 характеризує вклад референсного стану. Отже, для неповно симетричних збуджених станів, $r_0 = 0$. Оператори \hat{R}_1 і \hat{R}_2 по аналогії з (2.9) в термінах вторинного квантування можуть бути записані в наступній формі:

$$\hat{R}_1 = \sum_{i,a} r_i^a a_a^+ a_i, \quad (2.70)$$

$$\hat{R}_2 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} r_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j. \quad (2.71)$$

Амплітуди r_i^a та r_{ij}^{ab} визначають внески відповідних однократних та двократних конфігурацій відносно $|0\rangle$ в хвильову функцію $|\Psi_{LR-CCSD}\rangle$. Оператори \hat{R} та \hat{T} діють на один і той же референсний стан і комутують між собою:

$$[\hat{R}, \hat{T}] = 0. \quad (2.72)$$

Це дозволяє представити робочі рівняння LR-CCSD аналогічно виразам (2.6) та (2.7):

$$\langle 0 | \hat{H} | \hat{R}_1 + \hat{R}_1 \hat{T}_1 + \hat{R}_2 | 0 \rangle = \omega r_0 \quad (2.73)$$

$$\langle \hat{a}_i | \hat{H} | \hat{R}_1 \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \hat{R}_2 (1 + \hat{T}_1) | 0 \rangle = \omega r_i^a \quad (2.74)$$

$$\langle \hat{a}_{ij}^{ab} | \hat{H} | \hat{R}_1 \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \hat{R}_2 \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | 0 \rangle = \omega r_{ij}^{ab} \quad (2.75)$$

ω відповідає енергії електронного переходу. Повний набір формул, що визначають робочі рівняння (2.73), (2.74) та (2.75) дано в додатку Б.

2.6. Метод повної конфігураційної взаємодії

Результати ряду тестових розрахунків дисертації було порівняно із результатами формально точного розв'язку рівняння Шредингера для заданого одночастинкового скінченновимірного базису (див. розділ 4). Такий розв'язок зазвичай реалізують як метод повної конфігураційної взаємодії (*Full Configuration Interaction*, FCI). На сьогоднішній день метод FCI має ряд представлень [282,283]. В даній роботі, в якості FCI, ми використовували так званий метод «хвильового оператора» [284,285]. У цьому методі безспінова N-електронна хвильова функція представлена у вигляді білінійного розкладу:

$$\left| \Psi^0 \right\rangle = \sum_{I,P} X_{IP} \left| \Phi_I(1\dots n+s) \right\rangle \left| \Phi_P(n+s+1\dots N) \right\rangle, \quad (2.76)$$

де $\left| \Phi_I(1\dots n+s) \right\rangle$ відповідає системі електронів із α -спіном, а $\left| \Phi_P(n+s+1\dots N) \right\rangle$ хвильова функція « β -електронів». $n = N/2$, а s – спін системи. Виходячи з (2.76) багаточастинковий хвильовий оператор може бути представлено в вигляді:

$$X = \sum_{I,P} X_{IP} \left| \Phi_I(1\dots n+s) \right\rangle \left\langle \Phi_P(n+s+1\dots N) \right| \quad (2.77)$$

Тоді відповідний аналог рівняння Шредингера має суто матричне представлення:

$$HX + XH + K(X) - EX = 0, \quad (2.78)$$

де матриця H є багатоелектронним еквівалентом одночастинкової компоненти Гамільтоніану, а K – узагальнений багаточастинковий обмінний оператор. Деталі методу дивись в [285].

Надзвичайна розрахункова складність FCI ілюструється кількістю конфігурацій функції (2.76). Для N-електронної системи в спіновому стані s , з M базисними функціями кількість конфігурацій визначається формулою:

$$v_s(M, n) = \binom{M}{n+s} \binom{M}{n-s}. \quad (2.79)$$

Для синглетних станів урахується симетрія α - і β - оболонки:

$$v_0(M, n) = \left(\binom{M}{n} + 1 \right) \binom{M}{n} / 2. \quad (2.80)$$

Елементарні розрахунки демонструють значний зріст величини (2.79) з ростом N та M . Так для $v_0(10, 5) = 31878$ конфігурацій (наприклад π -оболонка декапентаєну), для $v_0(14, 7) = 5887596$ конфігурацій (антрацен), тоді як для $v_0(16, 8)$ більш 82 мільйонів конфігурацій.

2.7. Метод гіпермоментів

Аналогічно до представлення хвильової функції в структурних термінах, існує можливість розділити (гіпер)поляризованості на індивідуальні внески від кожного атома. Метод, що дозволяє подібне розділення було розроблено Бредасом (Brédas) [286,287] та носить назву Real-Space Finite Field. Підхід може бути легко застосований в пост-гартрі-фоковських методах в π -електронному наближенні, в зв'язку з простотою нашого чисельного алгоритму розрахунку елементів матриці електронної густини (2.38, 2.42).

Метод Бредаса вбачає використання розкладання зарядів на атомах та дипольного моменту за ступенями зовнішнього електричного (статичного) поля F_r ,

$$\mu_r = \mu_r^0 + \alpha_{rr} F_r + \beta_{rrr} F_r^2 + \gamma_{rrrr} F_r^3 + \dots \quad (2.81)$$

та

$$q_i = q_i^{(0)} + q_i^{(\alpha)} F_r + q_i^{(\beta)} F_r^2 + q_i^{(\gamma)} F_r^3 + \dots \quad (2.82)$$

де $q_i^{(0)}$ – заряд на i -тому атомі за відсутністю електричного поля, $q_i^{(\alpha)}$, $q_i^{(\beta)}$ та $q_i^{(\gamma)}$ – так звані «гіперзаряди», що відповідають певному ступеню F_r , $r \in \{x, y, z\}$. Зіставивши вирази (2.81) та (2.82), наприклад, для компоненти другої гіперполяризованості отримуємо:

$$\gamma_{xxx} = \frac{\partial^3 \mu_x}{\partial F_x^3} = \frac{\partial \left(\sum_i q_i x_i \right)}{\partial F_x^3} = \sum_i x_i \frac{\partial^3 q_i}{\partial F_x^3} = \sum_i x_i q_i^{(\gamma)}. \quad (2.83)$$

Аналогічним чином можна отримати вирази для інших молекулярних параметрів:

$$\alpha_{xx} = \sum_i x_i q_i^{(\alpha)}, \quad (2.84)$$

$$\beta_{xxx} = \sum_i x_i q_i^{(\beta)}. \quad (2.85)$$

Структурний внесок в молекулярні параметри від кожного атома, таким чином, можна виразити через відповідний «гіпермомент»

$$\tilde{\alpha}_i = x_i q_i^{(\alpha)}, \quad \tilde{\beta}_i = x_i q_i^{(\beta)}, \quad \tilde{\gamma}_i = x_i q_i^{(\gamma)}. \quad (2.86)$$

Отже, для кожної з шуканих характеристик, можна отримати адитивне розкладання (див. розрахунки для полієнів в підрозділі 4.2):

$$\alpha_{xx} = \sum_i \tilde{\alpha}_i, \quad \beta_{xxx} = \sum_i \tilde{\beta}_i, \quad \gamma_{xxx} = \sum_i \tilde{\gamma}_i. \quad (2.87)$$

Зауважимо однак, що самі величини «гіпермоментів» неінваріантні відносно зсуву системи координат. У підрозділах 4.2 та 4.4 проведено ряд розрахунків розкладу (2.87).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

π -електронна теорія, у купі з достатньо точним урахування ефектів електронної кореляції, здатна адекватно описати спряжені системи і сукупність їх властивостей. Зокрема оптичних властивостей. Теорія СС в π -електронному наближенні є одним із таких перспективних підходів. Однак, на шляху широкого використання такої теорії лежить ряд проблем. Серед них:

1. необхідність розв'язку нелінійних рівнянь, що потребує ретельного вибору відповідної розрахункової схеми. Використання методу DIIS, реалізацію якого було досліджено у дисертації, є натуральним способом подолати проблему повільної збіжності (для досягнення необхідної точності в енергії) ітераційної процедури.

2. Розрахунок ряду нелінійно-оптичних параметрів зводиться до диференціювання енергії системи по певних параметрах. Необхідність розрахунку других, третіх та четвертих похідних є проблемою, що надто чутлива до тонкощів програмної реалізації. Ретельне дослідження, яке було проведено у цьому розділі дозволяє надійно розрахувати усі необхідні молекулярно-оптичні параметри.

3. Навіть π -електронне СС наближення виявляється надто обтяжливим у розрахунковому сенсі. Тому теорія потребує подальшого спрощення. Таке може бути досягнуто на шляху використання ідеї локальності кореляційних ефектів.

Матеріали другого розділу викладені в авторських публікаціях A1, A3, A4, A6, A7 та A8.

РОЗДІЛ 3

БАЗИС КОВАЛЕНТНО-НЕЗВ'ЯЗАНИХ ЕТИЛЕНОВИХ ФРАГМЕНТІВ (МЕТОД cue-CCSD)

3.1. Локалізовані МО

Для побудови ефективного локального кореляційного методу зазвичай використовують процедуру локалізації, яка дозволяє отримати набір ортонормованих МО, які були б лінійною комбінацією якнайменшої кількості АО.

У першому розділі було згадано кілька існуючих схем локалізації, однак широке використання отримала процедура Піпека і Мезея [190]. Для нас вона є привабливою тому, що пристосована до π -електронного наближення оскільки по перше: не змішує σ - та π - орбіталі, а по друге: має ясну структурну концепцію, яка відповідає нашій меті.

Схема полягає в знаходженні кута попарного розвороту орбіталей з метою **мінімізації середньої кількості АО**, на яких локалізовано МО:

$$\begin{pmatrix} |r'\rangle \\ |s'\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{rs} & \sin \varphi_{rs} \\ -\sin \varphi_{rs} & \cos \varphi_{rs} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |r\rangle \\ |s\rangle \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Тут $|r\rangle$ і $|s\rangle$ орбіталі до локалізації, а $|r'\rangle$ і $|s'\rangle$ орбіталі після локалізації. Кут φ_{rs} визначається з умови локальності нових МО. Його може бути представлено таким чином [190]:

$$\varphi_{rs} = \frac{1}{4} \arccos \left[\frac{-B_{rs}}{\sqrt{A_{rs}^2 - B_{rs}^2}} \right], \quad (3.2)$$

де величини A_{rs} і B_{rs} знаходяться за допомогою поточних значень коефіцієнтів МО ЛКАО:

$$A_{rs} = \sum_{\mu} \left[(C_{\mu r} C_{\mu s})^2 - \frac{1}{4} (C_{\mu r} C_{\mu r} - C_{\mu s} C_{\mu s})^2 \right], \quad (3.3)$$

$$B_{rs} = \sum_{\mu} [C_{\mu r} C_{\mu s} (C_{\mu r} C_{\mu r} - C_{\mu s} C_{\mu s})]. \quad (3.4)$$

Тут і далі по тексту $C_{\mu r}$ – коефіцієнти МОЛКАО. При цьому першій індекс (наприклад μ) відповідає АО, а другий (r) – МО. Протягом процедури локалізації

розрахунки (3.1)-(3.4) повторюються (ітерації), доки не буде досягнуто максимальної локалізації по усіх тепер вже локальних МО (LMO). Критерієм досягнення максимальної локалізації служить незмінність середнього куту розвороту серед всіх пар орбіталей протягом ітерацій. Локалізація проводиться незалежно для блоку зайнятих і вакантних МО. Мірою делокалізації орбіталі служить величина:

$$d_r = \left[\sum_{\mu} C_{\mu r}^4 \right]^{-1}, \quad (3.5)$$

що характеризує середню кількість АО, на яких локалізовано молекулярну орбіталь r . Окрім характеристики що відповідає конкретній МО, можна отримати також середню ступінь делокалізації МО для всієї одностермінантної хвильової функції

$$D = \frac{N}{\sum_r \frac{1}{d_r}}. \quad (3.6)$$

Після досягнення локалізації величини D для усіх орбіталей стабілізуються, тобто не міняються протягом ітерацій. Отже, величина D також є певним критерієм отримання LMO.

Ефективністю локалізації, порівняно із делокалізованою МО, після серії унітарних перетворень (3.1), є величина:

$$L = \frac{D_{\text{deloc}}}{D_{\text{loc}}}, \quad (3.7)$$

де D_{deloc} і D_{loc} – середня делокалізація МО до, і після, процедури локалізації відповідно.

Розглянемо результати проведення процедури Піпека-Мезея для набору HF орбіталей на прикладі полієну, поліацену, фрагменту графена, вуглецевих нанотрубок топології «зиг-заг» і «крісло». На рис. 3.1, на вуглецевому каркасі молекули, показано положення центроїдів LMO для 1,3,5,7,9-декапентаена $C_{10}H_{12}$, антрацену $C_{14}H_{10}$ і фрагменту графена $C_{54}H_{20}$ (аналогічні зображення для нанотрубок не представлено зважаючи на відсутність наочності).

Виходячи з представлених на рис. 3.1 структур, видно, що для вказаних систем, просторовий розподіл LMO має принципово різний характер. Розташування орбіталей для полієну відповідає класичному представленню π -спряженої системи, тобто набору подвійних зв'язків (показані АО з коефіцієнтами більш 0.1, нумерація МО відповідає нумерації подвійних зв'язків)

$$|\phi_1\rangle = 0.699(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle) + 0.107|\chi_3\rangle - 0.102|\chi_4\rangle, \quad C_1^2 + C_2^2 = 0.976, \quad (3.8)$$

$$|\phi_3\rangle = 0.690(|\chi_5\rangle + |\chi_6\rangle) + 0.112(|\chi_4\rangle + |\chi_7\rangle) - 0.102(|\chi_3\rangle + |\chi_8\rangle), \quad C_5^2 + C_6^2 = 0.951. \quad (3.9)$$

В цих формулах $|\chi_\mu\rangle$ позначають атомні орбіталі. Гранична сума квадратів коефіцієнтів розкладу для пари домінуючих АО, на яких локалізовані МО, дорівнює 0.95, тобто практично не змінюється із зростанням розміру системи.

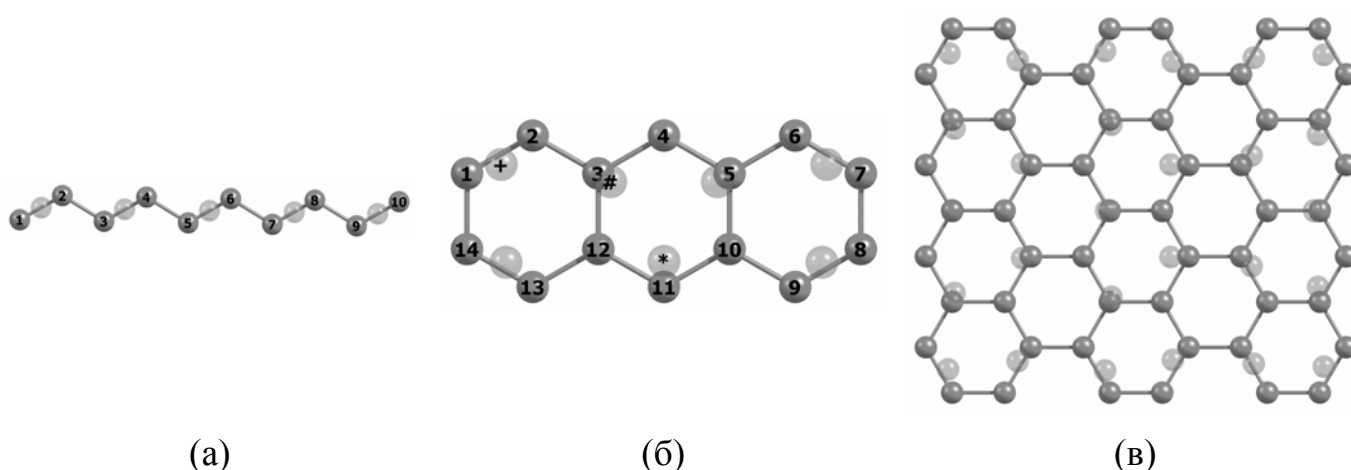


Рис. 3.1. Розташування центроїдів локалізованих МО для полієну (а), полієну (б) і графенового фрагменту (в).

Розподіл LMO для поліциклічних систем має значно складнішу будову і характеризується локалізацією переважно на «трійках» вуглецевих атомів

$$|\phi_*$$

$$|\phi_{\#}\rangle = 0.693|\chi_3\rangle + 0.457|\chi_4\rangle + 0.418|\chi_{12}\rangle + 0.227|\chi_2\rangle - 0.193|\chi_{10}\rangle - 0.137|\chi_{14}\rangle, \quad (3.11)$$

$$|\phi_{+}\rangle = 0.681|\chi_1\rangle + 0.646|\chi_2\rangle + 0.221|\chi_{14}\rangle - 0.145|\chi_{13}\rangle - 0.139|\chi_{12}\rangle + 0.121|\chi_3\rangle. \quad (3.12)$$

Розташування центроїдів LMO для графену відповідає орбіталям $|\phi_*\rangle$ і $|\phi_{\#}\rangle$, а орбіталі типу $|\phi_+\rangle$ з'являються поблизу краю структури. Аналогічний характер розташування центроїдів ми отримали і для нанотрубок.

У табл. 3.1 приведені граничні (отримані екстраполяцією) значення D_{deloc} і D_{loc} для усіх вищезгаданих систем. З даних таблиці видно, що D_{deloc} росте пропорційно кількості π -електронів, коефіцієнт пропорційності є характерним для кожного типу π -систем. Проте, найбільш важливим висновком, який можна зробити виходячи з даних табл. 3.1 є той факт, що значення D_{loc} не залежать від кількості π -електронів і для всіх систем не перевищують величини 3.5. Дана обставина є наочною демонстрацією ефективності локального підходу в проблемі урахування електронної кореляції (ЕК) і дозволяє теоретично отримати лінійну асимптоту обчислювальної складності при мінімальному зниженні ступеню урахування кореляції.

Таблиця 3.1

Ефективність локалізації (L), гранична середня делокалізація до і після процедури локалізації МО для систем, що вивчаються (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
L	$0.30N$	$0.17N$	$0.14N$	$0.12N$	$0.15N$

При використанні LMO, які отримані в результаті послідовності унітарних перетворень, симетрія системи не змінюється, також не змінюється енергія системи, електронний розподіл і інші властивості системи. Не зважаючи на це, базис LMO має деякі «неприємні» особливості. Серед таких варто відзначити те, що отримані орбіталі вже не є власними функціями Фока, звідки витікає те, що в базисі LMO, матриця Фока виявляється блок-діагональною (блоки зайнятих і вакантних орбіталей відокремлюються). Крім того, слід зазначити, що окремі LMO, взагалі кажучи, не відповідають симетрії системи.

3.2. Базис ковалентно незв'язаних фрагментів етилену

Розрахунки для полієнів показують, що розподіл ЛМО вкрай близький до класичного представлення π -спряжених систем (система одинарних та подвійних зв'язків). Проте, випадок граничної (строгої) локалізації, коли коефіцієнти розкладання на парі домінуючих АО дорівнюють $(\sqrt{2})^{-1}$, є недосяжним за допомогою послідовності унітарних перетворень НФ орбіталей у просторі зайнятих орбіталей. У зв'язку з цим нами був запропонований підхід, в рамках якого коефіцієнтам МО ЛКАО нав'язуються значення граничної локалізації відповідно до розташування подвійних зв'язків у π -системі. Даний підхід отримав назву *cue* (*Covalently Unbonded molecules of Ethylene*)*.

Тут і далі для зручності позначатимемо атомні орбіталі як $|\chi_\mu\rangle$, делокалізовані НФ молекулярні орбіталі як $|\phi_r\rangle$, *cue* орбіталі як $|\varphi_r\rangle$. Нумерація *cue* орбіталей проводиться відповідно до номеру етилену, на якому дана МО локалізована. Для ідентифікації вакантних *cue*-МО до номеру етилену додаватиметься штрих. Індeksi $i, j, k \dots$ нумерують зайняті, індeksi $a, b, c \dots$ вакантні, індeksi $r, s, t \dots$ нумерують і зайняті і вакантні орбіталі. Для буквеного позначення – штрих, доданий до індeksu зайнятої орбіталі, означає відповідну їй вакантну і навпаки: i' – вакантна, а a' – зайнята.

В рамках нашого *cue* підходу, π -спряжена система представляється як набір одинарних і подвійних зв'язків. Таким чином, в найпростішому наближенні, π -МО молекули декапентаєну, $C_{10}H_{12}$, може бути представлено так:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle), \quad |\varphi_{1'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle - |\chi_2\rangle), \quad (3.13)$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_3\rangle + |\chi_4\rangle), \quad |\varphi_{2'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_3\rangle - |\chi_4\rangle), \quad (3.14)$$

$$|\varphi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_5\rangle + |\chi_6\rangle), \quad |\varphi_{3'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_5\rangle - |\chi_6\rangle), \quad (3.15)$$

$$|\varphi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_7\rangle + |\chi_8\rangle), \quad |\varphi_{4'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_7\rangle - |\chi_8\rangle), \quad (3.16)$$

* Абревіатура також може бути розшифрована як «ковалентно незв'язані етиленові фрагменти» (*Covalently Unbonded Ethylen's fragments*).

$$|\varphi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_9\rangle + |\chi_{10}\rangle), \quad |\varphi_{5'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_9\rangle - |\chi_{10}\rangle). \quad (3.17)$$

У формулах (3.13)-(3.17) нумерація АО згідно з рис. 3.1(а). Кожна з орбіталей $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, $|\varphi_3\rangle$, $|\varphi_4\rangle$, $|\varphi_5\rangle$ відповідає зайнятій π -МО, а $|\varphi_{1'}\rangle$, $|\varphi_{2'}\rangle$, $|\varphi_{3'}\rangle$, $|\varphi_{4'}\rangle$, $|\varphi_{5'}\rangle$ розпушуючій π -МО молекули етилену. Таким чином вся сукупність орбіталей ($|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, $|\varphi_3\rangle$, $|\varphi_4\rangle$, $|\varphi_5\rangle$) є (хоч і наближеним !) представлення зайнятих МО декапентаєну. Тоді як набір ($|\varphi_{1'}\rangle$, $|\varphi_{2'}\rangle$, $|\varphi_{3'}\rangle$, $|\varphi_{4'}\rangle$, $|\varphi_{5'}\rangle$) – вакантні (розпушуючі) МО декапентаєну.

Важливо відзначити, що для більшості π -спряжених систем існує певна кількість варіантів розташування подвійних зв'язків, що приводить до деякої неоднозначності при побудові хвильової функції. Дану обставину буде обговорено та досліджено далі.

Усвідомити причини неможливості отримання *сue* референсного стану процедурою локалізації можна обчисливши матрицю трансформації між базисами HF і *сue* орбіталей (обидва базиси є ортонормованими)

$$T_{rs} = \langle \varphi_r | \phi_s \rangle. \quad (3.18)$$

$|\phi_s\rangle$ – Гартрі-Фоківські МО. Після визначення матриці трансформації можна записати будь-яку орбіталь базису *сue* в наступному загальному вигляді

$$|\varphi_r\rangle = \sum_s T_{rs} |\phi_s\rangle. \quad (3.19)$$

Орбіталі $|\varphi_1\rangle$ і $|\varphi_{1'}\rangle$ для декапентаєна можуть бути представлені таким чином:

$$|\varphi_1\rangle = 0.262|\phi_1\rangle + 0.464|\phi_2\rangle - 0.558|\phi_3\rangle - 0.520|\phi_4\rangle + 0.333|\phi_5\rangle - 0.104|\phi_6\rangle + 0.059|\phi_7\rangle - 0.029|\phi_8\rangle - 0.074|\phi_9\rangle + 0.057|\phi_{10}\rangle \quad (3.20)$$

$$|\varphi_{1'}\rangle = 0.057|\phi_1\rangle + 0.074|\phi_2\rangle - 0.029|\phi_3\rangle + 0.059|\phi_4\rangle - 0.104|\phi_5\rangle + 0.333|\phi_6\rangle - 0.520|\phi_7\rangle - 0.558|\phi_8\rangle - 0.464|\phi_9\rangle + 0.262|\phi_{10}\rangle \quad (3.21)$$

Отже, виходячи з виразів (3.20) і (3.21) очевидно, що блок зайнятих *сue* орбіталей не ортогональний блоку вакантних МО HF (і навпаки). Таким чином для отримання *сue*-базису необхідне домішування вакантних МО, що заборонено в стандартній процедурі локалізації. Якщо отримати матрицю трансформації базису локалізованих МО в базис делокалізованих МО HF, то вона матиме блок-

діагональний вигляд (блок зайнятих ортогональний блоку вакантних орбіталей). Середній ступінь домішування зайнятих орбіталей до вакантних можна оцінити таким чином

$$\bar{\eta} = 100\% \frac{\sum_r \sum_{\mu}^{\text{occ}} \left(\sum_s^{\text{vac}} T_{rs} C_{\mu s} \right)^2 + \sum_r \sum_{\mu}^{\text{vac}} \left(\sum_s^{\text{occ}} T_{rs} C_{\mu s} \right)^2}{N}. \quad (3.22)$$

Як згадувалось раніше, в літературному огляді, присвяченому теорії СС, згідно теореми Таулеса [173] оператор $e^{\hat{T}_1}$ дозволяє провести перехід між двома неортогональними детермінантами. Отже, кластерний оператор \hat{T}_1 (певною мірою) дозволить врахувати необхідну релаксацію «неідеального» референсного стану. У роботі [288] запропоновано підхід для отримання HF рішення ітеративним способом, діючи оператором $e^{\hat{T}_1}$ на деякий, пробний, референсний стан

$$|\Phi\rangle = e^{\hat{T}_1} |\psi\rangle. \quad (3.23)$$

Вочевидь даний підхід відповідає методу CCS (*Coupled Cluster Singles*), і дозволяє обчислити поправку до енергії референсного стану

$$E_{HF} = E_{ref} + E_{CCS}. \quad (3.24)$$

Виходячи з теореми Бріллюена поправка дорівнює нулю, якщо в якості $|\psi\rangle$ виступає HF детермінант.

Якщо подіяти оператором $e^{\hat{T}_1}$ на **cue** референсний стан, то ми отримуємо поправку до енергії, яка дозволяє «поліпшити» спотворене представлення системи. Норма оператора \hat{T}_1 служить мірою орбітальної релаксації. У табл. 3.2 представлені значення електронної енергії (без урахування енергії відштовхування остову) HF, енергії **cue** референсного стану, $E_{cue-CCS}$ поправки, норми оператора \hat{T}_1 і величини, що характеризують залишкову «неідеальність» базису

$$\Delta_{imp} = E_{cue-ref} + E_{cue-CCS} - E_{HF} \quad (3.25)$$

для полиенов $C_{10}H_{12} - C_{50}H_{52}$. Величина

$$\delta_{imp} = 100\% \frac{\Delta_{imp}}{E_{cue-ref} - E_{HF}} \quad (3.26)$$

характеризує відсоток неврахованої енергії відносно HF стану.

**Величини, що характеризують «неідеальність» *sue* базису при описі
електронної структури полієнів**

N	C ₁₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₂₂	C ₃₀ H ₃₂	C ₄₀ H ₄₂	C ₅₀ H ₅₂
E_{HF} , eV	-311.5228	-774.4254	-1299.2997	-1864.4827	-2459.6529
$E_{cue-ref}$, eV	-309.0524	-768.8143	-1290.5477	-1852.5899	-2444.6192
$E_{cue-CCS}$, eV	-2.3890	-5.4029	-8.4169	-11.4309	-14.4449
Δ_{imp} , eV	0.0814	0.2082	0.3351	0.4619	0.5888
δ_{imp} , %	3.30	3.71	3.83	3.88	3.92
$\bar{\eta}$, %	3.79	4.42	4.65	4.74	4.80
$\ t_1\ $	0.17	0.40	0.62	0.85	1.07
Δ_{imp} / N , eV	0.0081	0.0104	0.0112	0.0115	0.0118
$\ t_1\ / N$	0.0173	0.0199	0.0208	0.0212	0.0215

Залишкові ефекти, що визначають Δ_{imp} , пов'язані з неможливістю точно «відрелаксувати» некоректне з HF точки зору, перемішування зайнятих і вакантних орбіталей. Дані ефекти природним чином пропорційні кількості π -орбіталей, але відповідна питома величина досить швидко стабілізуються із зростанням довжини ланцюга спряження. Величини Δ_{imp} і $\|t_1\|$ відмінно корелюють між собою (коефіцієнт кореляції більше 0.999), що дозволяє використовувати норму амплітудної матриці кластерного оператора \hat{T}_1 як критерій якості вибраного референсного стану. Величини δ_{imp} і $\bar{\eta}$ корелюють з коефіцієнтом 0.998, причому величина $\bar{\eta}$ отримана виключно виходячи із структури *sue* базису без проведення CCS розрахунку, тому вона може служити для оцінки поправки до енергії для отримання точного розв'язку СС рівнянь. Гранична величина, для квазі-нескінченного полієнового ланцюгу, складає $\sim 5\%$.

Виходячи з того, що отримані поляризованості, гіперполяризованості, електронна щільність і інші властивості розрізняються для двох підходів (CCSD теорії, що

базуються на *cue* і HF референсних станах), можна зрозуміти, що величини Δ_{imp} і δ_{imp} залежать від великої кількості чинників і не можуть бути виключені простим емпіричним способом при знаходженні відгуку системи на зовнішнє поле.

При розрахунках полієнів розташування подвійних зв'язків є однозначним завданням. Наявність кількох варіантів побудови референсного детермінанта для поліциклічних сполук призводить до висновку, що якнайкраще з кількох отриманих *cue*-CCS рішень буде сильніше відрізнятися від HF рішення ніж у разі молекули полієну. Значення, отримані для поліаценів, (табл. 3.3), є тому доказом.

Таблиця 3.3

**Величини, що характеризують «неідеальність» *cue* базису при описі
електронної структури поліаценів (розташування зв'язків для
поліаценів $C_{22}H_{14}$ – $C_{58}H_{32}$ відповідає симетрії C_{2v})**

N	$C_{10}H_8/D_{2h}$	$C_{10}H_8/C_{2v}$	$C_{22}H_{14}$	$C_{34}H_{20}$	$C_{46}H_{26}$	$C_{58}H_{32}$
E_{HF} , eВ	-363.5407		-1126.8194	-2051.3351	-3077.9903	-4179.6161
$E_{cue-ref}$, eВ	-356.2109		-1110.4324	-2026.0472	-3043.8128	-4136.5501
$E_{cue-CCS}$, eВ	-6.5355	-6.1151	-13.7237	-21.2992	-28.8744	-36.4496
Δ_{imp} , eВ	0.7942	1.2146	2.6632	3.9887	5.3031	6.6165
δ_{imp} , %	10.84	16.57	16.25	15.77	15.52	15.36
$\bar{\eta}$, %	14.27	18.63	19.68	19.94	20.06	20.14
$\ t_1\ $	0.6402	0.6247	1.3244	2.0088	2.6931	3.3774
Δ_{imp} / N , eВ	0.0794	0.1215	0.1211	0.1173	0.1153	0.1141
$\ t_1\ / N$	0.0640	0.0625	0.0602	0.0591	0.0585	0.0582

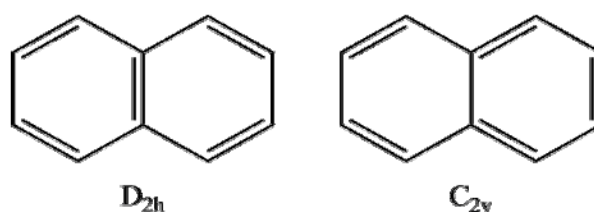


Рис. 3.2. D_{2h} і C_{2v} варіанти розташування подвійних зв'язків для нафталіну.

Кращим з розв'язків для референсного стану, є той який відповідає симетрії D_{2h} (відповідає симетрії системи), що характеризується меншим значенням $\bar{\eta}$. Для даного детермінанту величина δ_{imp} перевищує відповідну величину для полієну

$C_{10}H_{12}$ більш ніж в три рази. Більша норма амплітудної матриці оператора \hat{T}_1 свідчить про значну релаксацію орбіталей. Проте, для ряду C_{2v} розв'язків, зменшення значень δ_{imp} із зростанням довжини ланцюга, свідчить про те, що по мірі збільшення розміру системи важливість вибору референсного стану знижується.

Основними досягненнями запропонованого підходу є наступне

- немає необхідності проводити попередній розрахунок HF з подальшою процедурою локалізації МО (автоматично уникаємо можливі проблеми збіжності при орбітальному квазівиродженні);
- значне спрощення розв'язку рівнянь теорії CC;
- наочна топологічна інтерпретація кореляційних ефектів (див. підрозділ 3.4);
- очевидний підхід до побудови ієрархії локальних наближень (див. підрозділ 3.4);

3.3. Двохелектронні інтеграли в базисі CUE

Одним з найскладніших моментів розв'язку рівнянь теорії CC є перетворення двухелектронних інтегралів (спін-орбітальне представлення):

$$[rs || tu] = [rs | tu] - [ru | ts]. \quad (3.27)$$

В базисі просторових орбіталей такі інтеграли мають вигляд:

$$[rs || tu] = 2[rs | tu] - [ru | ts]. \quad (3.28)$$

У наближенні ZDO (*Zero Different Overlap*), в базисі спин-орбіталей складові інтегралу (3.27) визначається як:

$$[rs | tu] = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N C_{\mu r} C_{\mu s} C_{\nu t} C_{\nu u} \Gamma_{\mu\nu}, \quad (3.29)$$

де $\Gamma_{\mu\nu} = [\mu\mu | \nu\nu]$ – двоцентровий кулонівський інтеграл.

В рамках стандартної схеми (3.29), для обчислення одного $[rs | tu]$ інтегралу необхідно провести $4N^2$ дійсних множень і N^2 складань. Завдяки особливій будові *sie* базису добуток $C_{\mu r} C_{\mu s}$ буде ненульовим тільки у випадку, якщо орбіталі r і s належатимуть одному і тому ж етиленовому фрагменту (тобто $r = s$). Тут під

рівнянням ми розуміємо той факт, що орбіталі можуть бути і зайнятими і вакантними, але мають належати до одного етиленового фрагменту. Теж саме є справедливим для добутку іншої пари коефіцієнтів ($t = u$). Таким чином, інтеграл $[rs | tu]$ в *sue* базисі складатиметься лише з чотирьох додатків. На прикладі полієну (рис. 3.3) інтеграл розраховується як:

$$[rr | ss'] = [C_{ar} C_{ar} C_{cs} C_{cs'} \Gamma_{ac} + C_{ar} C_{ar} C_{ds} C_{ds'} \Gamma_{ad} + C_{br} C_{br} C_{cs} C_{cs'} \Gamma_{bc} + C_{br} C_{br} C_{ds} C_{ds'} \Gamma_{bd}], \quad (3.30)$$

$$[rr | ss'] = -\frac{1}{4} [\Gamma_{ac} - \Gamma_{ad} + \Gamma_{bc} - \Gamma_{bd}] \quad (3.31)$$

Виходячи з виразу (3.31), для обчислення інтегралу $[rr | ss']$ необхідно виконати одну дійсну операцію добутку і 3 дійсних операцій складання. Очевидно, що це справедливо для системи, що містить будь-яку кількість π -електронів. Окремим випадком є інтеграл, який дорівнює:

$$[rr | rr] = \frac{1}{4} (\Gamma_0 + \Gamma_{ab} + \Gamma_{ba} + \Gamma_0) = \frac{1}{2} (\Gamma_0 + \Gamma_{ab}).$$



Рис. 3.3. Ілюстрація до процедури обчислення інтегралу (полієн).

Для опису всіх можливих спрощень в схемі розв'язку рівнянь теорії СС необхідно проаналізувати симетрійні властивості двохелектронного інтегралу. З огляду на те, що на всіх рівнях теорії (CCSD, CCSDT, CCSDTQ і так далі) маніпуляції з двохелектронними інтегралами однакові, то сформульовані правила справедливі для загальних методів які ураховують збудження будь-якої кратності.

У спіно-орбітальному представленні для загального двохелектронного інтегралу $[rs || tu]$ справедливі такі властивості:

$$[rs || tu] = -[ru || ts] = [sr || ut] = -[st || ur] = -[ts || ru] = [tu || rs] = -[ur || st] = [ut || sr] \quad (3.32)$$

У представленні просторових орбіталей для інтеграла заборонена перестановка між дужками тільки перших або тільки других орбіталей

$$[rs || tu] = [sr || ut] = [tu || rs] = [ut || sr] \quad (3.33)$$

Як вказувалося раніше, в методі *sue* ненульовими $[rs|tu]$ інтегралами будуть лише ті, для яких $r=s$ і $t=u$, тобто тільки $[rr|tt]$. Відповідно, для $[rs||tu]$ інтегралів можливо два типи ненульових: $[rr||tt]$ і $[rt||tr]$

$$[rr||tt] = [rr|tt] - [rt|tr] = [rr|tt], \quad (3.34)$$

$$[rt||tr] = [rt|tr] - [rr|tt] = -[rr|tt], \quad (3.35)$$

$$[rr||rr] = [rr|rr] - [rr|rr] = 0. \quad (3.36)$$

Для просторово-орбітального представлення

$$[rr||tt] = 2[rr|tt] - [rt|tr] = 2[rr|tt], \quad (3.37)$$

$$[rt||tr] = 2[rt|tr] - [rr|tt] = -[rr|tt], \quad (3.38)$$

$$[rr||rr] = 2[rr|rr] - [rr|rr] = [rr|rr]. \quad (3.39)$$

Розглянемо в **спін-орбітальному** уявленні діаграму^{*}), яка з'являється при проектуванні \hat{T}_2 компоненти на двократно-збуджені конфігурації. У стандартному підході вона записується відповідно до наступного виразу

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k \sum_l \sum_c \sum_d [kc||ld] \frac{1}{4} t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab}. \quad (3.40)$$

Перехід у *sue* базис дає можливість зробити наступні перетворення

$$D_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \left([kk' || ll'] \frac{1}{4} t_{ij}^{k'l'} t_{kl}^{ab} + [kl' || lk'] \frac{1}{4} t_{ij}^{l'k'} t_{kl}^{ab} \right) + [kk' || kk'] \frac{1}{4} t_{ij}^{k'k'} t_{kk}^{ab}. \quad (3.41)$$

Можливе і подальше спрощення виразу (3.41), однак у даному вигляді воно легко узагальнюється на всі можливі варіанти. Запишемо його таким чином:

$$D = \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \left([kk' || ll'] \Big|_{d=l'}^{c=k'} + [kl' || lk'] \Big|_{d=k'}^{c=l'} \right) + [kk' || kk'] \Big|_{d=k'}^{c=k'} \quad (3.42)$$

позначення $\Big|_{d=l'}^{c=k'}$ показує, що у всій амплітудній частці діаграми індекси c замінюються на, k' а індекси d – на l' Для правил (3.43) – (3.46) і (3.58) – (3.62) під рівністю зовнішніх індексом розуміється належність *одному етиленовому*

* В теорії СС компоненти проекційної схеми мають назву «діаграми» оскільки для них використовують певні графічні образи (див. [130]).

фрагменту. Вираз (3.42) можна розглядати як окремий випадок інтеграла з двома зовнішніми індексами (якщо вважати, що зафіксовані k і l)

$$\langle rt \rangle \begin{cases} r \neq t : \left([rr \parallel tt] \Big|_{u=t}^{s=r} + [rt \parallel tr] \Big|_{u=r}^{s=t} \right) \\ r = t : [rr \parallel rr] \Big|_{u=r}^{s=r} \end{cases} \quad (3.43)$$

Для спін-орбітального представлення існує лише 4 унікальних комбінації зовнішніх індексів, для яких розрізняється результати, останні можуть бути приведені до унікальних перестановок орбіталей згідно з виразом (3.32). Окрім описаного вище $\langle rt \rangle$ випадку існують, $\langle r \rangle$, $\langle rs \rangle$ і $\langle rst \rangle$ ситуації. Відповідні правила представлені нижче.

$$\langle r \rangle \begin{cases} \sum_{\substack{n \\ n \neq r}} \left([rr \parallel nn] \Big|_{u=n}^{s=r} + [rn \parallel nr] \Big|_{u=r}^{s=n} \right), \end{cases} \quad (3.44)$$

$$\langle rs \rangle \begin{cases} r = s : \sum_{\substack{n \\ n \neq r}} \left([rr \parallel nn] \Big|_{u=n}^{t=n} \right) + [rr \parallel rr] \Big|_{u=r}^{t=r} \\ r \neq s : [rs \parallel sr] \Big|_{u=r}^{t=s} \end{cases} \quad (3.45)$$

$$\langle rst \rangle \begin{cases} r = s, s \neq t : [rr \parallel tt] \Big|_{u=t} \\ r \neq s, s = t : [rt \parallel tr] \Big|_{u=r} \\ r = s = t : [rr \parallel rr] \Big|_{u=r} \\ else : 0 \end{cases} \quad (3.46)$$

Для наочності наведемо приклади для кожного з випадків. Застосування виразу (3.44) продемонструємо на прикладі діаграми, що з'являється при проектуванні T_1^3 на двократно збуджені конфігурації:

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k \sum_c \sum_d ([bc \parallel kd] t_i^c t_k^a t_j^d - [ac \parallel kd] t_i^c t_k^a t_j^d). \quad (3.47)$$

Використовуючи вираз (3.44) отримуємо

$$D_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{n \\ n' \neq b}} \left([bb \parallel nn'] \Big|_{d=n'}^{c=b} + [bn' \parallel nb] \Big|_{d=b}^{c=n'} \right) - \sum_{\substack{n \\ n' \neq a}} \left([aa \parallel nn'] \Big|_{d=n'}^{c=a} + [an' \parallel na] \Big|_{d=a}^{c=n'} \right),$$

що згідно умовам (3.34) – (3.36) призводить до

$$D_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{k \\ k' \neq b}} ([bb | kk'] \{t_i^b t_k^a t_j^{k'} - t_i^{k'} t_k^a t_j^b\}) - \sum_{\substack{k \\ k' \neq a}} ([aa | kk'] \{t_i^a t_k^b t_j^{k'} - t_i^{k'} t_k^b t_j^a\}). \quad (3.48)$$

Для виразу (3.43) розглянемо діаграму, що виникає при проектуванні \hat{T}_1^2 компоненти на $\langle ij |^{ab}$

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k \sum_l [ik || jl] t_k^a t_l^b, \quad (3.49)$$

$$D_{ij}^{ab} = \begin{cases} i \neq j : \left([ii || jj] \Big|_{l=j}^{k=i} + [ij || ji] \Big|_{l=i}^{k=j} \right) \\ i = j : [ii || ii] \Big|_{l=j}^{k=i} \end{cases}.$$

Що згідно з умовами (3.34) – (3.36) приводить до

$$D_{ij}^{ab} = \begin{cases} i \neq j : [ii || jj] (t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b) \\ i = j : 0 \end{cases}. \quad (3.50)$$

Для виразу (3.45) проаналізуємо \hat{T}_1^2 компоненту при проектуванні на $\langle ij |^{ab}$

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k \sum_c [aj || kc] t_i^c t_k^b - \sum_k \sum_c [ai || kc] t_j^c t_k^b - \sum_k \sum_c [bj || kc] t_i^c t_k^a + \sum_k \sum_c [bi || kc] t_j^c t_k^a. \quad (3.51)$$

Дивимося на першу суму, з огляду на те, що вирази для останніх будуть аналогічними

$$D_{ij}^{ab} = \begin{cases} j' = a : \sum_{\substack{n \\ n \neq j}} \left([j'j || nn'] \Big|_{c=n'}^{k=n} \right) + [j'j || jj'] \Big|_{c=j'}^{k=j} \\ j' \neq a : [j'a' || a'j'] \Big|_{c=j'}^{k=a'} \end{cases}$$

Подальше спрощення за допомогою умов (3.34) – (3.36) неможливі з огляду на те, що k і c орбіталі різних типів

$$D_{ij}^{ab} = \begin{cases} j' = a : \sum_{\substack{k \\ k \neq j}} ([j'j || kk'] t_i^{k'} t_k^b) + [j'j || jj'] t_i^{j'} t_j^b \\ j' \neq a : [j'a' || a'j'] t_i^{j'} t_{a'}^b \end{cases}. \quad (3.52)$$

Для виразу (3.46), \hat{T}_1 компоненту при проектуванні на $\langle ij |^{ab}$ маємо у такому вигляді:

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k [ja || ik] t_k^b - \sum_k [jb || ik] t_k^a. \quad (3.53)$$

Як і для діаграми (3.51), розглядатимемо тільки першу суму

$$D_{ij}^{ab} = \begin{cases} j' = a, a \neq i' : [jj' \parallel ii] | k = i \\ j' \neq a, a = i' : [ji' \parallel ij] | k = j \\ j' = a = i' : [jj' \parallel jj'] | k = j \\ else: 0 \end{cases}$$

що згідно з умовами (3.34) – (3.36) приводить до

$$D_{ij}^{ab} = \begin{cases} j' = a, a \neq i' : [jj' \parallel ii] t_i^b \\ j' \neq a, a = i' : -[jj' \parallel ii] t_j^b \\ j' = a = i' : 0 \\ else: 0 \end{cases}. \quad (3.54)$$

Діаграма, що алогічна (3.40), в **просторово-орбітальному** представленні описується наступним виразом:

$$D_{ij}^{ab} = \sum_k \sum_l \sum_c \sum_d [kc \parallel ld] t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab}. \quad (3.55)$$

і, також, може бути спрощена в *sue* базисі до

$$D_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \{ [kk' \parallel ll'] t_{ij}^{k'l'} t_{kl}^{ab} + [kl' \parallel lk'] t_{ij}^{l'k'} t_{kl}^{ab} \} + [kk' \parallel kk'] t_{ij}^{k'k'} t_{kk}^{ab}. \quad (3.56)$$

По аналогії з виразом (3.41) перепишемо (3.56) в наступному вигляді

$$D_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \left([kk' \parallel ll'] \Big|_{d=l'}^{c=k'} + [kl' \parallel lk'] \Big|_{d=k'}^{c=l'} \right) + [kk' \parallel kk'] \Big|_{d=k'}^{c=k'}. \quad (3.57)$$

що є окремим випадком інтеграла із $\langle rt \rangle$ зовнішніми індексами (при фіксованих k і l)

$$\langle rt \rangle \begin{cases} r \neq t : [rr \parallel tt] \Big|_{u=t}^{s=r} + [rt \parallel tr] \Big|_{u=r}^{s=t} \\ r = t : [rr \parallel rr] \Big|_{u=r}^{s=r} \end{cases} \quad (3.58)$$

На відміну від спин-орбітального випадку, для просторових орбіталей, зважаючи на відмінності в симетрійних властивостях (3.33), існує додатковий тип інтегралів. Окрім $\langle r \rangle$, $\langle rs \rangle$, $\langle rt \rangle$ і $\langle rst \rangle$ існує також $\langle ru \rangle$ тип, для якого правило спрощення відрізняється. Далі представлено $\langle r \rangle$, $\langle rs \rangle$, $\langle ru \rangle$ і $\langle rst \rangle$ типи.

$$\langle r \rangle \left\{ \sum_n \left([rr \parallel nn] \Big|_{u=n}^{s=r} + [rn \parallel nr] \Big|_{u=r}^{s=n} \right), \quad (3.59) \right.$$

$$\langle rs \rangle \begin{cases} r = s : \sum_{\substack{n \\ n \neq r}} \left([rr \parallel nn] \Big|_{u=n}^{t=n} \right) + [rr \parallel rr] \Big|_{u=r}^{t=r} \\ r \neq s : [rs \parallel sr] \Big|_{u=r}^{t=s} \end{cases}, \quad (3.60)$$

$$\langle ru \rangle \begin{cases} r = u : \sum_n \left([rn \parallel nr] \Big|_{t=n}^{s=n} \right) + [rr \parallel rr] \Big|_{t=r}^{s=r} \\ r \neq u : [rr \parallel uu] \Big|_{t=u}^{s=r} \end{cases}, \quad (3.61)$$

$$\langle rst \rangle \begin{cases} r = s, r \neq t : [rr \parallel tt] \Big|_{u=t} \\ r \neq s, s = t : [rt \parallel tr] \Big|_{u=r} \\ r = s, r = t : [rr \parallel rr] \Big|_{u=r} \\ \text{else} : 0 \end{cases}. \quad (3.62)$$

Для всіх представлених типів можна записати певні приклади використання при розв'язку рівнянь CCSD, але немає сенсу детально їх розглядати з огляду на те, що застосування правил (3.58) – (3.62) нічим не відрізняється від відповідних для спін-орбітального представлення. Особливо варто звернути увагу на інтеграли $\langle r \rangle$ типу. Дані інтеграли легко зводяться до інтегралів типу, $\langle rs \rangle$, $\langle rt \rangle$ і $\langle ru \rangle$ фіксацією додаткового індексу $\langle r \rangle$, після чого правило буде відповідати правилу з двома зовнішніми індексами. Як показано на прикладі виразів (3.41) і (3.56), усі інтеграли без зовнішніх індексів також легко зводяться до оптимальних величин з двома зовнішніми індексами.

Найбільше спрощення стосується інтегралів $\langle rt \rangle$ типу. Перехід від виразу (3.55) до виразу (3.56) призводить до зниження кількості доданків в N^2 разів, що значною мірою позначається на цілому ряду діаграм, відповідних проекції компонент, \hat{T}_2^2 , $\hat{T}_1^2 \hat{T}_2$ і \hat{T}_1^4 на двократно збуджені конфігурації.

Як приклад спрощень розв'язку LR-CCSD (див. підрозділ 2.5) рівнянь в спін-орбітальному представленні (метод ми позначаємо як *sue*-LR-CCSD) приведемо діаграму, яка відповідає проекції компоненти $\hat{T}_2 \hat{R}_2$ на $\langle ij^{ab} \rangle$ (r_2 – матриця, що утримує амплітуди, які характеризують електронне збудження відносно хвильової функції CCSD)

$$D_{ij}^{ab} = \sum_l \left[t_{jl}^{ab} \sum_k \sum_c \sum_d [lc \parallel kd] r_{ik}^{cd} - t_{il}^{ab} \sum_k \sum_c \sum_d [lc \parallel kd] r_{jk}^{cd} \right]. \quad (3.63)$$

Для цього інтегралу зовнішнім є індекс l . Для приведення його до інтегралу $\langle rt \rangle$ типу зафіксуємо індекс k і застосуємо відповідне правило

$$D_{ij}^{ab} = \sum_l \left[t_{jl}^{ab} \sum_k ([ll' \parallel kk'] r_{ik}^{l'k'} + [lk' \parallel kl'] r_{ik}^{k'l'}) - t_{il}^{ab} \sum_k ([ll' \parallel kk'] r_{jk}^{l'k'} + [lk' \parallel kl'] r_{jk}^{k'l'}) \right], \quad (3.64)$$

що може бути спрощено до

$$D_{ij}^{ab} = 2 \sum_l \sum_k [ll' \parallel kk'] (t_{jl}^{ab} r_{ik}^{l'k'} - t_{il}^{ab} r_{jk}^{l'k'}). \quad (3.65)$$

Обчислювальна складність даної діаграми також знизилася в N^2 разів.

3.4. Локальний метод *sue*-CCSD і топологічна інтерпретація кореляційних ефектів

Запропонований нами одноелектронний базис ковалентно незв'язаних етиленових фрагментів може бути використаний в будь-якому квантовохімічному методі урахування ЕК як референсний стан. Розроблений і реалізований в рамках даної роботи підхід базується на використанні *sue* базису у поєднанні з методом CCSD (*sue*-CCSD).

Формалізм *sue* дозволяє побудувати ієрархію локальних наближень, засновану на класифікації електронних збуджень. Зважаючи на локалізацію всіх орбіталей на етиленових фрагментах, переходи між орбіталями відповідають переходам між етиленовими фрагментами.

Класифікація електронних переходів (електронних стрибків між фрагментами) може бути наочно продемонстрована на прикладі полієнового ланцюга (рис. 3.4). Тут і далі, для опису локальних наближень методу *sue*-CCSD будемо використовувати наступні позначення: *sue*_(l)-CCSD – метод, що враховує всі переходи аж до l ; *sue*-CCSD – метод, що враховує всі можливі переходи (електронні стрибки). На прикладі полієну ієрархія локальних наближень має чітку структуру: $l=1$ – локальне збудження*, $l=2$ – збудження між сусідніми етиленовими

* В контексті теорії *sue*-CCSD термін електронне збудження відповідає електронним стрибкам між етиленовими фрагментами досліджуваної π -системи.

фрагментами (розділення між ними – одинарний зв'язок), $l=3$ – збудження через один фрагмент (розділення до трьох зв'язків) і так далі. Загалом, $\text{csc}_{(l)}\text{-CCSD}$ це метод, що враховує усі переходи аж до збуджень, розділених кількістю до $2l-3$ зв'язків.

Схема *стандартних* локальних підходів теорії CC має на меті обмеження по набору електронних стрибків для операторів всіх кратностей збудження. В рамках запропонованого в даній роботі методу, обмеження стосуються тільки оператора T_2 . Дана обставина виправдана необхідністю коректного урахування ефектів орбітальної релаксації, які, як показують дані табл. 3.2 і 3.3, можуть бути значними. Вплив обмеження набору збуджень оператора T_1 на значення властивостей, що вивчаються, детально обговорюється в підрозділі 4.2.

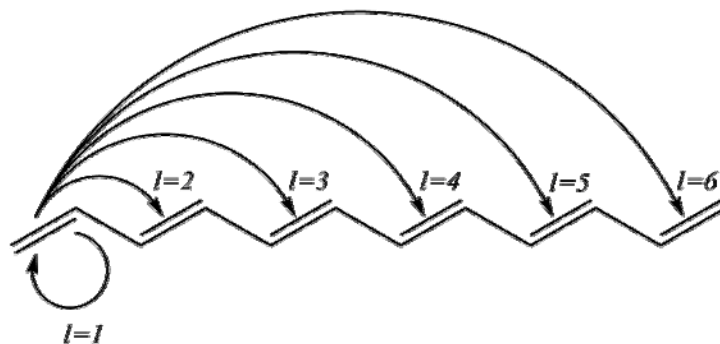


Рис. 3.4. Демонстрація принципу побудови ієрархії *csc*-наближень.

На відміну від полієнов, визначення приналежності електронних стрибків до певного рівня наближення для поліциклічних систем є нетривіальним завданням. Дана обставина пов'язана з наявністю кількох варіантів відносного розташування маршрутів заданої довжини усередині одного *csc* шару. Це продемонстровано на прикладі графенового фрагменту, зображеного на рис. 3.5(а). Очевидно, що для представлення $l=2$ переходи відрізняються між собою евклидовими відстанями. Для того, щоб коректно побудувати послідовність наближень, необхідно відібрати (як параметр «радіус кореляції» $R^{(l)}$), найбільш «довгий» електронний стрибок із усіх, що належать l -тому *csc* шару. Геометричну довжину збудження можна визначити як відстань між центроїдами відповідних молекулярних орбіталей. В разі повного *csc* підходу вони відповідають центроїдам подвійних зв'язків.

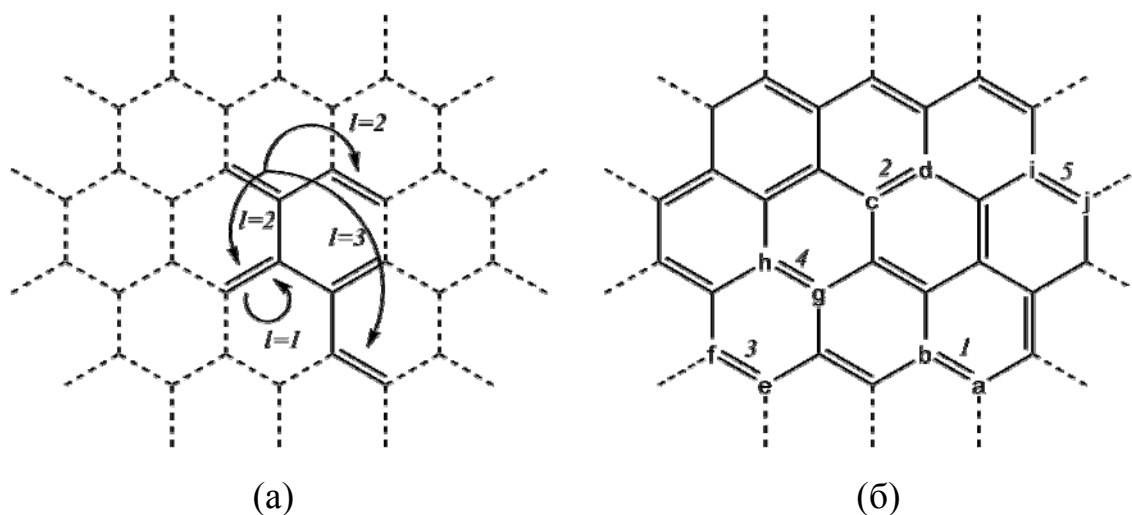


Рис. 3.5. Геометрико-топологічна інтерпретація *cise*-збуджень.

У загальному випадку, завдання визначення кількості зв'язків, що розділяють конкретну пару етиленових фрагментів, зводиться до знаходження найкоротшого шляху між вершинами зв'язаного неорієнтованого графа. Дане завдання можна розв'язати застосувавши процедуру Флойда-Уоршелла [289]. Результатом її застосування є масив, що містить інформацію про кількість ребер, які розділяють пари атомних орбіталей ($W_{\mu\nu}$). Топологічна відстань V_{rs} між парою МО визначається наступним вираженням

$$\forall (\mu \in r) \wedge (v \in s): V_{rs} = \min \{W_{\mu\nu}\}. \quad (3.66)$$

Множина $\{W_{\mu\nu}\}$ у виразу (3.66) складається з чотирьох відстаней між АО (за умови $r \neq s$). У табл. 3.4 представлені значення V_{rs} і відстаней ${}^{(1)}d_r^s$, приведених на довжину С–С зв'язку між етиленами згідно рис. 3.5(б). Індекс «1» означає, що враховується відстань для однієї пари орбіталей. Найбільша довжина стрибку в $l=3$ шарі визначається для пари орбіталей (1,3). При рівних довжинах С–С зв'язків, ця відстань відповідає $l=3$ переходам в полієнах.

Для визначення приналежності двохелектронного збудження, введемо величину, що характеризує його «довжину»:

$${}^{(2)}d_{rt}^{su} = \max \{ {}^{(1)}d_r^s, {}^{(1)}d_r^t, {}^{(1)}d_r^u, {}^{(1)}d_s^t, {}^{(1)}d_s^u, {}^{(1)}d_t^u \}, \quad (3.67)$$

яка, у подальшому, буде використана для порівняння з радіусом кореляції. Таким чином, приналежність одно- і двократних збуджень шару l визначається з умови

$$R^{(l-1)} > {}^{(1)}d_r^s \geq R^{(l)} \quad (3.68)$$

i

$$R^{(l-1)} > {}^{(2)}d_{rt}^{su} \geq R^{(l)}. \quad (3.69)$$

Таблиця 3.4

**Схема розрахунку радіусу кореляції на прикладі фрагмента графена,
представленого на рис. 3.5(б)**

r, s	V_{rs}	${}^{(1)}d_r^s / d_{c-c}$
1,2	$V_{12} = \min \{W_{ac}, W_{ad}, W_{bc}, W_{bd}\} = \min \{4, 5, 3, 4\} = 3$	3.12
1,3	$V_{13} = \min \{W_{ae}, W_{af}, W_{be}, W_{bf}\} = \min \{4, 5, 3, 4\} = 3$	3.46
1,4	$V_{14} = \min \{W_{ag}, W_{ah}, W_{bg}, W_{bh}\} = \min \{4, 5, 3, 4\} = 3$	3.00
1,5	$V_{15} = \min \{W_{ai}, W_{aj}, W_{bi}, W_{bj}\} = \min \{5, 4, 4, 5\} = 4$	3.46

Для аналізу обчислювальної складності отриманої послідовності наближень зручно ввести величини, що характеризують «заселеність» шарів одно- і двократними збудженнями (${}^{(1)}O_l$ і ${}^{(2)}O_l$). Дані величини відповідатимуть розмірам амплітудних матриць t_i^a і t_{ij}^{ab} , тобто будуть визначати розмірність завдання. Очевидно, що дані величини будуть змінюватись при переході між системами різних типів, у зв'язку з чим, ми проаналізуємо полієни, поліацини, вуглецеві нанотрубки топології «zig-zag» і «крісло», а також вуглецеві нанотори (докладніше див. підрозділ 4.5). У табл. 3.5 представлено значення ${}^{(2)}O_l$, приведені на один π -електрон. Дані значення є точними при систематичному розподіленні подвійних зв'язків і не залежать від довжини системи, і, отже, є характеристикою референсного стану.

Дані табл. 3.5 показують зростання обчислювальних витрат при підвищенні рівня $\text{cse}_{(l)}$ -CCSD наближення. Важливою обставиною є лінійна залежність кількості двохелектронних збуджень (відносно референсного стану) від кількості π -електронів для кожного шару. Для полієнів, при переході до кожного наступного шару, можна бачити найменше (в порівнянні з іншими системами) підвищення розрахункової

складності. Значення $^{(2)}O_l$ для нанотрубок (5,0) і наноторів (5,0) незначно відрізняються з огляду на те, що нанотор описує випадок нескінченної нанотруби.

Таблиця 3.5

Питома заселеність шарів $^{(2)}O_l$ для різних систем

	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$	$l=6$	$l=7$
Полієни	0.5	7.0	25	55	97	151	217
Поліацени	0.5	10.5	104	296	584	968	1448
Нанотрубки (5,5)	0.5	14.0	666	6640	49735	92183	134795
Нанотрубки (5,0)	0.5	14.0	2078	5015	15955	18875	27125
нанотори (5,0)	0.5	14.0	1965	5128	15264	19566	27125

3.5. Авторський обчислювальний комплекс HELIOS

3.5.1. Опис обчислювальних можливостей

Результати всіх розрахунків, приведених в даній роботі, (за винятком AM1 і *ab initio* розрахунків, для яких ми використали програму GAMESS) отримані з використанням авторського комплексу. Програмний пакет **HELIOS** (*High Electron Local Interaction in Oligomer Systems*) розроблений авторами і реалізований на мові FORTRAN 90 відповідно до стандарту (ISO/IEC 1539: 1991 (E)), має модульну структуру і повністю переносим на більшість популярних платформ (Unix/Win x86/x64). Комплекс призначений для проведення HF/MP2/CCSD/FCI (Модуль FCI реалізований проф. В. В. Івановим з використанням ітераційного простору Крилова [284]) розрахунків електричних, оптичних і нелінійно-оптичних характеристик для основного і CIS/LR-CCSD/FCI розрахунків для збуджених станів π -спряжених систем з використанням PPP модельного Гамільтоніану. Комплекс орієнтований на багатопотокові обчислювальні системи, що підтримують стандарт OPENMP без обмеження на кількість активних потоків.

Разом із стандартним підходом CCSD, в програмний пакет включений розроблений авторами метод, що використовує описаний вище формалізм *cue* (cue-CCSD). Для набору локальних наближень $cue_{(l)}$ -CCSD, з метою урахування

розрідженості амплітудних матриць, використаний алгоритм Кнута (Knuth) [273], адаптований авторами для роботи з чотиривимірними масивами (пункт 3.5.2).

До комплексу **HELIOS** доданий також модуль генерації ідеалізованої геометрії широкого набору π -спряжених систем, що включають (*поли*) фульвалени, ахіральні вуглецеві нанотрубки, графен і вуглецеві нанотори (докладніше див. пункт 4.1.1 та додаток В). Крім того модуль візуалізації є зручним додатком для роботи з наносистемами.

Пакет **HELIOS** дозволяє проводити обчислення наступних характеристик:

- Енергії електронних переходів;
- Електронну щільність на атомах в основному і збуджених станах;
- Поляризованість основного і збуджених станів;
- Коулсонівські поляризованості (атом-атом, атом-зв'язок, зв'язок-зв'язок) основного і збуджених станів;
- Перші і другі гіперполяризованості в основному стані.

З огляду на те, що саме локальний варіант *cis*-CCSD методу є одним з цільових обчислювальних підходів, представлених в даній роботі, далі детально зупинимося на алгоритмі і його ефективності на прикладі кількох систем, що містять від 100 до 1000 вуглецевих атомів.

3.5.2. Алгоритм реалізації локального підходу

При розрахунках з матрицями великого розміру завжди виникає питання про те наскільки дані матриці розріджені. За наявності двох алгоритмів, для «розрідженого» і «щільного» випадків, можливі дві несприятливі ситуації. А саме: кожна «розріджену» матрицю можна обробляти як «щільну» і, в той же час, кожна «щільну» матрицю можна обробляти як «розріджену». Перший варіант характеризується переважною кількістю «даремних» операцій з нульовими величинами. Другий варіант – невиправданими накладними витратами обчислення і зберігання індексної інформації. Таким чином вибір на користь одного з підходів визначається евристично, виходячи із співвідношення очікуваної вартості кожного з варіантів. При демонстрації результатів окрім інших характеристик варто указати

розрідженість матриці ω_s , яка є відношенням кількості ненульових елементів до загальної кількості елементів матриці.

Обмеженням використання методу *cse*-CCSD є його обчислювальна складність, яка, як і для стандартної теорії CCSD, зростає пропорційно шостому ступеню кількості електронів. Тут і далі, всі витратні значення оцінювались на обчислювальній системі продуктивністю 27.2 GFlops на один потік. Оцінюване значення часу, необхідного на одну *cse*-CCSD ітерацію, при поточній реалізації, для системи 100 π -електронів, приблизно дорівнює 1400 секунд. Для підвищення ефективності, окрім зменшення кількості елементів матриці поправок, Δ_{ij}^{ab} , необхідно ефективно виключити «нульові» добутки амплітуд і інтегралів при обчисленні набору Δ_{ij}^{ab} . Дана задача зв'язана з певними труднощами при реалізації в рамках стандартного алгоритму. Перше, і найважливіше, – об'єм оперативної пам'яті, який необхідний для зберігання розгорнутих масивів даних. Витрати пам'яті зростають пропорційно N^4 . Це означає, що для системи, що містить наприклад 300 атомів карбону, для зберігання лише одного чотиривимірного масиву амплітудної матриці потрібно 3.77 Гб оперативної пам'яті. Для системи 400 атомів потрібно вже 11.9 Гб. До цього варто додати такий же обсяг і для зберігання матриці поправок і, хоч і менші, але також значні об'єми для допоміжних масивів. При використанні процедури DIIS, необхідно зберігати додаткові матриці t_2 і Δ_2 . Єдина вагома перевага «розгорненого» підходу – це відсутність допоміжних масивів для збереження індексної інформації, що значно спрощує алгоритмічний аспект процедури проектування.

Зважаючи на складність вказаних обмежень стандартного підходу нами було розроблено алгоритм проектування, заснований на відомій процедурі Кнута для роботи з розрідженими матрицями. Варто відзначити, проте, що даний алгоритм був запропонований для двовимірних масивів, що вимагає значної переробки і додаткових накладних витрат пам'яті і продуктивності.

Концептуально, алгоритм оснований на обчисленні **тільки** «потрібних» добутків і **тільки** для «потрібних» елементів матриці поправок. Крім того, зберіганню підлягають **тільки** ненульові елементи амплітудної матриці, матриці поправок і Фокиана. Для оперування із даними (нерозрідженими) векторами генеруються необхідні списки відповідності індексної інформації на підставі величин $^{(1)}d_r^s$ і $^{(2)}d_{rt}^{su}$ (3.67).

Обчислення кожної конкретної діаграми залежить від комбінації індексів зайнятих і вакантних орбіталей в інтегралах і амплітудах. Тому, для всіх діаграм, що характеризують поправку за рахунок визначених компонент (\hat{T}_1 , \hat{T}_2 , \hat{T}_1^2 , $\hat{T}_2\hat{T}_1$, \hat{T}_1^3 , \hat{T}_2^2 , $\hat{T}_2\hat{T}_1^2$ і \hat{T}_1^4), не існує єдиного підходу до створення алгоритму. Варто відзначити, однак, що існують групи аналогічних діаграм, для яких рішення матиме подібний характер.

Алгоритмічна частина буде пояснена з використанням псевдокоду з мінімальним синтаксисом. При описи алгоритмічних особливостей окремих груп діаграм введемо набір позначень покликаних полегшити викладення. Опис використаних позначень, конструкцій і «операторів» представлено в табл. 3.6-3.8. Усім «операторам» у відповідність ставляться певні масиви індексної інформації.

Розглядаються лише діаграми, що виникають при проектуванні рівняння Шредінгера на сукупність двократних конфігурацій $\langle \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} \rangle$, з огляду на те, що діаграми, які виникають при проектуванні на $\langle \begin{smallmatrix} a \\ i \end{smallmatrix} \rangle$ аналогічні за структурою. Як вказувалось раніше, скорочення набору збуджень стосується тільки амплітудної матриці оператора T_2 . Отже найбільш дорогим буде обчислення нелінійних компонент $T_2T_1^2$ зважаючи на виняткову чисельність виникаючих комбінацій.

Оптимізація коду досягається виконанням одночасно кількох правил. Набір правил визначається передусім типом діаграми. Наприклад, для діаграм типу $\langle F \cdot t_2 \rangle$ такими правилами буде нерівність нулю елементу Фокиана, відповідної амплітуди t_2 , і елементу матриці поправок Δ_2 . Дана обставина буде продемонстрована при описі конкретної діаграми.

Конструкції, визначені в синтаксисі псевдокоду

Конструкція	Опис конструкції
for each <i>index</i> in <i>set</i>	визначає цикл послідовного привласнення змінній <i>index</i> значень з <i>set</i>
if <i>condition</i> then ... [else] ... end if	визначає розгалуження відповідно до виконання умови <i>condition</i>
←	визначає привласнення

Таблиця. 3.7

Позначення елементів алгоритму

Позначення	Опис позначення
$\{N_e\}$	сукупність усіх одноелектронних збуджень
$\{N_{occ}\}$	сукупність усіх зайнятих орбіталей
$\{N_{vac}\}$	сукупність усіх вакантних орбіталей
$\{ \} \cup \{ \}$	перетин множин (використовуються елементи, які належать обом множинам)
i, j, k, l	індекс зайнятої орбіталі
a, b, c, d	індекс вакантної орбіталі
r, s, t, u	індекс будь-якої орбіталі
k'	індекс вакантної орбіталі, локалізованої на одному етилені з орбіталлю k , такою, що належить тій же спіноболомці.
c'	індекс зайнятої орбіталі, локалізованої на одному етилені з орбіталлю c , такою, що належить тій же спіноболомці.
e_n	індекс одноелектронного збудження
v_n	індекс амплітуди двоелектронного збудження
F_{rs}	елемент Фокіана
$T\left(\begin{smallmatrix} c \\ k \end{smallmatrix}\right), T(e_n)$	елемент амплітудної матриці одноелектронних збуджень
$T\left(\begin{smallmatrix} cd \\ kl \end{smallmatrix}\right), T(v_n)$	елемент амплітудної матриці двоелектронних збуджень
$\Delta\left(\begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix}\right), \Delta(v_n)$	елемент матриці поправок двоелектронних збуджень
$[rs tu]$	двоелектронний інтеграл в маллікенівських позначеннях

Для оцінки «вартості» діаграм кожного типу вказуватимемо частку обчислювальної складності ω_c , що характеризує часовий внесок діаграм в загальну тривалість ітерації. Як приклад розглянемо тривалість ітерації $\text{cse}_{(3)}\text{-CCSD}$

розрахунку для фрагмента нанотрубки (7,7), що містить 560 атомів і фрагмента графена (13x13), що містить 702 атоми.

Найбільш простими в описі і найбільш дешевими в обчислювальному плані є діаграми $\langle F \cdot t_2 \rangle$ і $\langle [||] t_2 \rangle$ типів. Для них ω_c складає менше 0.05 %. Алгоритми обчислення для $\langle F \cdot t_2 \rangle$ і $\langle [||] t_2 \rangle$ представлені в додатку Г.

Таблиця. 3.8

Оператори, об'єкти і результати їх дії

Оператор	Об'єкт	Результат	Опис
Оператори простої відповідності для заданих об'єктів			
\hat{E}	$\binom{c}{k}$	e	оператор відповідності номеру збудження пари орбіталей
	e	$\binom{c}{k}$	
\hat{A}	(e_1, e_2)	v	оператор відповідності номера амплітуди пари збуджень
$\hat{F}^{\neq 0}$	r	$\{s\}$	сукупність орбіталей відповідних ненульовим елементам
Оператор виконання умови (3.69) для заданих об'єктів			
\hat{D}	r	$\{s\}$	множина орбіталей для орбіталі.
	$\binom{c}{k} \vee e$	$\{s\}$	множина орбіталей для пари орбіталей.
	$\binom{c}{k} \vee e$	$\{e\}$	множина збуджень для пари орбіталей (або номера збудження)
	$\left[\binom{c}{k} \vee e \right], r$	$\{s\}$	множина орбіталей для пари орбіталей (або номера збудження) і номера орбіталей.

Трохи складнішими в реалізації і в обчислювальному аспекті є діаграми, які відповідають проєкції $\hat{T}_2 \hat{T}_1$. До них відносяться $\langle F \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$ і $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$. Індокси характеризуються слабкою зв'язаністю, тому процедура відбору орбіталей все ще є простою. Частка обчислювальної складності для $\langle F \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$ складає ~ 0.5 %, а для $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle \sim 5-6$ %. Алгоритми обчислення для $\langle F \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$ і $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$ представлені в додатку Г. Для кількості компонент в діаграмах даного типу за рахунок наявності множника t_1 незалежно від рівня локального наближення гарантується пропорційність не менше $N_{occ} \cdot N_{vac}$.

Для діаграм, $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \cdot t_1 \rangle$, відповідним чином гарантується пропорційність не менше $N_{occ}^2 \cdot N_{vac}^2$. Дані діаграми є одними з найбільш трудомістких в обчислювальному плані. Це пов'язано з тим, що урізання по амплітудах t_1 не проводиться. З тієї ж причини алгоритмічна складність залишається на рівні $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$. У спин-орбітальному представленні існує три діаграми $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \cdot t_1 \rangle$ типу, їх обчислення потребує $\sim 60-65\%$ часу ітерації для вищезгаданого прикладу. Алгоритмічна реалізація розрахунку діаграм $\hat{T}_2 \hat{T}_1^2$ представлені в додатку Г.

Найбільш складною в плані реалізації є проекція (від \hat{T}_2^2) на сукупність двократних збуджень. Цього, проте, не можна сказати про обчислювальну складність ($\omega_c \sim 7\%$), яка лише трохи перевищує складність для діаграм $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \rangle$. Це пояснюється необхідністю відбору індексів що задовольняють умові нерівності нулю інтегралу, двох амплітуд і цільового елемента матриці поправок. Це призводить до додаткових накладних витрат для обчислення перетину багатой кількості орбітальних індексів, які визначаються оператором \hat{D} (табл. 3.8). Приклад алгоритму обчислення діаграми для \hat{T}_2^2 компоненти представлений в додатку Г.

У табл. 3.9 представлено значення ω_c (%) різних діаграм в методі $\text{cse}_{(3)}\text{-CCSD}$ для розрахунку графенових фрагментів ($G_{n \times n}$, де n – протяжність в одиницях бензенових кілець уздовж осі x і y) і фрагментів вуглецевої нанотрубки (7,7) ($T_{n \times n}$, де n – кількість елементарних комірок), загальний час ітерації, а також кількість врахованих амплітуд t_2 і розрідженість амплітудної матриці. Рядок «rest» містить внески від діаграм типу $\langle [||] t_1 \rangle$, $\langle [||] t_1^2 \rangle$, $\langle [||] t_1^3 \rangle$ і $\langle [||] t_1^4 \rangle$.

Як видно з даних, представлених в табл. 3.9, по мірі зростання розміру системи, величина ω_c для діаграм типу $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \cdot t_1 \rangle$ стає все більш значущою в порівнянні з іншими внесками. Затрати на обчислення \hat{T}_2^2 компоненти систематично зменшуються, причому навіть у випадку $l=4$, ω_c все ще виявляється менше ніж для $\langle [||] \cdot t_2 \cdot t_1 \cdot t_1 \rangle$ діаграм. Виходячи із значень ω_s , які характеризують розрідженість амплітудної матриці t_2 , очевидна виняткова ефективність розробленого алгоритму

для локальних методів. Тим більше, що зберігання розгорненого масиву амплітуд вимагає гігантських об'ємів оперативної пам'яті, а зберігання цього масиву на жорсткому диску значно збільшило б час розрахунку зважаючи на велику кількість «повільних» актів «читання/запису».

Таблиця. 3.9

Відносний час розрахунку компонент, ω_c (%), повний час ітерації (секунди), кількість врахованих амплітуд і розрідженість амплітудних матриць для фрагментів графена і вуглецевої нанотрубки топології (7,7) в методі $\text{csc}_{(3)}$ -CCSD.

	$G_{5 \times 5}$	$G_{7 \times 7}$	$G_{9 \times 9}$	$G_{11 \times 11}$	T_{x5}	T_{x10}	T_{x15}	T_{x20}
N	110	210	342	506	140	280	420	560
Ft_2	0.10	0.07	0.05	0.04	0.08	0.05	0.04	0.03
$[\text{II}]t_2$	0.13	0.08	0.06	0.04	0.11	0.06	0.05	0.03
Ft_2t_1	0.52	0.36	0.28	0.25	0.47	0.39	0.30	0.29
$[\text{II}]t_2t_1$	4.76	5.18	5.53	5.30	4.69	4.92	5.07	4.64
$[\text{II}]t_2t_1^2$	39.65	48.94	56.14	61.78	43.53	55.54	60.10	66.69
$[\text{II}]t_2^2$	20.18	14.43	10.18	7.27	18.44	11.76	8.70	6.38
$rest$	34.67	30.93	27.76	25.33	32.67	27.28	25.74	21.94
$\sum \langle \frac{ab}{ij} \rangle$	112	387	1010	2280	216	897	1940	3850
$N(t_2)/10^6$	0.7	1.6	2.9	4.4	1.1	2.7	4.2	5.7
$\omega_s \cdot 10^3, \%$	510	84	21	6.8	300	44	14	5.8

Загалом, міру спрощення процесу розв'язку рівнянь CCSD ми ілюструємо за допомогою даних, що наведені в табл. 3.10. Серед описаних даних – необхідний об'єм оперативної пам'яті для зберігання амплітудних векторів, кількість t_2 амплітуд та відносний час, необхідний для проведення однієї ітерації методу CCSD з використанням базисів MO HF та csc відповідно. Розрахована система – полієн C_NH_{N+2}

Комп'ютерні параметри розрахунку полієна C_NH_{N+2}

N	20	30	40	50	60	70
Пам'ять, МБ	0.15	0.78	2.45	5.97	12.37	22.92
Амплітуд, 10^3	5	25	80	196	405	751
Час на ітерацію CCSD	0.01	2.8	30	230	1000	4200
Час на ітерацію <i>sie</i> -CCSD	≈ 0	0.04	0.24	1.0	3.0	10
N	90	100	110	120	140	150
Пам'ять, МБ	62.60	95.41	139.67	197.8	366.4	482.9
Амплітуд, 10^3	2000	3100	4600	6500	12000	16000
Ітерація <i>sie</i> -CCSD	68	130	250	420	1100	1900

Як видно зі значень, використання *sie* базису суттєво зменшує розрахункову вартість що значно розширює область застосування методу *sie*-CCSD.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.

1. Ідея локальності кореляційних ефектів має широке застосування у неемпіричній квантовій хімії. Однак, в цьому підрозділі ми показали, що її реалізація здатна спростити також і π -електронні CC розрахунки. Значне спрощення розрахунків двохелектронних інтегралів, та виразів, що їх утримують, веде до великого (в сотні разів !) прискорення розрахунків локальної теорії CC у порівнянні із стандартною реалізацією.
2. Базис *sie* і електронні збудження, що реалізовані в ній дають змогу структурно описати точну корельовану хвильову функцію як систему «електронних стрибків» по етиленовим фрагментам молекули. Отже класичні хімічні терміни як то «електронний розподіл», «делокалізація», і навіть «ароматичність» можуть отримати структурне, відірване від особливостей метода MO, представлення.
3. Використання орбіталей *sie* натурально веде до системи ієрархій точності, яка може бути ефективно використана при розрахунках надвеликих (тисячі атомів) π -систем.

4. Запропонований у дисертації одноелектронний базис *сue* не є ідеальним у Гартрі-Фоківському сенсі оскільки перемішує зайняті і вакантні МО. Навіть для структурно простої системи полієна таке перемішування досить значне. До того ж для поліаценів виявляється неоднозначність у розташуванні подвійних зв'язків по каркасу молекули. Ці питання будуть висвітлені у наступному розділі на ряді конкретних розрахунків.

Матеріали третього розділу викладені в авторських публікаціях A1, A3, A4, A6, A10, A11 та A12.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОННІ, ОПТИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ π -СПРЯЖЕНИХ СИСТЕМ

4.1. Тестування методу *cue*-CCSD

4.1.1. Набір π -систем для тестування та дослідження НЛО властивостей

В безпосередніх розрахунках нами було досліджено дві вибірки π -електронних систем. Перша вибірка (**тестова вибірка**) була використана для дослідження точності розробленого методу. Вибірка включає набір невеликих π -систем, які ми використали для порівняння результатів методу *cue*-CCSD із результатами точного методу FCI. До вибірки включено 42 системи що мають до 12 π -електронів. Серед них присутні як альтернантні так й неальтернантні π -спряжені вуглеводні, які містять цикли від трьох до одинадцяти атомів карбону. Обмеження на розмір систем в тестовій виборці визначається обтяжливими розрахунковими витратами методу FCI та обмеженнями доступної комп'ютерної техніки.

Системи, що входять в тестову вибірку представлені на рис. 4.1. Це групи молекул, що включають шість шестиелектронних та по дванадцять восьми-, десяти і дванадцятиелектронних систем. Серед неполімерних систем також вивчені малі поліконденсовані альтернантні вуглеводні. На прикладі характерних систем, для яких існує кілька варіантів розташування подвійних зв'язків, вивчено вплив такого розташування, що визначає структуру референсного стану, на досліджені властивості. Крім того, вивчено поведінку методу при використанні референсних детермінантів з так званими «дальніми» кореляціями.

Також в четвертому розділі досліджено неполімерні неальтернантні системи: фульвени, фульвалени та фульвален-подібні системи. Останні два класи сполук характеризуються великими значеннями дипольного моменту (у випадку відсутності центра інверсії). Для зручності, для фульваленів та фульвален-подібних систем, введена система позначень, яка представляє вказані молекули як похідні етилену, транс-бутадієну та пара-хінодіметану. Результати детального вивчення оптичних та

нелінійно-оптичних властивостей фульвенів, фульваленів та фульване-подібних систем представлена у підрозділі 4.4.

Для визначення точності методу *sue-CCSD*, при описі шуканих параметрів, ми порівняли його результати зі значеннями, які отримані іншими квантово-хімічними підходами, а також з наявними експериментальними даними.

У якості **об'єктів вивчення** в рамках даної роботи вибрані вуглецеві π -спряжені системи, що містять від кілька десятків до тисячі атомів карбону. Ідеологія напівемпіричного підходу на основі PPP модельного Гамільтоніану припускає використання ідеалізованої геометрії. Це означає, що для систем обирається фіксовані значення міжатомних відстаней та валентних кутів. Згідно цьому підходу, цикли представляють собою правильні багатокутники, а міжатомні відстані приймаються рівними 1.4 Å (за виключенням випадків, коли ця умова є недосяжною за геометричними причинами). Детальний аналіз виправданості використання ідеалізованої геометрії описано у пункті 4.1.2.

На рис. 4.1 представлені полімерні системи, що розглядаються в даній роботі: транс-полієни (структура А), полііни (структура В), полідіацетилени (структура С), конденсовані поліфульвени (структура D), неконденсовані поліфульвени (структура Е), полікаліцени (структура F), лінійні поліацени (структура G), кутові поліацени (структура H), полібензоциклобутадієни (структура I), полі(пара-хінодіметани) (структура J), поліфенілени (структура K), поліфеніленвенілени (структура L), полістильбени (структура M).

Також у дисертації було досліджено ряд нанорозмірних систем. Серед них фулерени (C_{44} , C_{50} , і *m. d.*), та спіральоподібні поліконденсовані ароматичні вуглеводні – геліцени. На додаток до вказаних вище систем, з метою демонстрації розрахункових можливостей авторського програмного комплексу **HELIOS** нами було вивчено (гіпер)поляризованості модельної макромолекулярної системи «нанотор». Вуглецевий нанотор, що представлено на рис. 4.3 являє собою зациклену одностінну вуглецеву нанотрубку. Нанотор позбавлено характерних для коротких нанотрубок граничних ефектів, тим самим ця система дозволяє моделювати нескінченну нанотрубку. Довжина зв'язків на зовнішньому радіусі природним чином

відрізняється від відповідних довжин на внутрішньому радіусі. Для оцінки ступеня кривизни поверхні зручно використати відношення довжин зв'язків на зовнішньому та внутрішньому радіусі

$$\kappa = \frac{R_{outer}}{R_{inner}} = 1 + 2R_{tube} \frac{1}{R_{inner}}, \quad (4.1)$$

де R_{outer} – зовнішній радіус тора, R_{inner} – внутрішній радіус тора, R_{tube} – радіус вихідної труби. Величина R_{inner} є функцією кількості елементарних комірок, в той час як R_{tube} є величиною постійною для труби фіксованої топології. Для нанотора, отриманого з вуглецевої нанотрубки топології $(n,0)$, що містить m елементарних комірок з номінальною довжиною зв'язку r_{C-C} , величини R_{tube} и R_{inner} визначаються (в цьому легко пересвідчитись; див. додаток В) наступним чином

$$R_{tube} = r_{C-C} \frac{\cos(\beta/2)}{\sin \beta} \frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha/2)}, \quad (4.2)$$

$$R_{inner} = r_{C-C} \frac{\cos(\delta/2)}{\sin \delta}, \quad (4.3)$$

де кути визначаються виходячи з співвідношень:

$$\alpha = \frac{2\pi}{3}, \quad \beta = \frac{2\pi}{n}, \quad \gamma = \frac{\pi}{2m}, \quad \delta = 2 \cdot \text{atan} \left(\frac{\sin \gamma}{\cos(\alpha/2) + \cos \gamma} \right). \quad (4.4)$$

Величина R_{inner} росте лінійно при збільшенні кількості елементарних комірок, отже к спадає пропорційно $1/m$ та не залежить від величини r_{C-C} . Результати розрахунків (гіпер)поляризованостей для наноторів представлено у підрозділі 4.5.

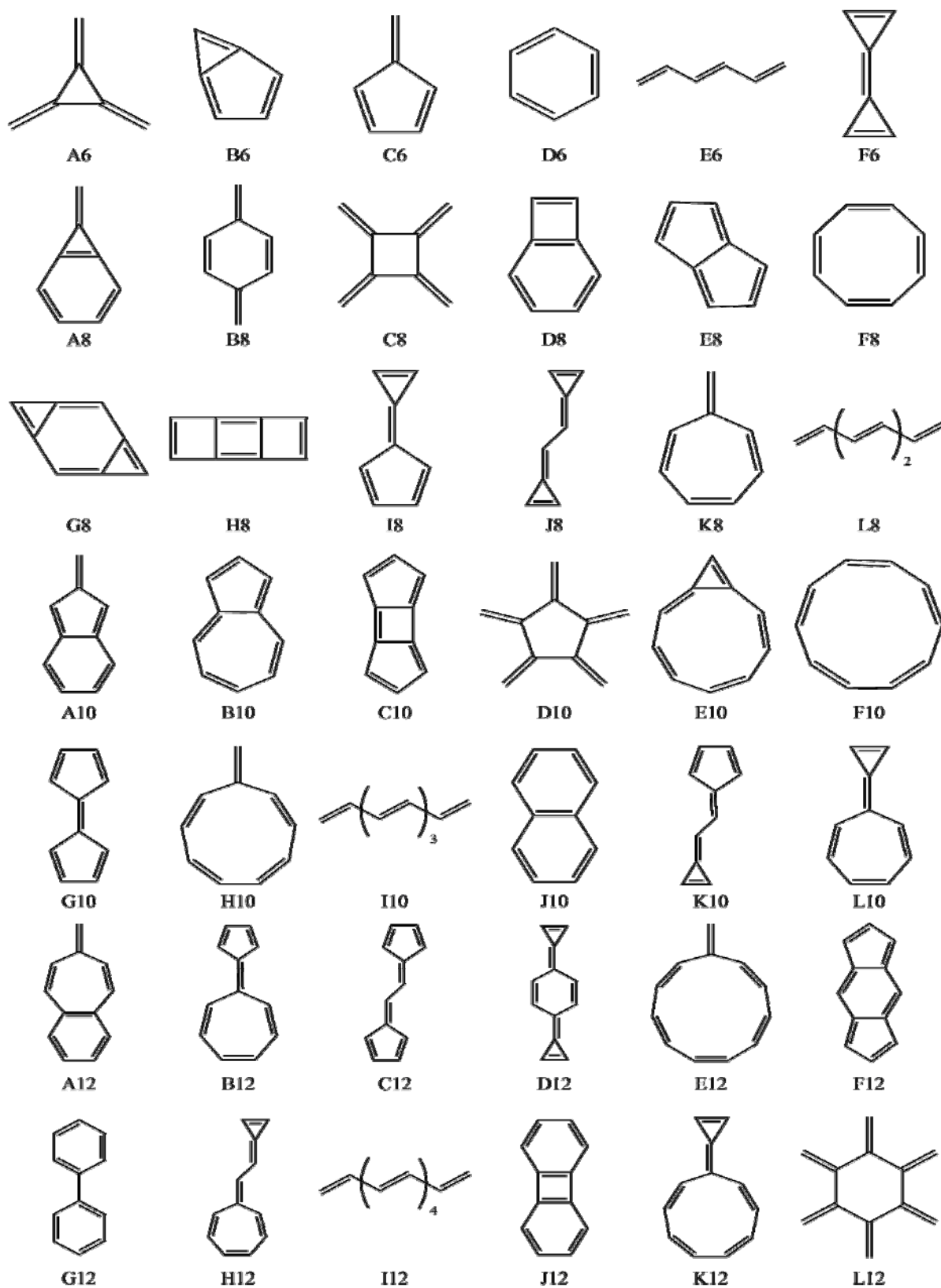


Рис. 4.1. Тестова вибірка. Малі π -електронні системи.

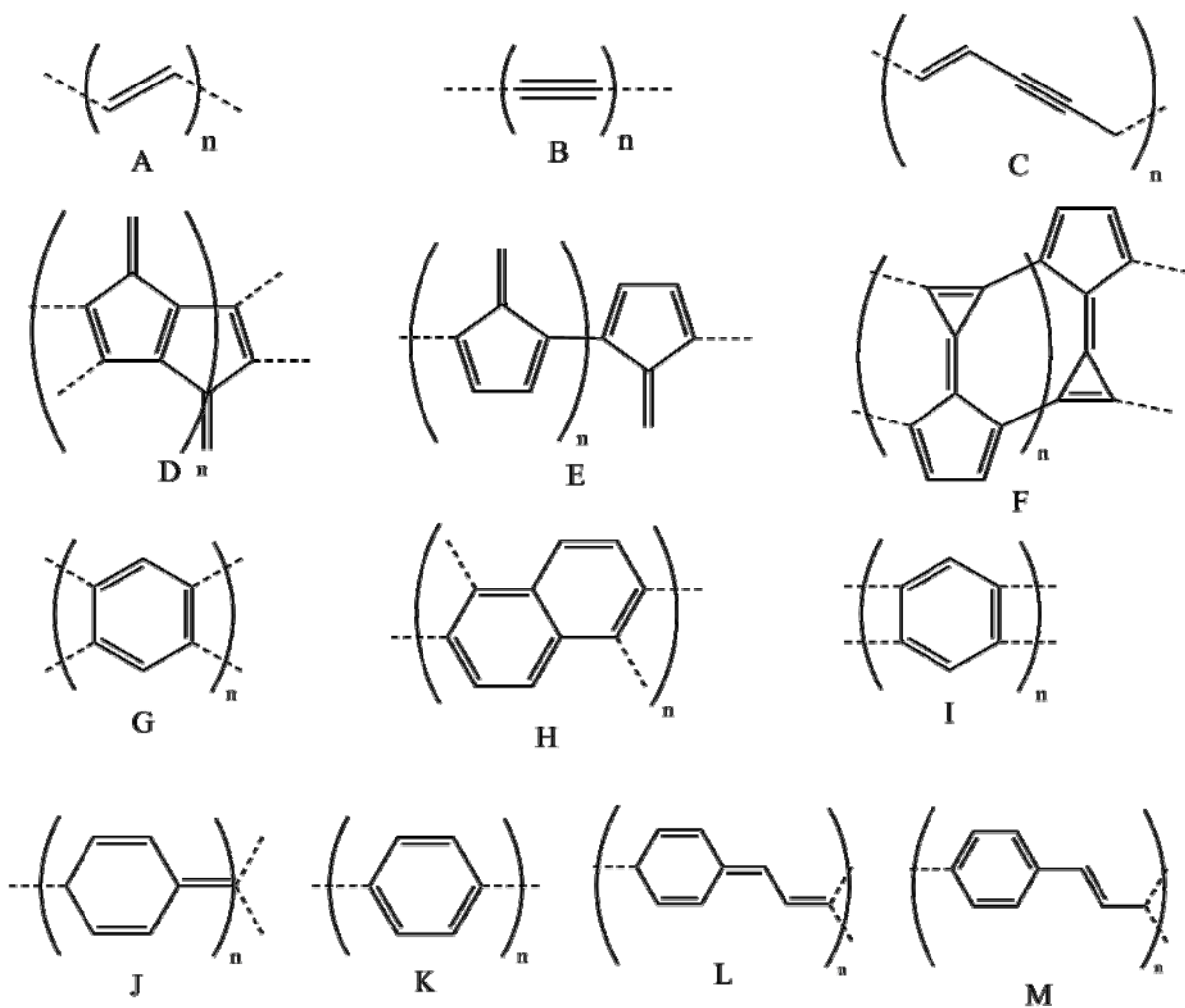


Рис. 4.2. Полімерні системи, що були досліджені в дисертації.

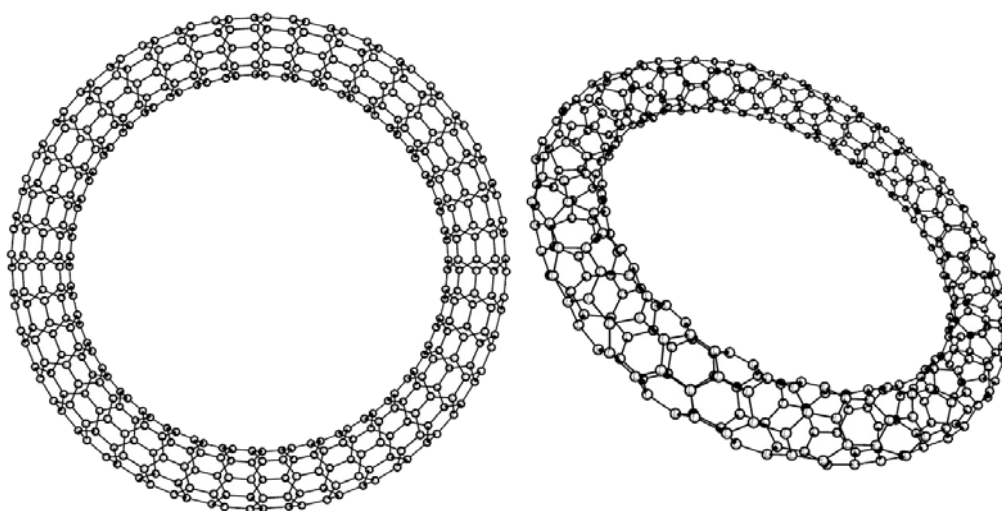


Рис. 4.3. Геометрична будова нанотору на прикладі системи (5,0).

4.1.2. Виправданість π -електронної (PPP) моделі опису нелінійно-оптичних молекулярних параметрів

Численні дослідження [98,205,230,231,242] доказують, що величини (гіпер)поляризованості спряжених систем визначаються в значній мірі відгуком π -оболонки на електричне поле падаючого випромінювання. Дана обставина наочно продемонстрована на прикладі деяких досліджуваних нами систем. Для цього було проведено ряд HF розрахунків шуканих параметрів для полієнів, конденсованих і неконденсованих поліфульвенів (структури D, E, рис. 4.2) з використанням моделі PPP (Попла-Парізера-Парра) та всевалентного підходу AM1 [290] (AM1 розрахунки були проведені за допомогою обчислювального комплексу GAMESS [291,292]). Результати порівняння PPP і AM1 поляризованостей та гіперполяризованостей представлено на рис. 4.4 і 4.5 відповідно. Коефіцієнти кореляції між значеннями, отриманими в AM1 і PPP близькі до одиниці, що підтверджує адитивність σ -внесків у поляризованості та гіперполяризованості. Навіть різниця в абсолютних значеннях між поляризованостями AM1 і PPP методів становлять лише (приблизно) 15 %, а для других гіперполяризованостей і того менш – близько 5 %.

Дані зіставлення, однак, не дозволяють оцінити реальні $\langle \alpha \rangle^\sigma$ і $\langle \gamma \rangle^\sigma$ вклади. Для з'ясування цих значень необхідно керуватися експериментальними даними. Так, згідно [293], ґрунтуючись на експериментальних значеннях другой гіперполяризованостей для алканів, вклади від C–C і C–H зв'язків складають 220 і 240 *ат. од.* відповідно. Для полієну C₁₀H₁₂ величина $\langle \gamma \rangle^\sigma$ дорівнює

$$\langle \gamma \rangle^\sigma = 9 \cdot \gamma_{C-C} + 12 \cdot \gamma_{C-H} = 9 \cdot 220 + 12 \cdot 240 = 4.86 \cdot 10^3, \quad (4.5)$$

що при розрахованій величині $\langle \gamma \rangle^\pi = 2.07 \cdot 10^5$ *ат. од.*, становить біля 2.3 %. Для полієну C₅₀H₅₂ σ -внесок скорочується до $\approx 0.1\%$.

Для поляризованостей відомі наступні значення парціальних величин для C–C та C–H зв'язків [294]: $\alpha_{C-C} = \alpha_{C-H} = 3.48$ *ат. од.* Тоді, для полієна C₁₀H₁₂ отримуємо значно більші (в порівнянні із гіперполяризованістю) значення: $\langle a \rangle^\sigma$ дорівнює 41 %, для C₅₀H₅₂ – 26 %.

Таким чином, для других гіперполяризованостей можна знехтувати поправками за рахунок σ -остова, у той час як для поляризованості зіставлення з експериментальними значеннями вимагає урахування вкладів від σ -зв'язків.

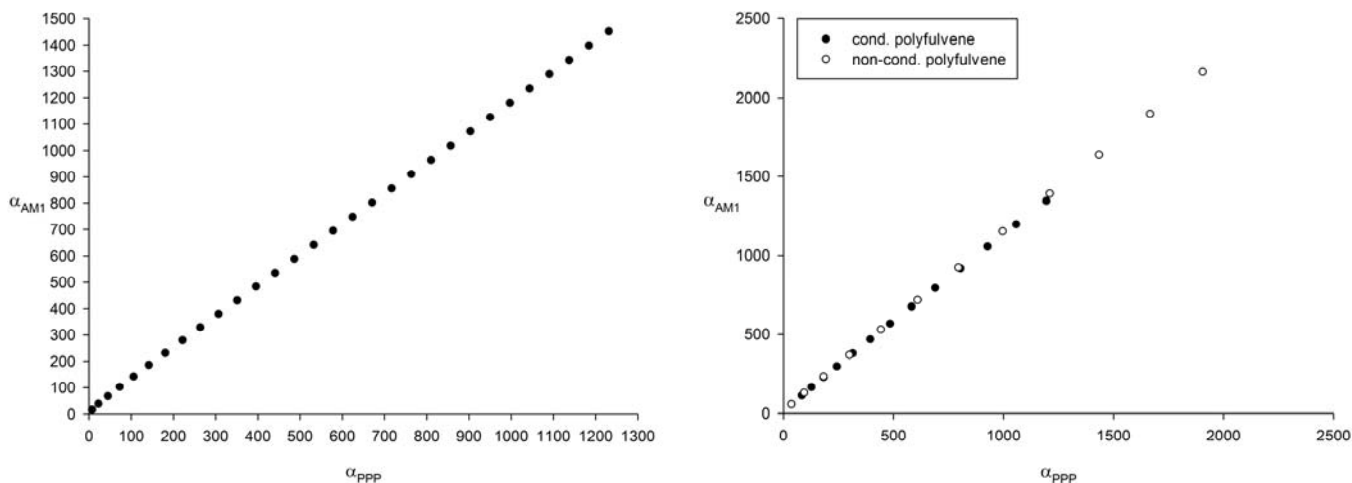


Рис. 4.4. Поляризованості полієнів (зліва) та поліфульвенів (справа) у напівемпіричних варіантах методу HF (метод PPP та метод AM1).

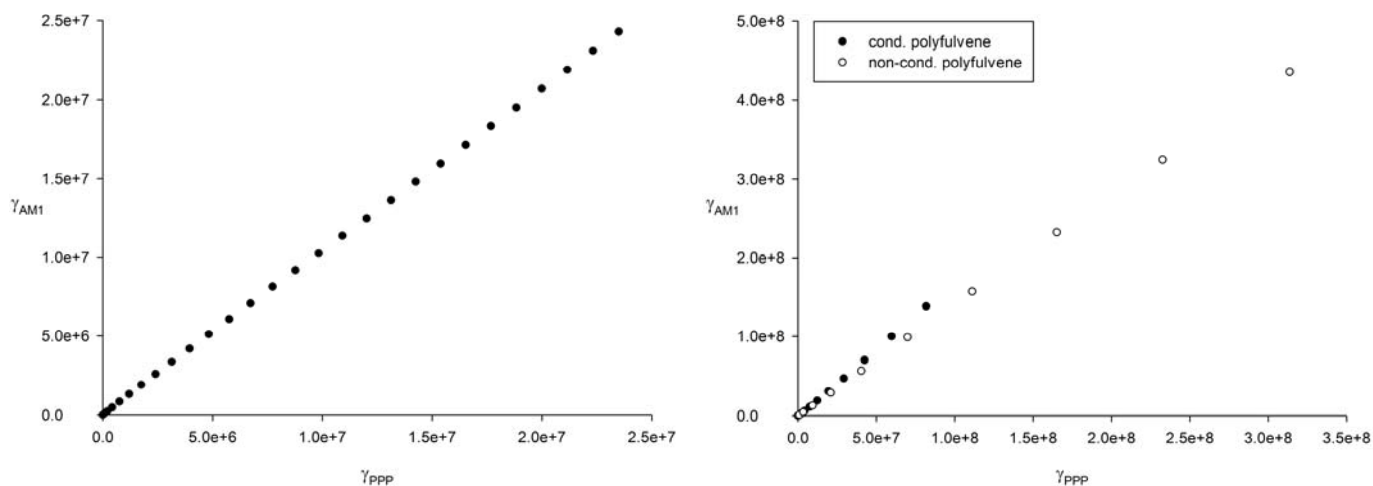


Рис. 4.5. Гіперполяризованості полієнів (зліва) та поліфульвенів (справа) у напівемпіричних варіантах методу HF (метод PPP та метод AM1).

У зв'язку з тим, що PPP модель вбачає спрощене уявлення про геометрію досліджуваної системи, важливим є питанням про те, наскільки дане допущення виправдане і, в якій мірі, геометричні «недоліки» позначаються на величинах (гіпер)поляризованості. Для з'ясування цієї обставини ми оптимізували геометрію

тестової системи за допомогою методу AM1. В якості тестових структур, для яких було досліджено вплив геометрії на досліджувані властивості, обрані полієни з трьох- і п'ятичленним циклами в якості кінцевих донорно-акцепторних груп (такі структури ми визначаємо неklasичні «*push-pull*» системи). Узагальнена структура даних сполук представлена на рис. 4.6 (докладніше в див. підрозділ 4.4).

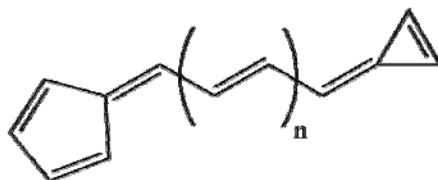


Рис. 4.6. Некласична «*push-pull*» система.

Відмінність вихідної та оптимізованої геометрії оцінюється (при умові відповідності в нумерації атомів) згідно з наступним виразом

$$\sigma_{cart}^2 = \frac{\sum_i^N \left[(x_i - x_i^{opt})^2 + (y_i - y_i^{opt})^2 + (z_i - z_i^{opt})^2 \right]}{3N}, \quad (4.6)$$

де (x_i, y_i, z_i) та $(x_i^{opt}, y_i^{opt}, z_i^{opt})$ – Декартові координати атомів для ідеалізованого і оптимізованого випадку відповідно, N – кількість атомів. На підставі серії розрахунків встановлено, що σ_{cart} є величиною порядку 0.1 \AA . Для отримання узагальненого висновку (не залежного від конкретної системи) проведено серію обчислень вносячи в Декартові координати модельної системи статистично незв'язані між собою похибки в заданому інтервалі значень. Для цього використовувався генератор «псевдовипадкових» чисел. Інтервал значень, що генеруються був обраний таким чином, щоб спостережуване значення σ_{cart} (4.6) становило величину порядку 0.15 \AA (свідомо вище ніж було отримано при оптимізації). У табл. 4.1 представлено дані за результатами серії з 20 розрахунків тестової системи $C_{28}H_{26}$ (рис. 4.6, $n = 9$). Допустимий інтервал варіювання невизначеності складає 0.5 \AA ($-0.25 \div 0.25 \text{ \AA}$). Величина v_0 в табл. 4.1 відповідає значенню похідної для ідеальної (оптимізованої) геометрії, а величини v_{min} і v_{max} – мінімальному і максимальному відхиленню від v_0 серед даних вибірки.

**Чутливість молекулярних параметрів щодо варіації геометрії
(система з рис. 4.6)**

	HF	MP2	cue-CCSD	HF	MP2	cue-CCSD
	$ \mu , D$			$\langle\alpha\rangle, ат. од.$		
ν_0	7.70	6.89	5.06	466.9	423.2	308.1
ν_{min}	5.92	5.50	4.29	351.4	326.7	249.4
ν_{max}	10.34	8.09	5.46	611.3	500.5	344.0
$\varepsilon_{max}, \%$	34.3	20.2	15.2	30.9	22.8	19.1
$\bar{\varepsilon}, \%$	11.2	7.5	5.2	10.7	7.7	5.4
σ_ν	1.07	0.64	0.33	64.3	40.7	21.2
$c_\nu, \%$	13.8	9.3	6.5	13.8	9.6	6.9
	$ \beta , ат. од.$			$\langle\gamma\rangle, ат. од.$		
ν_0	$3.72 \cdot 10^4$	$4.24 \cdot 10^4$	$1.90 \cdot 10^4$	$5.9 \cdot 10^6$	$7.0 \cdot 10^6$	$3.1 \cdot 10^6$
ν_{min}	$2.22 \cdot 10^4$	$2.53 \cdot 10^4$	$1.34 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^6$
ν_{max}	$7.36 \cdot 10^4$	$7.06 \cdot 10^4$	$2.54 \cdot 10^4$	$12.4 \cdot 10^6$	$12.3 \cdot 10^6$	$4.5 \cdot 10^6$
$\varepsilon_{max}, \%$	96.8	66.7	33.6	110.9	75.0	43.4
$\bar{\varepsilon}, \%$	33.4	25.1	15.2	33.1	25.0	13.9
σ_ν	$1.64 \cdot 10^4$	$1.33 \cdot 10^4$	$0.34 \cdot 10^4$	$2.7 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^6$	$0.6 \cdot 10^6$
$c_\nu, \%$	44.2	31.4	17.6	45.6	33.8	18.2

Відносні похибки, дисперсія і коефіцієнт варіації обчислюються, відповідно, наступним чином:

$$\varepsilon_i = 100\% \cdot \frac{|v_i - v_0|}{v_0}, \quad (4.7)$$

$$\sigma_\nu^2 = \frac{\sum_i^N (v_i - v_0)^2}{N-1}, \quad (4.8)$$

$$c_\nu = 100\% \cdot \frac{\sigma_\nu}{v_0}. \quad (4.9)$$

Виходячи з (4.7) розраховувались також максимальні (ε_{\max}) та середні ($\bar{\varepsilon}$) величини. На підставі даних табл. 4.1 варто відзначити кілька важливих спостережень. Перше та очевидне: дипольний момент і поляризованість в значно меншому ступені залежать від точності визначення геометрії ніж гіперполяризованість (майже в 3 рази, див. величини $\bar{\varepsilon}$). Друге стосується зниження чутливості молекулярних параметрів в ряду HF–MP2–CCSD. Найбільші значення $\bar{\varepsilon}$ і ε_{\max} характерні для методу HF, що свідчить про те, що урахування електронної кореляції дозволяє згладити вплив неточності визначення геометрії π -спряжених систем.

При свідомо завищених значеннях σ_{cart} , рівень середніх помилок при визначенні молекулярних параметрів в методі cse-CCSD залишається на допустимому рівні (не перевищує 15 %), причому із зростанням розмірів системи має тенденцію до зменшення. Дана обставина дозволяє впевнено використовувати ідеалізовану геометрію для полімерних систем в рамках cse-CCSD підходу.

4.1.3. Ефекти вибору референсного стану

У підрозділі 3.2 піднімається питання про те, що для поліконденсованих ароматичних вуглеводнів існує кілька можливих способів розстановки подвійних зв'язків. Тут ми розглянемо вплив вибору референсного стану на значення поляризованостей і гіперполяризованостей на прикладі кількох малих систем (рис. 4.7). Крім канонічного уявлення π -спряженої системи можливі також неklasичні валентні схеми з «дальніми» кореляціями. У табл. 4.2 представлені результати cse-CCSD розрахунку поляризованостей і гіперполяризованостей для структур 1-6 з відповідними референсними детермінантами. Крім того, були проведені u-CCSD розрахунки даних систем для визначення коректності отриманих значень. Дані значення будемо вважати «умовно точними» тому, що u-CCSD розрахунок припускає використання «досконалого» в HF сенсі одноелектронного базису.

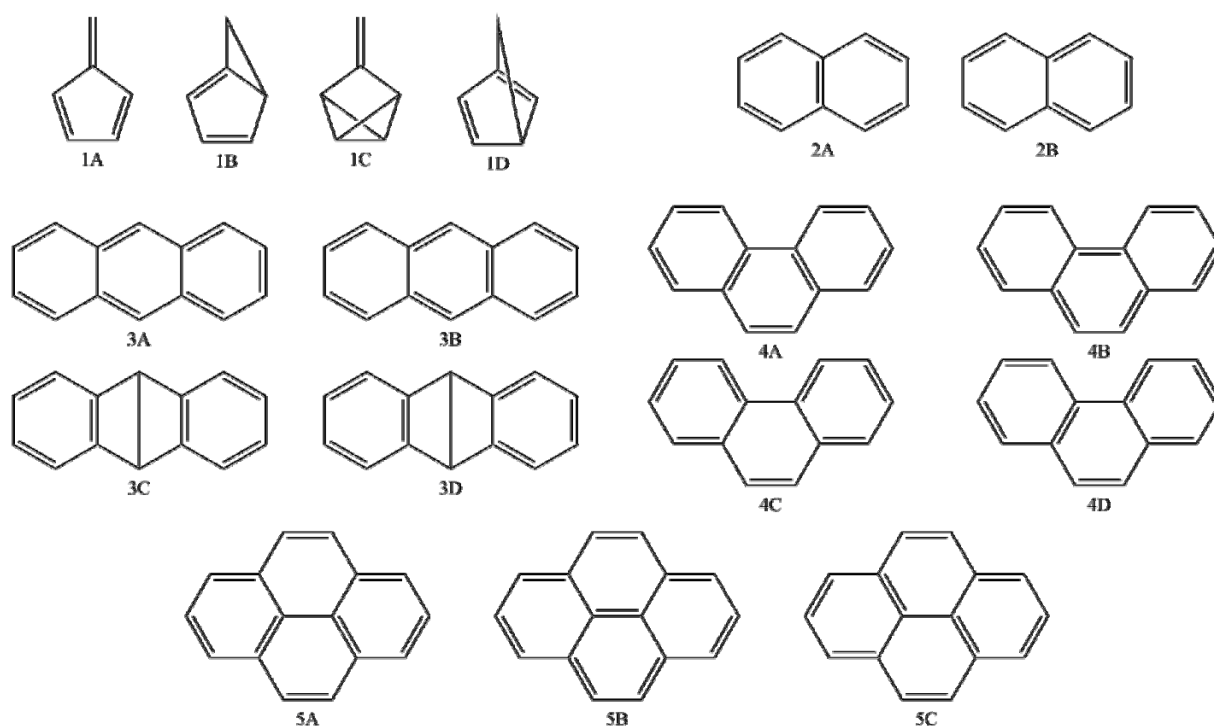


Рис. 4.7. Розподіл подвійних зв'язків для формування референсних станів деяких тестових систем.

У разі використання класичних ковалентних структур, усі *cue*-CCSD розрахунки демонструють адекватний опис повного набору шуканих характеристик. Для структур із «дальніми» кореляціями можна отримати деякі коректні значення, але, загалом, величини відрізнятися на кілька порядків від «точних» значень, одержаних методом *u*-CCSD. Наприклад, для молекули пентафульвену (система подвійних зв'язків 1D) величина першої гіперполяризованості досить близька до точної (похибка $\sim 10\%$), у той же час друга гіперполяризованість відрізняється від *u*-CCSD майже на порядок. Усі розрахунки з неканонічними референсними станами характеризуються поганою збіжністю, а іноді її відсутністю. Зокрема, розв'язок для бензолу Д'юара не було отримано через відсутність збіжності ітераційної процедури.

Згідно з представленими даними, вплив коректності референсного стану виявляється малозначним навіть при розрахунках малих систем. Наприклад для нафталіну відмінності в других гіперполяризованостях для структур різних симетрій 2A і 2B (D_{2h} і C_{2v} відповідно) не перевищує половини відсотка.

Вплив референсного стану на результати розрахунків молекулярних параметрів (структури з рис. 4.7, усе в ат. од.)

	cue-CCSD(A)	cue-CCSD(B)	cue-CCSD(C)	cue-CCSD(D)	u-CCSD
	Структури 1				
$\langle \alpha \rangle$	29.7	55.7	23.9	43.1	30.1
$ \beta $	509	11100	2830	542	488
$\langle \gamma \rangle$	$1.02 \cdot 10^4$	$45.0 \cdot 10^4$	$22.1 \cdot 10^4$	$8.26 \cdot 10^4$	$0.942 \cdot 10^4$
	Структури 2				
$\langle \alpha \rangle$	51.8	51.7			50.9
$\langle \gamma \rangle$	$1.73 \cdot 10^4$	$1.72 \cdot 10^4$			$1.73 \cdot 10^4$
	Структури 3				
$\langle \alpha \rangle$	84.7	85.9	78.6	96.8	84.2
$\langle \gamma \rangle$	$6.58 \cdot 10^4$	$6.23 \cdot 10^4$	$5.14 \cdot 10^4$	$17.2 \cdot 10^4$	$5.88 \cdot 10^4$
	Структури 4				
$\langle \alpha \rangle$	80.6	80.5	81.4	81.0	78.9
$\langle \gamma \rangle$	$5.00 \cdot 10^4$	$4.83 \cdot 10^4$	$4.65 \cdot 10^4$	$4.89 \cdot 10^4$	$4.47 \cdot 10^4$
	Структури 5				
$\langle \alpha \rangle$	103	102	102		100
$\langle \gamma \rangle$	$7.53 \cdot 10^4$	$8.29 \cdot 10^4$	$7.22 \cdot 10^4$		$6.95 \cdot 10^4$

У той же час, для пірену можна бачити більш значне розходження у величинах $\langle \gamma \rangle$ (порядку 15%) між структурами 5B і 5C (C_{2v} і C_{2h} симетрія відповідно), причому для них значення розрахованих поляризованостей збігаються. Таким чином, можна очікувати точні значення (гіпер)поляризованостей якщо симетрія референсного стану близька до симетрії системи.

Для великих систем, значимість порядку розстановки подвійних зв'язків зменшується. Дана обставина продемонстрована на рис. 4.8, на якому представлені

чотири можливі ковалентні структури гексацену. Для кожного варіанту показані похибки (відносно μ -CCSD) в оцінці другої гіперполяризованості. Як видно із значень, найгірший варіант характеризується похибкою що перевищує 8 %. Дані відмінності мають тенденцію до зменшення по мірі подальшого збільшення розмірів системи.

Варто також відмітити, що як і для геометрії, найбільший вплив вибір референсного стану чинить на гіперполяризованість.

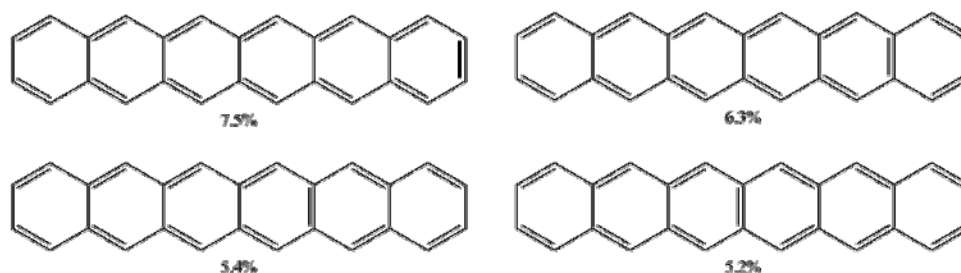


Рис. 4.8. Молекула гексацена та похибка у середній другій ГП відносно результатів μ -CCSD при різних виборах референсного стану.

4.1.4. Точність методу cise-CCSD відносно метода FCI і неемпіричних підходів

Інший аспект тестування – порівняння результатів нового методу із результатами інших квантово хімічних підходів і наявними експериментальними значеннями. На рис. 4.1 представлені системи, що формують тестову вибірку, для якої було проведено порівняння результатів методу cise-CCSD з результатами FCI розрахунку, а також інших методів. Варто відзначити, що не всі з представлених систем за симетрійними причинами мають дипольний момент і першу гіперполяризованість, тому вибірка для вивчення цих властивостей значно менша.

Відповідність наближених результатів розрахунків поляризованостей точним (FCI) представлено на рис. 4.9 для методів HF, MP2, та на рис. 4.10 для методів cise-CCSD , μ -CCSD, τ -CCSD. За даними представленими на рисунках видно, що методи HF і MP2 помітно завищують значення поляризованостей, причому MP2 дає лише незначне поліпшення результатів відносно методу HF. Величини, які ми отримали всіма варіантами методу CCSD демонструють добру узгодженість із

значеннями FCI (середня відносна помилка ε не перевищує 4 %). Про це також свідчать коефіцієнти кореляції, що представлені в табл. 4.3.

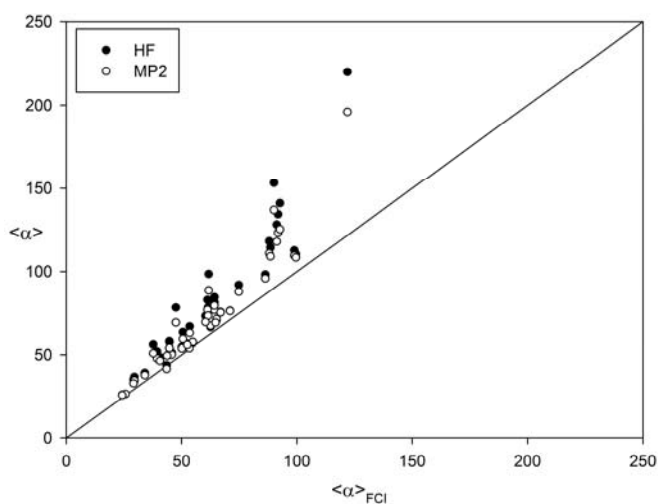


Рис. 4.9. Відповідність розрахунку середніх поляризовностей отриманих методами HF та MP2 результатам методу FCI (*ат. од.*).

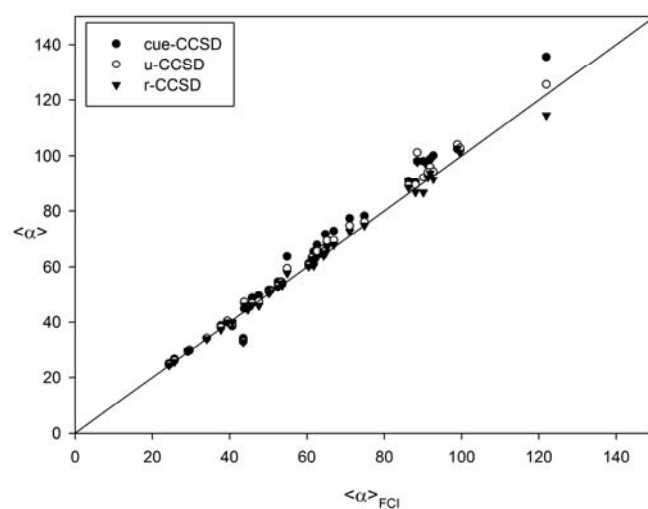


Рис. 4.10. Відповідність розрахунку середніх поляризовностей отриманих методами cue-CCSD, u-CCSD та r-CCSD результатам методу FCI (*ат. од.*).

При аналізі якості опису гіперполяризовностей, було виявлено, що найбільш популярні для цих цілей підходи – HF і MP2, не в змозі якісно описати значення $|\beta|$ (ε становлять 70 % і 63 % відповідно). Коефіцієнти кореляції показують, що розраховані значення в методах HF і MP2 майже не корелюють із точними. Середні відносні похибки, що ми отримали в рамках теорії CC не перевищують 12% (зокрема для методу cue-CCSD – 11%). Для других гіперполяризовностей спостерігається трохи точніший опис методами HF і MP2, але вони значно гірше ніж методи CCSD. Відповідність розрахованих других гіперполяризовностей значенням FCI представлено на рис. 4.11 (наближені методи HF та MP2) і рис. 4.12 (методи cue-CCSD, u-CCSD, r-CCSD). В цілому, для малих систем, метод cue-CCSD дає результати що лише незначно поступаються по точності решті варіантів CCSD підходу. Крім того, як вказувалось раніше [235], не релаксований метод u-CCSD дає більш точні значення оптичних характеристик ніж релаксований варіант (r-CCSD).

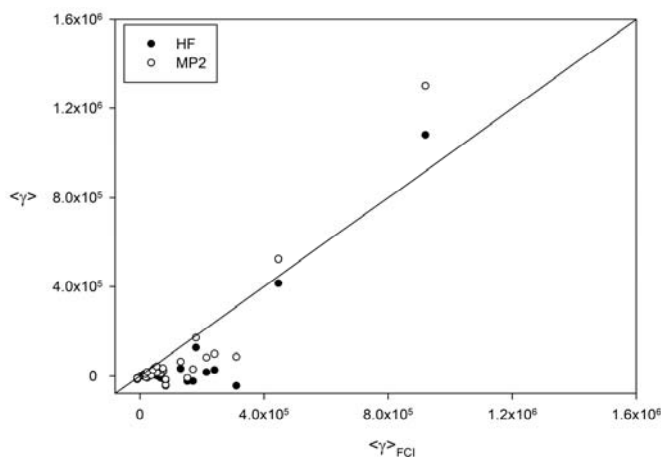


Рис. 4.11. Відповідність розрахунку середніх других гіперполяризовностей отриманих методами HF та MP2 результатам методу FCI (*ат. од.*).

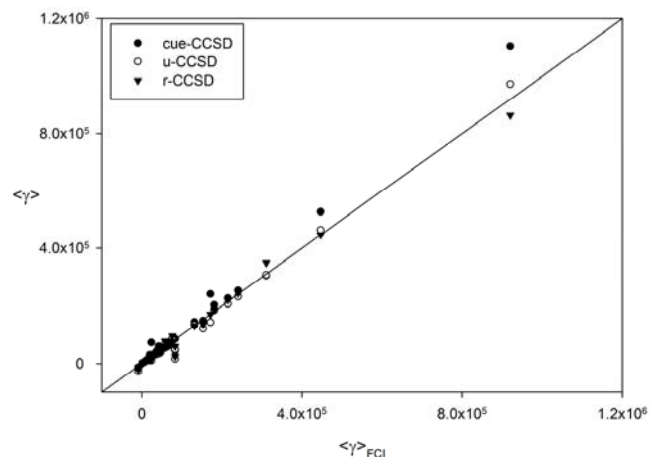


Рис. 4.12. Відповідність розрахунку середніх других гіперполяризовностей отриманих методами cue-CCSD, u-CCSD та r-CCSD результатам методу FCI (*ат. од.*).

Таблиця 4.3

Коефіцієнти кореляції результатів розрахунків молекулярних параметрів отриманих методом FCI та іншими π -електронними наближеннями.

Дані для тестової вибірки, рис. 4.1.

	$ \mu $	$\langle \alpha \rangle$	$ \beta $	$\langle \gamma \rangle$
HF	0.9763	0.8670	0.2220	0.7935
MP2	0.9804	0.9134	0.4532	0.8774
cue-CCSD	0.9928	0.9887	0.9793	0.9910
r-CCSD	0.9986	0.9854	0.9947	0.9911
u-CCSD	0.9994	0.9891	0.9952	0.9926

Для коротких полієнів (до 18 вуглецевих атомів) доступні надійні експериментальні значення другої гіперполяризовності [295], з якими можна безпосередньо зіставити величини, одержані в рамках напівемпіричної моделі. Таке співставлення представлено в табл. 4.4.

Другі середні гіперполяризованості полієнів ($C_N H_{N+2}$) в різних багаточастикових π -моделях та з експериментальних даних [295].

N	HF	MP2	cue-CCSD	r-CCSD	exp
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

Результати cue-CCSD розрахунків непогано узгоджуються з експериментальними даними, на відміну від методів HF і MP2 які значно завищують ці значення.

Інший аспект пов'язаний із порівнянням наших напівемпіричних cue-CCSD розрахунків та даних неемпіричної квантової хімії. В табл. 4.5 представлені результати cue-CCSD, *ab initio* CCSD(T) розрахунку з нескінченними cc-pV ∞ Z і aug-cc-pV ∞ Z базисними наборами, а також експериментальні значення поляризованостей перших представників ряду полієнів.

Таблиця 4.5

Відповідність напівемпіричних cue-CCSD розрахунків результатам *ab initio* методу

	бензен	нафталін	антрацен	тетрацен
$\langle \alpha \rangle^{\sigma+\pi}$ cue-CCSD	66.9	117.9	175.2	235.7
$\langle \alpha \rangle$ CCSD(T)/cc-pV ∞ Z [251]	—	116.7	176.2	239.7
$\langle \alpha \rangle$ CCSD(T)/aug-cc-pV ∞ Z [251]	—	115.5	164.9	—
$\langle \alpha \rangle$ exp [296]	66.8	112.0	171.0	—
$\langle \gamma \rangle / 10^4$ cue-CCSD	0.536	2.17	6.58	15.86
$\langle \gamma \rangle / 10^4$ exp.	0.195 [298] 1.28 \pm 0.06 [297]	6.19 \pm 1.24 [297]	—	—

cue-CCSD значення отримані з урахуванням адитивних σ -внесків (див. пункт 4.1.2, формула 4.5). Спостерігається відмінна відповідність простого

CCSD/PPP модельного розрахунку з надзвичайно витратним неемпіричним CCSD(T) розрахунком.

4.1.5. Поліциклічні вуглеводні і неадитивність (гіпер)поляризованості

Поліциклічні (конденсовані) ароматичні вуглеводні привертають до себе увагу перш за все тому, що їх можна інтерпретувати як елементарні фрагменти вуглецевих нанотрубок. Деякі з них вже описано в попередніх підрозділах. В даному підрозділі ми опишемо результати розрахунків інших представників які утримують не тільки шестичленні (бензенові) цикли, а й інші структурні фрагменти (рис. 4.13). Для молекули кекулена ($C_{48}H_{24}$, структура E) ми проведемо оцінки адитивності. Усі результати порівняємо із результатами FCI (якщо це є можливим за розмірами системи).

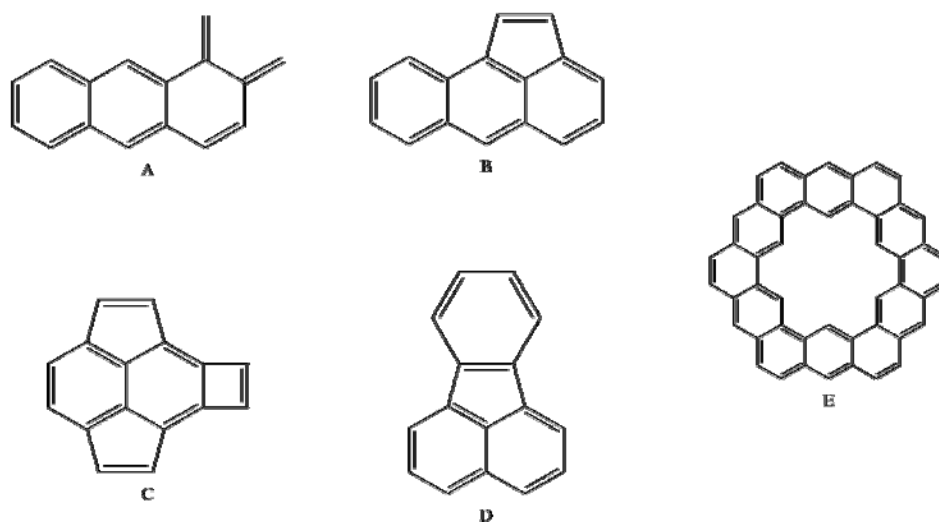


Рис. 4.13. Конденсовані (поліциклічні) вуглеводні.

Результати розрахунків для структур A, B, C, D (рис. 4.13) представлено в табл. 4.6. Загальний висновок є в тому, що величини середніх поляризованостей помітно завищені для методів HF і MP2 в порівнянні з результатами CC і FCI. В той же час, величини $\langle \gamma \rangle$, в методах HF и MP2, виявляються заниженими. При переході до протяжних систем, доводиться очікувати що ці різниці будуть ще суттєвішими.

Відзначимо принципову складність проблеми створення адитивних схем для поляризованостей і особливо гіперполяризованостей π -спряжених систем.

Середні (гіпер)поляризованості (*ат. од.*) конденсованих вуглеводнів.

Система	Властивість	HF	MP2	cue-CCSD	u-CCSD	CCSD	FCI
A	$\langle\alpha\rangle$	122.3	118.0	106.5	103.3	100.8	101.8
	$\langle\gamma\rangle/10^5$	0.89	1.11	1.71	1.42	1.42	1.45
B	$\langle\alpha\rangle$	116.0	112.0	104.4	104.3	102.1	101.7
	$\langle\gamma\rangle/10^5$	0.24	0.41	0.85	0.79	0.82	0.84
C	$\langle\alpha\rangle$	116.6	110.5	102.6	101.4	99.6	101.1
	$\langle\gamma\rangle/10^5$	0.38	0.52	0.99	0.82	0.83	0.93
D	$\langle\alpha\rangle$	103.5	101.8	98.9	96.9	95.2	95.3
	$\langle\gamma\rangle/10^5$	0.35	0.43	0.77	0.64	0.66	0.68

Так, молекулу кекулена (рис. 4.13, E) можна представити як три структури «А». Таким чином, отримуємо грубу оцінку (гіпер)поляризованостей в методі cue-CCSD: $\langle\alpha\rangle \approx 3 \cdot 106.5 = 319.5$, $\langle\gamma\rangle \approx 3 \cdot 1.71 \cdot 10^5 = 5.13 \cdot 10^5$ (все в *ат. од.*). Безпосередній cue-CCSD розрахунок (гіпер)поляризованостей дає величину $\langle\alpha\rangle = 400$ и $\langle\gamma\rangle = 10^6$. Аналогічні розрахунки для молекули фулерена C_{60} виявили похибку адитивного підходу (C_{60} = шість молекул нафталіну) порядку 90 % для гіперполяризованості.

Варто відзначити також, що прямий (не локальний) CCSD розрахунок кекулена або фулерена C_{60} на звичайних (офісних) комп'ютерах не є можливим через значні витрати машинного часу. Але метод cue_(m)-CCSD дозволяє проводити розрахунки систем які включають сотні π -електронних центрів не використовуючи для цього, значних розрахункових потужностей.

4.2. Електронна будова полієнів та поліінів

Як зазначалося раніше, використання базису *sie* дозволяє інтерпретувати хвильову функцію (а отже і кореляційні ефекти) методу CCSD в структурних термінах. Таким чином, одно- і двохелектронні збудження відповідають переходам між етиленовими фрагментами π -спряженої системи. Дане уявлення принципово відрізняється від класичного зважаючи на делокалізацію HF орбіталей, на яких будується хвильова функція стандартних CC підходів.

Першочергово важливо з'ясувати наскільки *sie* референсний стан придатний для опису ефектів ЕК. Для цього необхідно порівняти значення енергій кореляції, одержаних у методі sie-CCSD із результатами інших методів. Як було показано в розділі огляду літератури, що присвячений електронній кореляції, енергія ЕК визначається як різниця між значенням повної енергії, одержаної в рамках конкретного методу і HF енергією. Для полімерних систем зручною є величина питомої (на електрон, або на атом) енергії кореляції λ_{corr}

$$\lambda_{corr} = (E_{HF} - E_{method})/N, \quad (4.10)$$

де N – кількість π -електронів (або атомів) в системі. В табл. 4.7 представлені результати розрахунку λ_{corr} , отриманих в методах MP2, CCSD і FCI для полієнів різної довжини. В дужках вказано процент урахування енергії кореляції відносно розрахунку в FCI.

Величини, подані в табл. 4.7 переконливо доводять виправданість використання *sie* базису. Величини питомих енергій кореляції, отримані в методах sie-CCSD і більш точному CCSD відрізняються незначно. Крім того, відмінності з ростом полієнового ланцюга не збільшуються. Також необхідно відзначити, що енергія ЕК, одержана в методі MP2 становить усього близько 40 %.

Друге питання стосується значимості амплітуд, що відповідають різним класам збуджень (відносно I), адже для побудови ефективної (наближеної) локальної теорії необхідно відібрати тільки збудження, які дають основний внесок у повну хвильову функцію досліджуваної системи і не враховувати ті, облік яких незначно впливає на результати розрахунку.

Енергії кореляції (питома, на π -електрон) та відсоток її урахування (в дужках, відносно FCI) для полієнів, $C_N H_{N+2}$.

N	MP2	cue-CCSD	CCSD	FCI
4	0.0676 (38.3)	0.1761 (99.7)	0.1763 (99.8)	0.1766
6	0.0695 (38.5)	0.1790 (99.2)	0.1794 (99.4)	0.1805
8	0.0713 (38.9)	0.1807 (98.6)	0.1811 (98.9)	0.1832
10	0.0727 (39.2)	0.1817 (98.1)	0.1821 (98.3)	0.1852
12	0.0738 (39.5)	0.1824 (97.7)	0.1828 (97.9)	0.1867
14	0.0747 (39.7)	0.1829 (97.4)	0.1833 (97.6)	0.1879
16	0.0754 (39.9)	0.1833 (97.1)	0.1837 (97.3)	0.1888
20	0.0764	0.1838	0.1842	—
30	0.0778	0.1845	0.1849	—
∞	0.0807	0.1859	0.1862	—

У якості величини, яка характеризує значимість амплітуд l *cue* шару зручно використовувати суму квадратів елементів амплітудної матриці, що припадають на шар, поділену на суму квадратів всіх амплітуд

$$\varepsilon_{\parallel\parallel}^{(l)} = \sum_{\binom{ab}{ij} \in l} (t_{ij}^{ab})^2 / \sum_{\binom{ab}{ij}} (t_{ij}^{ab})^2. \quad (4.11)$$

Взагалі кажучи, величина $\varepsilon_{\parallel\parallel}^{(l)}$ характеризує значимість амплітуд конкретного шару при побудові хвильової функції. Її знання досить для вирішення дилеми «точність-обчислювальна вартість» при описі енергії кореляції порівняно невеликих систем. Вона надає повну інформацію про те, який рівень теорії необхідно використовувати базуючись лише на міркуваннях точності.

Приріст обчислювальної складності конкретного наближення щодо попереднього однозначно визначається кількістю елементів відповідного йому шару, що віднесено до розмірності амплітудної матриці

$$\varepsilon_N^{(l)} = \frac{N^{(l)}}{N^{(full)}} \quad (4.12)$$

де $N^{(l)}$ – кількість амплітуд, що відповідають l слою. Таким чином, величина

$$\varepsilon^{(l)} = \varepsilon_{\parallel}^{(l)} / \varepsilon_N^{(l)}, \quad (4.13)$$

або відповідна нормована величина

$$\bar{\varepsilon}^{(l)} = \varepsilon^{(l)} / \sum_l \varepsilon^{(l)} \quad (4.14)$$

може служити характеристикою ефективності обраного рівня теорії $\text{cse}_{(l)}\text{-CCSD}$. Це дозволяє визначити необхідний рівень наближення, який може бути застосованим в рамках доступних обчислювальних можливостей, без безпосереднього розрахунку енергії кореляції. Величина $\bar{\varepsilon}^{(l)}$ є більш корисною ніж $\varepsilon_{\parallel}^{(l)}$, з огляду на те, що не залежить від розмірів досліджуваної системи.

В табл. 4.8 представлено значення зазначених вище характеристик для полієнів $\text{C}_{40}\text{H}_{42}$ та $\text{C}_{50}\text{H}_{52}$. Крім того, в таблиці показані значення $\varepsilon_{\text{corr}}$, що демонструють внесок за рахунок двократних збуджень ($\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2$) в поправку до енергії відносно **cse** референсного стану кожного з шарів, що розглядаються.

Таблиця 4.8

Параметри, що характеризують розподіл кластерних амплітуд і ступінь урахування електронної кореляції для двох довгих полієнів.

l	полієн $\text{C}_{40}\text{H}_{42}$					Полієн $\text{C}_{50}\text{H}_{52}$				
	$\varepsilon_{\parallel}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_N^{(l)}, \%$	$\varepsilon^{(l)}$	$\bar{\varepsilon}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_{\text{corr}}, \%$	$\varepsilon_{\parallel}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_N^{(l)}, \%$	$\varepsilon^{(l)}$	$\bar{\varepsilon}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_{\text{corr}}, \%$
1	68.47	0.02	2750	95.17	95.26	68.12	0.01	5330	95.16	95.19
2	24.37	0.19	433	4.46	4.16	24.55	0.10	250	4.46	4.21
3	5.71	0.58	123	0.34	0.49	5.83	0.31	19.1	0.34	0.50
4	1.13	1.19	50.2	0.03	0.07	1.17	0.63	1.85	0.03	0.07
5	0.24	1.96	25.4	$\sim 10^{-3}$	0.01	0.25	1.05	0.24	$\sim 10^{-3}$	0.02
6	0.06	2.84	14.7	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	0.06	1.55	0.04	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$
остаток	$\sim 10^{-4}$	93.22	—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	0.02	96.35	—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$

Як видно з представлених даних, домінуючий внесок у хвильову функцію методу CCSD вносить вкрай мала кількість елементів матричного представлення

оператора T_2 (розмірність цієї матриці в значній мірі визначає обчислювальну складність методу). На частку більших шарів (починаючи з 4^{Γ_0}) припадає більша частина матричних елементів, а внесок, що ними вноситься, виявляється малозначним (менше 3%), що наочно демонструє обговорювану раніше локальність кореляційних ефектів.

Крім цього, варто вказати на той факт, що величини $\bar{\varepsilon}^{(l)}$ із зростанням протяжності полімерного ланцюга швидко стабілізується, що свідчить про збереження тенденції, що спостерігається для квазінескінченого випадку. Так, наприклад, для полієнів $C_{30}H_{32}$, $C_{40}H_{42}$ та $C_{50}H_{52}$ значення $\bar{\varepsilon}^{(l)}$ (для шарів $1 \div 4$) відрізняються на величину близько 10^{-2} %.

Наочною демонстрацією швидкої збіжності енергії кореляції при збільшенні кількості шарів є дані, представлені в табл. 4.9. Для методів $\text{cuc}_{(l)}\text{-CCSD}$ та MP2 (представлені для порівняння) вказаний відсоток урахування кореляції щодо cuc-CCSD .

Таблиця 4.9

Відсоток урахування енергії електронної кореляції (відносно cuc-CCSD) для полієнів. В останньому стовпчику екстраполяція на нескінчений полієн. В останній строчці питома (на електрон) енергія кореляції (в eB)

	$C_{10}H_{12}$	$C_{20}H_{22}$	$C_{30}H_{32}$	$C_{40}H_{42}$	$C_{50}H_{52}$	∞
MP2	39.2	41.6	42.2	42.5	42.7	43.4
$\text{cuc}_{(1)}\text{-CCSD}$	60.2	53.4	51.1	50.0	49.3	46.6
$\text{cuc}_{(2)}\text{-CCSD}$	88.1	83.2	81.6	80.7	80.2	78.2
$\text{cuc}_{(3)}\text{-CCSD}$	97.4	95.0	94.1	93.7	93.5	92.5
$\text{cuc}_{(4)}\text{-CCSD}$	99.6	98.6	98.2	98.0	97.9	97.4
$\text{cuc}_{(5)}\text{-CCSD}$	100.0	99.6	99.5	99.4	99.3	99.1
$\text{cuc}_{(6)}\text{-CCSD}$	100.0	99.9	99.8	99.8	99.8	99.7
cuc-CCSD	0.1817	0.1838	0.1845	0.1849	0.1851	0.1859

За даними табл. 4.9 видно, що навіть найнижчий рівень cuc-CCSD теорії (коли ураховуються лише локальні збудження) дозволяє врахувати більший відсоток

енергії кореляції ніж метод MP2, причому *cue*-CCSD має додаткову важливу перевагу – він є розмірно узгодженим. Ця обставина дозволяє очікувати, що в рамках даного підходу, спостерігатиметься коректний опис залежності досліджуваних властивостей від розмірів олігомерних ланцюгів.

В силу експоненціального розкладання хвильового оператора теорії CC, внески збуджень різної кратності в загальну хвильову функцію слід визначати з урахуванням нелінійних частин (на відміну від методів CI). Таким чином, для коефіцієнта $C_{k\mu}$, який визначає внесок μ -тої k -кратної збудженої конфігурації $\langle (k)_\mu |$ в хвильову функцію $\langle \Psi_{CCSD} |$ можна записати наступним чином

$$C_{k\mu} = \langle (k)_\mu | \Psi_{CCSD} \rangle. \quad (4.15)$$

При цьому, внесок референсного стану ($|0\rangle$), завжди приймається рівним одиниці (так зване «проміжне» нормування):

$$C_0 = W_0 = \langle 0 | \Psi_{CCSD} \rangle = 1. \quad (4.16)$$

Сумарна вага збуджень даної кратності W_k , таким чином, має вид:

$$W_k = \sum_{\mu} C_{k\mu}^2. \quad (4.17)$$

Як показано в роботі [299] оціночні ваги збуджень вищої кратності, отримані в методі CCSD, кількісно відтворюють точні значення, що можуть бути одержані в методі FCI. Внаслідок проміжного нормування, сума всіх ваг характеризує ступінь перебудови референсного стану

$$\Sigma_W = \sum_k W_k. \quad (4.18)$$

Розглянемо структуру хвильової функції основного стану з позиції вагових параметрів W_k . Величини W_k отримані в методах CCSD і *cue*-CCSD, що використовують стандартний базис HF орбіталей та базис *cue* відповідно. В якості досліджуваних систем ми вибрали три полієни $C_{10}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$ $C_{14}H_{16}$ з метою простежити залежність досліджуваних параметрів хвильової функції від довжини олігомерного ланцюга. Дані представлені в табл. 4.10. Для випадку MO HF, найбільший внесок в хвильову функцію вносять двократні збудження (0.177, 0.213 і

0.250 для першого, другого та третього поліена відповідно) причому величина Σ_w (4.18), з ростом ланцюга, залишається відносно постійною.

Наступним за значимістю є внесок від чотирьохкратних збуджень ($W_2/W_4 \sim 10$). Внески непарних за кратністю збуджень виявляється знатно меншим (майже на три порядки) ніж відповідний для парно-електронного збудження. Примітно, що для $C_{10}H_{12}$ величина W_6 приблизно дорівнює W_1 , а для $C_{14}H_{16}$ виявляється помітно більшою, що свідчить про швидкий зріст значимості шестикратних збуджень з ростом довжини ланцюга.

Таблиця 4.10

Вагові параметри CCSD теорій отримані в різних базисах

базис	$C_{10}H_{12}$		$C_{12}H_{14}$		$C_{14}H_{16}$	
	МО	<i>сue</i>	МО	<i>сue</i>	МО	<i>сue</i>
W_1	$0.493 \cdot 10^{-3}$	0.375	$0.665 \cdot 10^{-3}$	0.475	$0.844 \cdot 10^{-3}$	0.575
W_2	0.177	0.292	0.213	0.384	0.250	0.486
W_3	$0.454 \cdot 10^{-4}$	$0.565 \cdot 10^{-1}$	$0.838 \cdot 10^{-4}$	0.101	$0.136 \cdot 10^{-3}$	0.160
W_4	$0.103 \cdot 10^{-1}$	$0.229 \cdot 10^{-1}$	$0.161 \cdot 10^{-1}$	$0.418 \cdot 10^{-1}$	$0.232 \cdot 10^{-1}$	$0.696 \cdot 10^{-1}$
W_5	$0.117 \cdot 10^{-5}$	$0.221 \cdot 10^{-2}$	$0.337 \cdot 10^{-5}$	$0.629 \cdot 10^{-2}$	$0.755 \cdot 10^{-5}$	$0.141 \cdot 10^{-1}$
W_6	$0.246 \cdot 10^{-3}$	$0.673 \cdot 10^{-3}$	$0.548 \cdot 10^{-3}$	$0.181 \cdot 10^{-2}$	$0.104 \cdot 10^{-2}$	$0.414 \cdot 10^{-2}$
Σ_w	0.19	0.74	0.23	1.01	0.27	1.31

Домінування парно-електронних збуджень неважко зрозуміти, якщо звернутися до виразів, за яким вони розраховуються. Наприклад розглянемо з яких доданків складається в методі CCSD коефіцієнти C_4 та C_5 :

$$C_4 = \frac{1}{2}t_2t_2 + \frac{1}{2}t_2t_1t_1 + \frac{1}{24}t_1t_1t_1t_1, \quad (4.19)$$

$$C_5 = \frac{1}{2}t_2t_2t_1 + \frac{1}{6}t_2t_1t_1t_1 + \frac{1}{120}t_1t_1t_1t_1t_1. \quad (4.20)$$

В табл. 4.11 представлені норми амплітудних матриць операторів \hat{T}_1 та \hat{T}_2 . З даних таблиці видно, що для базису МО HF норма матриці t_1 приблизно на три

порядки менше відповідної для t_2 . У коефіцієнтах C_k для парних k присутні доданки, що представляють собою ступені амплітуд t_2 , та не включають t_1 (t_2, t_2^2 і t_2^3 для C_2, C_4 і C_6 відповідно). Очевидно, що коефіцієнти для непарних k таких доданків не містять, тобто, всі складові обов'язково множаться принаймні на одну амплітуду t_1 , тим самим їх вага значно зменшується.

Таблиця 4.11

Евклідові норми амплітудних матриць t_1 і t_2 в методах *sue*-CCSD та CCSD

	C ₁₀ H ₁₂		C ₁₂ H ₁₄		C ₁₄ H ₁₆	
базис	МО	<i>sue</i>	МО	<i>sue</i>	МО	<i>sue</i>
$\sum (t_i^a)^2$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-1}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$
$\sum (t_{ij}^{ab})^2$	$1.8 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$

Як вказувалось раніше, при використанні «неідеальних» (не гартрі-фоковських) детермінантів як референсного стану для методів теорії СС норма амплітудної матриці t_1 порівнянна з нормою t_2 . Ця обставина підтверджується даними, що представлені в табл. 4.11. Тому значення W_k в методі *sue*-CCSD зменшуються по мірі зростання кратності збудження k .

Для більш наочної демонстрації описаного вище, в табл. 4.12 представлені приблизні внески по кожному типу доданків, що входять в коефіцієнти C_k для полієнів C₁₀H₁₂, C₂₀H₂₂ і C₃₀H₃₂. Зважаючи на малість значень і труднощі обчислення W_5 і W_6 , ми обмежимося чотирикратно-збудженими конфігураціями. Сумарна похибка у визначенні цих величин для методу *sue*-CCSD складає близько 5 %.

З даних таблиці видно, що для базису МО HF основна частина хвильової функції описується комбінацією амплітуд t_2 (> 99%). Хвильова функція методу *sue*-CCSD має набагато більш складну структуру, і, по мірі зростання розмірів системи, ускладнюється за рахунок внеску перехресних компонент (через швидке зростання кількості можливих комбінацій амплітуд t_1 і t_2).

В табл. 4.12 також представлені сумарні внески окремо від амплітуд t_1 , t_2 та від змішаних компонент:

$$\Sigma_1 = t_1 + t_1^1 + t_1^2 + t_1^3 + t_1^4 \quad (4.21)$$

$$\Sigma_2 = t_2 + t_2^2 \quad (4.22)$$

$$\Sigma_{1 \times 2} = t_1 t_2 + t_1^2 t_2 \quad (4.23)$$

Таблиця 4.12

Внески (%) в хвильову функцію методу CCSD від доданків різних типів в базисах MO (HF) та *sue* для полієнів C₁₀H₁₂, C₂₀H₂₂ та C₃₀H₃₂. (величини нормовані на 100 %). величина (4.18) дана у останньому рядку

	C ₁₀ H ₁₂		C ₂₀ H ₂₂		C ₃₀ H ₃₂	
	MO	<i>sue</i>	MO	<i>sue</i>	MO	<i>sue</i>
t_1	0.26	52.87	0.34	39.16	0.34	28.54
t_2	94.24	29.15	86.87	19.42	80.49	13.72
t_1^2	≈0	8.31	≈0	15.77	≈0	18.59
$t_2 t_1$	0.02	6.34	0.09	13.42	0.16	16.23
t_1^3	≈0	0.71	≈0	3.87	≈0	7.63
t_2^2	5.48	1.99	12.70	3.45	19.01	3.97
$t_2 t_1^2$	≈0	0.59	≈0	4.27	≈0	9.11
t_1^4	≈0	0.04	≈0	0.65	≈0	2.22
Σ_1	0.26	61.93	0.34	59.45	0.34	56.98
Σ_2	99.71	31.14	99.57	22.86	99.50	17.69
$\Sigma_{1 \times 2}$	0.02	6.93	0.09	17.67	0.16	25.33
Σ_W	0.188	0.746	0.413	2.392	0.672	5.205

У більш загальному вигляді, хвильова функція методу *sue*-CCSD може бути представлена як сума ваг збуджень різної кратності що припадають на певний *sue* шар. Введемо величину V_i , яка являє собою суму одно-, двох-, трьох- і чотирикратних збуджень:

$$V_l \approx V_l[1] + V_l[2] + V_l[3] + V_l[4], \quad (4.24)$$

$$\Sigma_v = \sum_l V_l. \quad (4.25)$$

З структурно-хімічної точки зору V_1 – частка локальних збуджень, V_2 – частка, що відповідає перескокам електронів між сусідніми етиленовими фрагментами, V_m – перескоки, що розділені $2m-1$ зв'язками.

Через то, що для полієнів структура *sue* референсного детермінанту відповідає граничному випадку локалізації МО, для цих систем зручно порівнювати величини V_l , що отримані в методі *sue*-CCSD із тими, що отримані на локалізованих МО (LMO) HF (який ми позначимо як LCCSD). В табл. 4.13 представлені розраховані значення V_l для полієнів $C_{10}H_{12}$, $C_{20}H_{22}$ і $C_{30}H_{32}$ в методах *sue*-CCSD та LCCSD.

Для методу LCCSD частки збуджень зменшуються по мірі збільшення «довжини» збудження. У методі *sue*-CCSD, легко пояснити домінування V_2 над значенням V_1 . Локальні t_1 збудження тотожно дорівнюють нулю. Отже основна частина норми t_1 визначається «переходами» між сусідніми етиленовими фрагментами (тобто всередині $l=2$ шару). Далі, як і у випадку LCCSD, із збільшенням «довжини» *sue* збудження, іде послідовне зменшення значень V_l . Саме ця обставина дозволяє сформулювати відповідний набір локальних наближень. Форма амплітудної матриці t_2 методу LCCSD в структурних термінах «переходів» між етиленовими фрагментами має характер, що схожий з таким для *sue*-CCSD, тому не вимагає окремого розгляду.

Тепер звернемося до аналізу амплітудних матриць операторів \hat{R}_1 і \hat{R}_2 теорії LR-CCSD (див. підрозділ 2.5) і загальної будови відповідної хвильової функції. Для цього введемо середню кратність збудження:

$$\eta = \sum_{i,a} (r_i^a)^2 + 2 \cdot \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} (r_{ij}^{ab})^2, \quad (4.26)$$

де r_i^a – амплітуди які відповідають однократним збудженням, а r_{ij}^{ab} – амплітуди двократних збуджень відносно референсного стану.

Частки збуджень в структурі *cie*-CCSD та LCCSD (орбіталі LMO) хвильових функцій основного стану полієнів.

(наведені в таблиці значення V_i нормовані на одиницю)

полиен	базис	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	Σ_v
$C_{10}H_{12}$	LMO	0.672	0.235	0.061	0.022	0.010	–	0.188
	<i>cie</i>	0.202	0.589	0.109	0.066	0.034	–	0.746
$C_{20}H_{22}$	LMO	0.585	0.233	0.072	0.033	0.023	0.018	0.413
	<i>cie</i>	0.125	0.423	0.095	0.076	0.070	0.064	2.392
$C_{30}H_{32}$	LMO	0.532	0.220	0.071	0.035	0.025	0.021	0.672
	<i>cie</i>	0.086	0.304	0.071	0.061	0.060	0.059	5.205

Для найнижчого дозволеного ($A_g \rightarrow B_u^+$) переходу *транс*-полієнів η близька до одиниці. Це означає, що хвильова функція буде визначатися внесками однократно збуджених конфігурацій. Розглянемо конфігураційний складу хвильових функції B_u^+ стану в методах *cie*-LR-CCSD і LR-CCSD на прикладі полієна $C_{20}H_{22}$. У базисі MO HF зайняті орбіталі нумеруються починаючи з НОМО (*High Occupied Molecular Orbitals*) у порядку зменшення їх енергії (1 \equiv НОМО, 2 \equiv НОМО-1, 3 \equiv НОМО-2 ...). Вакантні позначаються за допомогою штриха і нумеруються починаючи з LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*) в порядку збільшення їх енергії (1' \equiv LUMO, 2' \equiv LUMO+1, 3' \equiv LUMO+2 ...). В базисі *cie* нумерація орбіталей пов'язана із відповідними етиленовими фрагментами. Як і у випадку MO HF, вакантні орбіталі позначені за допомогою штриха.

Хвильова функція B_u^+ стану в методі LR-CCSD (система $C_{20}H_{22}$) описується однією однократно-збудженою конфігурацією (внесок референсного детермінанту за симетрійним причинами дорівнює нулю)

$$|\Psi'_{LR-CCSD}\rangle \approx -0.61|1'\rangle - 0.25|2'\rangle + 0.12|3'\rangle. \quad (4.27)$$

По мірі зростання π -спряженого ланцюга, коефіцієнт при домінуючій конфігурації зменшується (для полієна $C_{30}H_{32}$ він вже складає 0.56), а внески інших, відповідно

збільшуються (для полієна $C_{30}H_{32}$: $0.29|_{2}^{2'}\rangle$, $0.17|_{3}^{3'}\rangle$, $0.11|_{4}^{4'}\rangle$ і *т. д.*). Це ще одна обставина, яка демонструє складність опису електронних ефектів в полієнах: по мірі зростання ланцюга спостерігається послідовне ускладнення хвильової функції.

У *сue* представленні усі зайняті та вакантні орбіталі відповідно вироджені по енергії, що принципово відбивається на конфігураційному складі хвильової функції. Отже, у методі *sue-LR-CCSD* отримуємо рівномірний розподіл вкладів від однократно-збуджених конфігурацій уздовж всього полієнового ланцюга (у виразі врахована симетрія щодо центру системи)

$$|\Psi'_{\text{sue-LR-CCSD}}\rangle \approx 2 \cdot \left(0.17|_{5}^{5'}\rangle + 0.16|_{4}^{4'}\rangle - 0.14|_{5}^{6'}\rangle + 0.13|_{3}^{3'}\rangle - 2 \cdot \left\{ 0.14|_{4}^{5'}\rangle + 0.12|_{3}^{4'}\rangle \right\} \right). \quad (4.28)$$

Наочно, розподіл значень амплітудної матриці оператора R_1 в методі *sue-LR-CCSD* представлено на рис. 4.14. Для полієна $C_{30}H_{32}$ позначено суцільною лінією, а для $C_{26}H_{28}$ – пунктирною. По осі x відкладені центроїди однократних збуджень. З графіка видно, що із збільшенням довжини полімерного ланцюгу величини коефіцієнтів помітно зменшуються (піки на залежності стають менш вираженими).

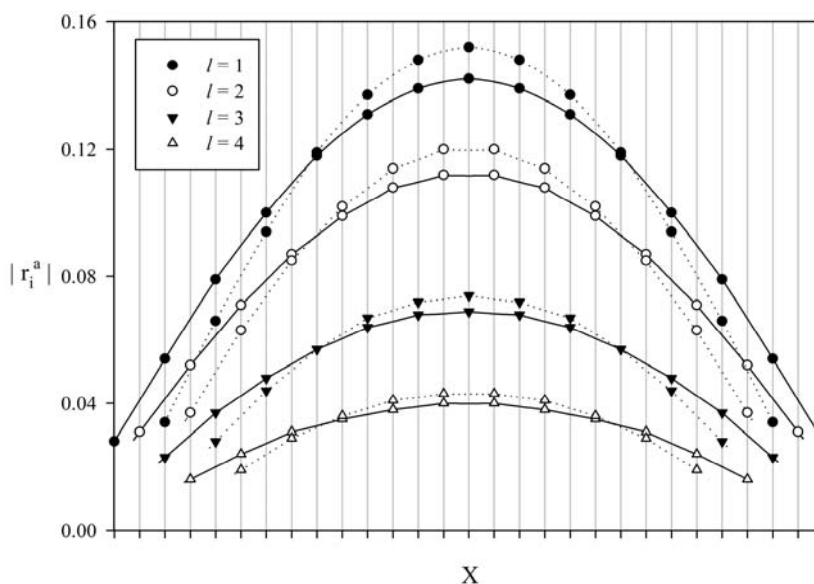


Рис. 4.14. Розподіл величин амплітуд r_1 вздовж полієнового ланцюга для різних шарів. (суцільною лінією показані значення для полієну $C_{30}H_{32}$, пунктирною – для $C_{26}H_{28}$).

Хвильова функція V_u^+ стану полієнів в методі *cue*-LR-CCSD також може бути описана в термінах V_l (табл. 4.14). В цілому, опис електронних кореляцій основного (A_g) та збудженого (B_u^+) станів в термінах *cue* подібні. Однак для збудженого стану характерні зменшення локальних на сусідніх збуджень. Однак, при схожому розподілі вкладів у хвильову функцію по шарах, існує принципова відмінність у значеннях амплітуд, що належать однаковим шарам для основного і збудженого станів. Дану обставину також можна проілюструвати на прикладі полієна $C_{30}H_{32}$. В табл. 4.15 представлені максимальні значення, середні значення, стандартні відхилення і кількість унікальних елементів для перших шести шарів амплітудних матриць операторів \hat{T}_2 та \hat{R}_2 .

Таблиця 4.14.

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

полієн	η	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	Σ_v
$C_{10}H_{12}$	1.042	0.307	0.408	0.187	0.078	0.020	–	1.111
$C_{20}H_{22}$	1.054	0.251	0.341	0.165	0.094	0.062	0.042	1.136
$C_{30}H_{32}$	1.056	0.235	0.316	0.147	0.081	0.056	0.045	1.178

За даними табл. 4.15 видно, що для основного стану існує поділ між шарами по величинам відповідних амплітуд. Максимальне значення $t^{(l)}$ помітно менше ніж середнє для попереднього *cue* шару. Розподіл для R_2 демонструє значний перетин значень $r^{(l)}$ для сусідніх l . У зв'язку з цим, як і говорилося раніше, очевидний підхід до вибору локальних наближень, який застосовується нами для побудови хвильової функції основного стану не придатний для вирішення проблеми обчислення збуджених станів. Однак, для побудови ефективного алгоритму розрахунку збуджених станів в методі *cue*-LR-CCSD, крім структури матриць операторів \hat{R}_1 і \hat{R}_2 можна використовувати розрідженість хвильової функції основного стану, а також особливості «виживання» двохелектронних інтегралів.

Таблиця 4.15

Значення максимальних елементів, середніх значень та стандартних відхилень амплітудних матриць операторів двократного збудження для основного та збудженого стану 1÷6 сие шарів для полієну C₃₀H₃₂.

N – кількість відповідних амплітуд.

l	T ₂			R ₂			N
	max(t ^(l))	⟨t ^(l) ⟩	σ _t	max(r ^(l))	⟨r ^(l) ⟩	σ _r	
1	1.74·10 ⁻¹	1.73·10 ⁻¹	3.08·10 ⁻⁴	0	0	0	15
2	3.92·10 ⁻²	2.46·10 ⁻²	9.45·10 ⁻³	1.62·10 ⁻²	7.11·10 ⁻³	5.17·10 ⁻³	112
3	9.20·10 ⁻³	4.46·10 ⁻³	2.96·10 ⁻³	8.95·10 ⁻³	3.10·10 ⁻³	2.39·10 ⁻³	338
4	2.44·10 ⁻³	1.24·10 ⁻³	7.74·10 ⁻⁴	4.16·10 ⁻³	1.66·10 ⁻³	1.09·10 ⁻³	672
5	1.16·10 ⁻³	4.52·10 ⁻⁴	3.09·10 ⁻⁴	2.81·10 ⁻³	8.94·10 ⁻⁴	6.42·10 ⁻⁴	1078
6	6.29·10 ⁻⁴	1.80·10 ⁻⁴	1.60·10 ⁻⁴	1.68·10 ⁻³	4.76·10 ⁻⁴	4.02·10 ⁻⁴	1520

Енергії синглетних електронних A_g → B_u⁺ переходів в полієнах представлені в табл. 4.16. Результати розрахунків наближеними методами порівнюються з результатами розповсюдженого методу CIS (*Configuration Interaction Singles*), методом FCI, і з експериментальними даними.

Таблиця 4.16

Енергії електронних збуджень (eV) A_g → B_u⁺ в полієнах (C_NH_{N+2}), отримані в рамках різних π-електронних методів.

N	CIS	sie-LR-CCSD	LR-CCSD	FCI	експ. [300,300]
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 [302]

З табл. 4.16, видно, що значення, які одержані в методах LR-CCSD та cue-LR-CCSD розрізняються незначно, крім того, вони виявляються досить близькі до результатів FCI розрахунків. Однак ці відмінності ростуть із збільшенням розміру системи (методи теорії CC дають дещо занижені результати), що в черговий раз вказує на складність урахування кореляційних ефектів для полієнової ланки. Залежність енергії найнижчого дозволеного переходу полієнів від довжини ланцюга представлена на рис. 4.15. В районі ділянки стабілізації ($N > 30$) відмінність між величинами, що одержані в методах cue-LR-CCSD і LR-CCSD стають більш помітними, але як і раніше не перевищують 5 %.

Граничні значення отримані з міркувань, що в координатах зворотної кількості електронів, в районі ділянки стабілізації, залежність для енергії збудження лінійна

$$E = E^\infty + E^0/N . \quad (4.29)$$

Така екстраполяційна процедура успішно буде використовуватись нами далі, при оцінках граничних (питомих) значень (гіпер)поляризованостей.

Таким чином, екстраполюючи залежність в області стабілізації можна отримати енергію $A_g \rightarrow B_u^+$ переходу для квазінескінченного ланцюга. Величини для деяких довгих полієнів, а також граничні значення представлені в табл. 4.17. Коефіцієнти кореляції при апроксимації лінійною залежністю (4.29) для інтервалу стабілізації перевищують 0.999.

Таблиця 4.17

Розраховані значення енергій (eB) $A_g \rightarrow B_u^+$ переходу для довгих полієнів, та значення, що отримані по процедурі екстраполяції (останній стовпчик).

N	20	30	40	50	∞
CIS	2.995	2.774	2.678	2.627	2.40
cue-LR-CCSD	3.532	3.357	3.283	3.240	3.07
LR-CCSD	3.477	3.263	3.170	3.121	2.90

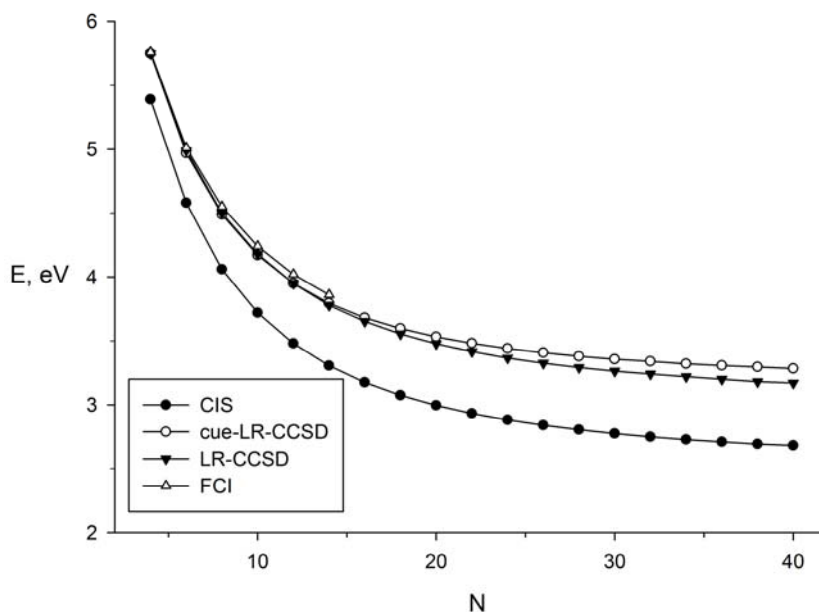


Рис. 4.15. Залежність енергії $A_g \rightarrow B_u^+$ переходу полієнів від кількості π -електронів.

За даними рис. 4.15 видно, що метод cue-LR-CCSD демонструє значення, які добре узгоджуються з результатами FCI розрахунку. При подальшому рості N cue-LR-CCSD значення відрізняються від LR-CCSD не більше ніж на 6%. Таким чином, запропонований підхід може з успіхом використовуватися для оцінки енергій спектральних переходів квазіодновимірних π -спряжених систем.

Через те, що полієни є альтернантними вуглеводнями, π -заряди на атомах карбону дорівнюють нулю. Отже, точність опису матричних елементів RDM1 можна перевірити на прикладі порядків зв'язку. На рис 4.16 представлена нумерація атомів, згідно з якою будуть вивчатися недіагональні елементи (RDM1) – $\rho_{\mu\nu}$. Крім матриці RDM1 нами були вивчені коулсонівські атомні ($\pi_{\mu\mu}$) та зв'язкові ($\pi_{\mu\nu,\mu\nu}$) самополяризованості (щодо коулсонівських поляризованостей див. [303,304]). Значення досліджуваних величин (полієн $C_{14}H_{16}$) представлено в табл. 4.18. Результати cue-CCSD розрахунків порівнюються із значеннями, що отримані методами МО Хюккеля, HF і FCI.

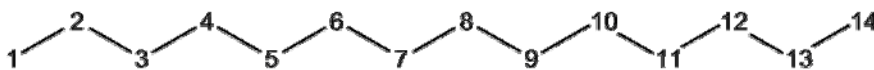


Рисунок 4.16. Нумерація атомів карбону у полієні $C_{14}H_{16}$.

Виходячи з даних, представлених в табл. 4.18, для порядків зв'язку метод HF дає поліпшення, відносно методу MO Гюккеля, при описі одинарних зв'язків, однак збільшує похибку для подвійних. Метод MP2 дає незначне поліпшення для усіх цих величин. Відносна похибка методу cue-CCSD для елементів матриці густини не перевищує одного відсотка порівняно з методом FCI (вона виявляється на рівні з результатами u-CCSD і r-CCSD розрахунків). Для атомних самополяризованостей, метод cue-CCSD демонструє практично повний збіг із результатами FCI. Для величин $\pi_{\mu\mu}$, метод HF надає помітне поліпшення щодо методу MOX, однак у порівнянні з FCI, помилка все ще залишається досить великою (до 30%). Зв'язкові коулсонівські самополяризованості також коректно описуються методом cue-CCSD, в той час як HF дає погіршення результатів відносно простого методу Гюккеля.

Все вищесказане свідчить про те, що метод cue-CCSD може з успіхом застосовуватися для визначення центрів електрофільної, нуклеофільної та радикальної атаки при реакція заміщення і приєднання. Будучи досить дешевим в обчислювальному плані він дозволяє отримати значення індексів реакційної здатності на рівні стандартних CCSD підходів. Результати HF розрахунку показали повну неспроможність при описі подібного роду характеристик.

Таблиця 4.18

Параметри π -електронного розподілу для молекули $C_{14}H_{16}$

$\rho_{\mu\nu}$	ρ_{12}	ρ_{23}	ρ_{34}	ρ_{45}	ρ_{56}	ρ_{67}	ρ_{78}
Hückel	0.907	0.411	0.827	0.442	0.813	0.449	0.810
HF	0.953	0.308	0.906	0.318	0.901	0.321	0.900
cue-CCSD	0.889	0.318	0.838	0.335	0.832	0.338	0.831
FCI	0.887	0.320	0.835	0.338	0.828	0.342	0.827
$ \pi_{\mu\mu} $	π_{11}	π_{22}	π_{33}	π_{44}	π_{55}	π_{66}	π_{77}
Hückel	0.251	0.169	0.207	0.189	0.201	0.196	0.198
HF	0.130	0.113	0.124	0.121	0.124	0.124	0.124
cue-CCSD	0.100	0.093	0.098	0.097	0.099	0.098	0.099
FCI	0.099	0.093	0.097	0.097	0.098	0.098	0.099
$ \pi_{\mu\nu,\mu\nu} $	$\pi_{12,12}$	$\pi_{23,23}$	$\pi_{34,34}$	$\pi_{45,45}$	$\pi_{56,56}$	$\pi_{67,67}$	$\pi_{78,78}$
Hückel	0.039	0.167	0.064	0.173	0.071	0.175	0.073
HF	0.014	0.138	0.028	0.145	0.031	0.146	0.031
cue-CCSD	0.065	0.175	0.083	0.184	0.086	0.186	0.087
FCI	0.066	0.174	0.086	0.186	0.091	0.188	0.091

Перейдемо тепер безпосередньо до вивчення якості опису нелінійно-оптичних характеристик методом cue-CCSD . Для цього були проведені розрахунки питомих (на π -електрон) поляризованостей і других гіперполяризованостей полієнів за допомогою методів HF, MP2, $\text{cue}_{(l)}\text{-CCSD}$ ($l=1\div 6$), cue-CCSD , u-CCSD , r-CCSD . Залежності від довжини ланцюгу π -спряження представлені на рис. 4.17 і 4.18.

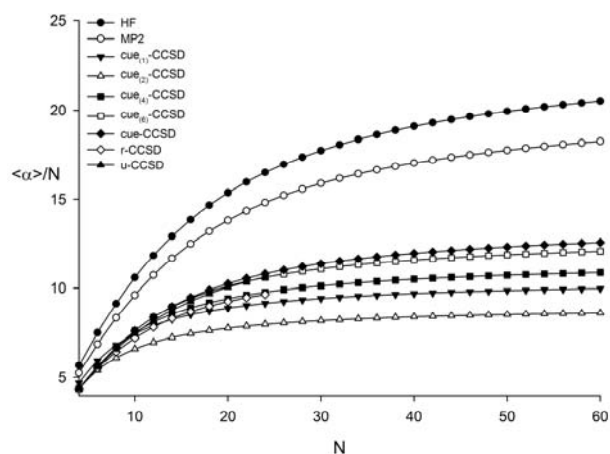


Рис. 4.17. Залежність середніх питомих (на π -електрон) поляризованостей від числа π -електронів в полієнах C_NH_{N+2} .

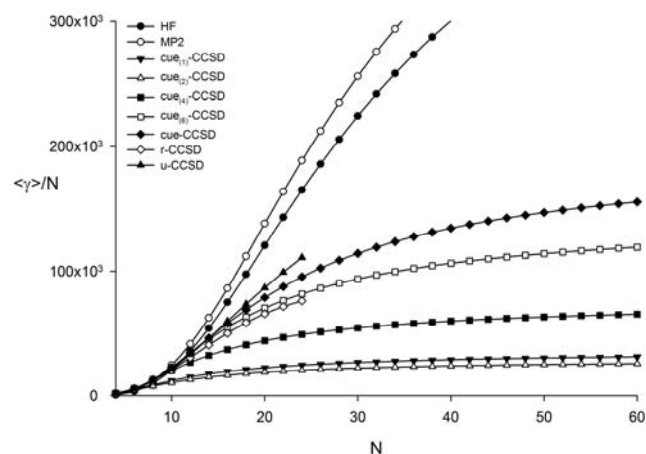


Рис. 4.18. Залежність середніх питомих (на π -електрон) гіперполяризованостей від числа π -електронів в полієнах C_NH_{N+2} .

З представлених рисунків видно, що результати, отримані в різних варіантах СС теорії схожі як за характером залежності, так і за величинами граничних значень. За результатами розрахунку можна зробити висновок про те, що питомі величини мають тенденцію до стабілізації із зростанням довжини ланцюга. Це спостереження має цілком фізично-обґрунтоване пояснення. Із збільшенням кількості електронів, кінцеві ефекти виявляються все менше, і, в граничному випадку, внески кожного наступної доданої мономерної ланки в досліджувані властивості повинні стати адитивними. Розраховані ж в методах HF і MP2 величини характеризуються більш вираженим зростанням щодо довжини полімерного ланцюга, та, по всій видимості, значно завищеною межею стабілізації.

До питання отримання граничних значень і впливу конформації ланцюга на величини оптичних характеристик нами були проведені розрахунки ряду регулярних полімерів, що відрізняються один від одного конформацією, а також

одного модельного полімеру. В якості характеристики що нас цікавить ми вибрали питому габаритну довжину полімеру

$$\rho_\alpha = \frac{L_\alpha}{N}, \quad (4.30)$$

де $\alpha \in \{x, y, z\}$, L_α – лінійна довжина полімеру вздовж певної осі, а N – кількість π -електронів.

На рис. 4.19 представлені структури полієнових ланцюгів досліджуваних конформацій (A – *транс*; B – *цис*; C – *транс/цис* комбінація; D – лінійна). На рис. 4.20 представлено залежність ρ_x від зворотної кількості π -електронів для цих систем відповідно до їх просторової орієнтації відносно осей координат.

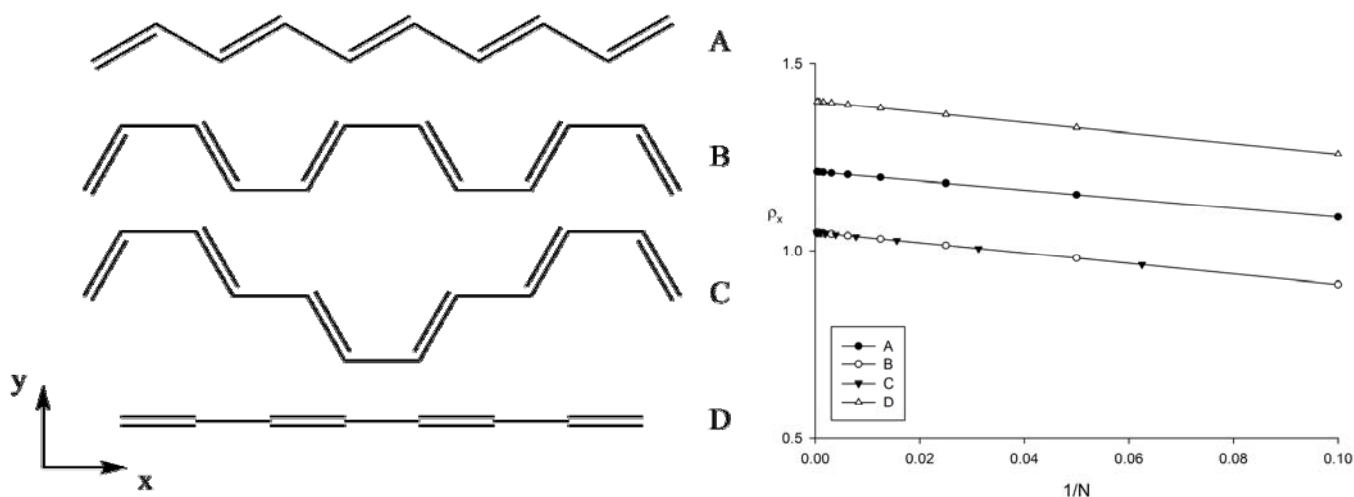


Рис. 4.19. Конформації полієнів.

Рис. 4.20. Габаритна довжина полієнів як функція оберненої кількості π -електронів.

Очевидно, що при просторовій орієнтації, що показана на рис. 4.19, ρ_z дорівнює нулю, а ρ_y при $N \rightarrow \infty$ також прагне до нуля. Дана обставина справедлива для всіх квазіодновимірних систем. Отже, із зростанням полієнового ланцюга, домінуючий внесок, який прагне 100 % буде забезпечуватися саме поздовжньою компонентою.

Однак, вказані вище зауваження тривіальні й не такі цікаві як величини граничних значень ρ_x . Залежність, представлена на рис. 4.20 відповідає рівнянню

$$\rho_x = \rho_x^\infty + \rho_x^0 N^{-1}, \quad (4.31)$$

де ρ_x^∞ – гранична питома габаритна довжина полімеру, а ρ_x^0 – параметр, який відповідає за «кінцевий» внесок. Отже кінцеві ефекти спадають лінійно в координатах зворотного числа π -електронів. У зв'язку з цим, у своїх розрахунках, для отримання граничних характеристик ми використовуємо залежності середніх питомих поляризованостей та других гіперполяризованостей від зворотної кількості електронів. У цих координатах, інтервал, що відповідає області, де величина стабілізувалася відповідає лінійній ділянці.

$$\langle \alpha \rangle / N = \alpha^\infty + \alpha_0 N^{-1}, \quad (4.32)$$

$$\langle \gamma \rangle / N = \gamma^\infty + \gamma_0 N^{-1}. \quad (4.33)$$

Апроксимуючи лінійну ділянку можна отримати граничні значення питомих $\langle \alpha \rangle$ і $\langle \gamma \rangle$. У табл. 4.19 представлені параметри рівняння 4.31, а також отримані екстраполяцією граничні питоми поздовжні компоненти α та γ . Апроксимація для полієнів проводилася на інтервалі 50 ÷ 60 атомів. Для цього інтервалу значення добротності апроксимації більше 0.999. Слід припустити, що значення поздовжніх компонент нелінійно-оптичних характеристик для полієнів різної конформації корелюють з питоною габаритною довжиною полімеру в напрямку, вздовж якого ця компонента обчислюється.

Таблиця 4.19

Граничні питоми (на π -електрон) параметри полієнів різної конформації

конформація	ρ_x^∞	ρ_x^0	α_{xx}^∞	$\gamma_{xxx}^\infty / 10^5$
A	1.21	-1.21	38.2	9.8
B	1.05	-1.40	24.2	4.9
C	1.05	-1.40	23.6	5.0
D	1.40	-1.40	57.9	18.4

На підтвердження цього, були розраховані коефіцієнти кореляції між величиною ρ_x^∞ і величинами α_{xx}^∞ і γ_{xxx}^∞ , які, для даних, що представлені в табл. 4.19, дорівнюють відповідно $R_{\rho/\alpha} = 0.9988$ і $R_{\rho/\gamma} = 0.9939$. Звідси випливає важливий висновок, що в

межі при $N \rightarrow \infty$, величини (гіпер)поляризованостей різних полієнів не залежить від конформації, а залежать лише від довжини полімеру, причому лінійно. Заради справедливості варто відмітити, що дані коефіцієнти кореляції отримані на підставі лише чотирьох значень, тому варто з обережністю ставитися до них. Однак, на користь цього висновку свідчить також та обставина, що величини ρ_x^∞ для систем В і С збігаються, при цьому відмінності у величинах α_{xx}^∞ і γ_{xxx}^∞ для цих систем незначні.

Залежності питомих характеристик від зворотної кількості π -електронів представлені на рис. 4.21 і 4.22. За описаною вище екстраполяційною процедурою були отримані граничні значення поляризованостей і других гіперполяризованостей для методів, зазначених на рис. 4.17 і 4.18 (крім u-CCSD і r-CCSD). У табл. 4.20 представлені параметри рівнянь 4.32 і 4.33 для *транс*-полієнів.

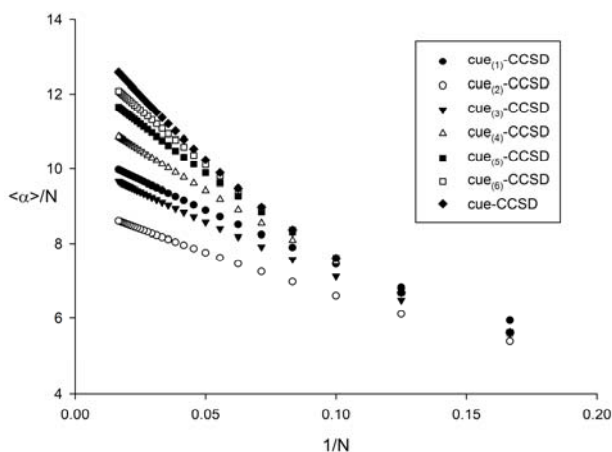


Рис. 4.21. Полієни. Залежність питомої поляризованості від зворотного числа π -електронів.

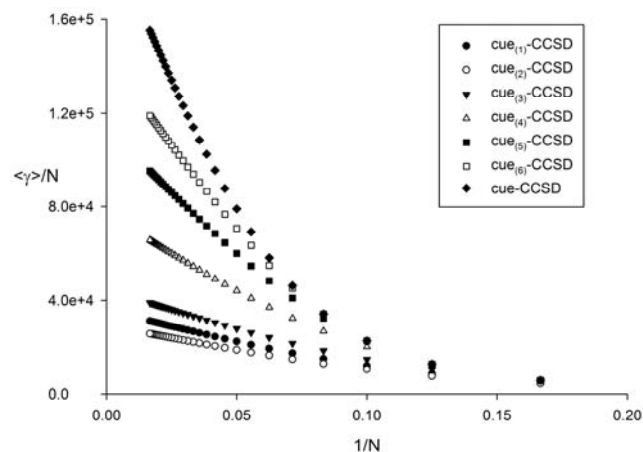


Рис. 4.22. Полієни. Залежність питомої другої гіперполяризованості від зворотного числа π -електронів.

Як і очікувалося, результати, отримані в методах HF і MP2 виявляються сильно завищені (для HF майже в три рази відносно методу cue-CCSD для другої гіперполяризованості). Крім завищеного граничного значення, ці методи дають якісно невірну залежність досліджуваних властивостей від довжини полімерного ланцюга. Отже такі методи є непридатними для опису оптичних нелінійностей для систем з сильною кореляцією.

Найбільше з отриманих значень $\langle \gamma \rangle^\infty$ дає оцінку максимально можливим величинам оптичних нелінійностей для полієнів будь-яких конформацій.

Таблиця 4.20

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

	HF	MP2	cue _(l) -CCSD						cue-CCSD
			l=1	l=2	l=3	l=4	l=5	l=6	
$\langle \alpha \rangle^\infty$	23.43	20.73	10.52	9.04	10.21	11.61	12.55	13.09	13.82
$\langle \alpha \rangle_0$	-174.4	-148.4	-33.21	-26.10	-33.41	-44.58	-54.10	-60.52	-75.10
$\langle \gamma \rangle^\infty / 10^5$	5.92	6.53	0.36	0.29	0.45	0.77	1.14	1.45	1.99
$\langle \gamma \rangle_0 / 10^6$	-11.7	-12.7	-0.28	-0.22	-0.35	-0.67	-1.11	-1.54	-2.64

Як зазначалося в розділі, що присвячено особливостям побудови ієрархії локальних наближень в рамках моделі *cue*, локальні обмеження стосуються тільки амплітудної матриці кластерного оператора T_2 . Важливість урахування усіх однократних збуджень можна проілюструвати на прикладі даних табл. 4.21, де представлені значення другої гіперполяризованості, що отримані за умови обмеження також і набору однократних збуджень для полієнів C₁₀H₁₂ та C₂₀H₂₂ (жирним виділено значення з обмеженням на t_1 амплітуди).

Таблиця 4.21

Другі середні гіперполяризованості без обмеження на t_1 амплітуди (стандартний шрифт) і з обмеженням (жирним)

	l=1	l=2	l=3	l=4	cue-CCSD
C ₁₀ H ₁₂	6.10 / 0.10	4.96 / 1.81	6.95 / 5.41	9.62 / 9.17	10.9
C ₂₀ H ₂₂	22.8 / 0.24	18.1 / 4.91	26.7 / 17.6	42.8 / 37.2	77.5

Виходячи зі значень табл. 4.21 видно, що орбітальна релаксація, яка забезпечується оператором \hat{T}_1 , відіграє важливу роль в описі нелінійно-оптичних властивостей в рамках методу cue-CCSD. Це особливо помітно на низьких рівнях

локальної теорії. Через те, що обчислювальна складність, в основному визначається знаходженням амплітуд оператора \hat{T}_2 , у своїх розрахунках обмеження на набір однократних збуджень ми не накладаємо.

Грунтуючись на даних, що отримані для полієнів різної конформації варто очікувати, що полііни, будуть проявляти значні оптичні нелінійності. Даний полімер є лінійним і містить дві ортогональні π -підсистеми (рис. 4.23). У π -електронному наближенні потрійний зв'язок ми моделюємо як два подвійні зв'язки, однаково розташовані в просторі, але матричні елементи остова між якими (між підсистемами) дорівнюють нулю.



Рис. 4.23. Будова ацетиленових вуглеводнів в π -наближенні на прикладі діацетилену.

Взаємодія між ортогональними підсистемами ацетиленових вуглеводнів має чисто кореляційну природу. Для з'ясування інтенсивності цієї взаємодії та її вплив на значення оптичних характеристик розглянемо поліін $C_{12}H_2$. У методі HF дана система являє собою два невзаємодіючих лінійних полієна з шістьма атомами вуглецю. Згідно з цим, в π -електронному наближенні виконується співвідношення

$$E_{HF}(C_{12}) = 2E_{HF}(C_6). \quad (4.34)$$

Виходячи з цього, очікується, що метод HF буде демонструвати завищені значення других гіперполяризованостей.

Енергію взаємодії між π -підсистемами (в методах, які враховують ЕК) можна отримати згідно наступного виразу:

$$E_{int} = 2E(C_6H_8) - E(C_{12}H_2). \quad (4.35)$$

В табл. 4.22 представлені значення енергії кореляції, енергії взаємодії підсистем та її внесок в енергію кореляції:

$$\varepsilon_{int} = 100\% \cdot \frac{E_{int}}{E_{corr}}. \quad (4.36)$$

Метод MP2 значно завищує внесок E_{int} в енергію кореляції електронів, проте очікується, що значення гіперполяризованостей, одержаних у рамках даного методу виявляться більш точними у порівнянні з методом HF. У той же час обидва варіанти методу CCSD дають досить близьке значення ε_{int} в порівнянні з методом FCI, що дає підставу припускати коректність і опису нелінійно-оптичних характеристик.

Таблиця 4.22

Енергія кореляції полііна C_{12}H_2

	MP2	cue-CCSD	CCSD	FCI
E_{corr}, eB	-2.4123	-3.2525	-3.2418	-3.3528
E_{int}, eB	-1.5548	-1.3173	-1.3048	-1.3997
$\varepsilon_{\text{int}}, \%$	64.5	40.5	40.2	41.7

У табл. 4.23 представлені граничні значення (гіпер)поляризованостей для поліінів, що отримані екстраполяцією за такою ж процедурою як і для полііна (формули 4.32, 4.33).

Таблиця 4.23

Граничні питомі поляризованості та другі гіперполяризованості поліінів в різних квантово-хімічних підходах (ат. од.)

	HF	MP2	cue(l)-CCSD						cue-CCSD
			$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$	$l=6$	
$\langle \alpha \rangle^\infty$	18.42	14.82	7.91	6.88	8.46	10.08	11.17	11.77	12.51
$\langle \alpha \rangle_0$	-97.09	-70.23	-57.77	-46.57	-67.08	-94.39	-116.8	-131.7	-156.8
$\langle \gamma \rangle^\infty / 10^5$	4.38	5.62	0.29	0.20	0.35	0.71	1.16	1.54	2.15
$\langle \gamma \rangle_0 / 10^6$	-6.39	-7.87	-0.47	-0.31	-0.59	-1.35	-2.43	-3.49	-5.65

Якщо зіставити граничні значення для поздовжньої компоненти другої гіперполяризованості лінійного полііна та полііна ($18.4 \cdot 10^5$ ат. од. та $10.8 \cdot 10^5$ ат. од. відповідно) можна зробити певний висновок про вплив взаємодії ортогональних π -підсистем на ці властивості. Коефіцієнт неадитивності становить 1.5 для

поляризованості та 1.7 для другої гіперполяризованості, що свідчить про різний ступінь впливу межсистемної взаємодії на окремі оптичні параметри.

Варто також відзначити, що неточне урахування ефектів електронної кореляції не дозволяє адекватно оцінити весь набір електронно-оптичних ефектів. Цьому свідчить той факт, що співвідношення $\langle \alpha \rangle_{HF}^{\infty} / \langle \alpha \rangle_{cue-CCSD}^{\infty} = 1.47$ більш ніж співвідношення $\langle \alpha \rangle_{MP2}^{\infty} / \langle \alpha \rangle_{cue-CCSD}^{\infty} = 1.18$, в той же час $\langle \gamma \rangle_{HF}^{\infty} / \langle \gamma \rangle_{cue-CCSD}^{\infty} = 2.04$ менше ніж співвідношення $\langle \gamma \rangle_{MP2}^{\infty} / \langle \gamma \rangle_{cue-CCSD}^{\infty} = 2.61$. Урахування кореляції на рівні MP2 призводить до поліпшення результатів розрахунку для поляризованості, і одночасно погіршує для другої гіперполяризованості.

Систематичне підвищення рівня $cue(l)$ -CCSD теорії навіть до рівня $l=6$ виявляється недостатнім для точного опису нелінійно-оптичних характеристик, хоча на відміну від методу MP2, уточнення структури хвильової функції призводить до поступового наближення до точних значень відразу для всього набору молекулярних характеристик. Також, зазвичай, більш низький рівень теорії дає оцінку знизу для шуканої величини.

Чималий інтерес прикутий до полімеру, який можна інтерпретувати як комбінацією полієна і полііна – полідіацетилен [305]. Для порівняння, в табл. 4.24 представлені дані для ізо- π -електронних представників трьох полімерів (полієн $C_{28}H_{30}$, полідіацетилен $C_{18}H_{10}$ та поліін $C_{14}H_2$).

Таблиця 4.24

(Гіпер)поляризованості ізо- π -електронних полієнів, полієнів та фрагменту полідіацетилену (ат. од.)

	$\langle \alpha \rangle / N_{el}$	$\langle \alpha \rangle / N_{at}$	$\langle \gamma \rangle / N_{el}$	$\langle \gamma \rangle / N_{at}$
$C_{28}H_{30}$	11.2	11.2	1.09	1.09
$C_{18}H_{10}$	6.2	9.7	0.35	0.55
$C_{14}H_2$	7.3	14.5	0.42	0.65

Значення для полідіацетилену виявляється менше ніж відповідні для полієна та полііна. Це пояснюється, вочевидь тим, що додавання неспряжених між собою додаткових потрійних зв'язків, надає практично адитивний вклад, але призводить до скорочення питомої довжини.

За аналогією з представленням структури хвильової функції в структурно-хімічних термінах, розглянемо розбиття (гіпер)поляризованостей на окремі внески від кожного атома (техніка гіпермоментів описана нами в підрозділі 2.7).

На рис. 4.24 зображено розподіл α - (чорний) і γ -зарядів (білий) вздовж ланцюга для полієна $C_{34}H_{36}$, що отримано в методі *sue*-CCSD. Зважаючи на наявність у досліджуваної системи центру інверсії, β -заряди і β -моменти дорівнюють нулю. На рис. 4.25 представлені внески в α_{xx} (чорний) і γ_{xxxx} (білий) від етиленових фрагментів полієна. По осі x гістограми відкладені центроїди етиленових фрагментів. Початок системи координат знаходиться в центрі інверсії полієна. Полімер витягнутий уздовж осі x .

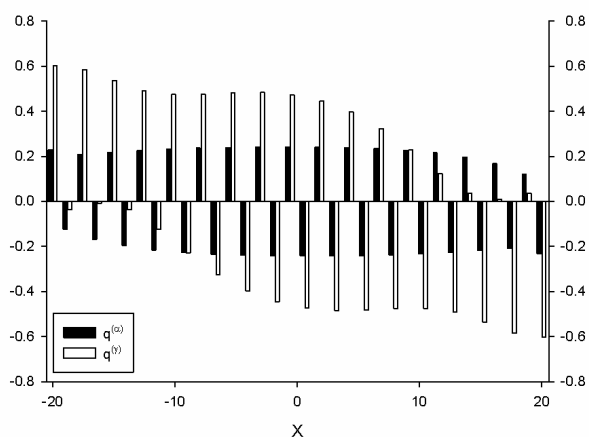


Рис. 4.24. Просторовий розподіл α - і γ - зарядів в *транс*-полієні $C_{34}H_{36}$.

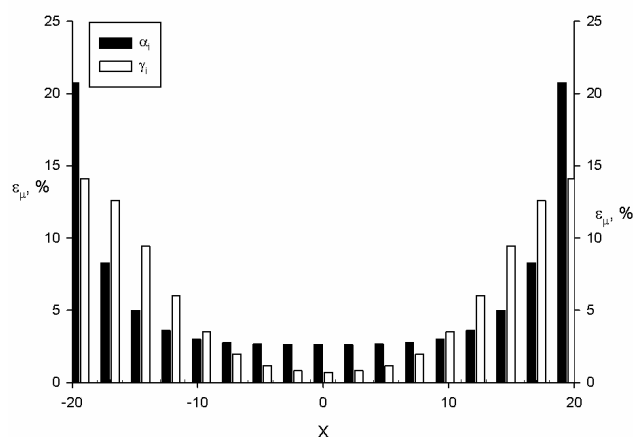


Рис. 4.25. Внески в α_{xx} та γ_{xxxx} від етиленових фрагментів в *транс*-полієні $C_{34}H_{36}$.

Розподіл α -зарядів характеризується чергуванням знаків при майже постійних значеннях уздовж всього ланцюга з невеликим відхиленням на крайових атомах. Для γ -зарядів, на сусідніх атомах, особливо близько до краю ланцюга, значення розрізняються на величину порядку 0.6. Ця відмінність, по мірі наближення до центру, повільно спадає. Розподіл α - та γ -зарядів мало змінюється із зростанням полімерного ланцюга. При переході між полієнами $C_{22}H_{24}$ та $C_{32}H_{34}$ сумарні α - та γ -заряди на крайньому етилені змінюється в інтервалах $0.107 \div 0.108$ і $0.536 \div 0.566$ відповідно. Чергування знаків гіперзарядів гарантує, що в присутності поля

з'явиться хвиля зарядів на атомах. Заряди на етиленах, у свою чергу, будуть рости з ростом напруженості прикладеного вздовж ланцюга електричного поля.

Найбільші внески в поздовжні компоненти поляризованостей та других гіперполяризованостей вносять крайові етиленові фрагменти (при зазначеному раніше розташуванні молекули відносно початку координат). Це пояснюється тим, що атоми цих фрагментів віддалені від центру полімеру (відповідно при зарядах стоїть найбільший множник), а заряди на них досягають найбільшого для ланцюга значення. Таким чином, для системи $C_{34}H_{36}$ до 42% компоненти поляризованості описується двома крайніми етиленами (один зліва, один зправа). Для γ_{xxxx} цей внесок характеризується більш скромним значенням в 28%, але по мірі віддалення від країв внесок у другу гіперполяризованості спадає значно повільніше ніж у випадку α_{xx} . В граничному стані, внесок від крайових етиленових фрагментів оцінюється величиною порядку 40% і 25% для α_{xx} та γ_{xxxx} відповідно. Для всіх полієнів, починаючи з $C_{22}H_{24}$, внески від усіх етиленів (але не окремих атомів) уздовж полімерного ланцюга є додатними.

На жаль, розкладання характеристик на доданки від кожного атома або етиленового фрагменту не дозволяє виділити значення, яке відповідало б кінцевим ефектам з огляду на те, що ці ефекти не характеризуються окремими числами, а впливають на розподіл атомних гіперзарядів уздовж всього ланцюга.

4.3. Поліциклічні ароматичні вуглеводні

У даному підрозділі будуть розглянуті різні представники поліциклічних ароматичних вуглеводнів (рис. 4.2): лінійні (G) і кутові (H) поліацени, полібензоциклобутадієни (I), полі-пара-хінодіметани (J), поліфенілені (K), сополімери полієна та полі-пара-хінодіметана (L) і полі-пара-стильбени (M). Крім того, для прояснення питань, пов'язаних з впливом конформації на значення шуканих характеристик для циклічних систем, додатковому вивченню підлягають молекули карбогеліценів, які представляють собою закручений в спіраль поліаценовий ланцюг. Структура карбогеліценів представлена на рис. 4.26. Торсіонні кути внутрішньої грані цієї системи задані рівними 25° .

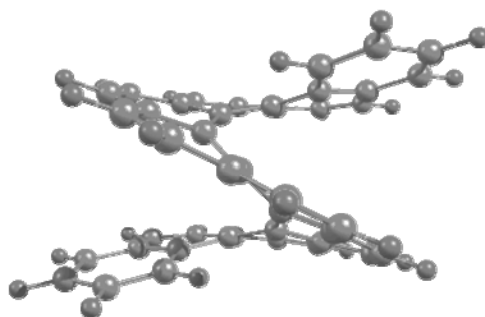


Рис. 4.26. Геометрична будова карбогеліцена.

Для поліфеніленів торсіонні кути для двох сусідніх кілець задані рівними 45° . Про залежність поляризованості і другої гіперполяризованості від кута взаємного розвороту бензенових кілець в поліфеніленовому ланцюзі буде сказано нижче.

Всі представлені системи містять шестичленні ароматичні цикли, тому крім усього іншого можна розглядати питомі (на бензенове кільце) поляризованості та гіперполяризованості. Значення $\langle a \rangle$ та $\langle \gamma \rangle$ для бензену, які отримані в методах HF, MP2 і *cue*-CCSD, представлені в табл 4.25.

Таблиця 4.25

Середня поляризованість і гіперполяризованість молекули бензену (*ат. од.*)

	HF	MP2	<i>cue</i> -CCSD
$\langle a \rangle$	25.94	25.74	25.06
$\langle \gamma \rangle$	844.9	905.8	2603.3

Розпочнемо, тепер аналіз будови хвильової функції основного стану для ланцюжків лінійних поліаценів. У табл. 4.26 представлені дані, що характеризують ефективність локальних наближень методу *sie*-CCSD, які базуються на аналізі хвильової функції (для пояснення величин таблиці див. підрозділ 4.2, формули (4.11-4.14)).

Таблиця 4.26

Параметри локальності хвильової функції методу *sie*-CCSD

<i>l</i>	поліацен C ₄₂ H ₂₄					поліацен C ₅₀ H ₂₈				
	$\varepsilon_{\parallel}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_N^{(l)}, \%$	$\varepsilon^{(l)}$	$\bar{\varepsilon}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_{corr}, \%$	$\varepsilon_{\parallel}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_N^{(l)}, \%$	$\varepsilon^{(l)}$	$\bar{\varepsilon}^{(l)}, \%$	$\varepsilon_{corr}, \%$
1	37.80	0.02	1750	93.53	83.40	36.99	0.01	2890	93.42	83.95
2	28.46	0.26	108	5.73	16.26	28.26	0.16	181	5.83	15.70
3	24.42	2.00	12.2	0.65	0.22	24.87	1.21	20.5	0.66	0.21
4	7.24	4.96	1.46	0.08	0.09	7.59	3.08	2.46	0.08	0.10
5	1.65	8.51	0.19	0.01	0.03	1.79	5.44	0.33	0.01	0.03
6	0.34	12.06	0.03	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	0.39	7.99	0.05	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$
залишок	0.09	72.19	—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	0.11	82.11	—	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$

З даних видно, що для якісного опису кореляційних ефектів конденсованих ароматичних вуглеводнів потрібен більш високий рівень теорії ніж у випадку полієнів, попри те, що полієни характеризуються великими значеннями енергії електронної кореляції. Незважаючи на це, зберігається спостережувана для полієнів картина: домінуючий внесок у хвильову функцію все ще вносить мала кількість матричних елементів оператора \hat{T}_2 . Величина $\bar{\varepsilon}^{(l)}$ (частка хвильової функції, що пов'язана із збудженнями *l*-шару, %) швидко стабілізується із зростанням довжини ланцюга. Більше 99 % енергії кореляції описується першими двома *sie* шарами в повному *sie*-CCSD методі.

В табл. 4.27 представлений відсоток урахування ефектів ЕК відносно методу *sie*-CCSD. На відміну від випадку полієнів, локальні методи першого і другого рівня демонструють менший відсоток урахування ЕК ніж MP2. Проте, як і раніше, спостерігається швидка збіжність енергії кореляції по мірі збільшення кількості

шарів. У граничному стані, починаючи з $\text{cse}_{(4)\text{-CCSD}}$, враховується більш 90 % кореляційної енергії. Незважаючи на низький рівень (відносно MP2) урахування ЕК, в методах з $l=1$ і $l=2$, очікується, що всі локальні наближення будуть характеризуватися коректною поведінкою залежності досліджуваних властивостей від розміру системи.

Таблиця 4.27

Відсоток урахування електронної кореляції в MP2 і $\text{cse}_{(l)\text{-CCSD}}$ моделях відносно повного cse-CCSD метода. У останньому рядку значення питомої енергії електронної кореляції (eB)

	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{20}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{28}$	$\text{C}_{58}\text{H}_{32}$	∞
MP2	50.1	50.3	50.4	50.5	50.5	50.7
$\text{cse}_{(2)\text{-CCSD}}$	49.2	42.8	39.0	36.4	34.5	23.3
$\text{cse}_{(3)\text{-CCSD}}$	90.8	86.4	83.6	81.6	80.2	71.7
$\text{cse}_{(4)\text{-CCSD}}$	99.6	98.0	97.0	96.2	95.6	92.1
$\text{cse}_{(5)\text{-CCSD}}$	99.9	99.8	99.5	99.3	99.1	98.1
$\text{cse}_{(6)\text{-CCSD}}$	100.0	≈ 100.0	≈ 100.0	99.9	99.8	99.3
cse-CCSD	0.1658	0.1697	0.1723	0.1742	0.1756	0.1838

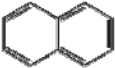
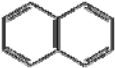
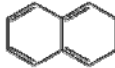

У табл. 4.28 показані внески збуджень різної кратності в загальну хвильову функцію для стандартного CCSD методу (реалізованому на Гартрі-Фоківських МО) і для методу cse-CCSD з двома різними варіантами референсного стану для нафталіну та антрацену. У разі стандартного підходу, картина якісно не відрізняється від випадку полієнів, більше того, величина Σ_W для поліаценів виявляється меншою в порівнянні з *ізо- π* -електронними аналогами серед полієнів. Шестикратні збудження як і раніше, для полієнів, виявляються значно більш важливими ніж трьох- і п'ятикратні.

При переході від менш до більш симетричного референсного стану, в методі cse-CCSD спостерігається зменшення ступеня перебудови хвильової функції, що характеризується величиною Σ_W . Це пов'язано зі зменшенням евклідової норми

амплітудної матриці t_1 при переході до більш коректного (в HF сенсі) референсного стану (табл. 4.29). Найбільший з внесків у хвильову функцію вноситься двократними збудженнями, що в першу чергу визначається внеском від t_1^2 (табл. 4.30). Далі внески закономірно зменшуються в міру збільшення кратності збудження.

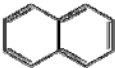
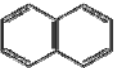
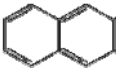
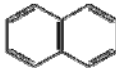
Таблиця 4.28

Внески від конфігурацій різної кратності в хвильову функцію CCSD отримані для базису MO (HF) та *sie* з двома способами розташування подвійних зв'язків

базис	Нафталін			Антрацен		
	МО			МО		
W_1	$0.587 \cdot 10^{-4}$	1.794	1.549	$0.571 \cdot 10^{-3}$	2.561	2.320
W_2	0.124	2.259	1.515	0.194	4.370	3.283
W_3	$0.480 \cdot 10^{-5}$	1.505	0.803	$0.718 \cdot 10^{-4}$	4.456	2.806
W_4	$0.517 \cdot 10^{-2}$	0.775	0.319	$0.135 \cdot 10^{-1}$	3.423	1.764
W_5	$0.117 \cdot 10^{-6}$	0.209	$0.690 \cdot 10^{-1}$	$0.321 \cdot 10^{-5}$	1.794	0.760
W_6	$0.878 \cdot 10^{-4}$	$0.464 \cdot 10^{-1}$	$0.150 \cdot 10^{-1}$	$0.445 \cdot 10^{-3}$	0.727	0.261
Σ_w	0.129	6.588	4.270	0.209	17.33	11.19

Таблиця 4.29

Квадрати евклідових норм амплітудних матриць t_1 і t_2 в методах CCSD (базис MO) і *sie*-CCSD (два референсних стана)

базис	нафталін			антрацен		
	МО			МО		
$\sum(t_i^a)^2$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-1}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^0$	$1.2 \cdot 10^0$
$\sum(t_{ij}^{ab})^2$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$

Внески (%) в хвильову функцію метода CCSD доданків різних типів в базисах MO (HF) і *sie* для поліаценів C₁₀H₈, C₁₈H₁₂ и C₂₆H₁₆.

Величини нормовані на 100 %

	C ₁₀ H ₈		C ₁₈ H ₁₂		C ₂₆ H ₁₆	
	MO	<i>sie</i>	MO	<i>sie</i>	MO	<i>sie</i>
t ₁	0.05	44.30	0.54	19.09	0.85	8.96
t ₂	95.95	7.87	90.08	4.35	83.55	2.54
t ₁ ²	≈0	27.43	≈0	25.58	≈0	18.52
t ₂ t ₁	≈0	6.95	0.10	9.80	0.29	9.25
t ₁ ³	≈0	8.61	≈0	19.86	≈0	23.34
t ₂ ²	4.00	0.73	9.28	1.15	15.31	1.28
t ₂ t ₁ ²	≈0	2.68	≈0	10.2	≈0	15.97
t ₁ ⁴	≈0	1.44	≈0	9.98	≈0	20.13
Σ ₁	0.05	81.77	0.54	74.51	0.85	70.94
Σ ₂	99.95	8.60	99.36	5.50	98.86	3.82
Σ _{1x2}	≈0	9.63	0.10	20.00	0.29	25.24
Σ _w	0.129	4.186	0.307	20.45	0.561	64.96

Розглянемо тепер структуру хвильової функції методу CCSD (табл. 4.31).

Таблиця 4.31

Частки збуджень в структурі *sie*-CCSD та LCCSD хвильових функцій поліаценів. Наведені в таблиці значення V_i перенормовані на одиницю

поліацен	базис	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	Σ _v
C ₁₀ H ₈	LMO	0.420	0.470	0.110	–	–	–	0.129
	<i>sie</i>	0.026	0.652	0.322	–	–	–	4.186
C ₁₈ H ₁₂	LMO	0.327	0.298	0.273	0.074	0.029	–	0.307
	<i>sie</i>	0.011	0.230	0.311	0.286	0.161	–	20.45
C ₂₆ H ₁₆	LMO	0.258	0.235	0.295	0.107	0.046	0.043	0.561
	<i>sie</i>	0.006	0.098	0.153	0.243	0.232	0.180	64.96

Нагадаємо, що LCCSD відповідає CCSD розрахунку з локалізованими за процедурою Піпека-Мезеєя HF орбіталям (LMO).

Очевидно, що через наявність більшої кількості різних типів переходів між етиленовими фрагментами, для поліаценів розподіл вкладів по *сue* шарам матиме принципово інший характер. У базисі локалізованих МО HF (LMO), через малість евклідової норми матриці t_1 , по мірі збільшення «довжини» збуджень, величини V_i мають тенденцію до зменшення. У базисі *сue*, вклади розподілені між *сue* шарами. Це пояснює досить малі відсотки урахування ЕК для низьких рівнів теорії.

Через те, що поліацени характеризуються більш складною структурою хвильової функції, для адекватного опису потрібен більш високий рівень теорії. Варто очікувати, що інші альтернативні поліциклічні ароматичні вуглеводні, що розглядаються в цьому розділі, будуть також вимогливі до вибору «радіуса кореляції».

Вивчаючи коулсонівські атомні самополяризованості конденсованих вуглеводнів можна визначити центри атаки при реакціях електрофільного заміщення. Першорядним буде атом, для якого величина $\pi_{\mu\mu}$ найбільша за абсолютним значенням. Метод *сue*-CCSD в порівнянні з FCI для полієнів продемонстрував високу точність опису самополяризованостей, однак з огляду на те, що для поліаценів *сue*-референсні стани в значній мірі відрізняються від HF детермінанта (у порівнянні з полієнами), варто очікувати, що розраховані $\pi_{\mu\mu}$ значення будуть гірше описуються в рамках запропонованого підходу.

На рис. 4.27 представлено нумерацію атомів для молекули нафталіну. Подвійні зв'язки розставлені таким чином, щоб сформувати найкращий можливий референсний стан (відповідає симетрії D_{2h}).

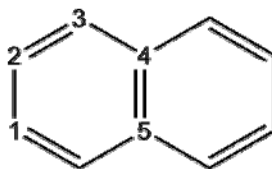


Рис. 4.27. Нумерація атомів в молекулі нафталіну.

Значення коулсонівських поляризованостей нафталіну, що отримані в методі МО Хюккеля, HF, *u*-CCSD, *сue*-CCSD і FCI, представлені в табл. 4.32. З даних видно, що відносна похибка методу *сue*-CCSD при описі атомних

самополяризованостей становить величину порядку 1 %, а для зв'язкових – порядку 10 %. Метод u-CCSD дозволяє отримати ці величини з відносною похибкою не більше 1 %. Незважаючи на помітні розбіжності у вказаних значеннях, усі методи якісно вірно показують центр нуклеофільної атаки в молекулі нафталіну.

Таблиця 4.32

Самополяризованості атом-атом та зв'язок-зв'язок в молекулі нафталіну

	Hückel	HF	cue-CCSD	u-CCSD	FCI
π_{22}	-0.1780	-0.1390	-0.1140	-0.1158	-0.1152
π_{33}	-0.1947	-0.1432	-0.1157	-0.1168	-0.1163
π_{44}	-0.1450	-0.1317	-0.1126	-0.1141	-0.1133
$\pi_{12,12}$	-0.1299	-0.1447	-0.1789	-0.1641	-0.1643
$\pi_{23,23}$	-0.0919	-0.0929	-0.1373	-0.1163	-0.1181
$\pi_{34,34}$	-0.1267	-0.1399	-0.1613	-0.1511	-0.1518
$\pi_{45,45}$	-0.1113	-0.1018	-0.1408	-0.1170	-0.1184

Для вивчення впливу ступеня урахування ЕК на шукані властивості для поліаценів, ми отримали значення поляризованостей та другий гіперполяризованостей для різних рівнів теорії cue-CCSD. На рис. 4.28 та 4.29 представлені залежності питомих (на π -електрон) величин $\langle \alpha \rangle$ і $\langle \gamma \rangle$ від кількості π -електронів.

Результати розрахунку демонструють принципову відмінність від аналогічних величин для полієнів. Для полієнів підвищення рівня cue_(l)-CCSD теорії призводило до систематичного наближення шуканих величин до точних cue-CCSD значень. Для поляризованостей наближення, що враховує тільки локальні збудження, демонструє сильно завищені значення в порівнянні з іншими, проте дає якісно вірну якісну картину залежності від кількості електронів і, все ще, дозволяє отримати більш точні ніж методи HF і MP2 граничні значення. Для другої гіперполяризованості, картина частково повторюється. Результати розрахунку cue_(l)-CCSD методом вибиваються із загальної залежності, проте цього разу граничне значення не завищені щодо cue-CCSD. Починаючи з $l=2$ розширення набору збуджень

приводить до систематичного поліпшенню значень. На залежності для гіперполяризованості проглядається аналогія з полієнами в поведінці методів HF і MP2, а саме завищена межа стабілізації, яка, вочевидь, також пояснюється недостатньою гнучкістю хвильової функції.

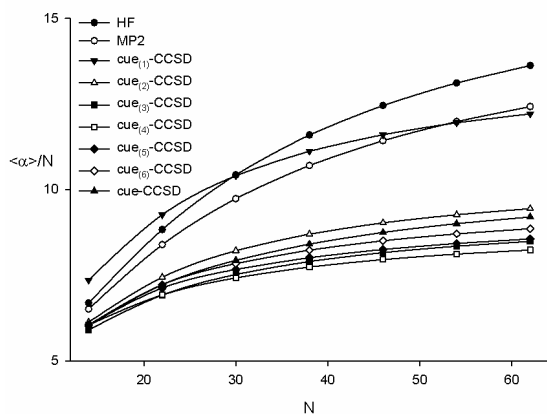


Рис. 4.28. Залежність питомих $\langle \alpha \rangle$ від кількості π -електронів (N) в лінійних поліаценах.

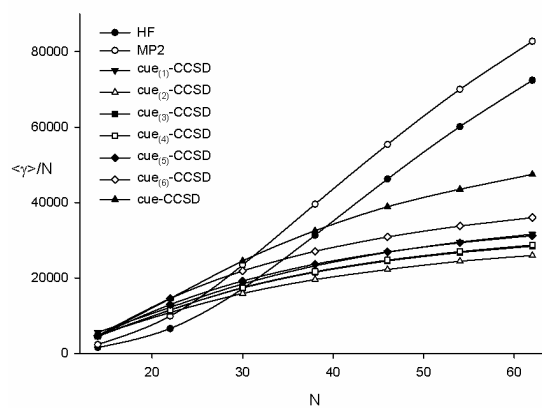


Рис. 4.29. Залежність питомих $\langle \gamma \rangle$ від кількості π -електронів (N) в лінійних поліаценах.

По аналогії з різними конформаціями для полієнів, розглянемо можливі ізомери (кутові поліацени, карбогеліцени) лінійного поліацену. У табл. 4.33 представлені значення для систем $C_{22}H_{14}$ - $C_{42}H_{24}$ (від 5 до 10 бензенових кілець) що відповідають різним структурам в залежності від кількості шестичленних циклів n в ланцюгу, отримані за допомогою методу cse-CCSD.

За результатами, даними в таблиці можна зробити висновок, що найбільші оптичні нелінійності будуть в ізомеру, яки найбільш «протяжний» уздовж однієї з осей, а саме лінійний ізомер. Очевидно, також, що цій системі буде відповідати найбільша серед трьох полімерів табл. 4.33 питома габаритна довжина. Цей висновок підтверджує результат для модельного лінійного полієна у порівнянні з його конформерами, та узагальнює його для випадку конденсованих ароматичних вуглеводнів.

Таблиця 4.33

(Гіпер)поляризованості (ат. од.) конденсованих поліциклічних вуглеводнів в залежності від кількості шестичленних циклів (n)

n	5	6	7	8	9	10
	$\langle \alpha \rangle$					
лінійний	158.96	198.09	238.03	278.57	319.58	360.93
кутовий	148.25	184.34	221.18	258.72	296.64	334.91
карбогеліцен	137.85	162.00	186.32	209.95	233.36	254.23
	$\langle \gamma \rangle / 10^5$					
лінійний	3.22	5.16	7.36	9.85	12.4	15.1
кутовий	1.92	2.95	4.15	5.47	6.88	8.35
карбогеліцен	1.25	1.45	1.69	1.86	2.03	2.11

Далі розглянемо оптичні характеристики інших поліциклічних ароматичних сполук, що представлені на рис. 4.2. У даний список не потраплять системи L і M через наявність крім бензенових кілець полієнових фрагментів, які не дозволяють провести безпосереднє порівняння. У табл. 4.34 представлені поляризованості та другі гіперполяризованості даних систем (G - лінійний поліацен $C_{30}H_{18}$; H - кутовий поліацен $C_{30}H_{18}$; I - полібензоциклобутадієн $C_{42}H_{18}$; J - поліхінодіметан $C_{44}H_{32}$; K - поліфенілен $C_{42}H_{30}$; карбогеліцен $C_{30}H_{18}$), а також значення наведено на одиницю бензольного кільця. Усі з представників містять по сім бензенових кілець. Дані величини можуть служити мірою неадитивності і демонструють неспроможність підходів, заснованих на адитивних схемах для оцінки шуканих нелінійно-оптичних характеристик.

Поляризованості та другі гіперполяризованості конденсованих вуглеводнів, які містять по сім бензенових циклів. Структури олігомерів див. рис. 4.2, карбогеліцен – рис. 4.26, усі величини в ат. од.

	G	H	I	J	K	карбогеліцен
	$\langle \alpha \rangle$					
HF	312.91	236.78	373.49	262.79	—*	189.90
MP2	292.06	234.57	385.60	258.73	—*	191.17
cue-CCSD	238.03	221.18	371.85	249.44	1300.2	186.32
	$\langle \alpha \rangle / \langle \alpha \rangle_{benzene}$					
HF	12.1	9.1	14.4	10.1	—*	7.3
MP2	11.3	9.1	15.0	10.1	—*	7.4
cue-CCSD	9.5	8.8	14.8	10.0	51.9	7.4
	$\langle \gamma \rangle / 10^5$					
HF	5.15	2.79	11.6	4.02	—*	0.863
MP2	7.04	3.52	15.8	4.28	—*	1.07
cue-CCSD	7.36	4.15	16.4	3.99	858	1.69
	$\langle \gamma \rangle / \langle \gamma \rangle_{benzene}$					
HF	610	330	1370	476	—	102
MP2	777	389	1740	473	—	118
cue-CCSD	283	159	630	153	33000	65

Дані, які представлені в табл. 4.34, демонструють кілька важливих обставин. *Перше* і найочевидніше стосується ступеня неадитивності поляризованості і другої гіперполяризованості. Питомі величини $\langle \alpha \rangle / \langle \alpha \rangle_{benzene}$ та $\langle \gamma \rangle / \langle \gamma \rangle_{benzene}$ відрізняються від кількості бензенових циклів (сім) в олігомерній ланці. Але, така неадитивність особливо значна для гіперполяризованості: величини $\langle \gamma \rangle / \langle \gamma \rangle_{benzene}$ перевершують 7 на 2-3 порядки. Тільки для молекули карбогеліцену $\langle \alpha \rangle / \langle \alpha \rangle_{benzene} \sim 7$. Але величина $\langle \gamma \rangle / \langle \gamma \rangle_{benzene} \approx 65$ для cue-CCSD і сотні в методах HF, MP2. Для інших вуглеводнів неадитивність ще більша. Це спостереження в черговий раз підкреслює виняткову складність точного опису **усього** набору електро-оптичних характеристик.

* значення, які отримані в методах HF и MP2 не є надійними через різку зміну величин при малому варіюванні параметрів розрахунку

Друга обставина – відмінність в точності опису $\langle\alpha\rangle$ та $\langle\gamma\rangle$ методами HF і MP2. В цілому, ці методи задовільно описують значення поляризованості (за винятком лінійних поліаценів, G). Одночасно з цим, для других гіперполяризованостей спостерігаються значні відхилення від результатів *sue*-CCSD розрахунку (особливо це стосується величин $\langle\gamma\rangle/\langle\gamma\rangle_{benzene}$). Отже, грубе урахування ефектів електронної кореляції не дозволяє гарантувати однаково точного опису усіх молекулярних оптичних характеристик. Як буде показано далі (у підрозділі де описуються неальтернантні вуглеводні) цей висновок справедливий і для характеристик, що відповідають непарним ступеням напруженості прикладеного поля.

Найбільшими значеннями (гіпер)поляризованості виділяються полі-пара-хінодіметани. Значення поляризованості для цих полімерів перевищують величини для решти систем в 5-7 разів, а для другої гіперполяризованості – більше ніж у 100 разів. Методи HF і MP2 для ланцюжка полі-пара-хінодіметана дають нестабільний результат. Ймовірно це пояснюється наявністю інтенсивного довгохвильового переходу, який надає певну «металевість» ланцюжку цього полімеру і, таким чином, визначає величину $\langle\gamma\rangle$. Незважаючи на цю складність, система наближень теорії *sue*-CCSD дозволяє отримати достатньо стабільний розв'язок своїх рівнянь. Відмінності при обчисленні других гіперполяризованостей при диференціюванні по 5 і 7 точкам не перевищують 1%, в той час, як методи HF і MP2 характеризуються відмінностями порядку 15%, при цьому дають невірний знак для поздовжньої компоненти.

Тепер звернемося до питання залежності $\langle\alpha\rangle$ та $\langle\gamma\rangle$ від торсійного кута для поліфеніленів (рис. 4.2, структура K, 5 бензольних кілець). Для зручності будемо розглядати такі величини

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{\langle\alpha\rangle^{(0)}}{\langle\alpha\rangle^{(\theta)}}, \quad (4.37)$$

та

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{\langle\gamma\rangle^{(0)}}{\langle\gamma\rangle^{(\theta)}}, \quad (4.38)$$

де θ – торсійний кут відносного розвороту сусідніх бензенових кілець, $\langle\alpha\rangle^{(0)}$ та $\langle\gamma\rangle^{(0)}$ середні поляризованість та друга гіперполяризованість для плаского полімеру, а $\langle\alpha\rangle^{(\theta)}$ та $\langle\gamma\rangle^{(\theta)}$ середні величини для системи з розворотом мономерних ланок на кут θ .

На рис. 4.30 представлено графік залежності ε_α та ε_γ від торсійного куту, які отримані в методі *sue*-CCSD. Зменшення перекриття між атомами (АО), за допомогою яких цикли пов'язані, моделюється варіюванням резонансного інтегралу, як функції косинусу торсійного кута ($\beta = \beta_0 \cos\theta$, тут β_0 – стандартне значення резонансного інтегралу для зв'язку С–С).

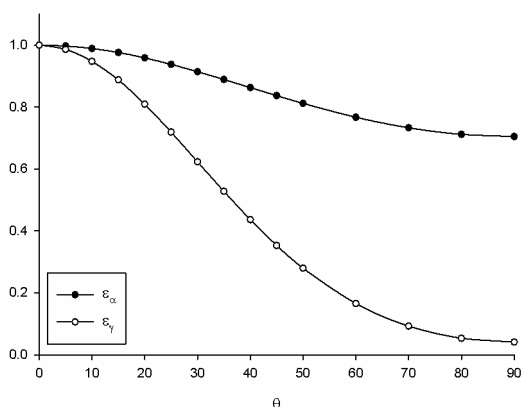


Рис. 4.30. Параметри ε_α , ε_γ як функція торсійного кута.

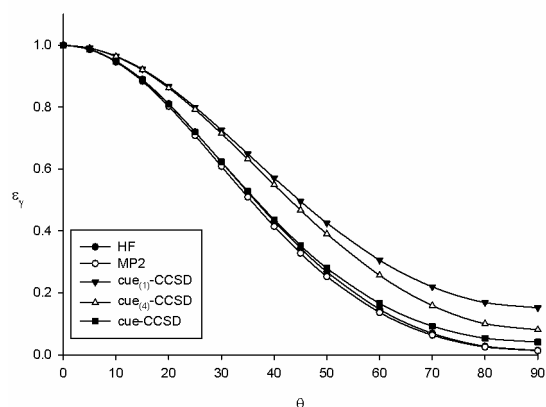


Рис. 4.31. Параметр ε_γ як функція торсійного кута для різних розрахункових методів.

За залежністю, що представлена на рис. 4.30, видно наскільки по-різному впливає спряження між циклами на значення $\langle\alpha\rangle$ та $\langle\gamma\rangle$. По мірі наближення θ до 90° поляризованість втрачає лише 30% свого значення, в той час, як гіперполяризованість – більше 95%.

Рис. 4.31 демонструє характер зміни середньої другої гіперполяризованості для різних методів. У даному випадку методи HF і MP2 коректно описують вказану залежність (така ж картина спостерігається і для поляризованості). Наближення *sue*_(l)-CCSD, по мірі розширення набору збуджень систематично наближається до точних *sue*-CCSD значень як для поляризованості, так і для другої гіперполяризованості.

Оптимальній геометрії поліфеніленової ланцюга відповідає торсійний кут 44° (метод AM1).

Розраховані граничні дані, відповідно формулам (4.32) і (4.33), для (гіпер)поляризованостей різних олігомерів (G, I, J, M і L, рис. 4.2) представлено у табл. 4.35. Поліфенілени (структура, K) разом з геліценами і кутовими поліаценами, з досить скромними значеннями $\langle \gamma \rangle$, не потрапляють в число полімерів, для яких ми отримували граничні значення. Як показують розрахунки, навіть для плоских конфігурацій поліфенілена значення $\langle \gamma \rangle$ не перевищували таких для лінійних поліаценів.

За представленими даними, можна зробити висновок про те, що найбільші гіперполяризованості характерні для полімерів на основі пара-хінодіметану. У цілому ряді випадків застосування методів HF і MP2 обмежена проблемами збіжності та стійкості відносно варіювання параметрів інтенсивності електричного поля. Використання гарантовано ортогонального базису *sue* дозволяє вирішити цю проблему. Наші розрахунки показали нормальну збіжність ітераційної процедури і в умовах малості енергетичної щілини між HOMO та LUMO. Також, за значеннями α_0 та γ_0 можна судити про більш фізичний хід залежності питомих величин від розміру системи для ієрархії наближень методу *sue*-CCSD. Незважаючи на обмеження набору обраних збуджень, усі рівні теорії (навіть найнижчий суто локальний) демонструють коректну картину збіжності до граничних значень $\langle \alpha \rangle^\infty$ і $\langle \gamma \rangle^\infty$. Причому систематичне поліпшення структури хвильової функції в однаковій мірі позначається на значеннях як поляризованості так і другої гіперполяризованості. Дана обставина гарантується розмірною узгодженістю CC теорій різних рівнів точності.

Системи J і L будуть розглядатися в наступному розділі як хромофори для матеріалів з великими значеннями β . Зведений графік, що містить залежності питомих величин для поліциклічних систем буде представлений в кінці четвертого розділу разом з результатами для інших досліджуваних систем.

**Граничні значення (гіпер)поляризованостей різних олігомерів
(G, I, J, M і L, див. рис. 4.2)**

		G	I	J	M	L
$\langle \alpha \rangle^\infty$	HF	17.28	11.17	—*	14.85	—*
	MP2	15.60	11.78	—*	13.62	—*
	cue-CCSD	10.53	10.58	64.97	10.64	29.54
α_0	HF	-227.3	-98.34	—*	-153.8	—*
	MP2	-197.4	-112.1	—*	-132.6	—*
	cue-CCSD	-82.03	-73.21	-1710	-73.72	-430.8
$\langle \gamma \rangle^\infty / 10^5$	HF	1.72	0.690	—*	2.96	—*
	MP2	1.86	1.02	—*	3.33	—*
	cue-CCSD	0.736	0.676	163	1.27	19.8
$\gamma_0 / 10^6$	HF	-6.22	-1.85	—*	-8.27	—*
	MP2	-6.47	-2.87	—*	-9.19	—*
	cue-CCSD	-1.62	-1.14	-782	-2.32	-58.9

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

4.4. Неальтернантні вуглеводні

Неальтернантні вуглеводні це клас π -систем, які мають непарні вуглецеві цикли. Ці молекули цікаві для нас оскільки вони є найпростішими системами з ненульовими дипольними (і взагалі кажучи непарними) моментами, якщо це дозволяє просторова симетрія.

Для початку звернемося до розгляду фульваленів та фульвален-подібних систем. Для зручності викладання ми будемо використовувати позначення, які представлені на рис. 4.32. Дані системи можна розглядати як похідні етилену (e), *транс*-бутадієну (b) та *пара*-хінодіметану (q).

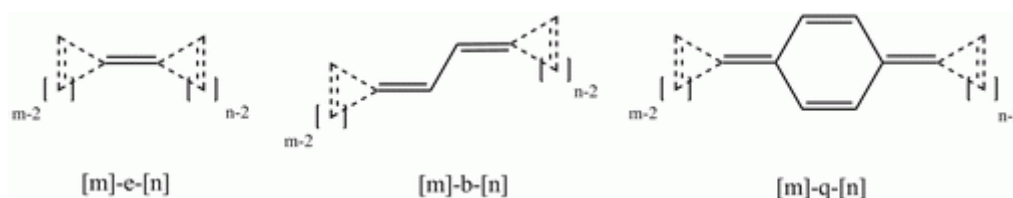


Рис. 4.32. Неальтернантні вуглеводні та їх позначення в тексті дисертації.

Молекули, що представлені на рис. 4.32, при умові $m \neq n$ обрані для тестування запропонованого підходу з огляду на те, що вони мають ненульову першу гіперполяризованість. Незважаючи на те, що π -системи цих молекул містять лише вуглецеві атоми, вони характеризуються великим внутрішньомолекулярним переносом заряду [306]. Вивчення електронних властивостей даних систем свідчить про «прагнення» циклів сформувати ароматичні $(4n+2)$ периметри. Як наочний приклад розглянемо явище внутрішньомолекулярного переносу заряду на прикладі молекули каліцену. Дана молекула, в рамках введених позначень, може розглядатися як [3]-e-[5] (трьох- і п'ятичленні цикли зв'язані подвійним зв'язком, рис. 4.33).

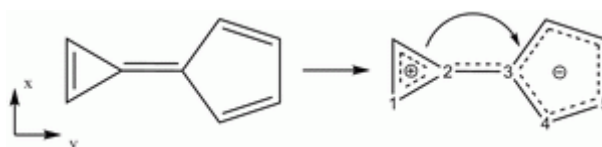


Рис. 4.33. Молекула каліцену та нумерація атомів карбону в ній.

Сучасна теоретична і експериментальна хімія проявляє значний інтерес до цієї системи [307-309].

π -заряди каліцену, що отримані за допомогою різних методів представлені в табл. 4.36. Можна помітити з цих даних, менше урахування кореляційних ефектів (відносно FCI) приводить до збільшення зарядів на циклах.

Таблиця 4.36

Заряди на атомах каліцену та параметр внутрішньомолекулярного переносу заряду між циклами $\delta^{(0)}$

№ атома	1	2	3	4	5	$\delta^{(0)}$
Hückel	0.281	0.262	-0.181	-0.157	-0.165	0.824
HF	0.145	0.156	-0.150	-0.088	-0.060	0.445
MP2	0.141	0.131	-0.126	-0.089	-0.054	0.412
cue-CCSD	0.129	0.088	-0.085	-0.090	-0.040	0.346
u-CCSD	0.125	0.085	-0.091	-0.082	-0.039	0.334
r-CCSD	0.125	0.087	-0.094	-0.081	-0.040	0.336
FCI	0.124	0.081	-0.089	-0.085	-0.039	0.330

Як видно з даних табл. 4.36, точність урахування ЕК сильно впливає на величини розрахованого переносу заряду між трьохчленним і п'ятичленним циклами ($\delta^{(0)}$). Найпростіший з представлених π -електронних підходів – метод МО Гюккеля завищує $\delta^{(0)}$ більш ніж у два рази. Незважаючи на те, що метод MP2 дозволяє врахувати значну частину електронної кореляції, це не дозволяє отримати результати, помітно кращі ніж HF. Помилка становить близько 25 % відносно методу FCI. У той же час, всі методи теорії СС дають добру відповідність із результатами FCI розрахунку. Метод cue-CCSD демонструє відносну похибку не більше 5 %. Через те, що обчислювальна складність методу FCI не дозволяє використовувати його для розрахунку електронної густини досить великих систем (у нашій реалізації не більш 14 атомів), для всіх подальших розрахунків зарядів на ми будемо використовувати метод cue-CCSD.

Значна залежність розрахованого внутрішньомолекулярного переносу заряду від рівня урахування ЕК говорить про те, що надійне опис електричних властивостей для даних систем може бути ускладненим. Вказані нижче результати підтверджують ці підозри. При вивченні нелінійно-оптичних властивостей ми виявили, що навіть для такої малої системи як [3]-e-[5], r-CCSD і u-CCSD методи показують велику відносну похибку (для поздовжньої компоненти другої гіперполяризованості), яка перевищує 30 %. CCSDT і CCSDTQ розрахунки показали, що зв'язані збудження вищої кратності вносять важливий внесок у значення нелінійно-оптичних властивостей. Компоненти поляризованості та другої гіперполяризованості, які отримані в рамках різних підходів представлені в табл. 4.37 (у дужках вказана похибка відносно результатів FCI розрахунку). Незважаючи на те, що метод CCSD дозволяє врахувати до 97 % кореляційної енергії, цього недостатньо для коректного опису перших і других гіперполяризованостей. Включення трьохкратних збуджень (метод CCSDT) зменшує похибку в γ до 5 %, а включення зв'язаних чотирьохкратних збуджень (метод CCSDTQ) дає практично повний збіг з результатами FCI.

Таблиця 4.37

Компоненти поляризованості і гіперполяризованості (*ат. од.*) в молекулі каліцену (просторова орієнтація згідно з рис. 4.33, в дужках відхилення від FCI, %)

[3]-e-[5]	α_{xx}	α_{yy}	β_{yyy}	$\gamma_{xxxx} / 10^3$	$\gamma_{yyyy} / 10^4$
HF	43.8 (9.3)	119.4 (-0.6)	-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 (0.3)	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

Ця обставина значною мірою привернула нашу увагу з огляду на те, що практично для всіх вивчених нами систем метод CCSD показував добрі результати в

порівнянні з більш точними методами, але в даному випадку, для системи що складається лише з восьми атомів карбону, демонструє похибку більше 30 %. У той же час, для систем [5]-e-[5] та [7]-e-[3] методи r-CCSD, u-CCSD і sue-CCSD дають значення, що відрізняються від FCI на величину порядку одного відсотка. У зв'язку з цим нами була запропонована класифікація фульваленів за розміром циклів що в нього входять. У табл. 4.38 представлена запропонована нами система класифікації для фульваленів і фульвалено-подібних систем. Розраховані значення перших і других гіперполяризовностей, на підставі яких був зроблений висновок про поділ на три класи представлені в табл. 4.39 і 4.40 відповідно.

Таблиця 4.38

Класифікація фульваленів

Клас	1	2	3
умова	m, n – непарні		
	$m = n$	$m > n$	
	$m + n = 4k + 2$	$m + n = 4k$	$m + n = 4k + 2$

У найбільш простому випадку (на прикладі [m]-e-[n] систем), ця класифікація пояснюється «прагненням» до формування ароматичних периметрів за рахунок електронної густини обох циклів. Розглянемо по одному представнику кожного класу. На рис. 4.34 представлено системи [5]-e-[5], [5]-e-[3] та [7]-e-[3] з відповідною схемою переносу заряду. З огляду на те, що для представників першого класу очевидна однакова спорідненість обох циклів до електрона, перенос заряду не відбувається (простіше кажучи – за симетрій ними причинами). Як буде показано далі, наявність *транс*-бутадієнового або *пара*-хінодіметанового містка між циклами дає можливість циклам віддавати/приймати електрони, при «прагненні» сформувати ароматичне кільце, користуючись дірками/електронами фрагмента, що їх зв'язує. Для представників цього класу, результати всіх варіацій методу CCSD характеризуються малими похибками в оцінках другої гіперполяризованості. Це означає, що складність опису гіперполяризованостей (яка спостерігається для представників другого і третього класу) пов'язана не з неальтернантною природою

структури, а з труднощами адекватної оцінки внутрішньомолекулярного переносу заряду.

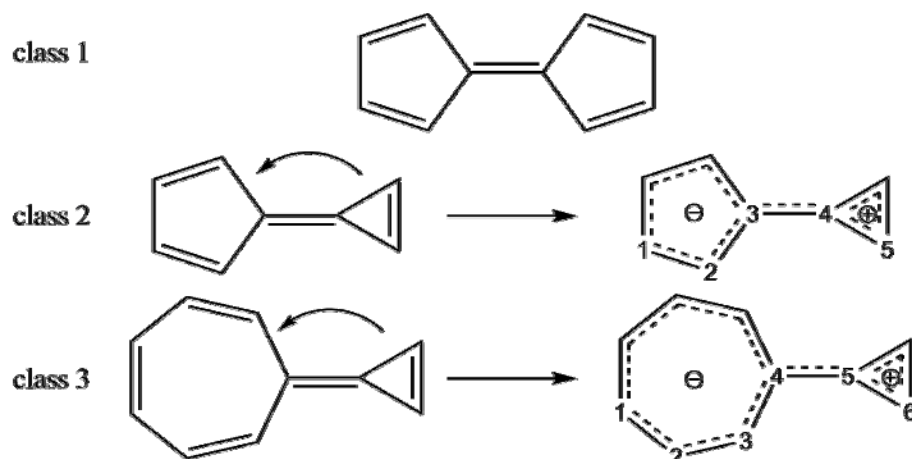


Рис. 4.34. Класифікація фульваленів і перенос заряду.

Таблиця 4.39

Перша гіперполяризованість $|\beta|$ фульваленів різного класу (ат. од.)

	Клас	HF	MP2	cue-CCSD	r-CCSD	u-CCSD	FCI
[3]-e-[5]	2	456	123	1926	1766	1792	1964
[3]-e-[7]	3	178	470	1317	938	941	1147
[3]-e-[9]	2	252	1687	6946	6711	6580	6734
[5]-e-[7]	2	1895	495	7200	7663	7714	8088
[5]-e-[9]	3	1850	673	1722	1502	1371	1939
[3]-b-[5]	2	980	2969	9758	9442	9137	9221
[3]-b-[7]	3	1425	1957	2898	2166	2192	2445
[3]-b-[9]	2	3279	7923	19278	21294	20084	19273
[5]-b-[7]	2	1365	6363	19655	22504	21163	20178
[3]-q-[5]	2	7541	6370	34199	46597	43400	40800

Для систем, що потрапляють у другий клас, за рахунок електронів обох кілець з'являється можливість сформувати два ароматичних периметри (ще один приклад див. рис. 4.35). Таким чином, для системи [5]-e-[3], спостерігається перенесення електронної густини від тричленного циклу до п'ятичленного, при цьому формуються 6-ти π -електронна п'ятицентрова та 2-х електронна трьох-центрова системи. В даному випадку трьохчленний цикл проявляє донорні, а п'ятичленний – акцепторні властивості. При наявності більш довгого фрагмента, що зв'язує цикли,

перенос заряду буде слабшати. Для представників другого класу спостерігається досить точний опис $|\beta|$ (див. табл. 4.39), однак можливі відносно великі похибки в описі $\langle \gamma \rangle$.

Для третього класу існує можливість формування одного ароматичного і одного антиароматичного периметра (рис. 4.36). На відміну від попередніх систем для представників цього типу існує конкуренція між циклами за електронну густину через те, що одночасно обидва кільця можуть виявляти тільки акцепторні або тільки донорні властивості. Таким чином, напрямок переносу заряду визначається донорними властивостями найменшого циклу. Для порівняння, величини переносу заряду для двох фульваленів другого класу складають $\delta_{[3]-e-[5]}^{(0)} = 0.346\bar{e}$ та $\delta_{[3]-e-[9]}^{(0)} = 0.304\bar{e}$, в той час як для [3]-e-[7] всього лише $0.128\bar{e}$. Якщо цикли зв'язані містковим фрагментом, можливі два варіанти розподілу заряду.

Таблиця 4.40

Друга гіперполяризованість $\langle \gamma \rangle / 10^4$ фульваленів різного класу (ат. од.)

	клас	HF	MP2	cue-CCSD	r-CCSD	u-CCSD	FCI
[3]-e-[3]	1	0.29	0.40	0.79	0.92	0.88	1.03
[3]-e-[5]	2	-0.88	-1.09	-1.33	-1.24	-1.53	-0.84
[3]-e-[7]	3	0.02	1.52	5.61	5.29	5.21	5.53
[3]-e-[9]	2	-1.96	-1.60	8.44	5.88	4.83	8.32
[5]-e-[5]	1	-0.99	1.04	6.73	6.16	6.12	6.78
[5]-e-[7]	2	-4.69	-4.31	4.42	2.51	1.60	8.33
[5]-e-[9]	3	-1.60	5.35	22.68	21.75	20.95	22.21
[7]-e-[7]	1	-4.79	5.48	25.74	25.19	23.98	25.42
[3]-b-[3]	1	1.24	2.25	4.67	4.78	4.55	4.88
[3]-b-[5]	2	-2.45	-0.89	14.85	13.55	12.06	15.34
[3]-b-[7]	3	1.68	8.31	22.60	22.10	20.71	21.50
[3]-b-[9]	2	-4.77	2.69	57.13	62.24	53.94	63.53
[5]-b-[5]	1	2.63	9.85	25.26	24.34	23.20	24.06
[5]-b-[7]	3	-8.63	1.92	59.90	67.59	60.19	71.44
[3]-q-[3]	1	-4.56	8.61	30.51	34.96	30.74	31.07
[3]-q-[5]	2	-28.99	-31.44	37.42	91.76	90.59	135.29

Інший варіант електронного розподілу реалізується, якщо густина дірок/електронів місткової групи, що пов'язує цикли є достатньою для формування

ароматичних периметрів. За умови «недостатності електронних ресурсів», відбуватиметься перенос електронів, що призводить до формування ароматичного циклу меншого кільця, а для більшого кільця переносу електронної густини взагалі може не реалізується.

Представники першого і третього класу відрізняються один від одного тим, що в останньому випадку, через різну спорідненість, один з циклів «перемагає» в конкуренції за електронну густину, що не реалізується в випадку першого класу. Для сполук третього класу спостерігається невелика похибка *sie-CCSD* в описі другої гіперполяризованості, однак великі відмінності від *FCI* для перших гіперполяризованостей.

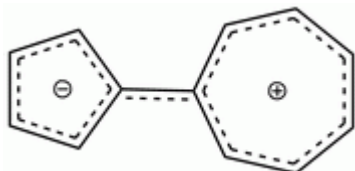


Рис. 4.35. Система [5]-e-[7] представник другого класу.

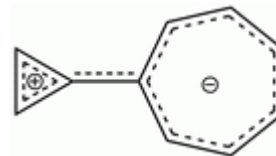


Рис. 4.36. Система [3]-e-[7] представник третього класу.

При дослідженні похідних *транс*-бутадієну та *пара*-хінодіметану, помічено, що для них спостерігається картина розподілу електронної густини, що значно відрізняється від випадку фульвенів. Місткова група (*binding fragment, bf*) в значній мірі впливає на внутрішньомолекулярний перенос заряду.

Більш загальна схема переносу заряду між циклами, у разі присутності **bf**, представлено на рис. 4.37.

У разі похідних, що відносяться до першого класу перенос заряду між кожним із циклів та містковою групою, за рахунок електронної густини **bf**, призводить до утворення ароматичних периметрів. Однак цей ефект швидко слабшає при збільшенні розмірів [m] та [n] циклів. Для другого класу місткова група перешкоджає прямому обміну між циклами, тим самим зменшуючи електронний перенос у порівнянні з відповідним фульвеном. Однак це не зменшує значень π -електронного дипольного моменту і першої гіперполяризованості (див. значення $|\beta|$)

для [3]-e-[5], [3]-b-[5] та [3]-q-[5] в табл. 4.39). Зарядовий розподіл між циклами та **bf** для фульвален-подібних систем представлено в табл. 4.41.

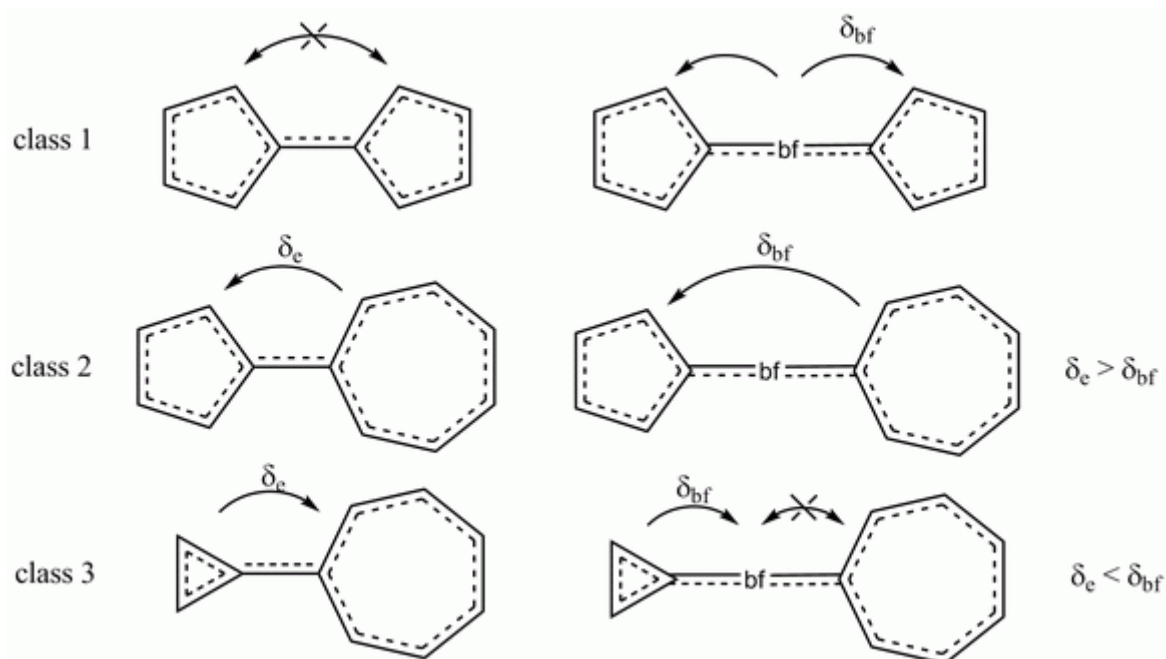


Рис. 4.37. Класифікація фульвален-подібних систем.

Узагальнення на системи з містками.

Введена раніше величина $\delta^{(0)}$ (верхній індекс «0») характеризує зарядовий розподіл при відсутності поля. Дослідимо тепер поведінку зарядів при накладенні зовнішнього електричного поля уздовж довгої осі фульвалену. За допомогою методу гіпермоментів (див. підрозділ 2.7), через розбиття компонент (гіпер)поляризованостей на складові від кожного атома, ми можемо проаналізувати зміну електронного розподілу для фульваленів в присутності поля. Внутрішньомолекулярний перенос заряду в нульовому полі в різних варіантах методу CCSD описується на достатньо точному рівні, тому він не може служити причиною похибок в описі гіперполяризованостей систем, що належать другому класу. Отже аналіз гіперзарядів та моментів відповідних величин може дати потрібну інформацію. У табл. 4.42 представлено такі дані для π -компонент дипольного моменту та (гіпер)поляризованості трьох представників кожного з класів.

Зарядовий розподіл між циклами та bf для фульвален-подібних систем

[1 ^{ий}]-bf-[2 ^{ий}]	клас	місткова група (bf)								
		етилен		транс-бутадиєн			пара-хінодіметан			
		$\sum q_{\{1\}}$	$\sum q_{\{2\}}$	$\sum q_{\{1\}}$	$\sum q_{\{bf\}}$	$\sum q_{\{2\}}$	$\sum q_{\{1\}}$	$\sum q_{\{bf\}}$	$\sum q_{\{2\}}$	
[3]-bf-[3]	1	0.000	0.000	0.118	-0.236	0.118	0.125	-0.250	0.125	
[5]-bf-[5]		0.000	0.000	-0.069	0.138	-0.069	-0.074	0.148	-0.074	
[7]-bf-[7]		0.000	0.000	0.049	-0.098	0.049	0.054	-0.108	0.054	
[3]-bf-[5]	2	0.346	-0.346	0.262	-0.040	-0.222	0.277	-0.039	-0.238	
[3]-bf-[9]		0.304	-0.304	0.246	-0.069	-0.177	0.257	-0.065	-0.192	
[5]-bf-[7]		-0.253	0.253	-0.184	0.017	0.167	-0.192	0.015	0.177	
[7]-bf-[9]		0.196	-0.196	0.142	-0.013	-0.129	0.151	-0.012	-0.139	
[3]-bf-[7]	3	0.128	-0.128	0.169	-0.163	-0.006	0.170	-0.174	0.004	
[5]-bf-[9]		-0.077	0.077	-0.105	0.103	0.002	-0.105	0.112	-0.007	

Табл. 4.42 дозволяє простежити залежність між похибкою в описі внутрішньомолекулярного переносу гіперзаряду та точністю розрахунку компоненти відповідного параметру. Найбільш яскравим прикладом є система [7]-e-[5], для неї спостерігається невірний **знак та порядок** величини $\delta^{(r)}$. Зауважимо, що це не є помилкою чисельного диференціювання, оскільки при підвищенні точності та зміні кількості точок інтерполяції, значення $\delta^{(r)}$ змінюється менш ніж на 2 %. Некоректність *sue*-CCSD опису величини $\delta^{(r)}$ і веде до того, що відповідна гіперполяризованість має похибку в величині поздовжньої компоненти другої гіперполяризованості $\sim 65\%$. Це перевищує помилку для розглянутого нами раніше фульвалену [5]-e-[3] більш ніж у два рази. У той же час для ізо- π -електронного фульвалену [9]-e-[3], що належить тому ж класу спостерігається помилка в компоненті другий гіперполяризованості менше 1%. Це може бути випадковим збігом або ж говорити про те, що всередині класів також існують додаткові умови парності. Загалом дана обставина потребує подальшого дослідження.

Перенос гіперзаряду між циклами в системах різних класів

клас	m-n	$\delta^{(0)}$		$\delta^{(\alpha)}$		$\delta^{(\beta)}$		$\delta^{(\gamma)}$	
		cue-CCSD	FCI	cue-CCSD	FCI	cue-CCSD	FCI	cue-CCSD	FCI
1	3-3	0	0	0.2041	0.2042	0	0	0.0568	0.0651
	5-5	0	0	0.3226	0.2986	0	0	0.3264	0.3464
	7-7	0	0	0.4373	0.3726	0	0	1.0309	1.1180
2	5-3	0.3463	0.3295	0.3493	0.3412	0.0923	0.1052	-0.1778	-0.1485
	7-5	-0.2524	-0.2148	0.4890	0.4673	-0.3266	-0.4139	-0.0198	0.2142
	9-3	0.3041	0.2840	0.4289	0.4226	0.2522	0.2886	-0.0341	0.0027
3	7-3	0.1277	0.1295	0.3039	0.2885	0.0886	0.0842	0.2114	0.2207
	9-5	-0.0767	-0.0685	0.4267	0.3719	-0.1263	-0.1369	0.7702	0.8617
	11-3	0.1874	0.1781	0.3791	0.3497	0.1702	0.1721	0.3139	0.3655
	m-n	μ_{γ}, D		$\alpha_{\gamma\gamma}, am. od.$		$\beta_{\gamma\gamma\gamma}, am. od.$		$\gamma_{\gamma\gamma\gamma}/10^5, am. od.$	
		cue-CCSD	FCI	cue-CCSD	FCI	cue-CCSD	FCI	cue-CCSD	FCI
1	3-3	0	0	45.8	45.9	0	0	0.356	0.414
	5-5	0	0	154.8	148.9	0	0	2.712	2.758
	7-7	0	0	252.8	230.5	0	0	11.348	11.265
2	5-3	5.38	5.10	123.8	120.2	1867	1916	-0.823	-0.600
	7-5	-4.44	-3.73	244.1	234.8	-6591	-7537	1.027	2.921
	9-3	5.54	5.08	215.5	208.5	6562	6422	2.450	2.440
3	7-3	2.49	2.52	128.5	125.2	1540	1375	2.186	2.073
	9-5	-1.39	-1.25	254.9	235.9	-1662	-1863	9.223	9.222
	11-3	3.68	3.50	226.6	214.8	3703	3359	6.073	5.830

При більш детальному розгляді гіперзарядів та моментів (гіпер)поляризованостей системи [7]-е-[5] можна бачити що розподіл гіперзарядів, що одержано в методі CCSD є в цілому невірним (особливо це стосується першої та другої гіперполяризованості). У табл. 4.43 представлені сумарні значення гіперзарядів $q_i^{(\alpha)}$, $q_i^{(\beta)}$, $q_i^{(\gamma)}$ для двох циклів і відповідні їм сумарні моменти (гіпер)поляризованостей.

Гіперзаряди та гіпермоменти на циклах системи [7]-e-[5]

		$q_i^{(\alpha)}$	α_i	$q_i^{(\beta)}$	β_i	$q_i^{(\gamma)}$	$\gamma_i / 10^4$
Σ_7	cue-CCSD	0.4890	110.3	-0.3266	-2992	-0.0198	9.08
	FCI	0.4673	106.2	-0.4139	-3173	0.2142	15.40
Σ_5	cue-CCSD	-0.4890	133.8	0.3266	-3600	0.0198	1.19
	FCI	-0.4673	128.7	0.4139	-4364	-0.2142	13.80
Σ	cue-CCSD	—	244.1	—	-6591	—	10.27
	FCI	—	234.8	—	-7537	—	29.21

Колосальна помилка спостерігається для двох «кінцевих» атомів п'ятичленного циклу (помилка більше 500% для кожного), але з огляду на те, що значення заряду мало, внесок у величину компоненти виявляється невеликим. Наступними за величиною помилки в $q_i^{(\gamma)}$ є пара атомів, за допомогою яких зв'язані цикли. 70 % і 85 % для атомів що належать семичленному і п'ятичленному циклу відповідно. Для цієї пари атомів спостерігаються найбільші значення γ -гіперзарядів серед усіх, але зважаючи на те, що вони знаходяться близько до початку координат, внесок від відповідного їм моменту також виявляється менше. Тим не менш, сумарний момент по семичленному циклу виявляється недооціненим на 40%, по п'ятичленному – на 90%. У результаті ми отримуємо значення поздовжньої компоненти другої гіперполяризованості в методі cue-CCSD з помилкою в 65 %. Цікаво відзначити, що величини $q_i^{(\beta)}$ виявляються меншими за величиною ніж відповідні $q_i^{(\gamma)}$, при тому, що $\delta^{(\beta)}$ виявляється майже в 2 рази більше ніж $\delta^{(\gamma)}$.

На жаль, розрахунок гіперзарядів в методах CCSDT і CCSDTQ є надзвичайно трудомістким в обчислювальному плані, тому можна лише припустити, що за коректний опис розподілу $q_i^{(\alpha)}$, $q_i^{(\beta)}$, $q_i^{(\gamma)}$ для систем з великим переносом (гіпер)заряду відповідальні трьох- та чотирикратні збудження.

Як було сказано вище, для сполук, що відносяться до другого класу, модифікація фрагмента що зв'язує цикли в значній мірі впливає на

внутрішньомолекулярний перенос заряду. Наявність місткової групи відбивається також і на розподілі гіперзарядів. Ці зміни представлені в табл. 4.44. При цьому величини поздовжніх компонент гіперполяризованостей збільшуються на порядок.

Таблиця 4.44

Гіперзаряди в методі FCI.

	$q_i^{(\mu)}$	$q_i^{(\alpha)}$	$q_i^{(\beta)}$	$q_i^{(\gamma)}$
	[5]–e–[3]			
Σ_5	-0.329	0.341	0.105	-0.148
	[5]–q–[3]			
Σ_5	-0.173	0.572	1.383	4.095
Σ_{bf}	0.104	-0.032	-0.186	-0.895

За розглянутими результатами напрошуються деякі висновки, як доповнення до тих, що зроблені у двох попередніх підрозділах. Крім того, що гіперполяризованості π -спряжених систем є самі по собі складними для коректного опису величинами, існує ряд малих сполук (не кажучи вже про полімерні системи), для яких потрібні ще більш високі рівні теорії, які точно включають збудження вищих кратностей.

Серед неальтернантних полімерних систем варто розділяти системи, які складаються з неальтернантних мономерних ланок та полімери, засновані на «альтернантному» полімері з непарно-електронними циклами на кінцях. До першої групи належать конденсовані поліфульвени (рис. 4.2. D), неконденсовані поліфульвени (рис. 4.2. E) та полікаліцени (рис. 4.2. F). Розглянемо спочатку перші два представника. На рис. 4.38 представлені два димери (структура А – неконденсований поліфульвен $C_{12}H_{10}$, структура В – конденсований поліфульвен $C_{10}H_8$).

В першу чергу, як і для випадку полієнів та поліаценів, розглянемо структуру хвильової функції основного стану. У табл. 4.45 представлені розраховані ваги збуджень різної кратності.

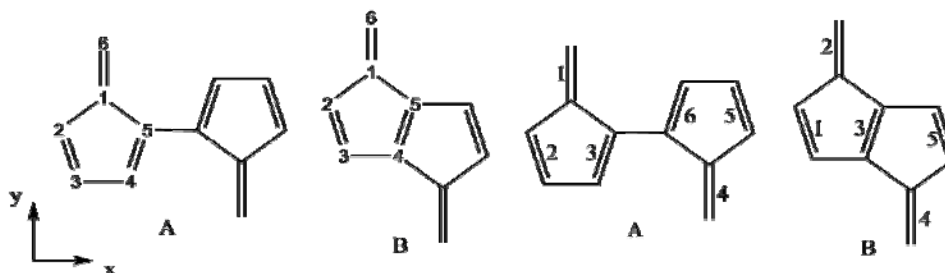


Рис. 4.38. Нумерація атомів (зліва) і зв'язків (справа) в неконденсованому (А) і конденсованому (В) димері фульвена.

Таблиця 4.45

**Ваговий склад хвильової функції CCSD при розрахунку
основного стану систем А і В**

базис	(А) C ₁₂ H ₁₀		(В) C ₁₀ H ₈	
	МО	<i>сue</i>	МО	<i>сue</i>
W ₁	2.47·10 ⁻³	6.99·10 ⁻¹	1.65·10 ⁻³	5.92·10 ⁻¹
W ₂	1.84·10 ⁻¹	4.91·10 ⁻¹	1.53·10 ⁻¹	3.74·10 ⁻¹
W ₃	2.83·10 ⁻⁴	1.61·10 ⁻¹	1.45·10 ⁻⁴	9.50·10 ⁻²
W ₄	1.17·10 ⁻²	5.39·10 ⁻²	7.27·10 ⁻³	2.80·10 ⁻²
W ₅	1.00·10 ⁻⁵	9.41·10 ⁻³	3.34·10 ⁻⁶	3.34·10 ⁻³
W ₆	3.21·10 ⁻⁴	1.95·10 ⁻³	1.36·10 ⁻⁴	6.31·10 ⁻⁴
Σ _W	1.99·10 ⁻¹	1.42	1.62·10 ⁻¹	1.09

З даних видно, що картина принципово не відрізняється від такої для полієнів. У базисі МО (метод HF) непарно-електронні збудження вносять менший внесок у хвильову функцію методу CCSD за рахунок малості норми амплітудної матриці t_1 . У *сue* базисі спостерігається послідовне зменшення значення збуджень по мірі зростання їх кратності. Наведені величини Σ_W для систем А і В відрізняються менше ніж на 5%, відповідно, «складність» хвильової функції для обох систем приблизно однакова.

В табл. 4.46 представлені розраховані значення внесків структурно-різних «електронних стрибків» (V_i) для основного та першого збудженого станів систем А і

В. Нагадаємо, що V_1 відповідає локальним (етиленовим) збудженням, V_2 – частка, що відповідає збудженням електронів на сусідні подвійні зв'язки. В цілому, розподіл хвильової функції по *sue*-шарам для поліфульвенів є подібним до полієну. Внесок референсного детермінанту c_0 за симетрійними причинами дорівнює нулю.

Таблиця 4.46

Частки збуджень в структурі sue-CCSD хвильової функції основного та збудженого станів димерів А і В.

(наведені в таблиці значення V_l перенормовані одиницю)

	V_1	V_2	V_3	V_4	Σ_v
А ($\eta=1.22$, $c_0=0$, $E=2.733$ eV)					
основний	0.1199	0.6286	0.1761	0.0753	1.404
збуджений	0.1658	0.5751	0.1972	0.0619	1.301
В ($\eta=1.22$, $c_0=0$, $E=2.617$ eV)					
основний	0.1282	0.6936	0.1782	–	1.089
збуджений	0.1846	0.6558	0.1596	–	1.218

Конфігураційний склад збудженого стану для поліфульвенів відрізняється від розглянутого вище для полієнів. У методі LR-CCSD хвильова функція як і досі містить домінуючу однократно-збуджену конфігурацію (НОМО \rightarrow LUMO), однак серед менш значущих (вклад ~ 0.1) присутні двократно-збуджені конфігурації (нумерація орбіталей подібна нумерації для полієнів)

$$|\Psi'_{\text{LR-CCSD}}\rangle \approx -0.58|1^r\rangle + 0.18|2^z\rangle - 0.16|4^z\rangle + 0.11|41^{r,r}\rangle, \quad (4.39)$$

$$|\Psi'_{\text{LR-CCSD}}\rangle \approx -0.62|1^r\rangle - 0.14|14^{r,r}\rangle + 1.3|21^{r,z}\rangle + 0.11|31^{r,r}\rangle + 0.11|3^z\rangle, \quad (4.40)$$

для систем А і В відповідно. По мірі збільшення кількості мономерних ланок, вага двократних конфігурацій зменшується, даючи граничну середню кратність збудження $\eta \approx 1.1$ (див. формулу 4.26). Вага домінуючої конфігурації $|1^r\rangle$ для неконденсованих поліфульвенів змінюється в середньому на 2.5 % при нарощуванні

довжини на одну мономерну ланку, в той час як для конденсованих практично залишається постійним.

В методі *cue*-LR-CCSD внесок від найбільш значущих двократних конфігурацій виявляється в середньому в 2÷3 рази меншим ніж для методу LR-CCSD, а хвильова функція практично повністю описується набором однократно-збуджених детермінантів (нумерація *cue*-орбіталей відповідна рис. 4.38, праворуч).

$$|\Psi'_{\text{cue-LR-CCSD}}\rangle \approx 2 \cdot \left(-0.19 \left| \begin{smallmatrix} 1' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.18 \left| \begin{smallmatrix} 1' \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.18 \left| \begin{smallmatrix} 3' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.15 \left| \begin{smallmatrix} 2' \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.14 \left| \begin{smallmatrix} 3' \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.14 \left| \begin{smallmatrix} 2' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.12 \left| \begin{smallmatrix} 6' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle \right), \quad (4.41)$$

$$|\Psi'_{\text{cue-LR-CCSD}}\rangle \approx -0.26 \left| \begin{smallmatrix} 3' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 2 \cdot \left(-0.21 \left| \begin{smallmatrix} 2' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.19 \left| \begin{smallmatrix} 2' \\ 1 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.17 \left| \begin{smallmatrix} 3' \\ 1 \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.15 \left| \begin{smallmatrix} 1' \\ 1 \end{smallmatrix} \right\rangle + 0.14 \left| \begin{smallmatrix} 1' \\ 3 \end{smallmatrix} \right\rangle \right), \quad (4.42)$$

для систем А і В відповідно (вказано лише ваги нееквівалентних конфігурацій). Як і у випадку полієнів спостерігається розподіл вкладів за всіма етиленовим фрагментам з більшими значеннями на фрагментах, що розташовані ближче до середини ланцюга.

Всі варіації методу CCSD коректно описують зарядовий розподіл для основного та збудженого станів (у порівнянні з методом FCI). Розраховані величини зарядів на атомах для систем А і В представлені в табл. 4.47. Середня похибка при описі зарядів на атомах в методі *cue*-LR-CCSD складає близько 5%.

В табл. 4.48 показані розраховані компоненти поляризованостей для основного та збудженого станів. Приведені дані для релаксованого (*r*-LR-CCSD) і не релаксованого (*u*-LR-CCSD) варіантів теорії LR-CCSD. При описі компонент гіперполяризованостей збудженого стану, часом *cue*-LR-CCSD дає значення, які відрізняються практично на порядок від отриманих в методі FCI. Так, наприклад, для системи А відмінності у значеннях γ_{yyyy} , отриманих різними варіантами методу CCSD між собою не перевищують 5%, одночасно з цим, щодо методу FCI, демонструють помилку порядку 80%. Дана обставина, в першу чергу, визначається не використанням HF або *cue*-базисів як таких, а неспроможністю метода LR, що ураховує *лише* двократні збудження (LR-CCSD) описати ефекти вищого порядку для збуджених станів. Коректний опис оптичних характеристик вищих порядків вимагає точного опису станів більш високих по енергії відносно заданого. Найчастіше, найбільший внесок у досліджувану властивість (α , β , γ) вносять найнижчі по енергії

збудження. Для основного стану цим переходом буде якраз перехід в найнижчий збуджений стан, який досить непогано описується на рівні CCSD. Для оцінки гіперполяризованостей збудженого стану потрібно коректний опис наступного по енергії стану, точність опису якого теорія LR-CCSD гарантувати не може. Для цих цілей треба використовувати методи, що враховують збудження вищих кратностей (LR-CCSDT, чи навіть LR-CCSDTQ).

Таблиця 4.47

Заряди на атомах (в одиницях заряду електрону) для дімерів А та В розраховані в різних варіантах методу CCSD та методу FCI (нумерація атомів згідно рис. 4.38, зліва). Звичайним шрифтом вказані заряди основного стану, жирним – збудженого.

$q_i \cdot 10^{-2}$	1	2	3	4	5	6
$A \cdot 10^{-2}$						
cue-CCSD	1.8 / -6.8	-4.2 / 4.5	-0.2 / -2.2	-2.0 / -0.5	-2.5 / 4.4	7.0 / 0.6
u-CCSD	1.9 / -6.8	-4.1 / 4.6	-0.1 / -2.7	-1.9 / -0.4	-2.4 / 4.3	6.6 / 0.9
r-CCSD	1.7 / -7.1	-4.0 / 4.8	-0.2 / -2.9	-1.8 / -0.4	-2.4 / 4.2	6.7 / 1.4
FCI	1.8 / -6.6	-4.1 / 4.2	-0.1 / -2.7	-1.9 / -0.2	-2.4 / 3.9	6.7 / 1.4
$B \cdot 10^{-2}$						
cue-CCSD	2.2 / -7.7	-4.3 / 8.8	0.1 / -1.3	-3.9 / 3.5	-3.9 / 3.5	5.8 / -3.3
u-CCSD	2.3 / -7.7	-4.3 / 9.2	0.2 / -1.9	-3.8 / 3.7	-3.8 / 3.7	5.6 / -3.2
r-CCSD	2.2 / -8.1	-4.2 / 9.4	0.2 / -2.3	-3.8 / 3.7	-3.8 / 3.7	5.7 / -2.7
FCI	2.3 / -7.6	-4.3 / 8.7	0.2 / -2.0	-3.8 / 3.4	-3.8 / 3.4	5.7 / -2.5

На рис 4.39 та 4.40 показана залежність енергії найнижчого переходу від кількості атомів для конденсованих та неконденсованих поліфульвенів відповідно. Виходячи з рисунків видно, що методи cue-LR-CCSD та LR-CCSD демонструють однаковий хід залежності (коефіцієнт кореляції більше 0.999) і розрізняються лише величинами граничних значень (табл. 4.49). Метод CIS дає якісно невірну картину залежності і помітно занижує енергію електронного переходу. Граничні значення,

які представлені в табл. 4.49, отримані за аналогічною полієнам екстраполяційною процедурою (див. підрозділ 4.2). Коефіцієнти кореляції при апроксимації відповідного фрагмента (інтервалу стабілізації) лінійною залежністю перевищують 0.999.

Таблиця 4.48

Розраховані компоненти статичних поляризованостей (ат. од.) дімерів А та В (рис. 4.38). Звичайним шрифтом вказані значення для основного стану, жирним – для збудженого.

	cue-LR-CCSD	u-LR-CCSD	r-LR-CCSD	FCI
А				
α_{xx}	60.9 / 330	60.2 / 355	58.4 / 355	59.9 / 465
α_{yy}	116 / 227	118 / 220	118 / 211	118 / 290
В				
α_{xx}	36.8 / 127	36.6 / 118	36.0 / 117	36.5 / 113
α_{yy}	127 / 190	127 / 178	126 / 171	125 / 162

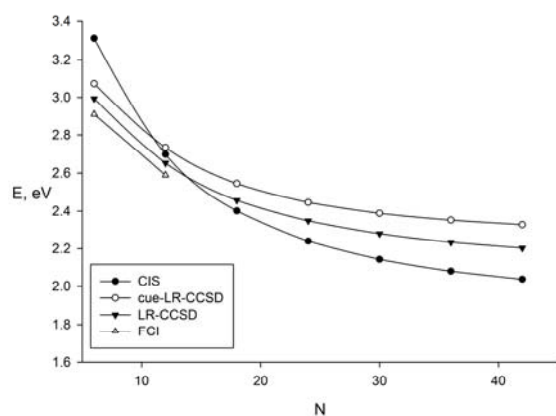


Рис. 4.39. Залежність енергії найнижчого електронного переходу неконденсованих поліфульвенів від кількості π -електронів.

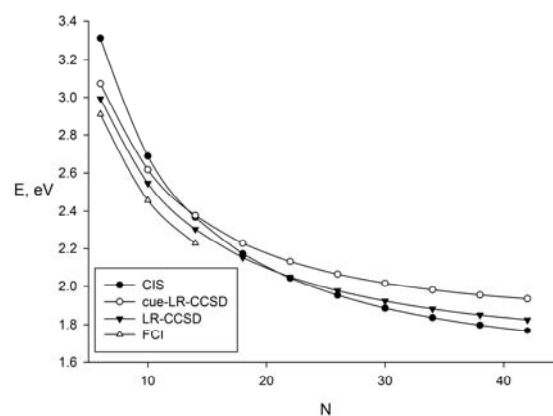


Рис. 4.40. Залежність енергії найнижчого електронного переходу конденсованих поліфульвенів від кількості π -електронів.

Крім енергії електронних переходів нами також були оцінені середні поляризованості збудженого стану. Варто очікувати, що в міру зростання довжини ланцюга, точність опису $\langle \alpha \rangle$ буде збільшуватися у зв'язку зі зменшенням величини середньої кратності збудження.

Таблиця 4.49

Розраховані в результаті екстраполяції граничні значення енергії (eV) найнижчого переходу для конденсованих і неконденсованих поліфульвенів.

	CIS	cue-LR-CCSD	LR-CCSD
неконденсований	1.76	2.16	2.01
конденсований	1.46	1.72	1.58

На рис. 4.41 представлені розраховані значення середньої поляризованості від кількості атомів карбону для конденсованих поліфульвенів (суцільна лінія - основний стан, пунктирна – збуджений). Для основного стану всі методи теорії СС дають значення, що практично збігаються, в той час як результати Гартрі-фоківського розрахунку помітно завищують досліджувані характеристик. У разі збудженого стану, величини, отримані в методі cue-LR-CCSD демонструють незначне відхилення від результатів для методів u-LR-CCSD та r-LR-CCSD. Досить простий метод CIS несподівано коректно описує величини середніх поляризованостей для конденсованих поліфульвенів. Однак, як показує розрахунковий досвід, це не гарантує точного опису шуканих характеристик для інших π -спряжених систем.

Конденсовані (Condensed PolyFulvenes, CPF) та неконденсовані (Non-Condensed PolyFulvenes, NCPF) поліфульвени можуть розглядатися як похідні полієнів, із збуренням етиленовими фрагментами (рис 4.42).

У спробах охарактеризувати вплив збурюючих груп на полієновий ланцюг, нами були розраховані заряди на атомах та порядки зв'язку для великих (квазінескінченних) ланцюгів поліфульвенів. На рисунку 4.43 представлені значення порядків зв'язку для двох полімерів. Порівняння матричних елементів RDM1 для

елементарних комірок в квазінескінченному ланцюзі показує, що для цих двох полімерів розподіл електронної густини практично не відрізняється між собою.

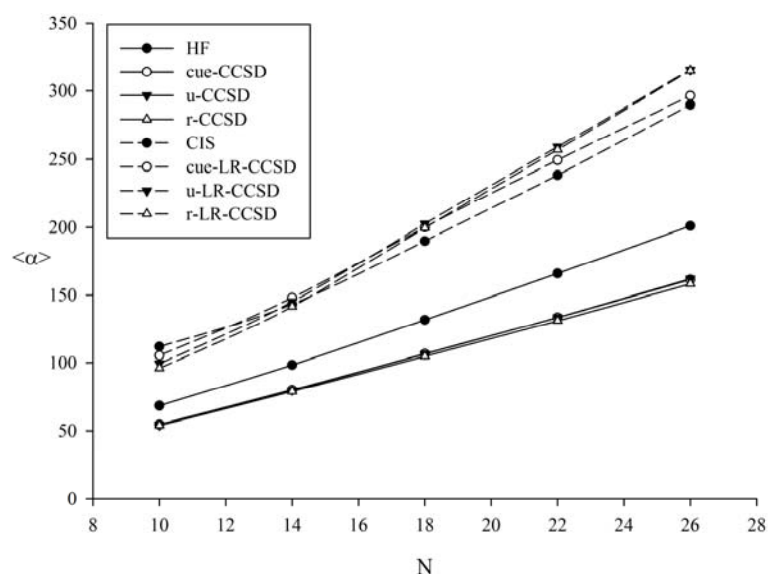


Рис. 4.41. Залежність середніх поляризованостей (*ат. од.*) основного (суцільні лінії) та збудженого (пунктирні лінії) стану конденсованих поліфульвенів від кількості π -електронів.

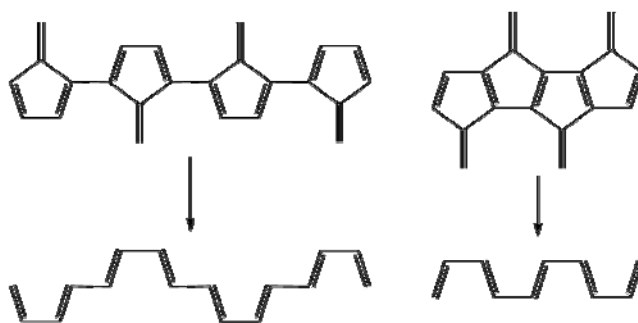


Рис. 4.42. Структурна аналогія поліфульвенів та полієнів.

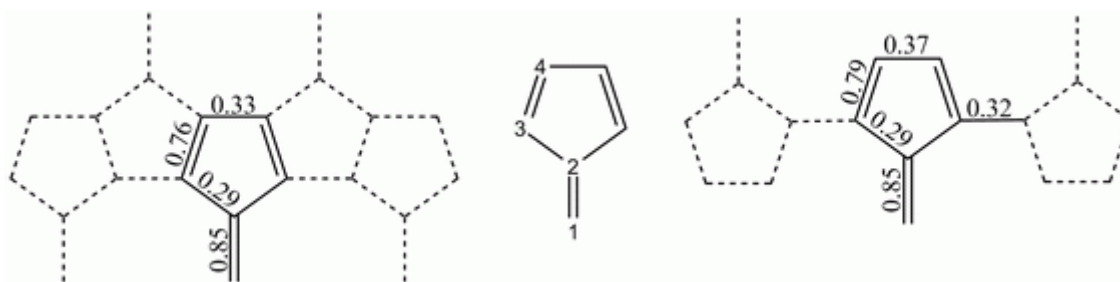


Рис. 4.43. Порядки π -зв'язків полі-фульвенів.

Заряди на атомах, відповідно до нумерації, представлені в табл. 4.50. Аналізуючи ці дані для ізольованого мономера і полімерів, можна помітити, що наявність спряженого ланцюга знижує перенос заряду в порівнянні з пентафульвеном. У зв'язку з цим не варто очікувати великих значень $|\beta|$ для CPF і NCPF. Оцінка граничних значень першої гіперполяризованості (для ланцюгів з непарною кількістю мономерів) показує, що для CPF і NCPF $|\beta|^\infty$ дорівнює 29 і 310 *ат. од.* відповідно. Для порівняння, $|\beta|$ пентафульвена дорівнює 510 *ат. од.*

Таблиця 4.50

π -Заряди на атомах поліфульвенів

номер атому	1	2	3	4
CPF	0.040	0.031	-0.035	-0.035
NCPF	0.070	0.018	-0.026	-0.018
пентафульвен	0.099	0.030	-0.064	≈ 0.000

На прикладі поліфульвенів ми ще раз продемонструємо неспроможність адитивного підходу до опису величин поляризованостей та других гіперполяризованостей. Періодичні комірки (*periodic units, pu*) для даних полімерів представлені на рис. 4.44. Структура елементарних комірок обрана з міркувань електронейтральності.

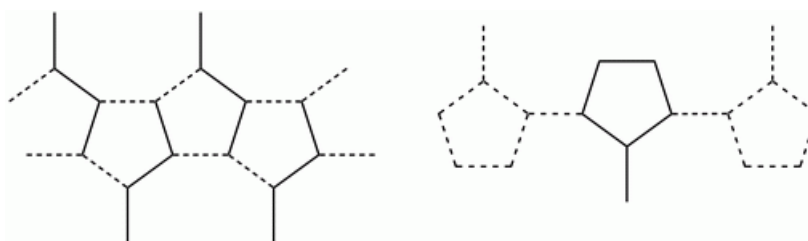


Рис. 4.44. Періодичні комірки поліфульвенів.

Граничні питомі (на елементарну комірку) значення представлені в табл. 4.51. Як зазначалося раніше, адитивні схеми не дозволяють коректно описувати (гіпер)поляризованості для полімерних систем. Відносні помилки для поляризованостей становлять майже 35%, що в принципі задовільно для простих міркувань, проте в разі другої гіперполяризованості спостерігається помилка майже на два порядки, що є неприпустимим.

Значення (гіпер)поляризованостей розраховані безпосередньо для ρ_i і величини отримані екстраполяцією (ат. од.)

		ρ_i	екстраполяція	помилка
CPF	$\langle \alpha \rangle^\infty / \rho_i$	17.1	28.0	-39%
	$\langle \gamma \rangle^\infty / \rho_i$	$6.7 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^5$	-97%
NCPF	$\langle \alpha \rangle^\infty / \rho_i$	26.7	39.6	-33%
	$\langle \gamma \rangle^\infty / \rho_i$	$7.9 \cdot 10^3$	$3.2 \cdot 10^5$	-98%

Ще одним прикладом неспроможності адитивного підходу є розраховані значення (гіпер)поляризованостей полікаліценів. Отримані екстраполяцією значення питомих (на періодичну комірку) поляризованості та другої гіперполяризованості складають $\langle \alpha \rangle_{\text{extr}}^\infty / \rho_i = 163.4 \text{ a.u.}$ та $\langle \gamma \rangle_{\text{extr}}^\infty / \rho_i = 3.3 \cdot 10^6 \text{ a.u.}$ відповідно. Адитивна схема дає помилку в 67% для поляризованості та 99.5% для другої гіперполяризованості.

Загалом, полімери, що належать до першого класу характеризуються вкрай скромними значеннями перших гіперполяризованостей, у зв'язку з чим не є придатними як хромофори для генерації других гармонік. Для цих цілей зручно використовувати полімери з донорними та акцепторними групами, що з'єднані довгим π -спряженим фрагментом. Найбільш поширеним способом є використання, в якості пари донора й акцептора - аміно- та нітрогрупи. Але, як показують значення, що дані в табл. 4.39, в якості фрагментів, що гарантують великі значення першої гіперполяризованості, можна використовувати і непарно-електронні π -спряжені цикли. Очевидну перевагу мають пари циклів, що формують сполуки другого класу. Тому в якості донора був обраний трьохчленний, а акцептора – п'ятичленний цикли. У ролі π -спряженого фрагмента, який зв'язує ці цикли були обрані *транс*-полієни, *полі-пара*-хінодіметани, та *полі*феніленвенілені. Структура досліджуваних систем представлена на рис. 4.45. Приставка «pp» до назви полімеру означає, що це «*push-pull*» система. Таким чином системи, представлені на рис. 4.45 – це *push-pull*-поліхінодіметан – pp-PQ, *push-pull*-полієн – pp-PE та *push-pull*-поліфеніленвенілен – pp-PPV.

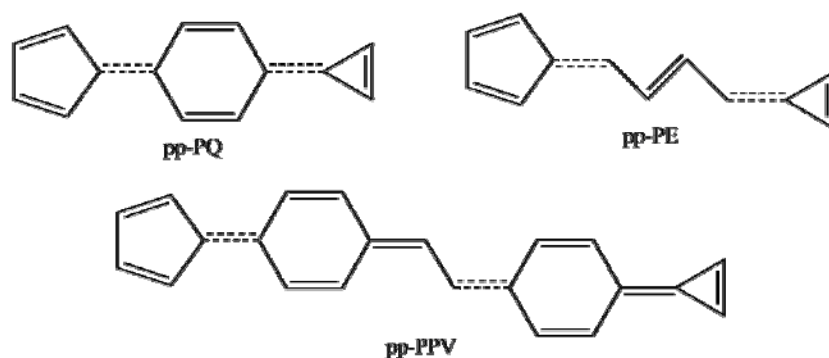


Рис. 4.45. Некласичні «push-pull» полімери.

Граничні значення для «push-pull» полімерів представлені в табл. 4.52. Значення модулів дипольного моменту і першої гіперполяризованості по мірі зростання полімерного ланцюга прагнуть до певного постійного значення, тому при екстраполяції цих величин використовувалася залежність повних $|\mu|$ і $|\beta|$, а не питомих як у випадку поляризованості та другої гіперполяризованості. Факт прагнення цих величин до постійного значення пояснюється екранування циклів π -спряженим ланцюгом. При досить великій довжині полімеру донорна та акцепторна групи перестають «відчувати» один одного, і в районі середини ланцюга заряди на атомах дорівнюють нулю. Таким чином, полімер розбивається на дві системи зарядів, які вносять певний внесок у значення дипольного моменту, при цьому із зростанням довжини ланцюга дипольний момент, і як наслідок, перша гіперполяризованість, перестають змінюватися.

Таблиця 4.52. *sue*-CCSD оцінки граничних величин (гіпер)поляризованостей

полімер	$ \mu $ (D)	$\langle \alpha \rangle^\infty / N_{el}$ (ат. од.)	$ \beta ^\infty$ (ат. од.)	$\langle \gamma \rangle^\infty / N_{el}$ (ат. од.)
pp-PE	5	14	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$
pp-PQ	15	65	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$
pp-PPV	9	30	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$

pp-PQ демонструє найбільші величини $|\beta|^\infty$ серед всіх систем, що розглядаються в даній роботі, тому є найбільш перспективними для створення ефективних нелінійно-оптичних пристроїв (зокрема ГДГ).

4.5. Нелінійно-оптичні параметри наносистем

π -спряжені наносистеми є вельми цікавим об'єктом для молекулярної електроніки та оптики. Серед π -спряжених вуглецевих наносистем варто виділити фулерени, графен, нанотрубки та їх похідні. Підходи, що часто використовуються для вивчення властивостей нанотрубок ґрунтуються на розрахунках періодичних структур [259,260,310], де використовуються елементарні комірки систем різної топології. В останній час набули розповсюдження також неемпіричні (*ab initio*) розрахунки (див. наприклад роботи, що вказують на можливість зв'язування карбонових нанотрубок і графену з біомолекулами [311,312]). Вельми цікавими є нанорозмірні ефекти та їх теоретична інтерпретація [313-315].

Для теоретичного опису оптичних властивостей протяжних наносистем зазвичай використовують DFT з урахування трансляційної симетрії (див. наприклад [259]). Але такі підходи, *по-перше* ураховують лише незначну частину кореляційних ефектів і, *по-друге*, непридатні для опису систем із дефектами (часткове гідрування, заміщення атомів, топологічні дефекти, пов'язані з наявністю п'яти- і семичленних циклів, *тощо*). Запропонований нами підхід дозволяє розрахувати (гіпер)поляризованості та спектр систем, що містять тисячі атомів карбону, не спираючись на припущення про періодичність структури.

Для початку розглянемо розраховані значення для компактних наносистем - фулеренів. Структура досліджуваних фулеренів представлена на рис. 4.46. Для системи C_{60} доступні експериментальні дані середніх других гіперполяризованостей, тому є можливість порівняти їх з розрахованим за допомогою методу *cue-CCSD* значеннями. В табл. 4.53 представлені розраховані значення середніх поляризованостей та других гіперполяризованостей, що отримані за допомогою методів HF, MP2 і *cue-CCSD* і відповідні σ -внески в середню поляризованість $\langle \alpha \rangle^\sigma$. Слід відзначити, що HF розрахунки систем C_{44} та C_{50} характеризується так званою «хвилею зарядів». Отримане в методі *cue-CCSD* значення середньої другої гіперполяризованості $\langle \gamma \rangle = 1.11 \cdot 10^5 \text{ ат. од.}$, знаходиться в хорошій відповідності із експериментальним значенням $\langle \gamma \rangle^{\text{exp}} = (0.93 \pm 0.13) \cdot 10^5 \text{ ат. од.}$

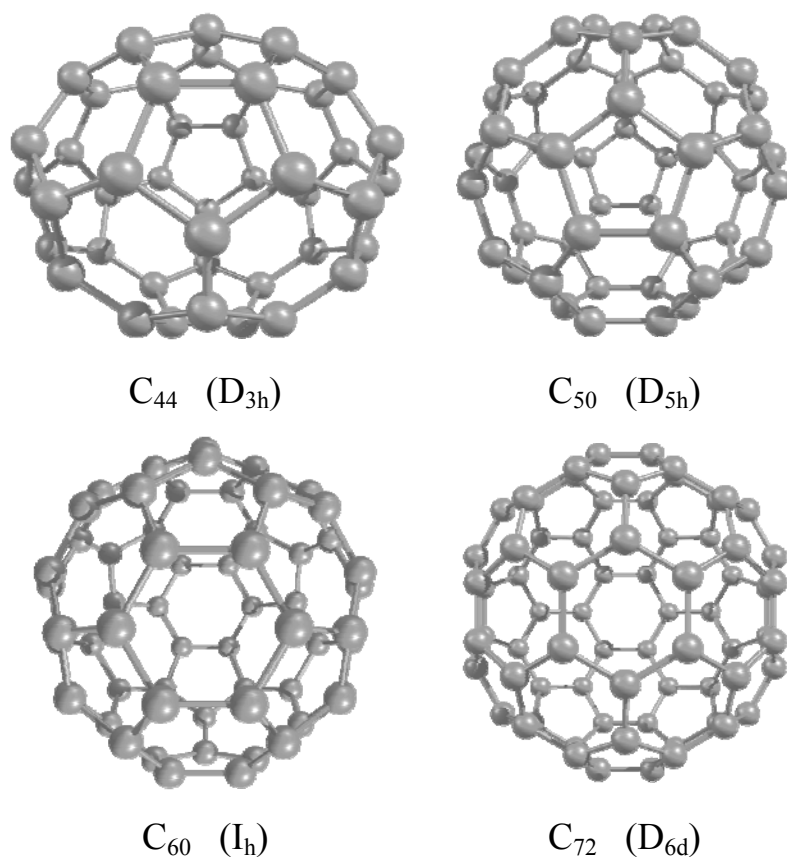


Рис. 4.46. Молекули фулеренів.

Таблиця 4.53

Середні (гіпер)поляризованості фулеренів

		C_{44}^*	C_{50}	C_{60}	C_{72}
$\langle \alpha \rangle^\sigma$		229.68	261.00	313.20	375.84
HF	$\langle \alpha \rangle^\pi$	—	273.24	372.00	407.34
	$\langle \gamma \rangle$	—	$5.01 \cdot 10^4$	$4.93 \cdot 10^4$	$8.37 \cdot 10^4$
MP2	$\langle \alpha \rangle^\pi$	—	274.70	333.94	418.97
	$\langle \gamma \rangle$	—	$5.54 \cdot 10^4$	$5.86 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^5$
cue-CCSD	$\langle \alpha \rangle^\pi$	297.88	329.46	346.58	443.18
	$\langle \gamma \rangle$	$3.69 \cdot 10^5$	$3.17 \cdot 10^5$	$1.11 \cdot 10^5$	$2.50 \cdot 10^5$

Спираючись на результати, що представлені в таблиці, можна відзначити, що середні другі гіперполяризованості змінюються не монотонно із збільшенням розміру

* Для даної системи рішення метода HF (а отже й для MP2) не було знайдено через проблеми зі збіжністю.

фулеренів, що в черговий раз підкреслює, що $\langle \gamma \rangle$ перебуває у вкрай складній залежності від структури досліджуваного об'єкта.

Для розглянутих раніше полімерів стабілізація питомих характеристик спостерігається при відносно малій кількості атомів (від декількох десятків до сотень). Відносно нанорозмірних систем, межа стабілізації лежить в інтервалі від декількох сотень до тисяч атомів. Для демонстрації можливостей запропонованого нами підходу ми провели розрахунки гіперполяризовностей модельної макромолекулярної системи. Її структура представлена на рис. 4.47. Даний тор відповідає нанотрубці топології (5,0). Кількість елементарних комірок n варіювалося в інтервалі від 16 до 36.

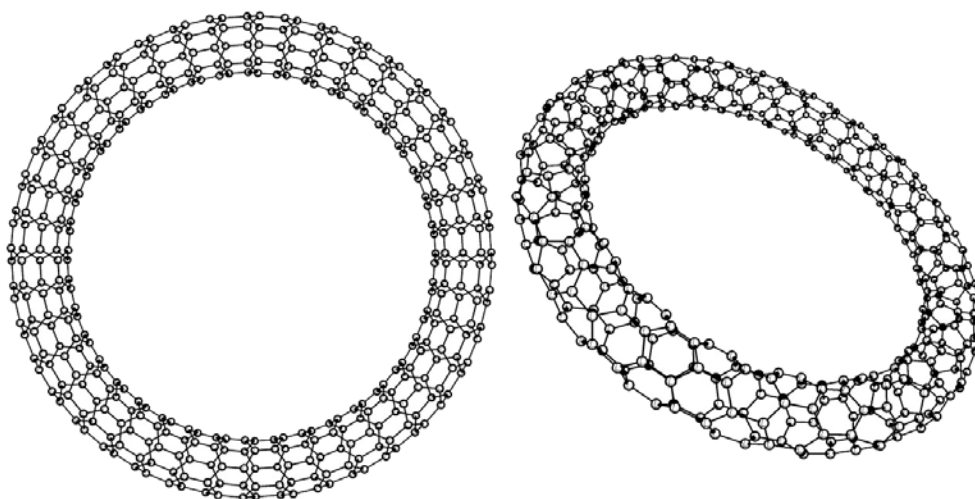


Рис. 4.47. Зовнішній вигляд (5,0)-нанотору.

Як зазначалося в пункті 4.1.1 (формула 4.1), розходження в довжинах зв'язків для тора можна виразити через величину кривизни, κ . Очевидно, що ця величина прагне до одиниці із зростанням кількості елементарних комірок, і в межі нескінченності, нанотор вироджується в нескінченну нанотрубку без кінцевих ефектів. У табл. 4.54 представлені розраховані значення кривизни, середніх поляризовностей та других гіперполяризовностей нанотору (5,0). Розрахунок шуканих характеристик проводився на рівні $\text{csc}_{(2)}$ -CCSD теорії. У таблиці також представлений розмір амплітудного вектора для рівнів теорії $l = 2$ і $l = 3$. Зауважимо, що при розширенні до $\text{csc}_{(3)}$ -CCSD рівня кількість амплітуд зростає більше ніж на два порядки. Для даного типу систем нам не вдалося отримати розв'язки для методу

HF і, відповідно, MP2, внаслідок розбіжності ітераційної процедури. Це пов'язано, очевидно, з квазівиродженням верхньої зайнятої та найнижчої вакантної орбіталей через високу симетрію системи.

Таблиця 4.54

сue₍₂₎-CCSD розрахунки (гіпер)поляризованості (ат. од.) нанотору (5,0) з кількістю елементарних комірок – n

<i>n</i>	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
$size(T_2)^{l=2} / 10^4$	7.42	9.28	11.14	13.00	14.85	16.70
$size(T_2)^{l=3} / 10^4$	1014	1267	1520	1774	2027	2280

Крім розрахунків окремо для нанотора, отриманого з нанотрубки (5,0), ($n = 10$) та фулерену C₆₀ було вивчено вплив взаємодії між цими двома системами на величини поляризованостей та гіперполяризованостей при прольоті фулерену через порожнину нанотору (схематично показано на рис. 4.48).

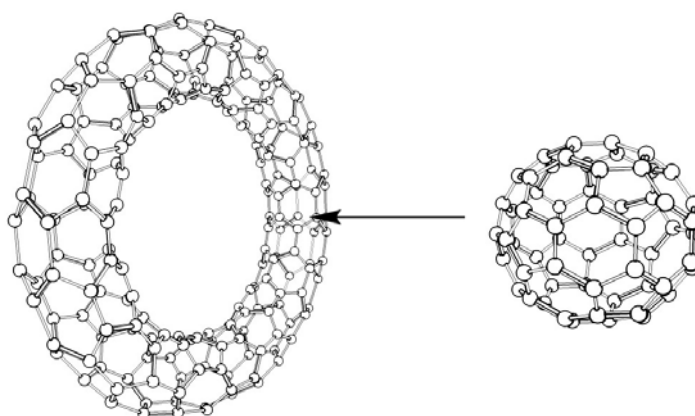


Рис. 4.48. Проходження фулерену через нанотор.

Значення розрахованих $\langle\alpha\rangle$ і $\langle\gamma\rangle$ для невзаємодіючих систем у методі сue₍₂₎-CCSD представлені в табл. 4.55. Оцінку впливу взаємодії зручно проводити на відповідних величинах

$$\eta^{(\alpha)} = 100\% \frac{\langle \alpha \rangle^r}{\langle \alpha \rangle^\Sigma}, \quad (4.43)$$

та

$$\eta^{(\gamma)} = 100\% \frac{\langle \gamma \rangle^r}{\langle \gamma \rangle^\Sigma}, \quad (4.44)$$

де $\langle \alpha \rangle^r$ и $\langle \gamma \rangle^r$ – величина (гіпер)поляризованості на поточній відстані між центрами фулерена та нанотора, а $\langle \alpha \rangle^\Sigma$ и $\langle \gamma \rangle^\Sigma$ – сумарні величини невзаємодіючих систем (останній рядок в табл. 4.55). Через розмірну узгодженість методу CCSD, у границі, при $r \rightarrow \infty$, величини $\langle \alpha \rangle^r$ та $\langle \gamma \rangle^r$ прагнуть до $\langle \alpha \rangle^\Sigma$ та $\langle \gamma \rangle^\Sigma$ відповідно.

Таблиця 4.55

(Гіпер)поляризованості фулерену і нанотору (окремо)

	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \gamma \rangle$
фулерен	360.56	$2.10 \cdot 10^5$
нанотор	4946.79	$763.68 \cdot 10^5$
Σ	5307.35	$765.78 \cdot 10^5$

Залежність величин (4.43) та (4.44) від відстані між центрами взаємодіючих систем представлені на рис. 4.49. При нульовому зсуві ($r=0$), відстань між поверхнями тору та фулерену становить близько 3.5 Å. У точці максимальної взаємодії, пониження значення поляризованості складає всього 4 %, для другої гіперполяризованості – близько 7 %. Варто зауважити, що взаємодія досить повільно спадає. На відстані 40 Å між центрами, взаємодія відчувається в значеннях $\langle \gamma \rangle$ на 0.5 %. Найбільший внесок у $\langle \gamma \rangle$ значення вносять компоненти γ_{xxx} , γ_{yyy} , та γ_{xyy} .

На рис. 4.50 представлено зміну компоненти γ_{zzz} (вісь z відповідає лінії яка зв'язує центри нанотору і фулерену). Цікаво, що залежність має максимуми в районі $r=11$ Å. Причина їх виникнення потребує подальшого дослідження.

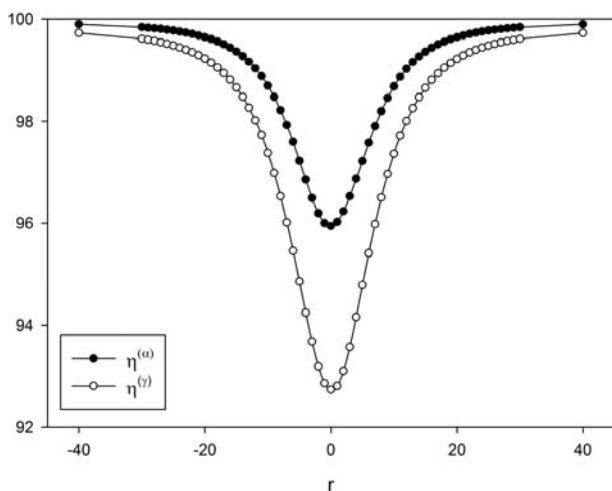


Рис. 4.49. Залежність величин η від відстані між центрами нанотору і фулерену.

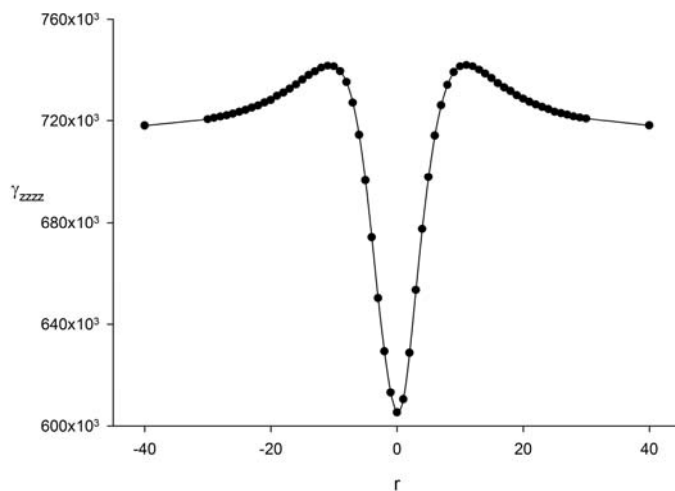


Рис. 4.50. Величина компоненти γ_{zzzz} як функція відстані між центрами нанотору і фулерену.

Слід зауважити, що наведений приклад є скоріше модельною проблемою, ніж практичною задачею. Але така модель є узагальненням ряду цікавих з фізичної точки зору ситуацій. Серед них дисперсійні ефекти взаємодії нанотрубок, взаємодія іонів металів із нанотрубкою, а також відповідний вплив цих структурних ситуацій на нелінійно-оптичні і спектральні характеристики.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Проблема адекватних розрахунків оптичних та нелінійно-оптичних властивостей π -спряжених протяжних систем є однією з найскладніших задач сучасної теоретичної хімії. В зв'язку з цим напівемпіричне наближення, яке було запропоноване в даній роботі, *sie*-CCSD, є реальною альтернативою розповсюдженим (неемпіричним, наприклад DFT) методам, оскільки дозволяє адекватно описати важливі нелінійно-оптичні (спектральні) молекулярні параметри великих π -спряжених систем. Представлений, четвертий, розділ дисертації включає, *по-перше*, всебічне дослідження (тестування) запропонованої теорії, а *по-друге* присвячений розрахункам певних, характерних, типів спряжених полімерів.

Отже, в четвертому розділі:

1. Представлено дані щодо адекватності власне π -електронного (PPP) наближення в проблемі розрахунків (гіпер)поляризованостей π -систем. На прикладі тестової вибірки показано **еквівалентність** Гартрі-Фоківських PPP результатів даним всевалентного методу AM1 (хвильова функція методу AM1 відповідає методу Гартрі-Фока).

2. На прикладі ряду типових систем проведено порівняння π -електронних PPP CCSD результатів із даними *ab initio* CCSD розрахунків в широкому базисі АО. Розрахунки показали що π -електронна реалізація CCSD дає величини, які майже співпадають із величинами неемпіричних розрахунків. Також показано, що дані отримані методом *sie*-CCSD задовільно описують доступні експериментальні величини. Варто відзначити, що в наших розрахунках не проводилось будь якої спеціальної параметризації π -електронного Гамільтоніану яка була б пристосована до опису спектру чи/і (гіпер)поляризованостей.

3. Характерною особливістю будь якої π -електронної теорії є використання фіксованої, модельної, геометрії (угли і довжини зв'язків зазвичай є стандартними величинами). В четвертому розділі показано, що варіювання геометрії в *sie*-CCSD методі не приводить до значних змін отриманих нелінійно-оптичних параметрів молекул.

4. В рамках PPP–гамільтоніану проведено порівняння нашої CCSD–теорії із результатами найбільш строгого π -електронного (кореляційного) методу повної конфігураційної взаємодії (FCI). Показано, що метод *sie*-CCSD достатньо точно описує молекулярні параметри тестової вибірки. Разом із тим, розповсюджені методи (метод Гартрі-Фока і MP2) у π -електронному (PPP) наближенні проявляють значні похибки.

5. Показано, що перехід до референсного стану, який відповідає іншому способу розстановки подвійних зв'язків для протяжних систем не приводить до значних змін шуканих величин.

6. Докладно досліджено розрахункові особливості запропонованого підходу. На ряді прикладів показано, що багаточастинкова хвильова функція методу *sie*-CCSD локалізована на малій кількості детермінантів. Це робить метод ефективним наближенням до проблеми електронної кореляції.

7. Розраховано молекулярні НЛЮ параметри ряду π -спряжених протяжних систем. Показано суттєву різницю отриманих нелінійно-оптичних характеристик в залежності від будови олігомерних ланцюгів (дивись рис. 4.51 та 4.52 відповідно). Ітогові, граничні (екстраполяція на нескінченний полімер) дані, що представлені в табл. 4.56 вказують на значні оптичні нелінійності систем, що включають хіноїдні структури, порівняно із іншими спряженими системами.

8. *sie*-CCSD метод дозволив описати будову хвильової функції у структурних термінах. Показано, зокрема, що хвильова функція полієну у основному стані пов'язана із «електронними стрибками» між сусідніми етиленовими фрагментами, з відносно невеликою часткою локальних внесків. При переході в електронно–збуджений (дозволений) стан помітна тенденція до електронних стрибків на великі відстані.

9. Запропоновано модель «*push-pull*» систем на основі непарних циклів на кінцях протяжної системи (фульвалено-подібні системи). Розроблена класифікація цих систем і аналіз зарядового розподілу, дозволили знайти інтерпретацію випадків зниження точності в проблемі опису гіперполяризованості.

10. На прикладі системи нанотор показано можливість використання методу *sue-CCSD* в дослідженні оптичних і нелінійно-оптичних характеристик молекул, що включають багато сотень атомів карбону.

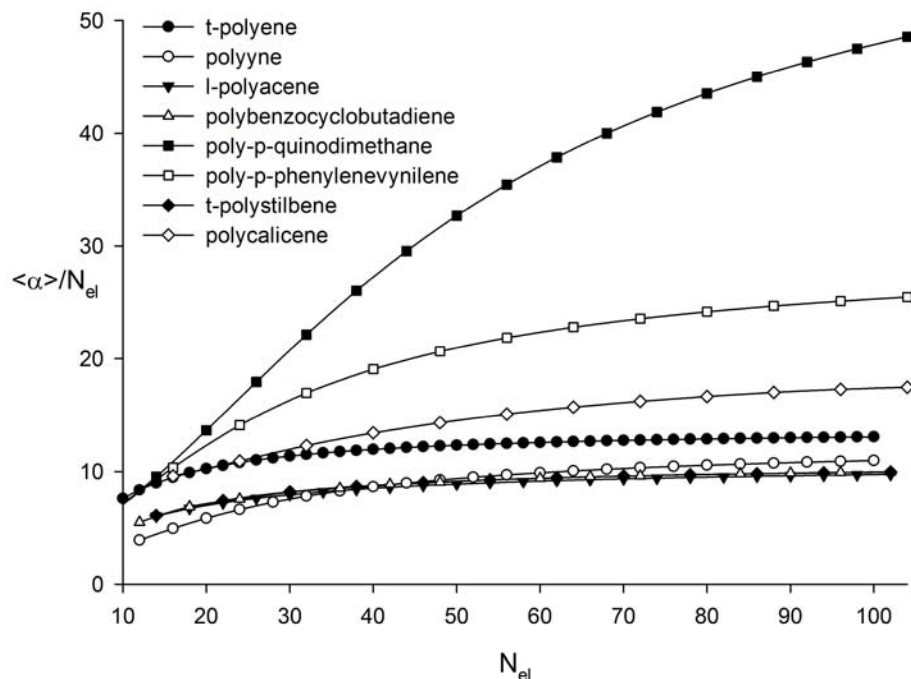


Рис. 4.51. Питомі (на π -електрон) середні поляризованості досліджуваних π -систем.

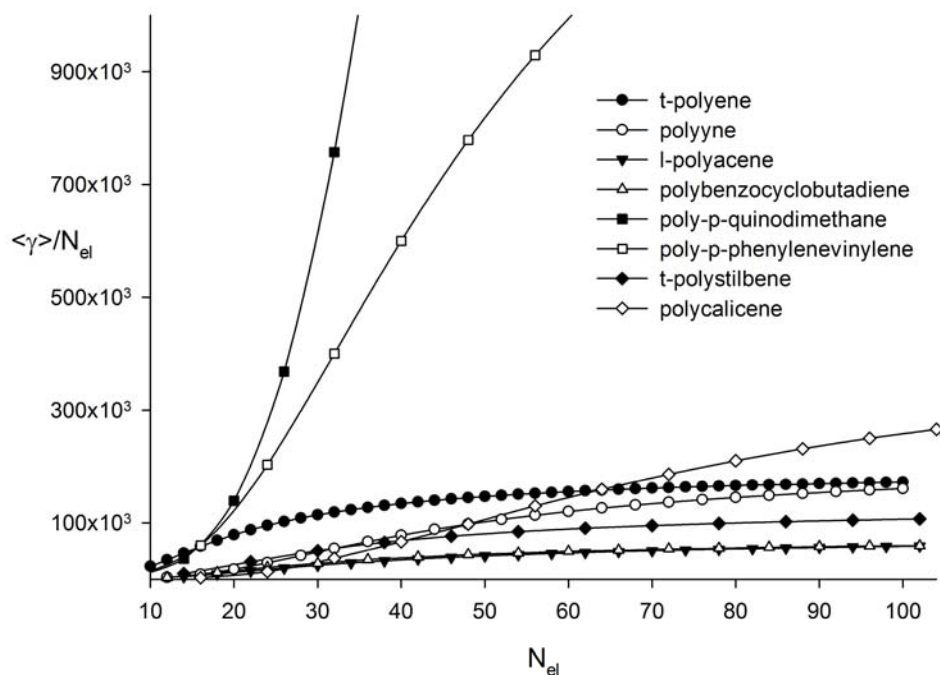


Рис. 4.52. Питомі (на π -електрон) середні гіперполяризованості досліджуваних π -систем.

Таблиця 4.56. Граничні молекулярні параметри досліджуваних олігомерів
(*ат. од.*)

	$\langle \alpha \rangle^\infty / N$	$ \beta ^\infty$	$\langle \gamma \rangle^\infty / N$
<i>транс</i> -полієн	13.8	—	$1.99 \cdot 10^5$
«рр»-полієн	13.8	$2.01 \cdot 10^4$	$1.99 \cdot 10^5$
поліін	12.5	—	$2.15 \cdot 10^5$
лінійний поліацен	10.5	—	$0.74 \cdot 10^5$
полібензо- циклобутадиєн	10.6	—	$0.68 \cdot 10^5$
<i>транс</i> - полістильбен	10.6	—	$1.27 \cdot 10^5$
<i>полі-пара</i> - хінодіметан	65.0	—	$163 \cdot 10^5$
«рр»- <i>полі-пара</i> - хінодіметан	65.0	$1.07 \cdot 10^6$	$163 \cdot 10^5$
<i>полі-пара</i> - феніленвенілен	29.54	—	$19.8 \cdot 10^5$
«рр»- <i>полі-пара</i> - феніленвенілен	29.54	$1.60 \cdot 10^5$	$19.8 \cdot 10^5$
конденсований Поліфульвен	7.00	$2.90 \cdot 10^1$	$0.58 \cdot 10^5$
неконденсований Полифульвен	6.59	$3.10 \cdot 10^2$	$0.52 \cdot 10^5$
Полікаліцен	20.43	≈ 0	$4.1 \cdot 10^5$

Матеріали четвертого розділу викладені в авторських публікаціях A1, A2, A3, A5, A8, A9, A10, A13, A14 та A15.

ВИСНОВКИ

Базуючись на ідеї локальності електронної кореляції, в рамках теорії зв'язаних кластерів, розроблено новий ефективний квантовохімічний метод, *cue*-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 *cue*-CCSD, продемонстрував високу точність тестових розрахунків параметрів взаємодії π -системи із зовнішнім електричним полем.

2. Використання *cue*-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 *cue*-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 *sie*-CCSD метод лінійного відгуку *sie*-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 *sie*-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.

Додаток А.

Системи перевідних коефіцієнтів

Атомна система одиниць (ат. од.) – система одиниць вимірювання, в якій фундаментальні константи – швидкість світла c , маса спокою електрона m_e , заряд електрона e , постійна Планка \hbar , та інші дорівнюють одиниці

$$c = m_e = e = \hbar = 1.$$

Основною перевагою використання атомної системи одиниць є незмінність отриманих результатів при уточненні значень фундаментальних констант.

Всі переводні коефіцієнти отримані за даними публікації «CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014» doi:10.5281/zenodo.22826

Таблиця А.1

Атомні одиниці енергії. Чисельні коефіцієнти для перетворення енергії.

	ат. од.	еВ	Дж
ат. од.	1	$2.7211386 \cdot 10^1$	$4.3597447 \cdot 10^{-18}$
еВ	$3.6749322 \cdot 10^{-2}$	1	$1.6021766 \cdot 10^{-19}$
Дж	$2.2937123 \cdot 10^{17}$	$6.2415091 \cdot 10^{18}$	1

Таблиця А.2

Атомні одиниці довжини. Чисельні коефіцієнти для перетворення довжини.

	ат. од.	Å	м
ат. од.	1	$5.2917721 \cdot 10^{-1}$	$5.2917721 \cdot 10^{-11}$
Å	1.8897262	1	10^{-10}
м	$1.8897262 \cdot 10^{10}$	10^{10}	1

Таблиця А.3

Атомні одиниці дипольного моменту, поляризованості, першої та другої гіперполяризованості. Чисельні коефіцієнти для їх перетворення.

1 ат. од. μ	$8.4783536 \cdot 10^{-30}$ Кл·м = 2.5417465 Д = $2.5418 \cdot 10^{-18}$ esu*
1 ат. од. α	$1.6487773 \cdot 10^{-41}$ Кл ² ·м ² ·Дж ⁻¹ = 0.1481847 Å ³ = $1.4817 \cdot 10^{-25}$ esu
1 ат. од. β	$3.2063613 \cdot 10^{-53}$ Кл ³ ·м ³ ·Дж ⁻² = $8.6392 \cdot 10^{-33}$ esu
1 ат. од. γ	$6.2353801 \cdot 10^{-65}$ Кл ⁴ ·м ⁴ ·Дж ⁻³ = $5.0367 \cdot 10^{-40}$ esu

* esu – Електростатичні одиниці (electrostatic units)

Додаток Б.
Проекції рівняння Шредингера на компоненти конфігураційного складу
методу *sue*-LR-CCSD (спін-орбітальний базис *sue*)

Оператори \hat{R}_1 , \hat{R}_2 , \hat{T}_1 і \hat{T}_2 діють на референсний стан, $|0\rangle$, згідно:

$$\begin{aligned}\hat{R}_1|0\rangle &= \sum_{i,a} r_i^a |i^a\rangle, \\ \hat{R}_2|0\rangle &= \sum_{\substack{i,j \\ a,b}} r_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle, \\ \hat{T}_1|0\rangle &= \sum_{i,a} t_i^a |i^a\rangle, \\ \hat{T}_2|0\rangle &= \sum_{\substack{i,j \\ a,b}} t_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle.\end{aligned}$$

Індекси i, j, k, l відповідають зайнятим в $|0\rangle$ спін-орбіталям, a, b, c, d – вакантним (розпушуючим) спін-орбіталям, а r, s, t, u – довільні спін-орбіталі. f_{rs} – матричні елементи оператора Фока, двоелектронний інтеграл $[rs || tu] = [rs | tu] - [ru | ts]$.

Оператор транспозиції ($\hat{P}_{(rs)}$) діє на довільний вираз $X(\dots r, s, \dots)$ наступним чином:

$$\hat{P}_{(rs)} X(\dots r, s, \dots) = X(\dots r, s, \dots) - X(\dots s, r, \dots).$$

Або, для більш загальної форми транспозиції:

$$\begin{aligned}\hat{P}_{(rs/tu)} X(\dots r, s, \dots t, u, \dots) &= +X(\dots r, s, \dots t, u, \dots) \\ &\quad - X(\dots s, r, \dots t, u, \dots) \\ &\quad - X(\dots r, s, \dots u, t, \dots) \\ &\quad + X(\dots s, r, \dots u, t, \dots)\end{aligned}$$

Проекція на детермінант референсного стану $\langle 0|$:

$$\begin{aligned}\langle 0| \hat{H} (\hat{R}_1 + \hat{R}_2 + \hat{R}_1 \hat{T}_1) |0\rangle_C &= \omega r_0 \\ r_0 &= \frac{1}{\omega} \left(\sum_{l,d} f_{ld} r_l^d + \frac{1}{4} \sum_{\substack{c,d \\ k,l}} [kc || ld] (r_{kl}^{cd} + r_k^c t_l^d) \right).\end{aligned}$$

Проекції на набір однократно-збуджених конфігурацій $\langle_i^a |$:

$$\langle_i^a | \hat{H} (\hat{R}_1 + \hat{R}_2 + \hat{R}_1 \hat{T}_1 + \hat{R}_1 \hat{T}_2 + \hat{R}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{R}_1 \hat{T}_1^2) | 0 \rangle_C = \omega r_i^a .$$

$$\langle_i^a | \hat{H} \hat{R}_1 | 0 \rangle_C = \sum_b r_i^b f_{ab} - \sum_j r_j^a f_{ij} - \sum_{j,b} r_j^b [ij || ba],$$

$$\langle_i^a | \hat{H} \hat{R}_2 | 0 \rangle_C = \sum_{j,b} r_{ij}^{ab} f_{jb} + \frac{1}{2} \sum_{b,j,c} r_{ij}^{bc} [ba || cj] - \frac{1}{2} \sum_{j,k,b} r_{jk}^{ab} [ij || bk],$$

$$\langle_i^a | \hat{H} \hat{R}_1 \hat{T}_1 | 0 \rangle_C = \sum_{b,k,c} (r_k^c t_i^b + r_i^b t_k^c) [ba || ck] - \sum_{j,k,b} (r_k^b t_j^a + r_j^a t_k^b) [ij || bk] - \sum_{b,j} (r_j^a t_i^b + r_i^b t_j^a) f_{bj} ,$$

$$\langle_i^a | \hat{H} \hat{R}_1 \hat{T}_2 | 0 \rangle_C = \sum_{\substack{b,c \\ j,k}} (r_k^c t_{ij}^{ab} - \frac{1}{2} r_i^b t_{jk}^{ac} - \frac{1}{2} r_k^a t_{ji}^{bc}) [jb || kc],$$

$$\langle_i^a | \hat{H} \hat{R}_2 \hat{T}_1 | 0 \rangle_C = \sum_{\substack{b,c \\ j,k}} (r_{ij}^{ab} t_k^c - \frac{1}{2} r_{jk}^{ac} t_i^b - \frac{1}{2} r_{ji}^{bc} t_k^a) [jb || kc],$$

$$\langle_i^a | \hat{H} \hat{R}_1 \hat{T}_1^2 | 0 \rangle_C = -2 \sum_{\substack{b,c \\ j,k}} (r_i^b t_k^a t_j^b + r_k^a t_i^c t_j^b + r_j^b t_i^c t_k^a) [jb || kc].$$

Проекції на набір двократно-збуджених конфігурацій $\langle_{ij}^{ab} |$:

$$\langle_{ij}^{ab} | \hat{H} (\hat{R}_1 + \hat{R}_2 + \hat{R}_1 \hat{T}_1 + \hat{R}_1 \hat{T}_2 + \hat{R}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{R}_1 \hat{T}_1^2 + \hat{R}_2 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{R}_2 \hat{T}_1^2 + \hat{R}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{R}_1 \hat{T}_1^3) | 0 \rangle_C = \omega r_{ij}^{ab}$$

$$\langle_{ij}^{ab} | \hat{H} \hat{R}_1 | 0 \rangle_C = \hat{P}_{ij} \sum_c r_i^c [ca || jb] - \hat{P}_{ab} \sum_c r_k^a [ik || jb],$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H} \hat{R}_2 | 0 \rangle_C &= \hat{P}_{(ab)} \sum_c r_{ij}^{ac} f_{cb} - \hat{P}_{(ij)} \sum_c r_{ik}^{ab} f_{jk} - \hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{k,c} r_{ik}^{ac} [jk || cb] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} r_{kl}^{ab} [ki || lj] + \frac{1}{2} \sum_{k,l} r_{ij}^{cd} [ac || bd] \end{aligned} ,$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H} \hat{R}_1 \hat{T}_1 | 0 \rangle_C &= -\hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{k,c} r_i^c t_k^b [jk || ca] + \hat{P}_{(ij)} \sum_{c,d} r_i^c t_j^d [ca || db] \\ &+ \hat{P}_{(ab)} \sum_{k,l} r_k^a t_l^b [ik || jl] - \hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{k,c} r_k^a t_j^c [cb || ik] \end{aligned} ,$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H} \hat{R}_1 \hat{T}_2 | 0 \rangle_C &= -\hat{P}_{(ij)} \sum_{c,k} r_i^c t_{kj}^{ab} f_{kc} - P_{(ij/ab)} \sum_{k,c,d} r_i^c t_{kj}^{db} [ca || dk] - P_{(ab)} \sum_{k,c} r_k^a t_{ij}^{cb} f_{ck} \\ &- \hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{k,l,c} r_k^a t_{lj}^{cb} [cl || ik] - \hat{P}_{(ij)} \sum_{c,k,l} r_l^c t_{kj}^{ab} [cl || ik] + \hat{P}_{(ab)} \sum_{k,c,d} r_k^d t_{ij}^{cb} [ca || dk], \\ &+ \frac{1}{2} \hat{P}_{(ij)} \sum_{c,k,l} r_i^c t_{lk}^{ab} [cl || jk] - \frac{1}{2} \hat{P}_{(ab)} \sum_{c,d,k} r_k^b t_{ij}^{cd} [ca || dk] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H}\hat{R}_2\hat{T}_1 | 0 \rangle_C &= -\hat{P}_{(ab)} \sum_{c,k} r_{ij}^{ac} t_k^b f_{kc} + \hat{P}_{(ab)} \sum_{k,c,d} r_{ij}^{ac} t_k^d [cb || dk] - \hat{P}_{(ij)} \sum_{k,c} r_{ik}^{ab} t_j^c f_{ck} \\ &\quad - \hat{P}_{(ij)} \sum_{k,l,c} r_{ik}^{ab} t_l^c [jk || cl] + \frac{1}{2} \hat{P}_{(ij)} \sum_{c,k,l} r_{kl}^{ab} t_j^c [cl || ik] - \frac{1}{2} \hat{P}_{(ab)} \sum_{k,c,d} r_{ij}^{cd} t_k^b [ca || dk], \\ &\quad + \hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{c,d,l} r_{il}^{ad} t_j^c [cb || dl] - \hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{d,k,l} r_{il}^{ad} t_k^b [dl || jk] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H}\hat{R}_1\hat{T}_1^2 | 0 \rangle_C &= -2\hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{c,d,k} r_i^c t_j^d t_k^b [ca || dk] + 2\hat{P}_{(ij/ab)} \sum_{k,l,c} r_k^a t_j^c t_l^b [cl || ik] \\ &\quad + 2\hat{P}_{(ij)} \sum_{c,l,k} r_i^c t_l^a t_k^b [cl || jk] - 2\hat{P}_{(ab)} \sum_{c,d,k} r_k^a t_i^d t_j^c [cb || dk] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H}\hat{R}_2\hat{T}_2 | 0 \rangle_C &= \sum_{\substack{c,d \\ k,l}} [kc || ld] \left(\frac{1}{4} r_{kl}^{ab} t_{ij}^{cd} + \frac{1}{4} r_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \hat{P}_{(ab)} r_{ij}^{ac} t_{kl}^{db} - \frac{1}{2} \hat{P}_{(ij)} r_{il}^{ab} t_{kj}^{dc} \right. \\ &\quad \left. + \hat{P}_{(ab/ij)} r_{il}^{ad} t_{kj}^{cb} - \frac{1}{2} \hat{P}_{(ij)} r_{li}^{dc} t_{kj}^{ab} - \frac{1}{2} \hat{P}_{(ab)} r_{kl}^{ad} t_{ij}^{cb} \right) \end{aligned}$$

$$\langle_{ij}^{ab} | \hat{H}\hat{R}_2\hat{T}_1^2 | 0 \rangle_C = 2 \sum_{\substack{c,d \\ k,l}} [kc || ld] \left(\hat{P}_{(ab)} r_{ij}^{ac} t_k^d t_l^b + \hat{P}_{(ij)} r_{il}^{ab} t_k^d t_j^c + \frac{1}{2} r_{kl}^{ab} t_i^c t_j^d + \frac{1}{2} r_{ij}^{cd} t_k^a t_l^b - \hat{P}_{(ij/ab)} r_{il}^{ad} t_j^c t_k^b \right),$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{ab} | \hat{H}\hat{R}_1\hat{T}_1\hat{T}_2 | 0 \rangle_C &= \sum_{\substack{c,d \\ k,l}} [kc || ld] \left(-\hat{P}_{(ab/ij)} r_i^c t_k^a t_{lj}^{db} - \hat{P}_{(ab/ij)} r_k^a t_i^c t_{lj}^{db} - \hat{P}_{(ij)} r_l^d t_i^c t_{kj}^{ab} - \hat{P}_{(ab)} r_l^d t_k^a t_{ji}^{bc} \right. \\ &\quad \left. - \hat{P}_{(ab)} r_k^a t_l^d t_{ij}^{cb} - \hat{P}_{(ij)} r_i^c t_l^d t_{kj}^{ab} \right) \end{aligned}$$

$$\langle_{ij}^{ab} | \hat{H}\hat{R}_1\hat{T}_1^3 | 0 \rangle_C = 6 \sum_{\substack{c,d \\ k,l}} [kl || cd] \left(\hat{P}_{(ij)} r_i^c t_k^a t_j^d t_l^b + \hat{P}_{(ab)} r_k^a t_i^c t_j^d t_l^b \right).$$

Додаток В.

Алгоритм побудови структури вуглецевого нанотору

Для опису алгоритму генерації координат нанотору по-перше необхідно отримати значення всіх необхідних параметрів. Вхідними даними є довжина С–С зв'язку (r_{cc}), топологія нанотрубки ($(n,0)$), що є основою нанотору та кількість елементарних комірок (m). Виходячи з цих параметрів далі будуть виведені всі необхідні значення кутів та довжин, та отримані координати елементарної комірки.

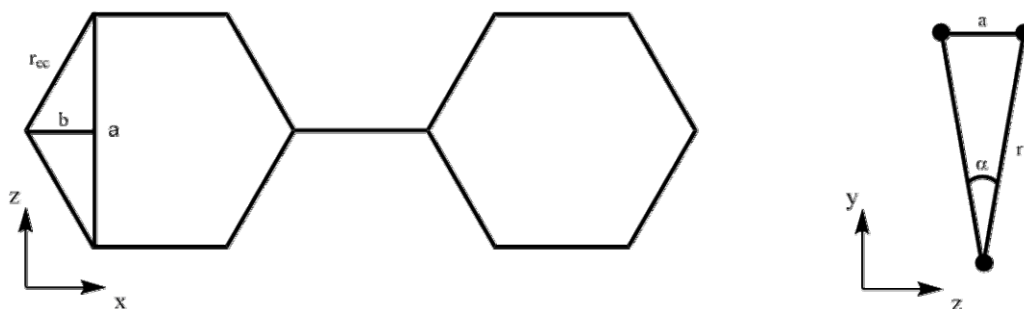


Рис. В.1. Позначення, що використовуються при виведенні відповідних співвідношень.

Величини представлені на рис. В.1 зв'язані наступними співвідношеннями:

$$\alpha = \frac{2\pi}{n}, \quad (B.1)$$

$$a = 2r_{cc} \sin \frac{\pi}{3} \quad (B.2), \quad b = r_{cc} \cos \frac{\pi}{3} \quad (B.3), \quad r_1 = a \frac{\cos(\alpha/2)}{\sin(\alpha)} \quad (B.4)$$

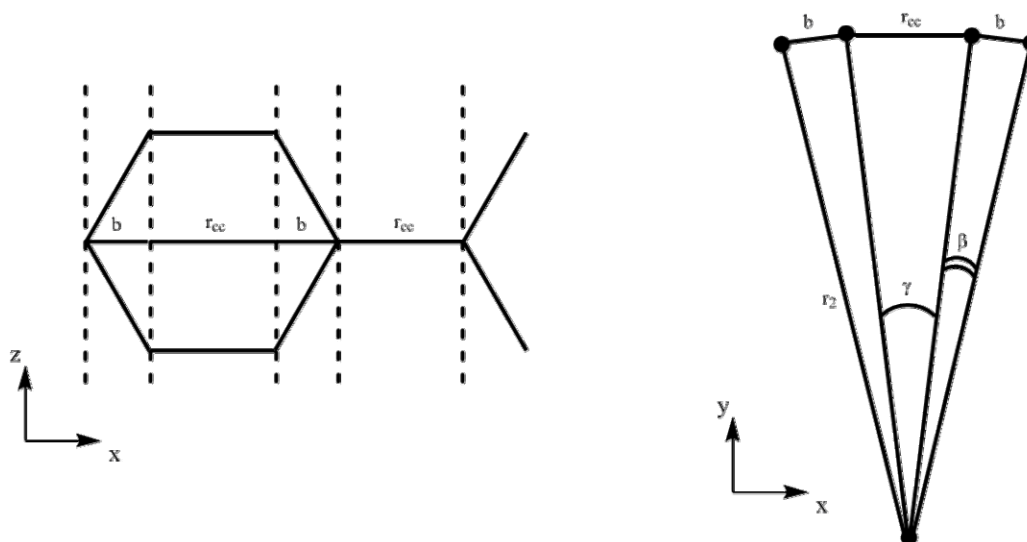


Рис. В.2. Позначення, що використовуються при виведенні відповідних співвідношень.

Для подальшої побудови необхідно отримати значення радіусу тора (r_2) та відповідних кутів розвороту β та γ (рис. В.2). Для цього запишемо співвідношення між r_2 та двома кутами (теорема синусів):

$$\frac{b}{\sin(\beta)} = \frac{r_2}{\sin((180-\beta)/2)} \quad (\text{В.5})$$

та

$$\frac{r_{cc}}{\sin(\gamma)} = \frac{r_2}{\sin((180-\gamma)/2)}. \quad (\text{В.6})$$

Переносячи r_2 в ліву частину в виразах (В.5) та (В.6), прирівнюючи праві частини та проводячи прості перетворення отримаємо

$$\frac{r_{cc}}{\sin(\beta/2)} = \frac{b}{\sin(\gamma/2)} \quad (\text{В.7})$$

За допомогою додаткового співвідношення, що зв'язує величини β та γ зі значенням m

$$\frac{2\pi}{m} = 2\gamma + 2\beta \quad (\text{В.8})$$

можна побудувати систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{r_{cc}}{b} = \frac{\sin(\beta/2)}{\sin(\gamma/2)} \\ \frac{\pi}{m} = \beta + \gamma \end{cases}. \quad (\text{В.9})$$

Рішенням системи (В.9) є

$$\begin{cases} \beta = 2\text{atan} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2m}\right)}{b/r_{cc} + \cos\left(\frac{\pi}{2m}\right)} \right] \\ \gamma = \frac{\pi}{m} - 2\text{atan} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2m}\right)}{b/r_{cc} + \cos\left(\frac{\pi}{2m}\right)} \right] \end{cases}. \quad (\text{В.10})$$

Тоді, радіус нанотору r_2 дорівнює

$$r_2 = b \frac{\cos(\beta/2)}{\sin(\beta)}. \quad (\text{В.11})$$

Після того, як були отримані значення всіх необхідних величин, можна приступити до генерації координат тору. Далі наведемо алгоритм будови.

1. Поміщаємо перший атом в точку $(r_1, 0)$.
2. Серією $n-1$ послідовних поворотів на кут α за часовою стрілкою отримуємо кільце.
3. Поміщаємо отримане кільце на відстані r_2 від початку координат.
4. Повертаємо кільце на кут $\alpha/2$ навколо центру кільця, та на кут $\beta/2$ навколо центра тору.
5. Повертаємо кільце на кут $\gamma/2$ навколо центра тору.
6. Повторюємо етапи 4-5 $2m$ разів.

Додаток Г.

Алгоритми розрахунку проєкцій компонент рівняння Шредінгера на одно- та двократно збуджені конфігурації в локальному методі $\text{cse}_{(0)}\text{-CCSD}$

<p>Лістинг Г.1. Діаграма $\Delta_{ij}^{ab} = -\sum_k F_{kj} t_{ik}^{ab}$</p>
<ol style="list-style-type: none"> 1. for each e_1 in $\{N_e\}$ 2. $\binom{a}{i} \leftarrow \hat{E}(e_1)$ 3. for each e_2 in $\{\hat{D}(e_1)\}$ 4. $\binom{b}{k} \leftarrow \hat{E}(e_2)$ 5. for each j in $\{\hat{D}(e_1, b)\} \cup \{\hat{F}^{\neq 0}(k)\}$ 6. $e_3 \leftarrow \hat{E}\binom{b}{j}$ 7. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_3), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2)$ 8. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - F_{kj} T(v_2)$

<p>Лістинг Г.2. Діаграма $\Delta_{ij}^{ab} = \sum_{k,c} [bj \parallel kc] t_{ik}^{ac} = \begin{cases} j' = b: \sum_k [j'j \parallel kk'] t_{ik}^{ak'} \\ j' \neq b: [bj \parallel jb] t_{ij}^{ab} \end{cases}$</p>
<ol style="list-style-type: none"> 1. for each e_1 in $\{N_e\}$ 2. $\binom{a}{i} \leftarrow \hat{E}(e_1)$ 3. for each e_2 in $\{\hat{D}(e_1)\}$ 4. $\binom{b}{j} \leftarrow \hat{E}(e_2)$ 5. if $b = j'$ then 6. for each k in $\{\hat{D}(e_1)\}$ 7. $c \leftarrow k'$ 8. $e_3 \leftarrow \hat{E}\binom{c}{k}$ 9. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_3)$ 10. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) + [bj \parallel kc] T(v_2)$ 11. else 12. $k \leftarrow j, c \leftarrow b$ 13. $e_3 \leftarrow \hat{E}\binom{c}{k}$ 14. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_3)$ 15. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) + [bj \parallel kc] T(v_2)$ 16. end if

Лістинг Г.3. Діаграма $\Delta_{ij}^{ab} = -\sum_{k,c} F_{kc} t_{kj}^{ab} t_i^c$

1. for each k in $\{N_{occ}\}$
2. for each c in $\{\hat{F}^{\neq 0}(k)\}$
3. for each a in $\{\hat{D}(k)\}$
4. $e_1 \leftarrow \hat{E}_k^{(a)}$
5. for each e_2 in $\{\hat{D}(e_1)\}$
6. $\binom{b}{j} \leftarrow \hat{E}(e_2)$
7. for each i in $\{\hat{D}(e_2, a)\}$
8. $e_3 \leftarrow \binom{a}{i}$
9. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_3, e_2), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2)$
10. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - F_{kc} T(v_2) T_i^c$

Лістинг Г.4. Діаграма $\Delta_{ij}^{ab} = -\sum_{k,l,c} [kj \parallel lc] t_{ki}^{ba} t_l^c = -\sum_k \begin{cases} k = j: \sum_l [jj \parallel ll'] t_{ji}^{ba} t_l^{j'} \\ k \neq j: [kj \parallel jk'] t_{ki}^{ba} t_j^{k'} \end{cases}$

1. for each e_1 in $\{N_e\}$
2. $\binom{a}{i} \leftarrow \hat{E}(e_1)$
3. for each e_2 in $\{\hat{D}(e_1)\}$
4. $\binom{b}{k} \leftarrow \hat{E}(e_2)$
5. for each j in $\{\hat{D}(e_1, b)\}$
6. $e_3 \leftarrow \hat{E}_j^{(b)}$
7. if $k = j$ then
8. for each l in $\{N_{occ}\}$
9. $c \leftarrow l'$
10. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_3), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2)$
11. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - [kj \parallel lc] T(v_2) T_i^c$
12. else
13. $l \leftarrow j, c \leftarrow k'$
14. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_3), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2)$
15. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - [kj \parallel lc] T(v_2) T_i^c$
16. end if

Лістинг Г.5. Діаграма $\Delta_{ij}^{ab} = - \sum_{k,l,c,d} [kc \parallel ld] t_{ij}^{ab} t_k^c t_i^d = - \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} ([kk' \parallel ll'] t_{ij}^{ab} t_k^{k'} t_i^{l'} + [kl' \parallel lk'] t_{ij}^{ab} t_k^{l'} t_i^{k'})$

1. **for each** e_1 **in** $\{N_e\}$
2. $\binom{b}{j} \leftarrow \hat{E}(e_1)$
3. **for each** e_2 **in** $\{\hat{D}(e_1)\}$
4. $\binom{a}{i} \leftarrow \hat{E}(e_2)$
5. **for each** k **in** $\{N_{occ}\}$
6. **if** $k \neq l$ **then**
7. **for each** i **in** $\{\hat{D}(e_1, a)\}$
8. $e_3 \leftarrow \hat{E}\binom{a}{i}, v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_3), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2)$
9. $c \leftarrow k', d \leftarrow l'$
10. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - [kc \parallel ld] T(v_2) T\binom{c}{k} T\binom{d}{i}$
11. $c \leftarrow l', d \leftarrow k'$
12. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - [kc \parallel ld] T(v_2) T\binom{c}{k} T\binom{d}{i}$
13. **end if**

Лістинг Г.6. Діаграма $\Delta_{ij}^{ab} = - \frac{1}{2} \sum_{k,l,c,d} [kc \parallel ld] t_{lk}^{db} t_{ij}^{ac} = - \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} [kk' \parallel ll'] t_{lk}^{l'b} t_{ij}^{ak'}$

1. **for each** e_1 **in** $\{N_e\}$
2. $\binom{a}{i} \leftarrow \hat{E}(e_1)$
3. **for each** e_2 **in** $\{\hat{D}(e_1)\}$
4. $\binom{c}{j} \leftarrow \hat{E}(e_2), k \leftarrow c'$
5. **for each** l **in** $\{\hat{D}(k)\}$
6. $d \leftarrow l', e_3 \leftarrow \hat{E}\binom{d}{i}$
7. **for each** b **in** $\{\hat{D}(e_1, j)\} \cup \{\hat{D}(e_3, k)\}$
8. $e_4 \leftarrow \hat{E}\binom{b}{k}, e_5 \leftarrow \hat{E}\binom{b}{j}$
9. $v_1 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_5), v_2 \leftarrow \hat{A}(e_1, e_2), v_3 \leftarrow \hat{A}(e_3, e_4)$
10. $\Delta(v_1) \leftarrow \Delta(v_1) - [kc \parallel ld] T(v_2) T(v_3)$

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Generation of Optical Harmonics / P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich // *Phys. Rev. Lett.* – 1961. – Vol. 7, No. 4. – P. 118–119.
2. Coherence, Narrowing, Directionality, and Relaxation Oscillations in the Light Emission from Ruby / R.J. Collins, D.F. Nelson, A.L. Schawlow, W. Bond, [et. al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1960. – Vol. 5, No. 7. – P. 303–305.
3. Maiman T.H. Stimulated Optical Radiation in Ruby / T.H. Maiman // *Nature* – 1960. – Vol. 187, No. 4736. – P. 493–494.
4. Kaiser W. Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ / W. Kaiser, C.G.B. Garrett // *Phys. Rev. Lett.* – 1961. – Vol. 7, No. 6. – P. 229–231.
5. Miller R.C. Mechanism of Second Harmonic Generation of Optical Maser Beams in Quartz / R.C. Miller // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 131, No. 1. – P. 95–97.
6. Miller R.C. Quantitative Studies of Optical Harmonic Generation in CdS, BaTiO₃, and KH₂PO₄ Type Crystals / R.C. Miller, D.A. Kleinman, A. Savage // *Phys. Rev. Lett.* – 1963. – Vol. 11, No. 4. – P. 146–149.
7. LiNbO₃: An Efficient Phase Matchable Nonlinear Optical Material / G.D. Boyd, R.C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 5, No. 11. – P. 234.
8. Vere A.W. Mechanical twinning and crack nucleation in lithium niobate / A.W. Vere // *J. Mater. Sci.* – 1968. – Vol. 3, No. 6. – P. 617–621.
9. Miller R.C. Optical Harmonic Generation in Single Crystal BaTiO₃ / R.C. Miller // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 134, No. 5A. – P. A1313–A13.
10. Kurtz S.K. Alpha-Iodic Acid: A Solution-Grown Crystals for Nonlinear Optical Studies and Applications / S.K. Kurtz // *Appl. Phys. Lett.* – 1968. – Vol. 12, No. 5. – P. 186.
11. Nath G. Strong second harmonic generation of a ruby laser in lithium iodate / G. Nath, S. Haussühl // *Phys. Lett. A* – 1969. – Vol. 29, No. 2. – P. 91–92.
12. Chen F.-S. Modulators for optical communications / F.-S. Chen // *Proc. IEEE* – 1970. – Vol. 58, No. 10. – P. 1440–1457.

13. Southgate P.D. Anomalously High Nonlinear Optical Effects in m-Nitroaniline / P.D. Southgate // *Appl. Phys. Lett.* – 1971. – Vol. 18, No. 10. – P. 456.
14. Growth of single crystals of m-nitroaniline and the evaluation of its electro-optic properties / S. Ayers, M.M. Faktor, D. Marr, J.L. Stevenson // *J. Mater. Sci.* – 1972. – Vol. 7, No. 1. – P. 31–33.
15. Southgate P.D. Second-Harmonic Generation and Miller's Delta Parameter in a Series of Benzene Derivatives / P.D. Southgate // *J. Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 43, No. 6. – P. 2765.
16. Bigio I.J. Measurement of the hyperpolarizability ratio $\chi_{yyyy}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$ $\chi_{yyxx}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$ for the inert gases / I.J. Bigio, J.F. Ward // *Phys. Rev. A* – 1974. – Vol. 9, No. 1. – P. 35–39.
17. Ward J.F. Molecular second- and third-order polarizabilities from measurements of second-harmonic generation in gases / J.F. Ward, I.J. Bigio // *Phys. Rev. A* – 1975. – Vol. 11, No. 1. – P. 60–66.
18. Hermann J.P. Optical nonlinearities in conjugated systems: β -carotene / J.P. Hermann // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – Vol. 23, No. 4. – P. 178.
19. Hermann J.P. Third-order polarizabilities of long-chain molecules / J.P. Hermann // *J. Appl. Phys.* – 1974. – Vol. 45, No. 11. – P. 5100.
20. Ахманов С.А. Проблемы нелинейной оптики / С.А. Ахманов, Р.В. Хохлов. – Москва: Москва, 1964. – 297 с.
21. Bloembergen N. *Nonlinear Optics: Lecture Note and Reprint Volume* / N. Bloembergen. – New York: W. A. Benjamin, Inc., 1965. – 222 p.
22. Цернике Ф. Прикладная нелинейная оптика / Ф. Цернике, Дж. Мидвинтер. – Москва: Мир, 1973. – 261 с.
23. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика / С. Келих. – Москва: Наука, 1977. – 672 с.
24. Делоне И.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / И.Б. Делоне. – Москва: Наука, 1989. – 278 с.

25. Bloembergen N. Nonlinear Optics: past, present and future / In: Guided Wave Nonlinear Optics. – Editors: D.B. Ostrowsky, R. Reinisch, Cargese: Springer Science, 1991. – P. 1–11.
26. Boyd R.W. Nonlinear Optics / R.W. Boyd. – London: Elsevier, 2003. – 578 p.
27. Hurst M. Theory of Molecular Opto-Electronics. I. Macroscopic and Microscopic Response / M. Hurst, R.W. Munn // J. Mol. Electron. – 1986. – Vol. 2, – P. 35–41.
28. Hurst M. Theory of Molecular Opto-Electronics. II. Environmental Effects on Molecular Response / M. Hurst, R.W. Munn // J. Mol. Electron. – 1986. – Vol. 2, – P. 43–47.
29. Hurst M. Theory of Molecular Opto-Electronics. III. Effect of Molecular Elongation / M. Hurst, R.W. Munn // J. Mol. Electron. – 1986. – Vol. 2, – P. 101–105.
30. Hurst M. Theory of Molecular Opto-Electronics. IV. Prediction of $\chi(2)$ for m-nitroaniline / M. Hurst, R.W. Munn // J. Mol. Electron. – 1986. – Vol. 2, – P. 139–145.
31. Munn R.W. Theory of Molecular Opto-Electronics: from the Molecule to the Crystal / R.W. Munn // J. Mol. Electron. – 1988. – Vol. 4, – P. 31–36.
32. Miertuš S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prediction of solvent effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // Chem. Phys. – 1981. – Vol. 55, No. 1. – P. 117–129.
33. Cammi R. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges / R. Cammi, J. Tomasi // J. Comput. Chem. – 1995. – Vol. 16, No. 12. – P. 1449–1458.
34. Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules / B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J.R. Cheeseman, [et. al.] // J. Phys. Chem. A – 2002. – Vol. 106, No. 25. – P. 6102–6113.

35. Buckingham A.D. Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces / In: *Advances in Chemical Physics*. – Editors: J.O. Hirschfelder, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 1967. – P. 107–142.
36. Gray C.G. Spherical tensor theory of molecular multipole moments and polarizabilities / C.G. Gray, B.W.N. Lo // *Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 14, No. 1. – P. 73–87.
37. Chemla D.S. Origin of the second-order optical susceptibilities of crystalline substituted benzene / D.S. Chemla, J.L. Oudar, J. Jerphagnon // *Phys. Rev. B* – 1975. – Vol. 12, No. 10. – P. 4534–4546.
38. Oudar J.L. Theory of second-order optical susceptibilities of benzene substitutes / J.L. Oudar, D.S. Chemla // *Opt. Commun.* – 1975. – Vol. 13, No. 2. – P. 164–168.
39. Oudar J.L. Second-order polarizabilities of some aromatic molecules / J.L. Oudar, H. Le Person // *Opt. Commun.* – 1975. – Vol. 15, No. 2. – P. 258–262.
40. Zyss J. Hyperpolarizabilities of substituted conjugated molecules. III. Study of a family of donor–acceptor disubstituted phenyl-polyenes / J. Zyss // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 71, No. 2. – P. 909.
41. Oudar J.L. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds / J.L. Oudar // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 67, No. 2. – P. 446.
42. Oudar J.L. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment / J.L. Oudar, D.S. Chemla // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 66, No. 6. – P. 2664.
43. Hartree D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods / D.R. Hartree // *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* – 1928. – Vol. 24, No. 01. – P. 89.
44. Hartree D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion / D.R. Hartree // *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* – 1928. – Vol. 24, No. 01. – P. 111.
45. Hartree D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra /

- D.R. Hartree // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1928. – Vol. 24, No. 03. – P. 426.
46. Hartree D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part IV. Further Results relating to Terms of the Optical Spectrum / D.R. Hartree // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1929. – Vol. 25, No. 03. – P. 310.
47. Hartree D.R. The Distribution of Charge and Current in an Atom consisting of many Electrons obeying Dirac's equations / D.R. Hartree // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1929. – Vol. 25, No. 02. – P. 225.
48. Slater J.C. The Theory of Complex Spectra / J.C. Slater // Phys. Rev. – 1929. – Vol. 34, No. 10. – P. 1293–1322.
49. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems / V. Fock // Zeitschrift für Phys. – 1930. – Vol. 61, No. 1–2. – P. 126–148.
50. Roothaan C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C.C.J. Roothaan // Rev. Mod. Phys. – 1951. – Vol. 23, No. 2. – P. 69–89.
51. Pariser R. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I. / R. Pariser, R.G. Parr // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21, No. 3. – P. 466.
52. Pariser R. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II / R. Pariser, R.G. Parr // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21, No. 5. – P. 767.
53. Pople J.A. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons / J.A. Pople // Trans. Faraday Soc. – 1953. – Vol. 49, – P. 1375.
54. Parr R.G. A Method for Estimating Electronic Repulsion Integrals Over LCAO MO'S in Complex Unsaturated Molecules / R.G. Parr // J. Chem. Phys. – 1952. – Vol. 20, No. 9. – P. 1499.
55. Wolfsberg M. The Spectra and Electronic Structure of the Tetrahedral Ions MnO_4^- , CrO_4^{2-} , and ClO_4^- / M. Wolfsberg, L. Helmholz // J. Chem. Phys. – 1952. – Vol. 20, No. 5. – P. 837.

56. Pariser R. An Improvement in the π -Electron Approximation in LCAO MO Theory / R. Pariser // *J. Chem. Phys.* – 1953. – Vol. 21, No. 3. – P. 568.
57. Mataga N. Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles / N. Mataga, K. Nishimoto // *Zeitschrift für Phys. Chemie* – 1957. – Vol. 13, No. 3–4. – P. 140-157.
58. Dewar M.J.S. A re-evaluation of conjugation and hyperconjugation: The effects of changes in hybridisation on carbon bonds / M.J.S. Dewar, H.N. Schmeising // *Tetrahedron* – 1959. – Vol. 5, No. 2–3. – P. 166–178.
59. Dewar M.J.S. Resonance and conjugation—II Factors determining bond lengths and heats of formation / M.J.S. Dewar, H.N. Schmeising // *Tetrahedron* – 1960. – Vol. 11, No. 1–2. – P. 96–120.
60. Hinze J. Electronegativity. I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms / J. Hinze, H.H. Jaffe // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – Vol. 84, No. 4. – P. 540–546.
61. Pilcher G. Valence-states of boron, carbon, nitrogen and oxygen / G. Pilcher, H.A. Skinner // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1962. – Vol. 24, No. 8. – P. 937–952.
62. Klopman G. A Semiempirical Treatment of molecular Structures. II. Molecular Terms and Application to diatomic Molecules / G. Klopman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86, No. 21. – P. 4550–4557.
63. Ohno K. Some remarks on the Pariser-Parr-Pople method / K. Ohno // *Theor. Chim. Acta* – 1964. – Vol. 2, No. 3. – P. 219–227.
64. Klopman G. A Semiempirical Treatment of Molecular Structures. III. Equipotential Orbitals for Polyatomic Systems / G. Klopman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – Vol. 87, No. 15. – P. 3300–3303.
65. Nishimoto K. SCF calculations of aromatic hydrocarbons the variable β approximation / K. Nishimoto, L.S. Forster // *Theor. Chim. Acta* – 1965. – Vol. 3, No. 5. – P. 407–417.
66. Linderberg J. Consistency requirement in the Pariser-Parr-Pople model / J. Linderberg // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – Vol. 1, No. 2. – P. 39–41.

67. Murrell J.N. Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital theory of molecules / J.N. Murrell, A.J. Harget. – London: John Wiley & Sons Inc., 1972. – 180 p.
68. Schweig A. Calculation of static electric polarizabilities of closed shell organic π -electron systems using a variation method / A. Schweig // Chem. Phys. Lett. – 1967. – Vol. 1, No. 4. – P. 163–166.
69. Schweig A. Calculation of static electric higher polarizabilities of closed shell organic π -electron systems using a variation method / A. Schweig // Chem. Phys. Lett. – 1967. – Vol. 1, No. 5. – P. 195–199.
70. Varma C.A.G.O. The polarizability of tetracene in its first excited singlet state / C.A.G.O. Varma, L.J. Oosterhoff // Chem. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 8, No. 1. – P. 1–3.
71. Ratner M.A. SCF calculations of some electronic properties of tetrathiofulvalene and of some methyl-substituted tetrathiofulvalenes / M.A. Ratner, J.R. Sabin, E.E. Ball // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 28, No. 3. – P. 393–397.
72. Zyss J. Hyperpolarizabilities of substituted conjugated molecules. I. Perturbed INDO approach to monosubstituted benzene / J. Zyss // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70, No. 7. – P. 3333.
73. Zyss J. Hyperpolarizabilities of substituted conjugated molecules. II. Substituent effects and respective σ - π contributions / J. Zyss // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70, No. 7. – P. 3341.
74. Hyperpolarizabilities of twisted-intramolecular-charge-transfer (TICT) molecules: A case study on p-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) and p-dimethylaminonitrosobenzene (DMANB) / R. Sen, D. Majumdar, S.P. Bhattacharyya, S.N. Bhattacharyya // Chem. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 181, No. 4. – P. 288–292.
75. Mestechkin M.M. Time-dependent Hartree-Fock calculations of the quadratic polarizability dispersion for molecules with pronounced nonlinear optical properties / M.M. Mestechkin, G.E. Whyman // Opt. Commun. – 1993. – Vol. 95, No. 1–3. – P. 92–96.

76. Waite J. Calculations of induced moments in large molecules. III. Polarizabilities and second hyperpolarizabilities of some aromatics / J. Waite // *J. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 77, No. 5. – P. 2536.
77. Papadopoulos M.G. Calculations of induced moments in large molecules. II. Polarizabilities and second hyperpolarizabilities of some polyenes / M.G. Papadopoulos // *J. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 77, No. 5. – P. 2527.
78. Papadopoulos M.G. The polarizability and second hyperpolarizability of some azabenzenes / M.G. Papadopoulos, J. Waite // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82, No. 3. – P. 1435.
79. Waite J. The effect of intramolecular processes on the polarizabilities and hyperpolarizabilities of some amines / J. Waite, M.G. Papadopoulos // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82, No. 3. – P. 1427.
80. Papadopoulos M.G. On the effect of conjugation and charge transfer on the polarisability, first and second hyperpolarisabilities of some polyenes and nitropolyenes / M.G. Papadopoulos, J. Waite // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 1989. – Vol. 202, – P. 121–128.
81. Waite J. Dependence of the polarizability, α , and hyperpolarizabilities, β and γ , of a series of nitrogen heterocyclics on their molecular structure: a comparative study / J. Waite, M.G. Papadopoulos // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94, No. 5. – P. 1755–1758.
82. Werner H.-J. PNO-CI and PNO-CEPA studies of electron correlation effects / H.-J. Werner, W. Meyer // *Mol. Phys.* – 1976. – Vol. 31, No. 3. – P. 855–872.
83. Raidy T.E. Coupled Hartree-Fock calculations of molecular hyperpolarizabilities / T.E. Raidy, D.P. Santry // *Chem. Phys. Lett.* – 1978. – Vol. 53, No. 3. – P. 568–570.
84. Bartlett R.J. Molecular hyperpolarizabilities. I. Theoretical calculations including correlation / R.J. Bartlett, G.D. Purvis // *Phys. Rev. A* – 1979. – Vol. 20, No. 4. – P. 1313–1322.
85. Amos R.D. Accurate SCF calculations of the multipole moments and polarizabilities of acetylene, ethylene and ethane / R.D. Amos, J.H. Williams // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 66, No. 3. – P. 471–474.

86. Bishop D.M. Static higher polarizabilities of H₂ / D.M. Bishop, L.M. Cheung // Phys. Rev. A – 1979. – Vol. 20, No. 4. – P. 1310–1312.
87. Christiansen P.A. Coupled Hartree-Fock hyperpolarizabilities of FH and the basis set dependency problem / P.A. Christiansen, E.A. McCullough // Chem. Phys. Lett. – 1979. – Vol. 63, No. 3. – P. 570–573.
88. Purvis G.D. Molecular hyperpolarizabilities. II. A correlated study of H₂O / G.D. Purvis, R.J. Bartlett // Phys. Rev. A – 1981. – Vol. 23, No. 4. – P. 1594–1599.
89. Roos B.O. Complete active space (CAS) SCF study of the dipole polarizability function for the X 1Σ⁺ state of LiH / B.O. Roos // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 76, No. 11. – P. 5444.
90. Bacskay G.B. An *ab initio* SCF calculation of the polarizability tensor of sulphur dioxide / G.B. Bacskay // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79, No. 4. – P. 2090.
91. Bishop D.M. Accurate prediction of static polarizabilities and hyperpolarizabilities. A study on FH (X 1Σ⁺) / D.M. Bishop, G. Maroulis // J. Chem. Phys. – 1985. – Vol. 82, No. 5. – P. 2380.
92. Davidson E.R. Basis set selection for molecular calculations / E.R. Davidson, D. Feller // Chem. Rev. – 1986. – Vol. 86, No. 4. – P. 681–696.
93. Papadopoulos M.G. The effect of basis set variation and correlation on the second hyperpolarizability of H₂O / M.G. Papadopoulos, J. Waite // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1991. – Vol. 235, No. 1–2. – P. 137–146.
94. Hammond B.L. *Ab initio* determination of the nonlinear optical properties of HCl / B.L. Hammond, J.E. Rice // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, No. 2. – P. 1138.
95. Meyers F. Electronic structure and nonlinear optical properties of push-pull conjugated molecules / F. Meyers, J.L. Brédas // Int. J. Quantum Chem. – 1992. – Vol. 42, No. 5. – P. 1595–1614.
96. Maroulis G. Electric dipole hyperpolarizability and quadrupole polarizability of methane from finite-field coupled cluster and fourth-order many-body perturbation theory calculations / G. Maroulis // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 226, No. 3–4. – P. 420–426.

97. Maroulis G. Accurate electric dipole and quadrupole moment, dipole polarizability, and first and second dipole hyperpolarizability of ozone from coupled cluster calculations / G. Maroulis // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101, No. 6. – P. 4949.
98. Prediction of longitudinal electric polarizabilities of conjugated chain molecules by scaling of *ab initio* calculations / V.P. Bodart, J. Delhalle, J.-M. André, J. Zyss // *Can. J. Chem.* – 1985. – Vol. 63, No. 7. – P. 1631–1634.
99. Barbier C. Calculations of molecular polarizabilities using the Valence Effective Hamiltonian (VEH) method / C. Barbier, J.-M. André // *Theor. Chim. Acta* – 1987. – Vol. 72, No. 5–6. – P. 363–371.
100. André J.-M., Morley J.O., Zyss J. Molecules in Physics, Chemistry, and Biology / In: *Molecules in Physics, Chemistry and Biology*. – Editors: J. Maruani, Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. – P. 615–649.
101. Hurst G.J.B. *Ab initio* analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C_4H_6 to $C_{22}H_{24}$ / G.J.B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 89, No. 1. – P. 385.
102. Kirtman B. *Ab initio* longitudinal polarizabilities and hyperpolarizabilities of polydiacetylene and polybutatriene oligomers / B. Kirtman, M. Hasan // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 157, No. 1–2. – P. 123–128.
103. Daniel C. Nonlinear optical properties of organic solids: *ab initio* polarizability and hyperpolarizabilities of nitroaniline derivatives / C. Daniel, M. Dupuis // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 171, No. 3. – P. 209–216.
104. Maroulis G. A study of basis set and electron correlation effects in the *ab initio* calculation of the electric dipole hyperpolarizability of ethene ($H_2C=CH_2$) / G. Maroulis // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 97, No. 6. – P. 4188.
105. Tsunekawa T. *Ab initio* CPHF calculations of first hyperpolarizabilities of nitrogen-containing polyenes with donor—acceptor substituents / T. Tsunekawa, K. Yamaguchi // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 190, No. 6. – P. 533–538.

- 106.Hinchliffe A. Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules Part 1. Ethene and benzene / A. Hinchliffe, H.J. Soscún M. // J. Mol. Struct. – 1993. – Vol. 300, – P. 1–7.
- 107.Hinchliffe A. Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules Part 2. Monocyclic azines / A. Hinchliffe, H.J. Soscún M // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1994. – Vol. 304, No. 2. – P. 109–120.
- 108.Hinchliffe A. Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules Part 3. One electron properties, dipole polarizability and first hyperpolarizability of quinoline and isoquinoline / A. Hinchliffe, H.J. Soscún Machado // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1994. – Vol. 312, No. 1. – P. 57–67.
- 109.Hinchliffe A. Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules Part 4. The dipole polarizability and first hyperpolarizability of o-benzyne and related molecules / A. Hinchliffe, H.J. Soscún Machado // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1994. – Vol. 313, No. 2. – P. 265–273.
- 110.Martin R.L. Ab initio theory of the polarizability and polarizability derivatives in H₂S / R.L. Martin, E.R. Davidson, D.F. Eggers // Chem. Phys. – 1979. – Vol. 38, No. 3. – P. 341–348.
- 111.Amos R.D. A configuration-interaction study of the polarizability derivatives of carbon monoxide / R.D. Amos // Chem. Phys. Lett. – 1980. – Vol. 70, No. 3. – P. 613–617.
- 112.Diercksen G.H. Multipole moments and polarizabilities of CH₄ / G.H. Diercksen, A.J. Sadlej // Chem. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 114, No. 2. – P. 187–191.
- 113.Kutzelnigg W. Ab initio calculation of molecular properties / W. Kutzelnigg // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1989. – Vol. 202, – P. 11–61.
- 114.Shuai Z. Nonlinear optical processes in conjugated polymers: configuration interaction description of linear polyenes and VEH/SOS evaluation of polyarylene vinylenes / Z. Shuai, D. Beljonne, J.L. Brédas // Synth. Met. – 1992. – Vol. 51, No. 1–3. – P. 123–133.

115. Maroulis G. A fourth-order many-body perturbation theory calculation of the first and second electric dipole hyperpolarizability of ammonia / G. Maroulis // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 195, No. 1. – P. 85–91.
116. Archibong E.F. Static polarizabilities and hyperpolarizabilities, and multipole moments for Cl₂ and Br₂. Electron correlation and molecular vibration effects / E.F. Archibong, A.J. Thakkar // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 201, No. 5–6. – P. 485–492.
117. Grimme S. Ab initio study of the structure and dipole moment of azulene / S. Grimme // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 201, No. 1–4. – P. 67–74.
118. Sekino H. Frequency-dependent hyperpolarizabilities in the coupled-cluster method: the Kerr effect for molecules / H. Sekino, R.J. Bartlett // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 234, No. 1–3. – P. 87–93.
119. Hinchliffe A. *Ab initio* studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules. Part 5. The five-membered heterocyclics C₄H₄E (E = BH, AlH, CH₂, SiH₂, NH, PH, O and S) / A. Hinchliffe, H.J. Soscún M. // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1995. – Vol. 331, No. 1–2. – P. 109–125.
120. Hinchliffe A. *Ab initio* studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules. Part 6. The geometry, static dipole polarizability and first hyperpolarizability of benzothiophene / A. Hinchliffe, H.J. Soscún Machado // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1995. – Vol. 334, No. 2–3. – P. 235–242.
121. *Ab initio* finite oligomer method for nonlinear optical properties of conjugated polymers. Effect of electron correlation on the static longitudinal hyperpolarizability of polyacetylene / T.T. Toto, J.L. Toto, C.P. de Melo, M. Hasan, [et. al.] // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 244, No. 1–2. – P. 59–64.
122. Toto J.L. A comparative study of the effect of electron correlation in the hyperpolarizability of polyynes, polyacetylene and polypyrrole oligomers / J.L. Toto, T. Tangredi Toto, C.P. de Melo // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 245, No. 6. – P. 660–664.

123. Bartlett R.J. Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules / R.J. Bartlett // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1981. – Vol. 32, No. 1. – P. 359–401.
124. Raghavachari K. Electron Correlation Techniques in Quantum Chemistry: Recent Advances / K. Raghavachari // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 42, No. 1. – P. 615–642.
125. Bartlett R.J., Stanton J.F. Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial / In: *Reviews in Computational Chemistry*. – Editors: K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., 1994. – P. 65–169.
126. Head-Gordon M. Quantum Chemistry and Molecular Processes / M. Head-Gordon // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No. 31. – P. 13213–132.
127. Raghavachari K. Electron Correlation Effects in Molecules / K. Raghavachari, J.B. Anderson // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No. 31. – P. 12960–129.
128. Császár A.G. Ab initio characterization of building units in peptides and proteins / A.G. Császár, A. Perczel // *Prog. Biophys. Mol. Biol.* – 1999. – Vol. 71, No. 2. – P. 243–309.
129. Knowles P., Schütz M., Werner H.-J. Ab Initio Methods for Electron Correlation in molecules / In: *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. – Editors: J. Grotendorst, Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2000. – P. 1–83.
130. Shavitt I. Many-Body Methods in Chemistry and Physics. MBPT and Coupled-Cluster Theory / I. Shavitt, R.J. Bartlett. – New York: Cambridge University Press, 2009. – 532 p.
131. Löwdin P.-O. Combined Use of the Methods of Superposition of Configurations and Correlation Factor on the Ground States of the Helium-Like Ions / P.-O. Löwdin, L. Rédei // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 114, No. 3. – P. 752–757.
132. Melnichuk A. Relaxed active space: fixing tailored-CC with high order coupled cluster. I. / A. Melnichuk, R.J. Bartlett // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 137, No. 21. – P. 214103.

133. Shavitt I. The Method of Configuration Interaction / In: Methods of Electronic Structure Theory. – Editors: H.F. Schaefer, Boston: Springer US, 1977. – P. 189–275.
134. Bartlett R.J. Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem / R.J. Bartlett, G.D. Purvis // *Int. J. Quantum Chem.* – 1978. – Vol. 14, No. 5. – P. 561–581.
135. Pople J.A. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies / J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 87, No. 10. – P. 5968.
136. Goddard J.D. Gradient techniques for open-shell restricted Hartree–Fock and multiconfiguration self-consistent-field methods / J.D. Goddard, N.C. Handy, H.F. Schaefer // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 71, No. 4. – P. 1525.
137. Pulay P. Second and third derivatives of variational energy expressions: Application to multiconfigurational self-consistent field wave functions / P. Pulay // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 78, No. 8. – P. 5043.
138. Sato H. Analytical energy gradient for the reference interaction site model multiconfigurational self-consistent-field method: Application to 1,2-difluoroethylene in aqueous solution / H. Sato, F. Hirata, S. Kato // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105, No. 4. – P. 1546.
139. Krishnan R. Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy / R. Krishnan, J.A. Pople // *Int. J. Quantum Chem.* – 1978. – Vol. 14, No. 1. – P. 91–100.
140. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories / K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 157, No. 6. – P. 479–483.
141. Møller C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C. Møller, M.S. Plesset // *Phys. Rev.* – 1934. – Vol. 46, No. 7. – P. 618–622.
142. Coester F. Bound states of a many-particle system / F. Coester // *Nucl. Phys.* – 1958. – Vol. 7, – P. 421–424.

143. Coester F. Short-range correlations in nuclear wave functions / F. Coester, H. Kümmel // Nucl. Phys. – 1960. – Vol. 17, – P. 477–485.
144. Čížek J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods / J. Čížek // J. Chem. Phys. – 1966. – Vol. 45, No. 11. – P. 4256.
145. Čížek J. On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculation of Correlation Effects in Atmos and Molecules / In: Advances in Chemical Physics. - Editors: R. LeFebvre, C. Moser, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 1969. – P. 35–89.
146. Čížek J. Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methodst / J. Čížek, J. Paldus // Int. J. Quantum Chem. – 1971. – Vol. 5, No. 4. – P. 359–379.
147. Paldus J., Čížek J. Time-Independent Diagrammatic Approach to Perturbation Theory of Fermion Systems / In: Advances in Quantum Chemistry. – Editors: P.-O. Löwdin, New York: Elsevier, 1975. – P. 105–197.
148. Bartlett R.J. Perspective on "On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods" / R.J. Bartlett // Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta) – 2000. – Vol. 103, No. 3–4. – P. 273–275.
149. Bartlett R.J. Coupled-Cluster Methods for Molecular Calculations / In: Advanced Theory and Computational Approaches to Electronic Structure of Molecules. – Editors: C.E. Dykstra, Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. – P. 121–159.
150. Bartlett R.J. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry / R.J. Bartlett // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93, No. 5. – P. 1697–1708.

151. Bartlett R.J. Coupled-Cluster Theory: An Overview of Recent Developments / In: Modern Electronic Structure Theory. – Editors: D.R. Yarkony, New York: World Scientific, 1995. – P. 1047–1131.
152. Bartlett R.J. How and why coupled-cluster theory became the pre-eminent method in an ab initio quantum chemistry / In: Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years. – Editors: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria, New York: Elsevier, 2005. – P. 1191–1221.
153. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces / J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley // Int. J. Quantum Chem. – 1978. – Vol. 14, No. 5. – P. 545–560.
154. Purvis G.D. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples / G.D. Purvis, R.J. Bartlett // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 76, No. 4. – P. 1910–1918.
155. Noga J. The full CCSDT model for molecular electronic structure / J. Noga, R.J. Bartlett // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 86, No. 12. – P. 7041.
156. Kucharski S.A. The coupled-cluster single, double, triple, and quadruple excitation method / S.A. Kucharski, R.J. Bartlett // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, No. 6. – P. 4282.
157. Musiał M. Formulation and implementation of the full coupled-cluster method through pentuple excitations / M. Musiał, S.A. Kucharski, R.J. Bartlett // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116, No. 11. – P. 4382.
158. Noga J. Towards a full CCSDT model for electron correlation. CCSDT-n models / J. Noga, R.J. Bartlett, M. Urban // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 134, No. 2. – P. 126–132.
159. Non-iterative fifth-order triple and quadruple excitation energy corrections in correlated methods / R.J. Bartlett, J.D. Watts, S.A. Kucharski, J. Noga // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 165, No. 6. – P. 513–522.
160. Christiansen O. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2 / O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 243, No. 5–6. – P. 409–418.

161. Christiansen O. Response functions in the CC3 iterative triple excitation model / O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 103, No. 17. – P. 7429.
162. The CC3 model: An iterative coupled cluster approach including connected triples / H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, A.M. Sanchez de Merás, [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106, No. 5. – P. 1808.
163. Monkhorst H.J. Calculation of properties with the coupled-cluster method / H.J. Monkhorst // *Int. J. Quantum Chem.* – 1977. – Vol. 12, No. S11. – P. 421–432.
164. Mukherjee D. A response-function approach to the direct calculation of the transition-energy in a multiple-cluster expansion formalism / D. Mukherjee, P.K. Mukherjee // *Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 39, No. 3. – P. 325–335.
165. Ghosh S. A spin-adapted linear response theory in a coupled-cluster framework for direct calculation of spin-allowed and spin-forbidden transition energies / S. Ghosh, D. Mukherjee, S.N. Bhattacharyya // *Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 72, No. 1–2. – P. 161–176.
166. Sekino H. A linear response, coupled-cluster theory for excitation energy / H. Sekino, R.J. Bartlett // *Int. J. Quantum Chem.* – 1984. – Vol. 26, No. S18. – P. 255–265.
167. Stanton J.F. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties / J.F. Stanton, R.J. Bartlett // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, No. 9. – P. 7029.
168. Stanton J.F. A coupled-cluster based effective Hamiltonian method for dynamic electric polarizabilities / J.F. Stanton, R.J. Bartlett // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 99, No. 7. – P. 5178.
169. Bartlett R.J. Coupled-cluster theory in quantum chemistry / R.J. Bartlett, M. Musiał // *Rev. Mod. Phys.* – 2007. – Vol. 79, No. 1. – P. 291–352.
170. Crawford T.D., Schaefer H.F. An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists XIV / In: *Reviews in Computational Chemistry*. – Editors: K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. – P. 33-136.

171. Kutzelnigg W. Almost variational coupled cluster theory / W. Kutzelnigg // *Mol. Phys.* – 1998. – Vol. 94, No. 1. – P. 65–71.
172. Szabo A. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* / A. Szabo, N.S. Ostlund. – New York: Dover Publications inc., 1996. – 466 p.
173. Thouless D.J. Stability conditions and nuclear rotations in the Hartree-Fock theory / D.J. Thouless // *Nucl. Phys.* – 1960. – Vol. 21, – P. 225–232.
174. Nesbet R.K. Brueckner's Theory and the Method of Superposition of Configurations / R.K. Nesbet // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 109, No. 5. – P. 1632-1638.
175. Löwdin P.-O. *Studies in Perturbation Theory. V. Some Aspects on the Exact Self-Consistent Field Theory* / P.-O. Löwdin // *J. Math. Phys.* – 1962. – Vol. 3, No. 6. – P. 1171.
176. Pulay P. Localizability of dynamic electron correlation / P. Pulay // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 100, No. 2. – P. 151–154.
177. Pulay P. Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory / P. Pulay, S. Saebø // *Theor. Chim. Acta* – 1986. – Vol. 69, No. 5–6. – P. 357–368.
178. Saebø S. Fourth-order Møller–Plessett perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method / S. Saebø, P. Pulay // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 86, No. 2. – P. 914.
179. Saebo S. Local Treatment of Electron Correlation / S. Saebo, P. Pulay // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 44, No. 1. – P. 213–236.
180. Hampel C. Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory / C. Hampel, H.-J. Werner // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 104, No. 16. – P. 6286.
181. Schütz M. Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2 / M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111, No. 13. – P. 5691.

- 182.Schütz M. Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling / M. Schütz, H.-J. Werner // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 318, No. 4–5. – P. 370-378.
- 183.Korona T. The effect of local approximations in coupled-cluster wave functions on dipole moments and static dipole polarisabilities. Dedicated to Prof. W. Meyer on the occasion of his 65th birthday. / T. Korona, K. Pflüger, H.-J. Werner // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 6, No. 9. – P. 2059.
- 184.Werner H.-J. On the Selection of Domains and Orbital Pairs in Local Correlation Treatments / H.-J. Werner, K. Pflüger // *Annu. Rep. Comput. Chem.* – 2006. – Vol. 2, – P. 53–80.
- 185.Boys S.F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another / S.F. Boys // *Rev. Mod. Phys.* – 1960. – Vol. 32, No. 2. – P. 296–299.
- 186.Foster J.M. Canonical Configurational Interaction Procedure / J.M. Foster, S.F. Boys // *Rev. Mod. Phys.* – 1960. – Vol. 32, No. 2. – P. 300–302.
- 187.Edmiston C. Localized Atomic and Molecular Orbitals / C. Edmiston, K. Ruedenberg // *Rev. Mod. Phys.* – 1963. – Vol. 35, No. 3. – P. 457–464.
- 188.Edmiston C. Localized Atomic and Molecular Orbitals. II / C. Edmiston, K. Ruedenberg // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 43, No. 10. – P. S97.
- 189.Magnasco V. Uniform Localization of Atomic and Molecular Orbitals. I / V. Magnasco // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 47, No. 3. – P. 971.
- 190.Pipek J. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions / J. Pipek, P.G. Mezey // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 90, No. 9. – P. 4916.
- 191.Pulay P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules / P. Pulay // *Mol. Phys.* – 1969. – Vol. 17, No. 2. – P. 197-204.
- 192.Dykstra C.E. Derivative Hartree—Fock theory to all orders / C.E. Dykstra, P.G. Jasien // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 109, No. 4. – P. 388–393.

193. Cohen H.D. Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree-Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems / H.D. Cohen, C.C.J. Roothaan // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 43, No. 10. – P. S34.
194. Hush N.S. Finite-perturbation SCF valence-shell calculations of molecular polarizability and hyperpolarizability components / N.S. Hush, M.L. Williams // *Chem. Phys. Lett.* – 1970. – Vol. 5, No. 8. – P. 507–510.
195. Gready J.E. Finite-field method calculations of molecular polarisabilities. I. Theoretical basis and limitations of SCF and Galerkin treatments / J.E. Gready, G.B. Bacskay, N.S. Hush // *Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 22, No. 1. – P. 141–150.
196. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric / J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127, No. 6. – P. 1918–1939.
197. Ward J.F. Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities Using Diagrammatic Perturbation Theory / J.F. Ward // *Rev. Mod. Phys.* – 1965. – Vol. 37, No. 1. – P. 1–18.
198. Orr B.J. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system / B.J. Orr, J.F. Ward // *Mol. Phys.* – 1971. – Vol. 20, No. 3. – P. 513–526.
199. Esteve J.G. Generalization of the Hellmann–Feynman theorem / J.G. Esteve, F. Falceto, C. García Canal // *Phys. Lett. A* – 2010. – Vol. 374, No. 6. – P. 819–822.
200. Balakina M.Y. Solvent effect on geometry and nonlinear optical response of conjugated organic molecules / M.Y. Balakina, S.E. Nefediev // *Int. J. Quantum Chem.* – 2006. – Vol. 106, No. 10. – P. 2245–2253.
201. Reis H. Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities revisited. / H. Reis // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125, No. 1. – P. 014506.
202. The first hyperpolarizabilities of hemicyanine cationic derivatives studied by finite-field (FF) calculations / H. Li, K. Han, X. Shen, Z. Lu, [et. al.] // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 2006. – Vol. 767, No. 1–3. – P. 113–118.

203. Theoretical study of static (Hyper)polarizabilities of twisted intramolecular charge transfer chromophores / L. Liu, Y. Xue, X. Wang, X. Chu, [et. al.] // *Int. J. Quantum Chem.* – 2012. – Vol. 112, No. 4. – P. 1086–1096.
204. Ab initio study of nonlinear optical properties of aromatic fused rings / R. Balu, P. Korambath, R. Pandey, S.P. Karna // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 590, – P. 58–62.
205. Nonlinear optical property calculations by the long-range-corrected coupled-perturbed Kohn-Sham method. / M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda, K. Hirao // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122, No. 23. – P. 234111.
206. B3LYP study of the dipole moment and the static dipole (hyper)polarizabilities of p-nitroaniline in gas phase / H. Soscún, O. Castellano, Y. Bermúdez, C. Toro, [et. al.] // *Int. J. Quantum Chem.* – 2006. – Vol. 106, No. 5. – P. 1130–1137.
207. Suponitsky K.Y. Applicability of hybrid density functional theory methods to calculation of molecular hyperpolarizability. / K.Y. Suponitsky, S. Tafur, A.E. Masunov // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 129, No. 4. – P. 044109.
208. Sophy K.B. Noniterative density functional response approach: application to nonlinear optical properties of p-nitroaniline and its methyl-substituted derivatives. / K.B. Sophy, S.V. Shedge, S. Pal // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – Vol. 112, No. 44. – P. 11266–72.
209. Wergifosse M. Electron correlation effects on the first hyperpolarizability of push-pull π -conjugated systems. / M. de Wergifosse, B. Champagne // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134, No. 7. – P. 074113.
210. An efficient method for calculating dynamical hyperpolarizabilities using real-time time-dependent density functional theory. / F. Ding, B.E. Van Kuiken, B.E. Eichinger, X. Li // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138, No. 6. – P. 064104.
211. On the performance of long-range-corrected density functional theory and reduced-size polarized LPol-n basis sets in computations of electric dipole (hyper)polarizabilities of π -conjugated molecules. / A. Baranowska-Łączkowska, W. Bartkowiak, R.W. Góra, F. Pawłowski, [et. al.] // *J. Comput. Chem.* – 2013. – Vol. 34, No. 10. – P. 819–26.

212. Day P.N. Analysis of nonlinear optical properties in donor-acceptor materials. / P.N. Day, R. Pachter, K.A. Nguyen // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140, No. 18. – P. 184308.
213. Jacquemin D. Geometry, dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability of polymethineimine: an assessment of electron correlation contributions. / D. Jacquemin, J.-M. André, E.A. Perpète // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121, No. 9. – P. 4389–96.
214. Static and Dynamic Polarizabilities of Conjugated Molecules and Their Cations / S.M. Smith, A.N. Markevitch, D.A. Romanov, X. Li, [et. al.] // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – Vol. 108, No. 50. – P. 11063–110.
215. Density-functional theory (hyper)polarizabilities of push-pull π -conjugated systems: treatment of exact exchange and role of correlation. / F.A. Bulat, A. Toro-Labbé, B. Champagne, B. Kirtman, [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123, No. 1. – P. 014319.
216. Basis set and electron correlation effects on the polarizability and second hyperpolarizability of model open-shell π -conjugated systems. / B. Champagne, E. Botek, M. Nakano, T. Nitta, [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122, No. 11. – P. 114315.
217. Polarizability and second hyperpolarizability of open-shell π -conjugated compounds from spin projection method calculations / B. Champagne, E. Botek, O. Quinet, M. Nakano, [et. al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 407, No. 4–6. – P. 372–378.
218. Jacquemin D. NLO response of polymethineimine and polymethineimine/polyacetylene conformers: Assessment of electron correlation effects / D. Jacquemin, E.A. Perpète, J.-M. André // *Int. J. Quantum Chem.* – 2005. – Vol. 105, No. 6. – P. 553–563.
219. MP2 static longitudinal (hyper)polarizabilities of polydifluoroacetylene / E.M. Torres, T.L. Fonseca, C.S. Esteves, O.A.V. Amaral, [et. al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 403, No. 4–6. – P. 268–274.

220. Ab initio studies of the static electronic first hyperpolarizability of polysilanenitrile / D.Y. Zhang, C. Pouchan, D. Jacquemin, E.A. Perpète // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 408, No. 4–6. – P. 226–231.
221. Ab initio prediction of extremely large first hyperpolarizability of polyphosphaacetylene and polyphosphasilyne / D.Y. Zhang, C. Pouchan, E.A. Perpète, D. Jacquemin // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 416, No. 4–6. – P. 277–281.
222. Density functional theory investigation of the polarizability and second hyperpolarizability of polydiacetylene and polybutatriene chains: treatment of exact exchange and role of correlation. / B. Champagne, F.A. Bulat, W. Yang, S. Bonness, [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125, No. 19. – P. 194114.
223. Champagne B. Evaluation of alternative sum-over-states expressions for the first hyperpolarizability of push-pull π -conjugated systems. / B. Champagne, B. Kirtman // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125, No. 2. – P. 24101.
224. First hyperpolarizability of polymethineimine with long-range corrected functionals. / D. Jacquemin, E.A. Perpète, M. Medved, G. Scalmani, [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126, No. 19. – P. 191108.
225. Perpète E.A. Ab initio investigation of the solvent and electron correlation effects on the geometries and first hyperpolarizabilities of push–pull oligomers / E.A. Perpète, D. Jacquemin // *Int. J. Quantum Chem.* – 2007. – Vol. 107, No. 11. – P. 2066–2074.
226. Polarizability and second hyperpolarizability evaluation of long molecules by the density functional theory with long-range correction. / H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, K. Hirao // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126, No. 1. – P. 014107.
227. Revisiting the relationship between the bond length alternation and the first hyperpolarizability with range-separated hybrid functionals. / D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo // *J. Comput. Chem.* – 2008. – Vol. 29, No. 6. – P. 921–5.

228. Revisiting the nonlinear optical properties of polybutatriene and polydiacetylene with density functional theory / E.A. Perpète, D. Jacquemin, C. Adamo, G.E. Scuseria // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 456, No. 1–3. – P. 101–104.
229. Calculation of electric dipole (hyper)polarizabilities by long-range-correction scheme in density functional theory: a systematic assessment for polydiacetylene and polybutatriene oligomers. / B. Kirtman, S. Bonness, A. Ramirez-Solis, B. Champagne, [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 128, No. 11. – P. 114108.
230. Electron correlation effects on the nonlinear optical properties of conjugated polyenes / Q. Li, L. Chen, Q. Li, Z. Shuai // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 457, No. 1–3. – P. 276–278.
231. Li Q. Local approach to coupled cluster evaluation of polarizabilities for long conjugated molecules. / Q. Li, Y. Yi, Z. Shuai // *J. Comput. Chem.* – 2008. – Vol. 29, No. 10. – P. 1650–5.
232. Nonlinear optical property calculations of polyynes with long-range corrected hybrid exchange-correlation functionals. / J.-W. Song, M.A. Watson, H. Sekino, K. Hirao // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 129, No. 2. – P. 024117.
233. Zeinalipour-Yazdi C.D. Quantitative structure-property relationships for longitudinal, transverse, and molecular static polarizabilities in polyynes. / C.D. Zeinalipour-Yazdi, D.P. Pullman // *J. Phys. Chem. B* – 2008. – Vol. 112, No. 25. – P. 7377–86.
234. Borini S. A systematic analysis of the structure and (hyper)polarizability of donor-acceptor substituted polyacetylenes using a Coulomb-attenuating density functional. / S. Borini, P.A. Limacher, H.P. Lüthi // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131, No. 12. – P. 124105.
235. Klimenko T.A. Dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities of the small conjugated systems in the π -electron coupled cluster theory / T.A. Klimenko, V.V. Ivanov, L. Adamowicz // *Mol. Phys.* – 2009. – Vol. 107, No. 17. – P. 1729-1737.
236. Limacher P.A. On the accurate calculation of polarizabilities and second hyperpolarizabilities of polyacetylene oligomer chains using the CAM-B3LYP

- density functional. / P.A. Limacher, K.V. Mikkelsen, H.P. Lüthi // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130, No. 19. – P. 194114.
237. Effects of polarons on static polarizabilities and second order hyperpolarizabilities of conjugated polymers / Y.-D. Wang, Y. Meng, B. Di, S.-L. Wang, [et. al.] // *Chinese Phys. B* – 2010. – Vol. 19, No. 12. – P. 127105.
238. Medved M. Static NLO responses of fluorinated polyacetylene chains evaluated with long-range corrected density functionals / M. Medved, S. Budzák, T. Pluta // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 515, No. 1–3. – P. 78–84.
239. Local and nonlocal contributions to molecular first-order hyperpolarizability: a Hirshfeld partitioning analysis. / Q. Zeng, L. Liu, W. Zhu, M. Yang // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 136, No. 22. – P. 224304.
240. Performance of density functional theory in computing nonresonant vibrational (hyper)polarizabilities. / I.W. Bulik, R. Zaleśny, W. Bartkowiak, J.M. Luis, [et. al.] // *J. Comput. Chem.* – 2013. – Vol. 34, No. 20. – P. 1775–84.
241. Medved M. Tuning the NLO properties of polymethineimine chains by chemical substitution / M. Medved, D. Jacquemin // *Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 415, – P. 196–206.
242. Li Q. Electron Correlation Effects on the Longitudinal Polarizabilities and Second Hyperpolarizabilities of Polyenes: A Finite Field Study / Q. Li, X. Zhou, S. Yin // *Int. J. Photoenergy* – 2014. – Vol. 2014, – P. 6.
243. Nénon S. Assessing long-range corrected functionals with physically-adjusted range-separated parameters for calculating the polarizability and the second hyperpolarizability of polydiacetylene and polybutatriene chains. / S. Nénon, B. Champagne, M.I. Spassova // *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* – 2014. – Vol. 16, No. 15. – P. 7083–8.
244. Second hyperpolarizability of phenalenyl radical system involving acetylene π -conjugated bridge / S. Ohta, M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, [et. al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 420, No. 4–6. – P. 432–437.

245. A theoretical study on the third-order nonlinear optical properties of π -conjugated linear porphyrin arrays. / Y. Matsuzaki, A. Nogami, A. Tsuda, A. Osuka, [et. al.] // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – Vol. 110, No. 14. – P. 4888–99.
246. Electric field polarization in conventional density functional theory: from quasilinear to two-dimensional and three-dimensional extended systems. / B. Kirtman, V. Lacivita, R. Dovesi, H. Reis // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 135, No. 15. – P. 154101.
247. The Odd Electron Density Is the Guide toward Achieving Organic Molecules with Gigantic Third-Order Nonlinear Optical Responses / K. Yoneda, M. Nakano, K. Fukuda, B. Champagne // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3, No. 22. – P. 3338–3342.
248. Dias J.R. Valence-bond determination of diradical character of polycyclic aromatic hydrocarbons: from acenes to rectangular benzenoids. / J.R. Dias // *J. Phys. Chem. A* – 2013. – Vol. 117, No. 22. – P. 4716–25.
249. Knežević A. The absolute proton affinity and the second order hyperpolarizability of some catacondensed linear polyacenes and pericondensed zethrenes / A. Knežević, Z.B. Maksić // *New J. Chem.* – 2006. – Vol. 30, No. 2. – P. 215–222.
250. Hammond J.R. Dynamic polarizabilities of polyaromatic hydrocarbons using coupled-cluster linear response theory. / J.R. Hammond, K. Kowalski, W.A. DeJong // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127, No. 14. – P. 144105.
251. Huzak M. Benchmark theoretical study of the electric polarizabilities of naphthalene, anthracene, and tetracene. / M. Huzak, M.S. Deleuze // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138, No. 2. – P. 024319.
252. Second hyperpolarizabilities of polycyclic aromatic hydrocarbons involving phenalenyl radical units / M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, [et. al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 418, No. 1–3. – P. 142–147.
253. (Hyper)polarizability density analysis for open-shell molecular systems based on natural orbitals and occupation numbers / M. Nakano, H. Fukui, T. Minami, K. Yoneda, [et. al.] // *Theor. Chem. Acc.* – 2011. – Vol. 130, No. 4–6. – P. 711–724.

254. Charlier J.-C. Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes / J.-C. Charlier, T.W. Ebbesen, P. Lambin // *Phys. Rev. B* – 1996. – Vol. 53, No. 16. – P. 11108–111.
255. Charlier J.-C. Defects in Carbon Nanotubes / J.-C. Charlier // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 35, No. 12. – P. 1063–1069.
256. Imaging active topological defects in carbon nanotubes. / K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, [et. al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 2, No. 6. – P. 358–60.
257. Size-scaling of the polarizability of tubular fullerenes investigated with time-dependent (current)-density-functional theory / M. van Faassen, L. Jensen, J.A. Berger, P.L. de Boeij // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 395, No. 4–6. – P. 274–278.
258. Jensen L. The Static Polarizability and Second Hyperpolarizability of Fullerenes and Carbon Nanotubes / L. Jensen, P.-O. Åstrand, K.V. Mikkelsen // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – Vol. 108, No. 41. – P. 8795–8800.
259. Transverse polarizabilities of carbon nanotubes: A Hartree-Fock and density functional study / E.N. Brothers, K.N. Kudin, G.E. Scuseria, C.W. Bauschlicher // *Phys. Rev. B* – 2005. – Vol. 72, No. 3. – P. 033402.
260. Brothers E.N. Longitudinal polarizability of carbon nanotubes. / E.N. Brothers, G.E. Scuseria, K.N. Kudin // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – Vol. 110, No. 26. – P. 12860–4.
261. QSPR Modeling of the Polarizability of Polyaromatic Hydrocarbons and Fullerenes / D. Martin, S. Sild, U. Maran, M. Karelson // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – Vol. 112, No. 13. – P. 4785–4790.
262. A donor-nanotube paradigm for nonlinear optical materials / D. Xiao, F.A. Bulat, W. Yang, D.N. Beratan // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8, No. 9. – P. 2814-8.
263. Linear and Nonlinear Optical Properties of [60]Fullerene Derivatives / O. Loboda, R. Zalesny, A. Avramopoulos, J.-M. Luis, [et. al.] // *J. Phys. Chem. A* – 2009. – Vol. 113. – P. 1159–1170.

264. Kaczmarek-Kedziera A. Confinement effect on p-nitroaniline electronic spectrum and electric properties. / A. Kaczmarek-Kedziera // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – Vol. 115, No. 20. – P. 5210–20.
265. Substituted graphene nano-flakes: Defective structure and large nonlinear optical property / F. Ma, Z.-J. Zhou, Y.-T. Liu, Y.-Z. Zhang, [et. al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 504, No. 4–6. – P. 211–215.
266. The first and second static electronic hyperpolarizabilities of zigzag boron nitride nanotubes. An ab initio approach through the coupled perturbed Kohn-Sham scheme. / R. Orlando, R. Bast, K. Ruud, U. Ekström, [et. al.] // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – Vol. 115, No. 45. – P. 12631–7.
267. Shape Effect of Graphene Quantum Dots on Enhancing Second-Order Nonlinear Optical Response and Spin Multiplicity in NH₂-GQD-NO₂ Systems / Z.-J. Zhou, Z.-B. Liu, Z.-R. Li, X.-R. Huang, [et. al.] // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – Vol. 115, No. 33. – P. 16282–162.
268. Density functional study on the electronic properties, polarizabilities, NICS values, and absorption spectra of fluorinated fullerene derivative C₆₀F₁₇CF₃ / C. Tang, W. Zhu, H. Zou, A. Zhang, [et. al.] // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – Vol. 991, – P. 154–160.
269. Constructing a mixed π -conjugated bridge: a simple and effective approach to realize a large first hyperpolarizability in carbon nanotube-based systems / G. Yu, X. Zhao, M. Niu, X. Huang, [et. al.] // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – Vol. 1, No. 24. – P. 3833.
270. BN Segment Doped Effect on the First Hyperpolarizability of Heteronanotubes: Focused on an Effective Connecting Pattern / R.-L. Zhong, S.-L. Sun, H.-L. Xu, Y.-Q. Qiu, [et. al.] // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – Vol. 117, No. 19. – P. 10039–100.
271. Ghosh S.K. Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Statistical Mechanics / S.K. Ghosh, P.K. Chattaraj. – New York: CRC Press, 2013. – 350 p.
272. Иванов В.В. Квантовая Химия / В.В. Иванов, Л.А. Слета. – Харьков: Фолио, 2007. – 443 с.

273. Pissanetzky S. *Sparse Matrix Technology* / S. Pissanetzky. – New York: Academic Press inc., 1984. – 430 p.
274. Ivanov V.V. About procedure of the spin adaptation of the coupled cluster equations / V.V. Ivanov // *Kharkov Univ. Bull.* – 2008. – Vol. 39, No. 820. – P. 205–212.
275. Matsen F.A. The unitary group formulation of the N-particle problem / F.A. Matsen // *Int. J. Quantum Chem.* – 1974. – Vol. 8, No. S8. – P. 379–388.
276. Matsen F.A. Spin-Free quantum chemistry. XVIII. The unitary group formulation of the many-electron problem / F.A. Matsen // *Int. J. Quantum Chem.* – 1976. – Vol. 10, No. 3. – P. 525–542.
277. Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration / P. Pulay // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 73, No. 2. – P. 393–398.
278. Pulay P. Improved SCF convergence acceleration / P. Pulay // *J. Comput. Chem.* – 1982. – Vol. 3, No. 4. – P. 556–560.
279. Head-Gordon M. Optimization of wave function and geometry in the finite basis Hartree-Fock method / M. Head-Gordon, J.A. Pople // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, No. 11. – P. 3063–3069.
280. Cheney W. *Numerical Mathematics and Computing* / W. Cheney, D. Kincaid. – Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2008. – 763 p.
281. Langhoff P.W. Aspects of Time-Dependent Perturbation Theory / P.W. Langhoff, S.T. Epstein, M. Karplus // *Rev. Mod. Phys.* – 1972. – Vol. 44, No. 3. – P. 602–644.
282. Knowles P.J. A new determinant-based full configuration interaction method / P.J. Knowles, N.C. Handy // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 111, No. 4–5. – P. 315–321.
283. Shavitt I. The history and evolution of configuration interaction / I. Shavitt // *Mol. Phys.* – 1998. – Vol. 94, – P. 3–17.
284. Ivanov V.V. Semiempirical and *Ab Initio* Calculations of the Full Configuration Interaction Using Iterated Krylov's Spaces / V.V. Ivanov, A.V. Luzanov // *J. Struct. Chem.* – 1997. – Vol. 38, No. 1. – P. 10–17.

- 285.Лузанов А.В. Ковариантные методы и электронные модели молекул / А.В. Лузанов. – Харьков: Фолио, 1998. – 256 с.
- 286.Geskin V.M. Evolution of the third-order molecular polarizability in polyenes: A local view from atomic charge derivatives / V.M. Geskin, J.L. Brédas // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109, No. 14. – P. 6163.
- 287.Geskin V.M. Origin of high second- and third-order nonlinear optical response in ammonio/borato diphenylpolyene zwitterions: the remarkable role of polarized aromatic groups. / V.M. Geskin, C. Lambert, J.-L. Brédas // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125, No. 50. – P. 15651–156.
- 288.Šimuněk J., Noga J. Hartree-Fock via variational coupled cluster theory: An alternative way to diagonalization free algorithm / In: International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering. – Editors: T.E. Simos, G. Maroulis, Rhodes: AIP Publishing, 2012. – P. 143–151.
- 289.Cormen T.H. Introduction to Algorithms / T.H. Cormen, C.E. Leiserson, R.L. Rivest. – London: MIT Press, 1990. – 995 p.
- 290.Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107, No. 13. – P. 3902–3909.
- 291.General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, [et. al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No. 11. – P. 1347–1363.
- 292.Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / In: Theory Appl. Comput. Chem. – Editors: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria, New York: Elsevier, 2005. – P. 1185–1189.
- 293.Pierce B.M. A theoretical analysis of third-order nonlinear optical properties of linear polyenes and benzene / B.M. Pierce // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 91, No. 2. – P. 791.

- 294.Высоцкий Ю. Б. Квантовая химия радикалов и ион-радикалов с сопряженными связями / Ю. Б. Высоцкий, В. С. Брянцев. — Донецк: Донгуэт, 2004. — 207 с.
- 295.Nonlinear optical analysis of a series of triblock copolymers containing model polyenes: the dependence of hyperpolarizability on conjugation length / G.S.W. Craig, R.E. Cohen, R.R. Schrock, R.J. Silbey, [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115, No. 3. — P. 860–867.
- 296.Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives / L.T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meredith, [et. al.] // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95, No. 26. — P. 10631–106.
- 297.Waite J. Extended basis CNDO calculations of linear and nonlinear electric susceptibilities of some molecular dianions and carbonions using coupled Hartree-Fock perturbation theory / J. Waite, M.G. Papadopoulos // J. Comput. Chem. — 1983. — Vol. 4, No. 4. — P. 578–584.
- 298.Kurtz H.A. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules / H.A. Kurtz, J.J.P. Stewart, K.M. Dieter // J. Comput. Chem. — 1990. — Vol. 11, No. 1. — P. 82–87.
- 299.Ivanov V.V. New indices for describing the multi-configurational nature of the coupled cluster wave function / V.V. Ivanov, D.I. Lyakh, L. Adamowicz // Mol. Phys. — 2005. — Vol. 103, No. 15–16. — P. 2131–2139.
- 300.Nakayama K. Theoretical study of the π - π^* excited states of linear polyenes: The energy gap between 1^1Bu^+ and 2^1Ag^- states and their character / K. Nakayama, H. Nakano, K. Hirao // Int. J. Quantum Chem. — 1998. — Vol. 66, No. 2. — P. 157–175.
- 301.A global investigation of excited state surfaces within time-dependent density-functional response theory. / M. Wanko, M. Garavelli, F. Bernardi, T.A. Niehaus, [et. al.] // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 120, No. 4. — P. 1674–92.

302. How much double excitation character do the lowest excited states of linear polyenes have? / J.H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer, A. Dreuw // *Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 329, No. 1–3. – P. 39–49.
303. Хигаси К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. – Москва: Мир, 1967. – 379 с.
304. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул / М.В. Базилевский. – Москва: Химия, 1969. – 304 с.
305. Chemla D.S. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals / D.S. Chemla, J. Zyss. – New York: Academic press inc., 1987. – 482 p.
306. Ab initio studies on calicene / B.A. Hess, L.J. Schaad, C.S. Ewig, P. Čársky // *J. Comput. Chem.* – 1983. – Vol. 4, No. 1. – P. 53–57.
307. Quantum chemical characterization of low-energy states of calicene in the gas phase and in solution. / G. Ghigo, A.R.M. Shahi, L. Gagliardi, L.M. Solstad, [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, No. 8. – P. 2823–31.
308. Capturing the elusive aromaticity of bicalicene. / W.P. Oziminski, M. Palusiak, J. Dominikowska, T.M. Krygowski, [et. al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15, No. 9. – P. 3286–93.
309. Vessally E. Aromatic Character Studies on Calicene and Its Derivatives Containing Heavier Atoms via Nuclear Independent Chemical Shifts (NICS) / E. Vessally // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* – 2010. – Vol. 185, No. 1. – P. 187–192.
310. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – Москва: БИНОМ, 2006. – 293 с.
311. Interactions of the Watson–Crick nucleic acid base pairs with carbon nanotubes and graphene: DFT and MP2 study / S.G. Stepanian, M.V. Karachevtsev, V.A. Karachevtsev, L. Adamowicz // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 610–611, – P. 186–191.
312. Competing intermolecular interactions of artemisinin-type agents and aspirin with membrane phospholipids: Combined model mass spectrometry and quantum-

- chemical study / V. Pashynska, S. Stepanian, A. Gömöry, K. Vekey, [et. al.] // Chem. Phys. – 2015. – Vol. 455, – P. 81–87.
313. Bychko I.B. Size effect of Fe nanoparticles supported on carbon nanotubes on their activity and selectivity in the hydrogenation of crotonaldehyde / I.B. Bychko, Y.Y. Kalishyn, P.E. Strizhak // Theor. Exp. Chem. – 2012. – Vol. 48, No. 3. – P. 194–198.
314. Catalytic properties of graphene material in the hydrogenation of ethylene / T.I. Perhun, I.B. Bychko, A.I. Trypolsky, P.E. Strizhak // Theor. Exp. Chem. – 2013. – Vol. 48, No. 6. – P. 367–370.
315. Strizhak P.E. Nanosize effects in heterogeneous catalysis / P.E. Strizhak // Theor. Exp. Chem. – 2013. – Vol. 49, No. 1. – P. 2–21.

**ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ
ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

- A1. 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)*
- A2. 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)*
- A3. 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)*
- A4. 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)*
- A5. 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) – С. 9-16. *(Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)*

- A6. 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, – С. 116-119. (Здобувач проводив квантово-хімічні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті)
- A7. 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)
- A8. 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)
- A9. 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)
- A10. 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)
- A11. Иванов В. В. Новый метод расчета оптических и нелинейно-оптических характеристик π -сопряженных олигомеров / В. В. Иванов, **А. Б. Захаров** //

ІХ 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)*

A12. 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)*

A13. Zakharov A. B. Linear and non-linear optic characteristics of π -conjugated polymers in a new local semiempirical coupled-cluster approach / **A. B. 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)*

A14. 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)*

A15. 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)*