

УДК 539.194:544.163.2

ПРОСТОЙ ОРБИТАЛЬНЫЙ БАЗИС ДЛЯ π -ЭЛЕКТРОННЫХ РАСЧЕТОВ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ И ГИПЕРПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

© 2011 А.Б. Захаров, В.В. Иванов*

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина**Статья поступила 12 ноября 2010 г.*

В π -электронных расчетах поляризуемостей и гиперполяризуемостей сопряженных систем, в рамках теории связанных кластеров предлагается использовать орбитальный базис молекул этилена. Тестовые расчеты говорят о высокой точности метода в сравнении с методом полного конфигурационного взаимодействия.

Ключевые слова: поляризуемость, гиперполяризуемость, метод CCSD, метод FCI.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электрических свойств π -сопряженных систем было и остается труднейшей задачей для квантовой химии. Принципиальная сложность проблемы связана с необходимостью очень точного учета эффектов электронной корреляции. Так, в ряде работ было показано, что хартри-фоковские (Hartree-Fock, HF) значения поляризуемости и гиперполяризуемости могут оказаться неадекватными (по порядку величины и/или знаку) в сравнении с точным методом полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI) [1–3]. Разумеется, FCI нельзя воспринимать как практический расчетный метод, поскольку необходимость учета миллионов электронно-возбужденных конфигураций ограничивает его применение лишь небольшим набором сопряженных молекул. Поэтому актуальной задачей является поиск методов, способных учесть значительную долю электронной корреляции, но в то же время оперирующих лишь относительно небольшим количеством параметров коррелированной волновой функции. Таковым является метод связанных кластеров, обычно с точным учетом однократных и двукратных конфигураций — CCSD. Множество примеров характеризует метод как эффективный в стандартных *ab initio* расчетах (см., например, [4–6]). Однако применение CCSD в рамках полуэмпирических подходов, например с использованием гамильтонианов Хаббарда или Паризера—Парра—Попла (ППП), практически отсутствует. Проведенные нами предварительные оценки точности такого π -электронного приближения CCSD (в сравнении с π -FCI, *ab initio* расчетами и доступными экспериментальными данными) продемонстрировали определенную перспективу метода [7]. Однако даже с учетом существенных упрощений полуэмпирической теории расчетная задача все еще достаточно сложна. Проблема заключается в необходимости вычисления множества нелинейных компонент метода, что ведет к асимптотике вычислительных затрат $O(N^6)$, где N — число базисных функций (в π -электронных расчетах N — число атомов, участвующих в системе сопряжения). Один из реалистичных выходов из этой проблемы видится в переходе к идее локальности корреляционных эффектов [8]. В последние годы наблюдается значительный интерес к этому подходу в рамках теории CC (см., например, [9]). В этом случае теоретически достижима линейная асимптотика $O(N)$.

В настоящем сообщении описывается вариант локальной теории, приводящей к существенному упрощению π -электронных CCSD расчетов. Вместо стандартного набора HF орбита-

* E-mail: vivanov@univer.kharkov.ua

лей предлагается использовать орбитальный базис, соответствующий отдельным (изолированным) фрагментам молекулы. В качестве таковых выступают двухатомные —C=C— фрагменты, совокупность которых дает классическое описание структуры сопряженного углеводорода.

**π -ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ
В РАСЧЕТАХ ДИПОЛЬНЫХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ. МЕТОД *cue*-CCSD**

Волновая функция стандартного метода CCSD имеет вид:

$$|\Psi_{\text{CCSD}}\rangle = \exp(T_1 + T_2)|0\rangle = \left(1 + T_1 + \left(\frac{1}{2}T_1^2 + T_2\right) + \left(\frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2\right) + \left(\frac{1}{4!}T_1^4 + \frac{1}{2}T_2^2\right) + \dots\right)|0\rangle, \quad (1)$$

где $|0\rangle$ — референсное, обычно хартри-фоковское состояние (детерминант). Операторы T_1 и T_2 генерируют суперпозиции соответственно однократно- и двукратновозбужденных конфигураций относительно детерминанта $|0\rangle$:

$$T_1|0\rangle = \sum_{i,a} t_i^a \left| \begin{smallmatrix} a \\ i \end{smallmatrix} \right\rangle, \quad (2)$$

$$T_2|0\rangle = \sum_{(i,a),(j,b)} t_{ij}^{ab} \left| \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} \right\rangle. \quad (3)$$

В выражениях (2) и (3) индексы i, j соответствуют занятым МО, а индексы a, b — вакантным. Величины t_i^a и t_{ij}^{ab} (амплитуды) характеризуют вклады соответствующих конфигураций.

В реализованной нами методике CCSD операторы записываются в терминах генераторов унитарной группы (E_{ai}, E_{bi}):

$$T_1 = \sum_{i,a} t_i^a E_{ai}, \quad (4)$$

$$T_2 = \frac{1}{2} \sum_{(i,a),(j,b)} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}. \quad (5)$$

Приложения техники генераторов унитарной группы в различных многоэлектронных моделях см., например, в [10, 11].

Уравнения для энергии и амплитуд мы получаем, проектируя уравнение Шредингера с волновой функцией (1) на совокупность наиболее важных конфигураций:

$$E_{\text{CCSD}} = \langle 0 | H | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle, \quad (6)$$

$$\Delta_i^a = \langle 0 E_{ia} | H - E_{\text{CCSD}} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0, \quad (7)$$

$$\Delta_{ij}^{ab} = \langle 0 (2E_{ia}E_{jb} + E_{ja}E_{ib}) | H - E_{\text{CCSD}} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0. \quad (8)$$

Нами обнаружено, что специфическая форма уравнения (8) гарантирует хорошую сходимость итерационной процедуры нахождения амплитуд t_{ij}^{ab} в отличие от очевидного представления:

$$\Delta_{ij}^{ab} = \langle 0 E_{ia} E_{jb} | H - E_{\text{CCSD}} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0. \quad (9)$$

Методика получения детальных выражений для (6)—(9) с помощью диаграммной техники описана в [12]. Процедура автоматической (компьютерной) генерации уравнений теории связанных кластеров, точно учитывающих возбуждения произвольной кратности, приведена в [13]. В π -электронных расчетах мы используем ППП параметризацию гамильтониана [7].

Расчет дипольных поляризуемостей основывается на известном разложении, описывающем энергию системы в статическом электрическом поле напряженностью \mathbf{F} :

$$E(\mathbf{F}) = E(0) - \mu_r F_i - \frac{1}{2} \alpha_{rs} F_r F_s - \frac{1}{3!} \beta_{rst} F_r F_s F_t - \frac{1}{4!} \gamma_{rstu} F_r F_s F_t F_u - \dots \quad (10)$$

Здесь индексы $\{r, s, t, u\} = \{x, y, z\}$ используются для обозначения компонент вектора электрического поля в декартовой системе координат. Величины μ_r , α_{rs} , β_{rst} и γ_{rstu} — компоненты дипольного момента, поляризуемости, а также первой и второй гиперполяризуемости соответственно. В рамках метода *конечного поля* в гамильтониан H вносится поправка, характеризующая

напряженность электрического поля вдоль координатных осей. Для плоских (или квазиплоских) молекул такая модификация гамильтониана имеет вид

$$H_{n,m} = H(0) + \xi(nX + mY), \quad (11)$$

где $H(0)$ — невозмущенный гамильтониан; X и Y — соответствующие операторы (компоненты) дипольного момента; ξ — числовая константа, определяющая шаг изменения однородного электрического поля; целые величины $n, m = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ формируют сетку точек, по которой проводится дифференцирование энергии. При вычислении поляризуемости и второй гиперполяризуемости мы используем также соответствующие средние величины:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (12)$$

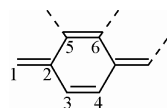
$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5}(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyxx})). \quad (13)$$

Центральным моментом расчета является вычисление отдельных, линейных и нелинейных по амплитудам t_i^a и t_{ij}^{ab} компонент (диаграмм), которые отражают многочастичные вклады. Такие вклады в целом описываются в виде произведений амплитуд различного ранга и интегралов:

$$\Delta_{\mu\dots}^{\nu\dots} \leftarrow \sum t_{i\dots}^{a\dots} \cdot t_{k\dots}^{c\dots} \cdot \dots \cdot t_{l\dots}^{d\dots} \cdot [rs | tu], \quad (14)$$

где $[rs|tu]$ — двухэлектронный интеграл в базисе МО. Нелинейные члены, которые появляются в таких разложениях, гарантируют размерную экстенсивность энергии метода и учет значительной части электронной корреляции, но в то же время существенно усложняют вычислительную задачу.

Предлагаемый здесь подход основывается на классическом представлении сопряженной системы в виде последовательности двойных и одинарных связей. Так, для произвольной сопряженной системы



в исходном (референсном) состоянии мы предполагаем отсутствие ковалентной связи между фрагментами —C=C— . Тогда занятые МО фрагмента 1-2-3-4-5-6 в π -электронном приближении имеют вид:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1, \chi_2, 0, 0, 0, 0, \dots), \quad (15)$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 0, \chi_3, \chi_4, 0, 0, \dots), \quad (16)$$

$$|\varphi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 0, 0, 0, \chi_5, \chi_6, \dots), \quad (17)$$

где χ_1, χ_2 и т.д. — атомные $2p_z$ -орбитали. Вакантные МО в соответствующих положениях имеют узел:

$$|\varphi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1, -\chi_2, 0, 0, 0, 0, \dots), \quad (18)$$

$$|\varphi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 0, \chi_3, -\chi_4, 0, 0, \dots), \quad (19)$$

$$|\varphi_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 0, 0, 0, \chi_5, -\chi_6, \dots). \quad (20)$$

Такая структура орбиталей соответствует строгой локализации двойных связей. В наших расчетах мы используем набор МО ковалентно-несвязанных этиленов (covalent unbonded ethylenes,

сие) вместо стандартного набора молекулярных HF орбиталей. Отметим, что это представление для линейных систем (полиены) оказывается качественно близким к результатам процедур локализации МО (см., например, [14]). Однако, если последние соответствуют унитарному преобразованию только внутри пространства занятых МО, то наши орбитали могут быть представлены не иначе как результат смешивания занятых и вакантных МО метода HF.

Применение сие-орбиталей оказывается оправданным в методе CCSD, поскольку его волновая функция (1) включает однократные возбуждения в экспоненциальной форме $\exp(T_1)$, что, согласно теореме Таулеса [15], соответствует переходу между двумя неортогональными детерминантами. Также неявно могут быть учтены и эффекты орбитальной релаксации в присутствии электрического поля.

Использование сие-орбиталей приводит к ряду значительных упрощений вычислительной процедуры. Одним из узких мест CCSD расчета является преобразование двухэлектронных интегралов в базис МО. В приближении НДП:

$$[\varphi_A \varphi_I | \varphi_B \varphi_J] = \sum_{\mu, \nu} C_{\mu A} C_{\mu I} C_{\nu B} C_{\nu J} \Gamma_{\mu\nu}, \quad (21)$$

где индексы μ, ν — нумеруют АО; $C_{\mu A}$ — соответственные коэффициенты разложения; $\Gamma_{\mu\nu} = [\mu\mu|\nu\nu]$ — кулоновский интеграл теории ППП. В наших расчетах он вычисляется по известной эмпирической формуле:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{(1/\Gamma_0)^2 + R_{\mu\nu}^2}} \quad (\text{ат. ед.}), \quad (22)$$

где $R_{\mu\nu}$ — расстояние между соответствующими центрами; $\Gamma_0 = [\mu\mu|\mu\mu]$ — одноцентровый кулоновский интеграл.

С использованием сие-орбиталей трудоемкая процедура (21) предельно упрощается. Так, для фрагмента 1-2-3-4-5-6 описанной сопряженной структуры двухэлектронные интегралы в базисе МО имеют вид:

$$[\varphi_1 \varphi_4 | \varphi_1 \varphi_4] = \frac{1}{2}(\Gamma_0 - \Gamma_{12}), \quad (23)$$

$$[\varphi_1 \varphi_4 | \varphi_2 \varphi_5] = \frac{1}{2}\Gamma_{13} - \frac{1}{4}(\Gamma_{12} + \Gamma_{14}). \quad (24)$$

Второй аспект связан с возможностью использования естественной процедуры отбора учитываемых конфигураций. Из общих соображений очевидно, что наибольшие вклады в точную волновую функцию будут давать те возбуждения, которые затрагивают пространственно близкие фрагменты молекулы. Таким образом, отбирая нужные конфигурации, локализованные на соответствующих фрагментах, можно существенно упростить вычисления. Этот аспект развиваемого подхода мы планируем описать в последующих публикациях.

ЧИСЛЕННЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

В конкретных расчетах сопряженных систем мы использовали стандартную геометрию для полиенов (в *транс*-форме) и систем с четными циклами. Все расстояния между соседними углеродными атомами принимаются равными 1,4 Å, а углы — 120°. Величины резонансных интегралов одинаковы для всех пар связанных атомов и равны $\beta_0 = -2,274$ эВ. В расчетах гиперполяризуемости полиенов учитывается альтернирование связей С—С: $\beta_{\pm} = (1 \pm 0,1)\beta_0$. Кулоновские интегралы вычисляли по формуле (22), $\Gamma_0 = 11,13$ эВ. При расчетах молекулы фульвена геометрия цикла соответствует плоскому равностороннему многоугольнику с длиной связи 1,4 Å. В расчетах, описанных ниже, мы используем аббревиатуру CCSD для метода, в котором референсный детерминант ($|0\rangle$) строится на МО HF. При этом учитывается релаксация МО за счет возмущения электрическим полем (т.е. для каждого значения электрического поля вычисляются свои МО). В методе u-CCSD (unrelaxed CCSD) подобная релаксация МО HF не проводится, как и в методе сие-CCSD. Расчеты FCI проводились по методике, описанной в [1, 3].

Т а б л и ц а 1

Удельная энергия корреляции ΔE_{corr} полиенов C_nH_{n+2} в различных многоэлектронных моделях

n	CCD	cue-CCSD	CCSD	FCI
4	0,1754 (99,3)*	0,1761 (99,7)	0,1763 (99,8)	0,1766
6	0,1779 (98,6)	0,1790 (99,2)	0,1794 (99,4)	0,1805
8	0,1792 (97,8)	0,1807 (98,6)	0,1811 (98,9)	0,1832
10	0,1800 (97,2)	0,1817 (98,1)	0,1821 (98,3)	0,1852
12	0,1805 (96,7)	0,1824 (97,7)	0,1828 (97,9)	0,1867
14	0,1808 (96,2)	0,1829 (97,3)	0,1833 (97,6)	0,1879

* В скобках указан процент учета энергии корреляции относительно метода FCI.

стям структуры волновой функции. Наши данные показали (табл. 1), что все варианты связанных кластеров (включая cue-CCSD) приводят к достаточно полному учету энергии электронной корреляции:

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{CC}} - E_{\text{HF}}. \quad (25)$$

Кроме того, данные таблицы говорят о росте энергии корреляции при увеличении N для всех приведенных методов связанных кластеров, что соответствует поведению FCI. Эффективность выбранного базиса может быть продемонстрирована анализом важнейших кластерных амплитуд t_{ij}^{ab} . В этом случае для полиенов можно рассмотреть несколько типов возбуждений (рис. 1).

Среди них локальные (LOC) затрагивают только возбуждения внутри этиленовых фрагментов (e_μ). Кроме того, можно выделить возбуждения, затрагивающие ближайшие этиленовые фрагменты (NR) и возбуждения через фрагмент (NNR):

$$\text{LOC} = \left\| \sum_{i,a \in e} |t_{ii}^{aa}|^2 \right\|, \quad \text{NR} = \left\| \sum_{\substack{i,j \in e_\mu, \\ a,b \in e_{\mu \pm 1}}} |t_{ij}^{ab}|^2 \right\|, \quad \text{NNR} = \left\| \sum_{\substack{i,j \in e_\mu, \\ a,b \in e_{\mu \pm 2}}} |t_{ij}^{ab}|^2 \right\|. \quad (26)$$

Данные для полиенов представлены в табл. 2. Как видно, более 70 % двукратных возбуждений являются локальными (внутри фрагментов —C=C—).

Вес возбуждений, которые затрагивают перенос электронов между двумя соседними фрагментами, лишь несколько более 20 % и, наконец, — через фрагмент — не более 5 %. Таким образом, находит свое подтверждение идея локальности корреляционных эффектов в сопряженных системах, реализованная в рамках теории связанных кластеров.

Тестирование возможностей cue-CCSD в расчете поляризуемости и гиперполяризуемости мы начинаем с молекулы фульвена (рис. 2). Ясно, что стандартное описание этой системы соответствует структуре A. Структуры B, C и D соответствуют неклассическим валентным схемам с "дальними" корреляциями. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Очевидно, что



Рис. 1. Типы электронных возбуждений в молекуле полиена (базис cue)

Т а б л и ц а 2

Структурный вклад (%) в амплитуду t_{ij}^{ab} для полиенов C_nH_{n+2}

n	LOC	NR	NNR	Остаток
8	76,27	20,34	3,11	0,27
10	74,22	21,44	3,81	0,53
12	72,88	22,14	4,25	0,73
14	71,94	22,62	4,56	0,88
16	71,25	22,97	4,79	0,99

Полиены являются сложнейшими квазиодномерными системами. Значительные электронные корреляции приводят к чувствительности результатов расчетов по отношению к особенностям

структуры волновой функции. Наши данные показали (табл. 1), что все варианты связанных кластеров (включая cue-CCSD) приводят к достаточно полному учету энергии электронной корреляции:

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{CC}} - E_{\text{HF}}. \quad (25)$$

Кроме того, данные таблицы говорят о росте энергии корреляции при увеличении N для всех приведенных методов связанных кластеров, что соответствует поведению FCI. Эффективность выбранного базиса может быть продемонстрирована анализом важнейших кластерных амплитуд t_{ij}^{ab} . В этом случае для полиенов можно рассмотреть несколько типов возбуждений (рис. 1).

Среди них локальные (LOC) затрагивают только возбуждения внутри этиленовых фрагментов (e_μ). Кроме того, можно выделить возбуждения, затрагивающие ближайшие этиленовые фрагменты (NR) и возбуждения через фрагмент (NNR):

$$\text{LOC} = \left\| \sum_{i,a \in e} |t_{ii}^{aa}|^2 \right\|, \quad \text{NR} = \left\| \sum_{\substack{i,j \in e_\mu, \\ a,b \in e_{\mu \pm 1}}} |t_{ij}^{ab}|^2 \right\|, \quad \text{NNR} = \left\| \sum_{\substack{i,j \in e_\mu, \\ a,b \in e_{\mu \pm 2}}} |t_{ij}^{ab}|^2 \right\|. \quad (26)$$

Данные для полиенов представлены в табл. 2. Как видно, более 70 % двукратных возбуждений являются локальными (внутри фрагментов —C=C—).

Вес возбуждений, которые затрагивают перенос электронов между двумя соседними фрагментами, лишь несколько более 20 % и, наконец, — через фрагмент — не более 5 %. Таким образом, находит свое подтверждение идея локальности корреляционных эффектов в сопряженных системах, реализованная в рамках теории связанных кластеров.

Тестирование возможностей cue-CCSD в расчете поляризуемости и гиперполяризуемости мы начинаем с молекулы фульвена (рис. 2). Ясно, что стандартное описание этой системы соответствует структуре A. Структуры B, C и D соответствуют неклассическим валентным схемам с "дальними" корреляциями. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Очевидно, что

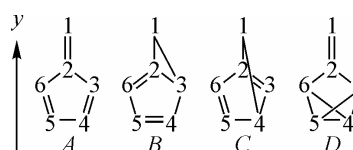


Рис. 2. Каноническая A и неканонические B, C и D структуры фульвена

(Гипер)поляризуемость фульвена в различных подходах (ат. ед.)

Метод	α_{xx}	α_{yy}	$\langle\alpha\rangle$	β_{yyy}	γ_{xxx}	γ_{yyy}	$\langle\gamma\rangle$
HF	23,84	86,59	36,81	-343	$1,84 \cdot 10^4$	$-1,29 \cdot 10^4$	$-0,118 \cdot 10^4$
MP2	22,01	81,91	34,64	-146	$2,31 \cdot 10^4$	$1,76 \cdot 10^4$	$0,94 \cdot 10^4$
cue-CCSD (A)	19,41	69,69	<u>29,70</u>	<u>356</u>	$1,75 \cdot 10^4$	$2,56 \cdot 10^4$	<u>$1,03 \cdot 10^4$</u>
cue-CCSD (B)	11,46	155,76	55,74	-10793	$0,35 \cdot 10^4$	$2,08 \cdot 10^6$	$44,4 \cdot 10^4$
cue-CCSD (C)	18,51	110,75	43,08	1369	$2,10 \cdot 10^4$	$4,32 \cdot 10^5$	$8,26 \cdot 10^4$
cue-CCSD (D)	24,99	75,46	33,49	-168	$5,40 \cdot 10^4$	$2,01 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^4$
CCSD	19,33	70,83	<u>30,06</u>	<u>356</u>	$1,77 \cdot 10^4$	$2,23 \cdot 10^4$	<u>$0,94 \cdot 10^4$</u>
FCI	19,27	69,52	<u>29,60</u>	<u>337</u>	$1,82 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^4$	<u>$1,03 \cdot 10^4$</u>

классическая расстановка двойных связей (структура A) дает адекватное описание компонент поляризуемости и соответствующих средних значений в методе cue-CCSD по сравнению с методами CCSD и FCI. Любопытно, что $\langle\gamma\rangle$ для структуры A практически совпадает с результатом FCI. Это соответствует нашим недавним наблюдениям о том, что вариант CCSD с отсутствием релаксации МО на введение электрического поля часто оказывается ближе к данным FCI [7].

Неклассические структуры B и C дают значительную ошибку в $\langle\alpha\rangle$ и $\langle\gamma\rangle$. Компонента первой гиперполяризуемости в структуре B имеет неверный знак и порядок величины. Отметим также, что и HF характеризуются неверным знаком β_{yyy} и $\langle\gamma\rangle$! При этом теория возмущений Меллера—Плессе второго порядка (MP2) дает неверный знак β_{yyy} , но достаточно точно воспроизводит $\langle\gamma\rangle$. Это обстоятельство еще раз подтверждает тот факт, что грубый учет электронной корреляции не гарантирует адекватного описания всей полноты нелинейно-оптических феноменов (см. [7]). Результаты расчетов $\langle\gamma\rangle$ для некоторых альтернативных углеводородов представлены в табл. 4. Для ряда молекул приведено несколько значений (метод cue-CCSD), которые соответствуют различным способам расстановки двойных связей (в рамках классического типа ковалентных структур). При этом относительные различия в расчетных значениях $\langle\gamma\rangle$ невелики (не более 7 % для фенантрена). Кроме метода CCSD в табл. 4 представлены также дан-

Средняя π -гиперполяризуемость $\langle\gamma\rangle$ (10^4 ат. ед.) различных альтернативных углеводородов в многоэлектронных подходах

Структура	cue-CCSD	u-CCSD	CCSD	FCI / эксп.*
Нафталин C ₁₀ H ₈	1,72; 1,73	1,72	1,76	1,81 / -
Антрацен C ₁₄ H ₁₀	6,23; 6,58	5,88	6,06	6,08 / -
Фенантрен C ₁₄ H ₁₀	5,00; 4,65; 4,83; 4,89	4,47	4,47	4,65 / -
Пирен C ₁₆ H ₁₀	7,53; 8,29	6,95	7,10	- / -
Бифенил C ₁₂ H ₁₀	3,83	3,55	3,62	3,66 / -
6-Радиален C ₁₂ H ₁₂	5,82	5,42	5,25	5,41 / -
Полиен C ₁₀ H ₁₂	22,6	21,4	20,6	21,2 / 19,7
Полиен C ₁₂ H ₁₄	41,0	39,6	36,5	39,0 / 35,7
Полиен C ₁₄ H ₁₆	64,8	64,4	56,7	63,4 / 55,6
Полиен C ₁₆ H ₁₈	92,8	95,4	-	- / 79,4
Коронен C ₂₄ H ₁₂	16,3	-	-	- / -

* Экспериментальные оценки для второй гиперполяризуемости полиенов взяты из [16].

ные для метода *u*-CCSD. Очевидно, что все результаты для методов без релаксации (*u*-CCSD, *sue*-CCSD) достаточно близки к точному π -электронному методу FCI (для тех молекул, где такой расчет возможен). Эти величины также неплохо соотносятся с доступными экспериментальными данными для полиенов [16]. При этом расчетные π -электронные и экспериментальные гиперполяризуемости оказываются вполне сопоставимы, поскольку соответствующие σ -вклады незначительны (обсуждение этого вопроса см. в [7]).

И в заключение приведем результаты наших *sue*-CCSD расчетов поляризуемости и гиперполяризуемости молекулы фуллерена C_{60} . Полученная средняя π -поляризуемость $\langle\alpha\rangle^\pi = 222,9$ ат. ед. с учетом аддитивности σ -вкладов (см. [7]) дает величину $\langle\alpha\rangle = \langle\alpha\rangle^\pi + \langle\alpha\rangle^\sigma = 536,1$ ат. ед., которая вполне соответствует экспериментальной $\langle\alpha\rangle_{\text{exp}} = 579$ ат. ед. (см. [17] и ссылки). Для второй гиперполяризуемости молекулы C_{60} мы получили величину $\langle\gamma\rangle = 5,6 \cdot 10^4$ ат. ед., которая может быть непосредственно сопоставлена с экспериментальной оценкой $\langle\gamma\rangle_{\text{exp}} = 9,3(\pm 1,3) \cdot 10^4$ ат. ед. [17]. Любопытно также то обстоятельство, что гиперполяризуемость фуллерена не больше гиперполяризуемости антрацена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неэмпирические CCSD расчеты электрических свойств сопряженных систем на сегодняшний день представляют собой практически неподъемную задачу в связи с тем, что для корректного описания первой и второй гиперполяризуемостей требуется расширенный базис, включающий диффузные функции. Таким образом, π -электронные расчеты CCSD имеют значительные перспективы, поскольку учитывают большую часть электронной корреляции, оставаясь в рамках полуэмпирической схемы. По нашим данным, расчет методом *sue*-CCSD оказывается в 10—13 раз быстрее, чем расчет методом CCSD, без заметной потери точности относительно метода FCI. Отбор наиболее важных конфигураций с учетом локальности возбуждений в базисе *sue* может снизить вычислительные затраты еще на порядок!

Таким образом, предлагаемая в данной статье модификация метода CCSD (*sue*-CCSD) позволяет приступить к расчетам нелинейно-оптических свойств (нано)систем, состоящих из сотен π -электронных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Педаш Ю.Ф., Иванов В.В., Лузанов А.В. // Теор. и эксперим. химия. – 1992. – **28**. – С. 21.
2. Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю., Лузанов А.В. // Теор. и эксперим. химия. – 1992. – **28**. – С. 243.
3. Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю. // Теор. и эксперим. химия. – 1993. – **29**. – С. 338.
4. Paldus J. *Methods in Computational Molecular Physics* / Eds. S. Wilson, G. Diercksen – N. Y.: Plenum Press, 1992. – P. 99.
5. Cizek J. // *J. Chem. Phys.* – 1966. – **45**. – P. 4256.
6. Kucharski S., Bartlett R.J. // *Adv. Quant. Chem.* – 1986. – **18**. – P. 281.
7. Klimenko T.A., Ivanov V.V., Adamowicz L. // *Mol. Phys.* – 2009. – **107**, N 17. – P. 1729.
8. Pulay P. // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – **100**, N 2. – P. 151.
9. Russ N.J., Crawford T.D. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **400**. – P. 104.
10. Paldus J. Unitary Group and many-Electron problem, in *Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives* / Eds. H. Eyring, D. Henderson. – N. Y.: Academic Press, 1976. – P. 131 – 290.
11. Matsen F.A. // *Int. J. Quant. Chem.* – 1987. – **32**. – P. 87.
12. Иванов В.В. // Вестник Харьк. нац. университета. – 2008. – № 820, вып. 16(39). – С. 205.
13. Lyakh D.I., Ivanov V.V., Adamowicz L. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **122**, N 2. – P. 024108.
14. Локализация и делокализация в квантовой химии / Ред. О. Шевалье, Р. Додель, С. Дине, Ж.-П. Мальрье. – М.: Мир, 1978.
15. Thouless D.J. // *Nuclear Physics.* – 1960. – **21**. – P. 225.
16. Craig G.S.W., Cohen R.E., Schrock R.R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – **115**. – P. 860.
17. Norman P., Luo Y., Jonsson D. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1997. – **106**. – P. 8788.