

УДК 539.192

## ДИПОЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ В $\pi$ -ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2007 В.В. Иванов<sup>1</sup>, Л.А. Слета<sup>1</sup>, Т.А. Клименко<sup>1</sup>

В рамках теории связанных кластеров проведены тестовые расчеты дипольных поляризуемостей сопряженных систем (фульвенов, полиенов). Показано, что результаты теории связанных кластеров хорошо согласуются как с расчетными величинами точного метода полного конфигурационного взаимодействия, так и с экспериментальными данными.

Ранее неоднократно отмечалось, что расчет дипольных поляризуемостей представляет собой довольно сложную квантовохимическую проблему. В связи с этим выполнен ряд исследований в рамках полуэмпирических (см. обзоры [1,2]) и неэмпирических (*ab initio*) подходов (см. например [3–5]). Особенно интересно сравнение результатов приближенных расчетных схем с результатами формально точного метода полного конфигурационного взаимодействия (*Full configuration interaction, FCI*). В рамках  $\pi$ -электронного приближения такие сравнения были проведены в работах [6–11]. В них исследовались численные подходы к расчету гиперполяризуемостей, а также эффекты связанные с учетом  $\pi$ -электронных корреляций. При этом рассматривались метод Хюккеля, а также методы Хартри-Фока (Hartree-Fock, HF) и FCI в приближении Паризера-Парра-Попла (ППП).

Следует отметить, что указанные методы представляют собой своеобразные “опорные пункты” квантовой химии. С практической точки зрения важным было бы тестирование подходов, приближенно учитывающих эффекты электронных корреляций. В связи с этим в настоящей работе рассматриваются  $\pi$ -электронные расчеты, основанные на известном в неэмпирической квантовой химии методе связанных кластеров (Coupled Cluster Singles and Doubles, CCSD) [12,13]. В данной работе результаты CCSD расчетов для ряда сопряженных систем (полиены в транс конфигурации, фульвены) сравниваются с результатами метода HF, теории возмущений второго порядка (Möller-Plesset-2, MP2) и FCI.

Известно, что метод CCSD превосходно зарекомендовал себя как эффективный подход к проблеме электронной корреляции. Эта эффективность связана с особенностью строения волновой функции метода:

$$|\Psi_{\text{CCSD}}\rangle = \exp(T_1 + T_2)|0\rangle, \quad (1)$$

где  $|0\rangle$  – референсный (хартри-фоковский) детерминант, а операторы  $T_1$  и  $T_2$  генерируют суперпозиции одночастичных, двухчастичных а также (в факторизованном виде) трехчастичных и четырехчастичных возбуждений относительно  $|0\rangle$ . Такая форма волновой функции приводит к значительному учету корреляционных эффектов и размерной экстенсивности энергии [13]. В настоящей работе мы используем следующее представление для кластерных операторов:

$$T_1 = \sum_{i,a} t_i^a E_{ai}, \quad (2)$$

$$T_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{(i,a) \\ (j,b)}} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}, \quad (3)$$

где операторы  $E_{ai}$  и  $E_{bj}$  (генераторы унитарной группы) действуют на бесспиновое референсное состояние  $|0\rangle$ , которое зависит только от пространственных функций и соответствующих чисел заполнения. Они равны 2 для занятых орбиталей –  $i, j, k, l, \dots$  и 0 для вакантных  $a, b, c, d, \dots$ . Детальные выражения для амплитудных матриц  $t_i^a$  и  $t_{ij}^{ab}$  получаем из уравнений:

<sup>1</sup> Харьковський національний університет ім. В.Н. Каразіна  
E-mail: <vivanov@univer.kharkov.ua>

$$\langle 0E_{ia} | H - E_{CCSD} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0, \quad (4)$$

$$\frac{1}{6} \langle 0(2E_{ia}E_{jb} + E_{ja}E_{ib}) | H - E_{CCSD} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0. \quad (5)$$

Здесь  $H$  – оператор Гамильтона, а  $E_{CCSD}$  –  $\pi$ -электронная энергия системы. Форма последнего уравнения соответствует биортогональному базису проектирования. Наши предварительные оценки показали, что такой базис приводит к более быстрой численной сходимости уравнений (4) и (5) по сравнению с простейшим представлением  $\langle 0E_{ia}E_{jb} |$ . Выражение для энергии многоэлектронной системы  $E_{CCSD}$  также может быть получено путем проектирования:

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

Расчет дипольных поляризуемостей основывается на известном разложении Букингема [14]:

$$E(\vec{F}) = E(0) - \mu_r F_i - \frac{1}{2} \alpha_{rs} F_r F_s - \frac{1}{3!} \beta_{rst} F_r F_s F_t - \frac{1}{4!} \gamma_{rstu} F_r F_s F_t F_u - \dots, \quad (7)$$

описывающем энергию системы в электрическом поле с напряженностью  $\vec{F}$ . В выражении (7) индексы  $r, s, t, u = x, y, z$  используются для обозначения компонент вектора напряженности электрического поля в декартовой системе координат. Величины  $\mu_r$ ,  $\alpha_{rs}$ ,  $\beta_{rst}$  и  $\gamma_{rstu}$  – компоненты дипольного момента, поляризуемости а также первой и второй гиперполяризуемостей соответственно. В настоящей работе, в большинстве случаев, мы используем атомную систему единиц для всех типов поляризуемостей. В этом случае соотношения для размерностей имеют следующий вид: для поляризуемости 1 a.u. =  $e^2 a_0^2 E_h^{-1}$ , для первой гиперполяризуемости – 1 a.u. =  $e^3 a_0^3 E_h^{-2}$ , для второй гиперполяризуемости – 1 a.u. =  $e^4 a_0^4 E_h^{-3}$ , где  $E_h$  – (хартри) – атомная единица энергии,  $a_0$  – боровский радиус,  $e$  – заряд электрона. Для поляризуемости  $\alpha$  и второй гиперполяризуемости  $\gamma$  используются также соответствующие средние величины:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (8)$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyxx})) \quad (9)$$

Отметим, что имеется ряд альтернативных возможностей для расчета величин, входящих в разложение (7) в рамках выбранной квантовохимической модели. Среди них методы *конечного поля*, *фиксированных точечных зарядов*, *суммы по состояниям* и *метод линейного отклика*. Технически каждый из этих подходов имеет определенные достоинства и недостатки. Сравнение их эффективности – важная проблема, которую еще предстоит детально исследовать. Предварительный анализ некоторых из перечисленных подходов, в рамках  $\pi$ -FCI, был проделан нами ранее [11]. Тем не менее, по видимому, наиболее последовательный подход, соответствующий определению (7), это метод конечного поля, которому мы будем следовать в настоящей работе.

В рамках метода *конечного поля* в гамильтониан вносится поправка, характеризующая напряженность электрического поля вдоль координатных осей. Для плоских молекул такая модификация гамильтониана имеет вид:

$$H_{n,m} = H(0) + \xi(nX + mY), \quad (10)$$

где  $H(0)$  – невозмущенный гамильтониан,  $X$  и  $Y$  – соответствующие операторы (компоненты) дипольного момента,  $\xi$  – числовая константа, определяющая шаг изменения однородного электрического поля, а целые величины  $n, m = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  формируют сетку точек, по которой проводится дифференцирование энергии (7). Все расчеты были проведены в рамках программного комплекса  $\pi$ СС, разработанного нами ранее. Если иное не оговаривается, то в расчетах используется параметризация ППП гамильтониана, которая соответствует так называемой “мягкой” схеме. При этом все расстояния между соседними углеродными атомами принимают

ся равными  $1.4 \text{ \AA}$ , а углы (для полиенов) –  $120^\circ$ . Величины резонансных интегралов одинаковы для всех пар связанных атомов (кроме расчетов с альтернированием C–C связей) и равны  $\beta_0 = -2.274 \text{ эВ}$ . Кулоновские интегралы вычислялись по известной эмпирической формуле Оно. При расчетах фульвенов геометрия цикла соответствует плоскому равностороннему многоугольнику.

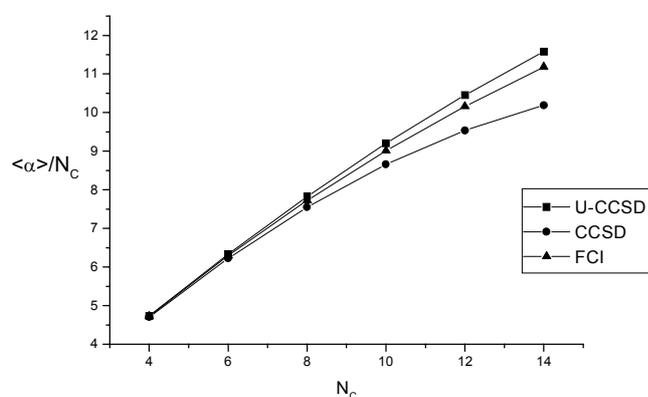
Следует отметить, что теория связанных кластеров допускает два варианта расчета параметров разложения (7) в рамках метода конечного поля. Точный подход предполагает расчет хартри-фоковских орбиталей для возмущенного гамильтониана (10). Затем, с использованием полученного набора молекулярных орбиталей, проводится вычисление энергии в электрическом поле с последующим её дифференцированием (этот вариант мы будем обозначать **CCSD**). Вторым вариантом расчета основывается на том факте, что электрическое поле является лишь слабым возмущением. Релаксация орбиталей при переходе к полям различной интенсивности может быть описана оператором  $\exp(T_1)$ , который включен в стандартную CCSD схему. В этом случае мы проводим расчет хартри-фоковских орбиталей для невозмущенной задачи  $\xi = 0$ . Затем вычисляем энергии CCSD для различных напряженностей поля, согласно (10), без изменения хартри-фоковских орбиталей. Такой вариант мы обозначаем **u-CCSD (unrelaxed CCSD)**.

Как уже говорилось выше  $\pi$ -электронные поляризуемости и вторые гиперполяризуемости полиенов были исследованы нами ранее в рамках методов Хюккеля, HF и FCI. К известным данным мы добавляем результаты расчетов методами MP2, u-CCSD и CCSD. Величины средних поляризуемостей  $\langle \alpha \rangle$  приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Средние  $\pi$ -электронные поляризуемости  $\langle \alpha \rangle$  полиенов (а.е.)

$N_C$	HF	MP2	u-CCSD	CCSD	FCI
4	26.16	24.00	18.93	18.83	18.90
6	56.13	50.94	38.02	37.36	37.76
8	98.40	88.55	62.64	60.41	61.78
10	153.15	136.95	92.04	86.59	90.11
12	220.13	195.93	125.44	114.45	121.94
14	298.79	265.08	162.14	142.69	156.58

Очевидно, что результаты метода CCSD значительно ближе к FCI по сравнению с MP2 и HF. Это не удивительно, поскольку волновая функция (1) включает наиболее важные электронно-возбужденные конфигурации. Любопытно, что приближенный расчет u-CCSD заметно ближе к FCI по сравнению с точным CCSD расчетом. Данные табл. 1 говорят о том, что величина поляризуемости в методе CCSD несколько занижена по сравнению с FCI. Это отчетливо видно из рис. 1, где приведены графики зависимостей удельной поляризуемости ( $\langle \alpha \rangle / N_C$ ) от числа углеродных атомов полиена,  $N_C$ .



**Рисунок 1.** Удельная  $\pi$ -поляризуемость коротких полиенов в зависимости от длины полиеновой цепи.

**Таблица 2.** Средние  $\pi$ -электронные гиперполяризуемости  $\langle \gamma \rangle$  полиенов (a.e.)

$N_C$	HF	MP2	u-CCSD	CCSD	FCI
4	$0.1743 \cdot 10^4$	$0.4904 \cdot 10^4$	$0.1096 \cdot 10^5$	$0.1129 \cdot 10^5$	$0.1098 \cdot 10^5$
6	$0.2617 \cdot 10^5$	$0.4054 \cdot 10^5$	$0.5639 \cdot 10^5$	$0.5809 \cdot 10^5$	$0.5605 \cdot 10^5$
8	$0.1263 \cdot 10^6$	$0.1709 \cdot 10^6$	$0.1845 \cdot 10^6$	$0.1863 \cdot 10^6$	$0.1809 \cdot 10^6$
10	$0.4141 \cdot 10^6$	$0.5219 \cdot 10^6$	$0.4629 \cdot 10^6$	$0.4458 \cdot 10^6$	$0.4460 \cdot 10^6$
12	$0.1081 \cdot 10^7$	$0.1300 \cdot 10^7$	$0.9711 \cdot 10^6$	$0.8612 \cdot 10^6$	$0.9180 \cdot 10^6$
14	$0.2407 \cdot 10^7$	$0.2804 \cdot 10^7$	$0.1789 \cdot 10^7$	$0.1389 \cdot 10^7$	$0.1660 \cdot 10^7$

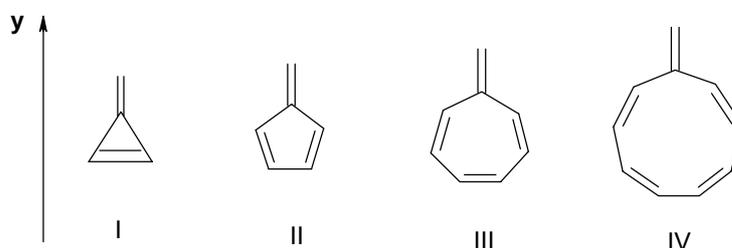
Результаты расчетов средних гиперполяризуемостей  $\langle \gamma \rangle$  приведены в табл. 2. Здесь данные CCSD и u-CCSD практически совпадают с FCI для коротких полиенов, хотя при росте цепи сопряжения появляются некоторые различия. Для сравнения расчетных данных для  $\langle \gamma \rangle$  с экспериментальными величинами [16] мы провели расчеты с учетом альтернирования C–C связей. Для этого величины резонансных интегралов соседних C–C связей принимаются равными

$$\beta_{\pm} = \beta_0(1 \pm t), \quad (11)$$

где выбор параметра альтернирования  $t = 0.1$  эВ позволяет адекватно передать энергию нижних  $A_g \rightarrow A_g$  и  $A_g \rightarrow B_u$  переходов в коротких полиенах для метода FCI [17]. Рассчитанные и экспериментальные величины средних гиперполяризуемостей приведены в табл. 3. Здесь мы сохранили размерности для  $\langle \gamma \rangle$  ( $10^{-36}$  СГСЭ), которые использовались в оригинальной экспериментальной работе [16]. Расчеты проводились для полиенов с числом углеродных атомов до  $N_C = 18$ . Как видим, в данной системе параметризации MP2 дает значительно завышенные результаты при увеличении числа углеродных атомов. Несколько ближе к экспериментальным величинам оказываются результаты метода Хартри-Фока. CCSD дает практически точные значения для средних гиперполяризуемостей  $\langle \gamma \rangle$ .

**Таблица 3.** Рассчитанные средние гиперполяризуемости полиенов  $\langle \gamma \rangle$  ( $10^{-36}$  СГСЭ) в сравнении с экспериментальными величинами

$N_C$	HF	MP2	CCSD	Эксп. [16]
8	39.82	48.66	48.48	50
10	104.18	122.78	103.83	99
12	215.82	250.12	184.07	180
14	382.21	439.31	285.71	280
16	605.33	692.73	402.92	400
18	882.92	1007.61	529.23	570


**Рисунок 2.** Фульвены.

Результаты расчетов поляризуемостей неальтернантных систем – фульвенов (рис. 2) приведены в таблицах 4-6. Прежде всего рассмотрим величины дипольных моментов  $\mu$  в разложении (7). Обычно считается, что рассчитанный дипольный момент не очень чувствителен к учету электронной корреляции. Наши расчеты показали, однако, что величины  $\pi$ -дипольного момента фульвенов заметно различаются в разных методах. Так для молекулы фульвена (соединение

II)  $\mu(\text{FCI}) = 1.11$  Д. В то время как  $\mu(\text{HF}) = 1.72$  Д, а  $\mu(\text{MP2}) = 1.56$  Д. При этом метод CCSD дает точное значение дипольного момента  $\mu(\text{CCSD}) = 1.11$  Д. Такое совпадение, однако, отсутствует в случае соединения IV. Здесь  $\mu(\text{CCSD}) = 0.49$  Д,  $\mu(\text{HF}) = 0.88$  Д, а  $\mu(\text{MP2}) = 0.94$  Д, в то время как точное значение, которое дает метод полного конфигурационного взаимодействия  $\mu(\text{FCI}) = 0.54$  Д.

Таблица 4. Средняя  $\pi$ -поляризуемость фульвенов (а.е.)

Соединение	HF	MP2	u-CCSD	CCSD	FCI
I	20.62	19.64	17.98	17.95	17.78
II	36.81	34.64	30.06	29.98	29.60
III	57.63	54.02	45.52	45.12	44.78
IV	84.51	79.36	65.30	64.09	64.30

Таблица 5.  $\beta_{\text{yyy}}$  - компонента первой гиперполяризуемости фульвенов (а.е.)

Соединение	HF	MP2	u-CCSD	CCSD	FCI
I	-153	-216	-377	-376	-377
II	-343	-146	382	356	337
III	78	-172	-845	-825	-713
IV	82	375	1120	1097	910

Таблица 6. Средние  $\pi$ -электронные гиперполяризуемости  $\langle \gamma \rangle$  фульвенов (а.е.)

Соединение	HF	MP2	u-CCSD	CCSD	FCI
I	$-0.1082 \cdot 10^4$	$-0.3825 \cdot 10^3$	$0.1531 \cdot 10^4$	$0.1507 \cdot 10^4$	$0.1953 \cdot 10^4$
II	$-0.1185 \cdot 10^4$	$0.1490 \cdot 10^4$	$0.9378 \cdot 10^4$	$0.9409 \cdot 10^4$	$0.1067 \cdot 10^5$
III	$0.1505 \cdot 10^3$	$0.8077 \cdot 10^4$	$0.2833 \cdot 10^5$	$0.2833 \cdot 10^5$	$0.2935 \cdot 10^5$
IV	$0.9402 \cdot 10^4$	$0.2551 \cdot 10^5$	$0.6466 \cdot 10^5$	$0.6496 \cdot 10^5$	$0.6474 \cdot 10^5$

Величины дипольных  $\pi$ -поляризуемостей в методе CCSD и u-CCSD практически близки со значениями FCI для всех четырех фульвенов (табл. 4.). Некоторые различия заметны в случае  $\beta_{\text{yyy}}$ -компоненты первой гиперполяризуемости (табл. 5, ось у соответствует длинной оси молекулы фульвена). MP2 и HF систематически занижают величину  $\beta_{\text{yyy}}$ . При этом в некоторых случаях знак  $\pi$ -компоненты гиперполяризуемости оказывается неверным для MP2 и HF. Метод CCSD дает верное чередование знаков  $\beta_{\text{yyy}}$  и незначительную ошибку относительно FCI по абсолютной величине компоненты. Величины средних вторых гиперполяризуемостей  $\langle \gamma \rangle$  фульвенов (табл. 6) также хорошо описываются методом CCSD.

В заключении отметим, что приведенные данные характеризуют теорию связанных кластеров как метод, позволяющий с высокой точностью описывать электрические свойства сопряженных молекул. Теория возмущений второго порядка значительно завышает величины поляризуемостей протяженных полиенов.

Работа была выполнена при поддержке “Державного фонду фундаментальних досліджень”.

### Литература

1. Bredas J.L., Adant C., Tackx P., Persoons A. Chem.Rev. 1994. V.94. P. 243–278.
2. Kanis D.R., Rather M.A., Marks T.J. Chem.Rev. 1994. V.94. P. 243–278.
3. Shelton D.P. Chem. Rev. 1994. V.94. P. 3–29.
4. Eckart U, Fulscher P., Serrano-Andres L. J. Chem. Phys. 2000. V. 113, №5, P. 6235–6244.
5. Papadopoulos M.G., Reis H., Avramopoulos A., *et al.* Molecular Physics. 2006. V. 104. P.2027–2036.
6. Педаш Ю.Ф., Иванов В.В., Лузанов А.В. Теор. и эксперим. химия. 1992. Т.28, №1, С.21–24.

7. Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю., Лузанов А.В. Теор. и эксперим. Химия. 1992, Т.28, №3, С.243-246.
8. Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю. Теор. и эксперим. Химия. 1993, Т.29, №4, С.338-342.
9. Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю. Журн. Физ. химии. 1996, Т.70, №6, С.1066-1068.
10. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю., Коняев Д.С. Вестн. Харьк. ун-та. 2001. № 532. Химия. Вып. 7(30). С.70-75.
11. Ivanov V.V. Functional materials. 1998. V.5, № 1. P.22-24.
12. Cizek J. J., Chem.Phys. 1966, V. 45. P.4256-4266.
13. Kucharski S., Bartlett R.J., Adv. Quant. Chem., 1986, V 18, P.281-345.
14. Buckingham A.D. Adv. Chem.Phys. 1967. V. 12. P.107.
15. Salter E. A., Sekino H., Bartlett R. J., J. Chem. Phys., 1987, V.87. P. 502-509.
16. Craig G.S.W, Cohen R.E., Schrock R.R, *et al.* J.Am.Chem.Soc. 1993, V. 115. P.860-867.
17. Педаш Ю.Ф., Иванов В.В., Семенов А.Ю., *et al.* Вестн. Харьк. ун-та. 2000. № 477. Химия. Вып. 5(28). С.29-39.

*Поступила в редакцию 10 сентября 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). V.V. Ivanov, L.A. Sleta, T.A. Klimenko. Dipole polarizabilities of the conjugated molecules in the  $\pi$ -electron coupled cluster theory.

The coupled cluster theory has been tested in calculations of the dipole polarizabilities of conjugate systems (fulvenes, polyenes). The coupled cluster theory results are in good agreement with the accurate full configuration interaction calculations and with experimental data.