

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.163.2 + 544.182.5

ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ГИПЕРПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В  
ЛОКАЛЬНОЙ  $\pi$ -ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2011 А. Б. Захаров, В. В. Иванов

Описаны расчеты новым локальным методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (сue-CCSD). Сравнения с результатами формально-точного метода полного конфигурационного взаимодействия, для систем включающих до 16  $\pi$ -электронных центров, продемонстрировали значительную эффективность сue-CCSD в описании  $\pi$ -электронных поляризуемостей и гиперполяризуемостей.

**Ключевые слова:** локальная теория связанных кластеров, поляризуемость, гиперполяризуемость,  $\pi$ -сопряженные системы.

## Введение

Продуктивная идея локальности эффектов электронной корреляции (ЭК), которая возникла еще в начале 80<sup>-тых</sup> годов прошлого века [1,2], продолжает привлекать внимание квантовых химиков. Её реализация, в рамках теории связанных кластеров (Coupled Cluster, CC) [3,4], дает возможность проведения неэмпирических расчетов систем содержащих значительное число «тяжелых» атомов (см. например [5]). Определенная перспектива использования локальных подходов видится нам и в полуэмпирических расчетах. Так, адекватные *ab initio* описания дипольных статических поляризуемостей (П) и гиперполяризуемостей (ГП) протяженных сопряженных систем (полимеры, нанотрубки) остаются сложнейшей задачей современной квантовой химии, поскольку требуют не только точного учета ЭК, но и применения расширенных базисов, включающих поляризационные и диффузные функции. Поэтому использование полуэмпирических методов представляется оправданным, при условии, что волновая функция достаточно точно учитывает эффекты ЭК.

Вышеупомянутая теория CC, реализованная нами в рамках полуэмпирической  $\pi$ -электронной схемы [6], подтвердила точность метода в проблеме расчетов П и ГП различных  $\pi$ -сопряженных систем (гамильтониан Попла-Паризера-Парра, ППП). Цель настоящей работы – тестирование локального подхода к  $\pi$ -электронной теории CC, который был предложен нами недавно [7].

## CUE-модель локальных корреляционных эффектов

К настоящему времени было сформулировано множество стратегий локализации молекулярных орбиталей (МО) и формирования конфигурационного состава многоэлектронной волновой функции (см. например [8] и соответствующие ссылки). Все они, так или иначе, связаны с преобразованием набора *занятых* МО:

$$|\varphi_j^{loc}\rangle = \sum_k |\phi_k^{deloc}\rangle U_{kj}, \quad (1)$$

где матрица  $U$  формирует унитарное «перемешивание» исходных, обычно хартри-фоковских (HF), орбиталей ( $|\phi_k^{deloc}\rangle$ ). Полученные в результате (1) локализованные орбитали  $|\varphi_j^{loc}\rangle$  сосредоточены на небольшом числе непосредственно связанных атомов. Одна из наиболее эффективных схем построения таких орбиталей реализована в процедуре Пипека и Мезея [9].

Следует отметить, что процедуры локализации требуют проведения первичного HF расчета делокализованных МО. Однако, при исследовании фрагментов сопряженных полимеров и нанотрубок, проведение такого расчета может сопровождаться плохой сходимостью итерационного процесса, поскольку щель между верхней занятой и нижней вакантной МО, часто оказывается малой. Кроме того, и сама процедура локализации может проявлять плохую сходи-

мость. Немаловажен также тот факт, что локализация может нарушать химическую интерпретацию, например, смешивая  $\pi$ - и  $\sigma$ - орбитали в квазиплоских системах.

Предложенный нами подход [7] лишен указанных недостатков. Одноэлектронным базисом является набор орбиталей несвязанных молекул этилена (covalent unbonded ethylenes, CUE), который описывает систему двойных связей сопряженной молекулы. Такие, строго локализованные МО, формируют соответствующий детерминант ( $|0\rangle$ ) – референсное состояние, относительно которого строятся электронно-возбужденные конфигурации. Реализация нашего подхода в рамках теории CC, включающей однократные и двукратные возбуждения (cue-CC singles and doubles, cue-CCSD), с волновой функцией

$$|\Psi_{\text{cue-CCSD}}\rangle = \left( I + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots \right) |0\rangle, \quad (2)$$

означает, что операторы  $T_1$  и  $T_2$ , а также их произведения ( $T_1T_2$ ,  $T_2^2$  и т. д.) осуществляют возбуждения внутри и между двойными связями, которые строго локализованы в соответствующих позициях (см. пример на рис. 1).

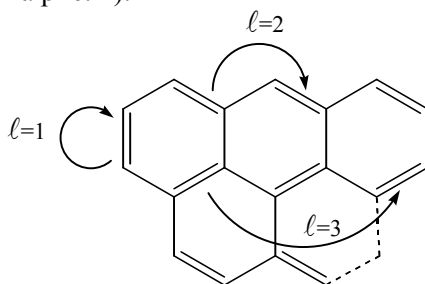


Рис. 1. Типы электронных возбуждений метода cue-CCSD в сопряженной системе.

В (2) оператор  $T_1$  формирует суперпозиции однократных, а  $T_2$  – суперпозиции двукратных возбуждений относительно  $|0\rangle$ . Амплитуды, собранные в соответствующие матрицы ( $t_1$  и  $t_2$ ) являются независимыми переменными метода.

Итак, все виртуальные возбуждения в сопряженной системе могут быть классифицированы на локальные ( $\ell=1$ ), на переходы между двумя соседними фрагментами ( $\ell=2$ ), через фрагмент ( $\ell=3$ ) и т.д (рис.1). Ограничиваясь возбуждениями определенного типа можно получить соответствующие приближения. Мы будем обозначать их cue<sub>(m)</sub>-CCSD, подразумевая при этом учет всех возбуждений в интервале ( $\ell=1 \div m$ ). В случае, когда все возможные возбуждения учитываются в волновой функции (2), метод обозначается как cue-CCSD.

Необходимо отметить, что в предлагаемом нами методе указанные ограничения касаются только оператора  $T_2$ , но не  $T_1$ ! Учет всех возможных однократно-возбужденных конфигураций в экспоненциальной форме обеспечивает соответствующую релаксацию референсного состояния. Мерой такой релаксации может служить норма матрицы амплитуд однократно-возбужденных конфигураций  $\|t_1\|$ . Вклады двукратно-возбужденных конфигураций, которые характеризуются соответствующей нормой амплитудной матрицы  $\|t_2\|$ , вместе с  $\|t_1\|$ , описывают всю совокупность корреляционных эффектов.

Важным достоинством метода cue<sub>(m)</sub>-CCSD является значительное уменьшение вычислительных затрат, связанных с преобразованием двухэлектронных интегралов, и вычислением нелинейных компонент уравнений CC.

### Тестовые примеры

В приведенных ниже примерах мы проводим сравнения нашего варианта локальной теории CC с результатами метода полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI [10]). Представлены сравнительные CC и FCI данные для сопряженных углеводородов, содержащих до 16  $\pi$ -электронных центров (более 83-х миллионов конфигураций FCI). Приведены данные о точности учета ЭК в приближенных моделях, средних  $\langle\alpha\rangle$  и вторых ГП

$\langle \gamma \rangle$ . Последние величины рассчитывались методом конечного поля [11]. Методика CCSD расчета кратко описана в [6,7].

В  $\pi$ -электронных расчетах мы использовали идеализированную геометрию: длина всех C–C связей равна 1.4 Å, а углы для линейных полиенов – 120°. Циклополиены и циклы конденсированных углеводородов описывались как правильные многоугольники. Параметризация ППП гамильтониана также стандартная: резонансный интеграл пары связанных атомов равен – 2.274 эВ, одноцентровый кулоновский интеграл равен  $\Gamma_0 = 11.13$  эВ. Двухцентровые кулоновские интегралы оценивались по известной формуле Оно.

**Линейные и циклические полиены.** Для коротких полиенов в транс-форме данные об учете энергии ЭК представлены в табл. 1. Для сравнения приведены также данные для метода MP2 (теория возмущений второго порядка, Møller-Plesset). Как видим, даже низший уровень локальной CC теории (cue<sub>(1)</sub>-CCSD) учитывает значительную долю корреляционной энергии. Включение возбуждений связывающих пары соседних этиленовых фрагментов (двойных связей) в методе cue<sub>(2)</sub>-CCSD значительно увеличивает долю учета энергии корреляции. Уже в методе учитывающем возбуждения между четырьмя фрагментами результаты расчета энергии ЭК оказываются достаточно близкими к точному методу cue.

**Таблица 1.** Точность учета энергии корреляции в линейных полиенах C<sub>N</sub>H<sub>N+2</sub> (% относительно FCI). В последней строке приведены удельные энергии электронной корреляций метода FCI (на атом, эВ).

Метод	N					
	6	8	10	12	14	16
MP2	38.5	38.9	39.3	39.5	39.8	39.9
cue <sub>(1)</sub> -CCSD	68.2	62.7	59.1	56.6	54.8	53.5
cue <sub>(2)</sub> -CCSD	93.2	89.2	86.4	84.5	83.1	82.0
cue <sub>(3)</sub> -CCSD	99.2	97.2	95.6	94.4	93.5	92.8
cue <sub>(4)</sub> -CCSD	99.2	98.6	97.7	97.1	96.4	96.0
cue-CCSD	99.2	98.6	98.1	97.8	97.3	97.1
CCSD	99.4	98.9	98.3	97.9	97.6	97.3
FCI	0.1805	0.1832	0.1852	0.1867	0.1879	0.1888

Любопытно, что структура волновой функции при переходе от cue<sub>(1)</sub>-CCSD к cue<sub>(4)</sub>-CCSD достаточно быстро стабилизируется (табл. 2). В таблице приведены эвклидовы нормы  $\|\cdot\|_2$  амплитудных матриц возбуждений соответствующих кратностей, а также максимальный по модулю элемент амплитудной матрицы  $t_1 - \|t_1\|_{\max}$ . Напомним, что референсное состояние  $|0\rangle$ , согласно (2), всегда дает вклад в волновую функцию равный единице. Несмотря на то, что референсное состояние достаточно «далеко» от хартри-фоковского, вклад  $\|t_1\|_{\max}$  довольно мал. Отметим, что значительное расширение  $\pi$ -системы (переход к полиену C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>) не приводит к существенному ухудшению структуры волновой функции ограниченных локальных моделей. При этом, отношение норм  $\|t_1\|_2 / \|t_2\|_2$ , уже начиная с cue<sub>(2)</sub>-CCSD, оказывается близким к точной модели cue. Таким образом, основная доля двукратных возбуждений учтена на уровне модели с переходами между ближайшими соседями.

**Таблица 2.** Нормы амплитудных матриц  $t_1$  и  $t_2$  для молекул линейных полиенов

Метод	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>				C <sub>36</sub> H <sub>38</sub>			
	$\ t_1\ _2$	$\ t_1\ _{\max}$	$\ t_2\ _2$	$\ t_1\ _2 / \ t_2\ _2$	$\ t_1\ _2$	$\ t_1\ _{\max}$	$\ t_2\ _2$	$\ t_1\ _2 / \ t_2\ _2$
cue <sub>(1)</sub> -CCSD	0.610	0.159	0.471	1.30	0.958	0.159	0.699	1.37
cue <sub>(2)</sub> -CCSD	0.667	0.174	0.594	1.12	1.045	0.174	0.893	1.17
cue <sub>(3)</sub> -CCSD	0.708	0.183	0.635	1.11	1.113	0.183	0.963	1.16
cue <sub>(4)</sub> -CCSD	0.722	0.187	0.646	1.12	1.141	0.187	0.984	1.16
cue-CCSD	0.729	0.188	0.649	1.12	1.157	0.189	0.992	1.17

Иллюстрацией этого обстоятельства могут служить величины предложенного нами «индекса эффективности» локальной модели:

$$\eta_m = S_D(m)/N_D(m). \quad (3)$$

Здесь  $S_D(m)$  – вес двукратно–возбужденных конфигураций, соответствующих возбуждениям  $\ell = 1 \div m$  в полной волновой функции *cue*-CCSD. А  $N_D(m)$  – доля этих конфигураций среди общего числа конфигураций полного метода *cue*-CCSD. Тогда оценка параметров  $\eta_m$  различных *cue*<sub>(m)</sub>-CCSD моделей для полиена C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> имеет вид:

m	1	2	3	4	5	6	7	8
$M_m$	8	64	220	500	892	1348	1784	2080
$S_D(m)$ , %	71.25	94.22	99.01	99.83	99.97	99.99	99.99	100
$\eta_m$	185.3	30.6	9.4	4.2	2.3	1.5	1.2	1

Во второй строке ( $M_m$ ) указано общее число двукратно возбужденных конфигураций, соответствующих модели *cue*<sub>(m)</sub>. Из приведенных величин  $\eta_m$ ,  $S_D(m)$  и  $M_m$  можно сделать вывод о высокой эффективности нижайших уровней теории ( $m = 1 - 4$ ). Большие величины  $\eta_m$  для этих методов говорят о том, что бóльшая часть волновой функции сосредоточена на мёньшем числе конфигураций !

Обратимся теперь к расчету  $\Pi$  и вторых ГП полиенов. Эти величины являются наиболее чувствительными к точности учета ЭК. В табл. 3 представлены соответственные величины для двух линейных полиенов. Кроме стандартной CCSD схемы, здесь приведены также результаты так называемого *нерелаксированного* варианта расчета электрических свойств (*u*-CCSD, см. [6]). Разумеется, абсолютные значения характеристик, рассчитанных в некоей эффективной схеме полуэмпирической теории, могут не совпадать, как с экспериментальными величинами, так и с величинами, полученными в более точной расчетной схеме. Характерными, однако, являются соответствующие изменения поляризуемостей при переходе от C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> к C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>:  $\delta\langle\alpha\rangle = \langle\alpha\rangle_{C_{16}H_{18}} - \langle\alpha\rangle_{C_{14}H_{16}}$  и  $\delta\langle\gamma\rangle = \langle\gamma\rangle_{C_{16}H_{18}} - \langle\gamma\rangle_{C_{14}H_{16}}$ . Можно видеть, что методы HF и MP2 существенно завышают соответствующие изменения. При этом, все уровни теории (*cue*<sub>(m)</sub>-CCSD) оказываются качественно верными при описании (гипер-)поляризуемостей, но низшие уровни теории дают явно заниженные значения  $\delta\langle\gamma\rangle$ .

**Таблица 3.** (Гипер-)поляризуемости линейных полиенов в различных многоэлектронных моделях (ат.ед.).  $\delta\langle\alpha\rangle$  и  $\delta\langle\gamma\rangle/10^6$  – разности соответствующих свойств для указанных систем.

	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>		C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>		$\delta\langle\alpha\rangle$	$\delta\langle\gamma\rangle/10^6$
	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle/10^6$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle/10^6$		
HF	298.8	2.41	388.4	4.75	89.6	2.34
MP2	265.1	2.80	343.8	4.72	78.7	1.92
<i>cue</i> <sub>(1)</sub> -CCSD	162.0	0.58	193.7	0.76	31.7	0.18
<i>cue</i> <sub>(2)</sub> -CCSD	129.3	0.46	153.7	0.61	24.4	0.15
<i>cue</i> <sub>(3)</sub> -CCSD	141.4	0.69	168.9	0.91	27.5	0.22
<i>cue</i> <sub>(4)</sub> -CCSD	159.0	1.12	192.1	1.53	33.1	0.41
<i>cue</i> <sub>(5)</sub> -CCSD	170.4	1.58	208.5	2.25	38.1	0.67
<i>cue</i> <sub>(6)</sub> -CCSD	175.4	1.88	216.7	2.80	41.2	0.93
<i>cue</i> -CCSD	176.7	1.98	220.6	3.18	43.9	1.20
<i>u</i> -CCSD	162.1	1.79	201.5	2.98	39.4	1.19
CCSD	142.7	1.39	170.2	1.88	27.5	0.49
FCI	156.6	1.66	193.4	2.72	36.9	1.05

Тем не менее, именно меньшие значения  $\delta\langle\alpha\rangle$  и  $\delta\langle\gamma\rangle$  являются физически обоснованными поскольку в пределе, при  $N \rightarrow \infty$ , удельная (гипер-)поляризуемость полиенов должна стремиться к постоянной величине. Это обстоятельство будет описано нами подробно на примере поли-

мерных систем (полиены, полиацены, полиины и фрагменты нанотрубок) в следующей публикации.

Результаты расчетов некоторых  $4n$  и  $4n+2$  циклических полиенов представлены в табл. 4. Отметим, что поскольку антиароматические ( $4n$ ) циклы характеризуются вырожденными МО, референсные хартри-фоковские решения являются состояниями с нарушенной симметрией типа «волны зарядов» или «волны порядков связей». При этом, соответствующие расчеты П и ГП, для методов HF и MP2, могут быть некорректными. Поэтому мы приводим численные данные только для методов CC и FCI. В расчетах ГП, которые проведены разными методами, обнаруживаются некоторые различия, как в описании самих величин  $\langle \gamma \rangle$ , так и их изменений.

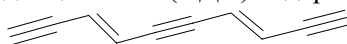
Действительно, для FCI расчетов  $4n$ -циклов величина отношения ГП  $\frac{\langle \gamma \rangle_{(C_{16}H_{16})}}{\langle \gamma \rangle_{(C_8H_8)}}$  равна 22. В расчетах методом cue-CCSD она равна 26, а для u-CCSD – 22.7.

Согласно данным табл. 4. расчеты  $4n+2$  сопряженных циклов обнаруживают большие различия между методами MP2 и HF с одной стороны, и методами FCI и CCSD, с другой.

**Таблица 4.** (Гипер-)поляризуемости циклических полиенов в различных многоэлектронных подходах (ат.ед.).

Система	Свойство	HF	MP2	cue-CCSD	u-CCSD	CCSD	FCI
4n циклополиены							
$C_8H_8$	$\langle \alpha \rangle$	–	–	31.18	33.00	32.87	33.00
$C_{16}H_{16}$	$\langle \alpha \rangle$	–	–	154.07	143.66	140.06	139.65
$C_8H_8$	$\langle \gamma \rangle / 10^5$	–	–	0.15	0.14	0.81	0.12
$C_{16}H_{16}$	$\langle \gamma \rangle / 10^5$	–	–	3.85	3.18	4.90	2.64
4n+2 циклополиены							
$C_6H_6$	$\langle \alpha \rangle$	25.94	25.74	25.06	24.58	24.40	24.30
$C_{14}H_{14}$	$\langle \alpha \rangle$	161.59	161.06	141.16	139.48	133.81	131.78
$C_6H_6$	$\langle \gamma \rangle / 10^4$	0.084	0.090	0.274	0.247	0.438	0.349
$C_{14}H_{14}$	$\langle \gamma \rangle / 10^4$	0.328	0.419	34.54	23.71	28.11	24.50

В связи с изучением полиенов любопытно было сравнить их со структурно-близкой системой – фрагментом молекулы полидиацетилен (ПДА) содержащим 16  $\pi$ -электронов,  $C_{10}H_6$ :



Тройные связи этой системы моделировались согласно [12]. Расчеты FCI и cue-CCSD проявили относительно низкие величины П и ГП в сравнении с изо- $\pi$  электронным аналогом – полиеном  $C_{16}H_{18}$ , но довольно близкие значения к полиену содержащему то-же число  $\pi$ -углеродных центров  $C_{10}H_{12}$  (табл.5).

**Таблица 5.** (Гипер-)поляризуемости коротких полиенов и фрагмента молекулы ПДА

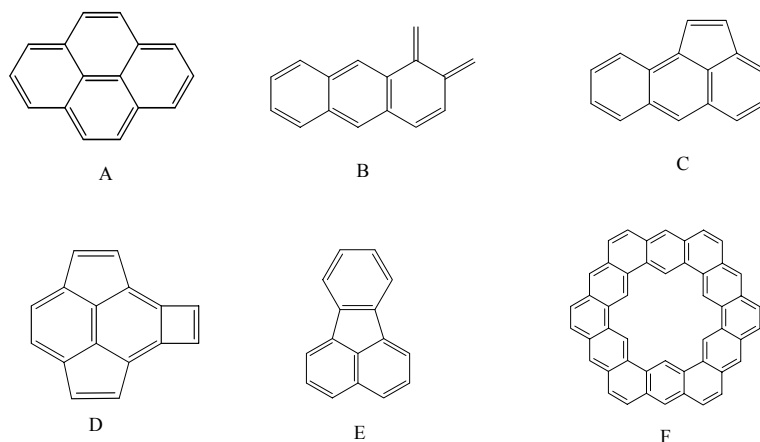
Свойство	метод	$C_{16}H_{18}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{10}H_6$
$\langle \alpha \rangle$	FCI	191.3	90.11	101.82
	u-CCSD	201.5	92.04	97.23
	cue-CCSD	220.6	98.01	100.02
$\langle \gamma \rangle / 10^6$	FCI	2.72	0.45	0.42
	u-CCSD	2.98	0.46	0.40
	cue-CCSD	3.18	0.53	0.44

**Конденсированные углеводороды.** Эти соединения интересны прежде всего потому, что их можно интерпретировать как элементарные фрагменты углеродных нанотрубок. Сравнения приближенных расчетов с результатами FCI позволяют оценить адекватность предложенных моделей. Рассмотрим вначале молекулу пирена (рис. 2, структура А). Для этой системы возможны несколько способов расстановки двойных связей соответствующих симметриям  $C_{2v}$  и  $C_{2h}$ . Расчеты П (табл. 6) показали довольно близкие результаты для *sue*-CCSD методов основанных на этих референсных состояниях, однако точности описания ГП заметно различаются.

**Таблица 6.** Значения поляризуемостей и гиперполяризуемостей молекулы пирена (структура А), а также ошибки ( $\Delta$ , %) относительно метода FCI (ат.ед.).

Метод	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle/10^4$	$\Delta\langle\gamma\rangle$
HF	109.02	11.5	2.43	-65.9
MP2	106.32	8.8	3.77	-47.1
<i>sue</i> -CCSD ( $C_{2v}$ )	103.09	5.5	7.53	5.6
<i>sue</i> -CCSD ( $C_{2v}$ )	101.97	4.3	8.30	16.4
<i>sue</i> -CCSD ( $C_{2h}$ )	101.73	4.1	7.22	1.3
<i>u</i> -CCSD	99.58	1.9	6.95	-2.5
CCSD	97.22	-0.5	7.10	-0.4
FCI	97.74	-	7.13	-

Тем не менее, есть основания считать, что в протяженных конденсированных системах различия в результатах расчетов при различных способах расстановки двойных связей, по видимому, будут мене значительны.



**Рис. 2.** Конденсированные углеводороды

Результаты расчетов для структур В, С, D и E собраны в таблице 7. Общий вывод состоит в том, что величины средних П заметно завышены для методов HF и MP2 в сравнении с результатами CC и FCI. В то же время, величины  $\langle\gamma\rangle$ , в методах HF и MP2, оказываются заниженными. При переходе к протяженным системам, приходится ожидать, что эти различия будут еще более существенными.

В заключение этого параграфа отметим принципиальную сложность в создании аддитивных схем описания П, и особенно ГП,  $\pi$ -сопряженных систем. Так, молекулу кекулена ( $C_{48}H_{24}$ , структура F на рис. 2) можно представить как три структуры «В». Таким образом, получаем грубую оценку П и ГП в методе *sue*-CCSD:  $\langle\alpha\rangle \approx 3 \cdot 106.5 = 319.5$ ,  $\langle\gamma\rangle \approx 3 \cdot 1.71 \cdot 10^5 = 5.13 \cdot 10^5$  (всё в ат. ед.). Непосредственный *sue*-CCSD расчет (гипер-)поляризуемостей дает величины  $\langle\alpha\rangle = 400$  и  $\langle\gamma\rangle = 10^6$ . Аналогичные расчеты для молекулы фуллерена  $C_{60}$  обнаружили ошибку аддитивного подхода ( $C_{60}$  = шесть молекул нафталина) порядка 90 % для ГП.

Следует отметить также, что прямой (не локальный) CCSD расчет кекулена или фуллерена  $C_{60}$  на обычных (офисных) компьютерах не представляется возможным из-за значительных затрат машинного времени. Но метод  $\text{csc}(\text{m})\text{-CCSD}$  позволяет проводить расчеты систем содержащих сотни  $\pi$ -электронных центров не привлекая, для этого, значительных вычислительных мощностей.

**Таблица 7.** Средние (гипер-)поляризуемости (ат.ед.) конденсированных углеводородов.

Система	свойство	HF	MP2	$\text{csc-CCSD}$	$\text{u-CCSD}$	CCSD	FCI
B	$\langle \alpha \rangle$	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
C	$\langle \alpha \rangle$	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
D	$\langle \alpha \rangle$	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
E	$\langle \alpha \rangle$	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

### Заключение

Теоретические исследования протяженных  $\pi$ -сопряженных систем остаются сложнейшей задачей современной квантовой химии. Необходимость учета значительных эффектов ЭК требует использования достаточно «гибкой» волновой функции. Предлагаемая нами полуэмпирическая схема локальной теории CCSD представляется физически оправданным и перспективным подходом. Расчеты малых  $\pi$ -электронных систем продемонстрировали высокую точность метода  $\text{csc-CCSD}$  и возможность систематического уточнения результатов расчетов, в сочетании с относительно низкими вычислительными затратами.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных, прикладных и поисковых научно-исследовательских работ ХНУ имени В. Н. Каразина (номер государственной регистрации 0111U006845).

### Литература

1. Pulay P. // Chem. Phys. Lett. – 1983. – V. 100, № 2. – P. 151.
2. Saebo S., Pulay P. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1993. – V. 44. – P. 213.
3. Hampel C., Werner H. - J. // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 104, № 16. – P. 6286.
4. Russ N. J., Crawford T. D. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V. 400. – P. 104.
5. Flocke N., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118, № 12. – P. 5326.
6. Klimenko T. A., Ivanov V. V., Adamowicz L. // Mol. Phys. – 2009. – V. 107, №17. – P. 1729.
7. Захаров А. Б., Иванов В. В. // Журн. Структур. Химии. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 665.
8. Knowles P., Schütz M., Werner H. - J. // in book: Modern methods and Algorithms of Quantum Chemistry, proceedings, Ed. J. Grotendorst. – 2000. – P. 97.
9. Pipek J., Mezey P. G. // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90, № 9 – P. 4916.
10. Лузанов А. В. // Теорет. и эксперим. химия. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 413.
11. Педаш Ю. Ф., Иванов В. В., Лузанов А. В. // Теорет. и эксперим. химия. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 21.
12. Иванов В. В., Лузанов А. В. // Укр. хим. журнал. – 1994. – Т. 60, № 1. – С.11.

### References

1. Pulay P. // Chem. Phys. Lett. – 1983. – V. 100, № 2. – P. 151.
2. Saebo S., Pulay P. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1993. – V. 44. – P. 213.
3. Hampel C., Werner H. - J. // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 104, № 16. – P. 6286.
4. Russ N. J., Crawford T. D. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V. 400. – P. 104.
5. Flocke N., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118, № 12. – P. 5326.
6. Klimenko T. A., Ivanov V. V., Adamowicz L. // Mol. Phys. – 2009. – V. 107, № 17. – P. 1729.
7. Zakharov A. B., Ivanov V. V. // Zhurnal Structur. Khimii. – 2011. – V. 52, № 4. – P. 665.
8. Knowles P., Schütz M., Werner H. - J. // in book: Modern methods and Algorithms of Quantum Chemistry, proceedings, Ed. J. Grotendorst. – 2000. – P. 97.
9. Pipek J., Mezey P. G. // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90, № 9 – P. 4916.
10. Luzanov A. V. // Theoret. i experim. khimia. – 1991. – V. 27, № 4. – С. 413. [in Russian].
11. Pedash Yu. F., Ivanov V. V., Luzanov A. V. // Theoret. i experim. khimia. – 1992. – V. 28, № 1. – P. 21. [in Russian].
12. Ivanov V. V., Luzanov A. V. // Ukr. khim. zhurnal. – 1994. – V. 60, № 1. – P. 11. [in Russian].

*Поступила в редакцию 22 июня 2011 г.*

А. Б. Захаров, В. В. Иванов. Тестові розрахунки поляризованості та гіперполяризованості у локальній  $\pi$ -електронній теорії зв'язаних кластерів.

Описано розрахунки новим локальним методом зв'язаних кластерів з урахуванням однократних та двократних збуджень (cue-CCSD). Порівняння з результатами формально-точного методу повної конфігураційної взаємодії, для систем що включають до 16  $\pi$ -електронних центрів, продемонстрували значну ефективність cue-CCSD в описі  $\pi$ -електронних поляризованостей і гіперполяризованостей.

**Ключові слова:** локальна теорія зв'язаних кластерів, поляризованість, гіперполяризованість,  $\pi$ -спряжені системи.

A. B. Zakharov, V. V. Ivanov. Test calculations of polarizability and hyperpolarizability in the local  $\pi$ -electron coupled cluster theory.

The calculations of new local coupled cluster method with the account of single and double excitations (cue-CCSD) have been described. The significant efficiency of cue-CCSD in the description of  $\pi$ -electronic polarizability and hyperpolarizability for the systems with 16  $\pi$ -electron centers in comparison with the exact full configuration interaction results have been demonstrated.

**Key words:** Local coupled cluster theory, polarizability, hyperpolarizability,  $\pi$ -conjugated systems.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).