

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В. Н. Каразіна

ІВАНОВ Володимир Венедиктович

УДК 544.15+544.182

**ЛІНІЙНІ МОДЕЛІ ТА МУЛЬТИРЕФЕРЕНСНА ТЕОРІЯ  
ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ ДЛЯ ЗАДАНОГО СТАНУ В ПРОБЛЕМІ  
БАГАТОЧАСТИНКОВИХ КОРЕЛЯЦІЙ У МОЛЕКУЛАХ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

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

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Лобанов Віктор Васильович**,  
Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка НАН України (м. Київ),  
завідувач відділом квантової хімії  
і хімічної фізики наносистем;

доктор хімічних наук, професор  
**Дмитрук Олександр Філаретович**,  
Донецький національний університет економіки та торгівлі імені  
М. Туган-Барановського (м. Донецьк),  
завідувач кафедри хімії;

доктор хімічних наук  
**Качковський Олексій Дмитрович**,  
Інститут органічної хімії НАН України (м. Київ),  
провідний науковий співробітник  
відділу кольору та будови органічних сполук.

Захист відбудеться “ 4 “ березня 2010 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61077, м. Харків, пл. Свободи 4, аудиторія 7-79.

З дисертацією можна ознайомитись в Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4).  
Автореферат розісланий “ 28 “ січня 2010 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

В. Г. Панченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Фундаментальні проблеми сучасної фізичної хімії потребують обґрунтованих теоретичних (квантовохімічних) розрахункових методів, які здатні з відповідною точністю описати низку характеристик молекулярних систем. Цікавість до таких розрахунків давно вже є не тільки теоретичною, але має значний практичний аспект. Саме ряд концептуально важливих характеристик молекулярних систем (поверхня потенціальної енергії (ППЕ), енергії електронних збуджень, тощо) лежить у центрі уявлень та інтересів сучасного хіміка. Так, серед задач, що потребують інформацію про ППЕ не тільки класичні проблеми дослідження процесів розриву чи утворення хімічного зв'язку, але й проблеми спектроскопії, зокрема спектроскопії рідбергівських станів, опис фотохімічних перетворень, створення надійних потенціалів для молекулярно-динамічного моделювання та обмінно-кореляційних функціоналів для теорії функціоналу густини. Дослідження вказаних проблем і відповідні розрахунки не можуть спиратись на традиційні наближення квантової хімії, як то метод Гартрі-Фока та навіть теорія функціоналу густини. Значні *багаточастинкові ефекти* (електронні кореляції) є характерною особливістю розрахунків цих величин. Отже, існує проблема відповідного відтворення таких ефектів із необхідною точністю. Особливо важливими є ефекти багаточастинкових кореляцій при дослідженні складних нелінійно-оптичних явищ, зокрема при наявності ефектів середовища та характеристик дисперсійної взаємодії.

Сучасний рівень комп'ютерної техніки зробив принципово можливим урахування таких ефектів, зі значною точністю, для систем, які є цікавими для хіміків. Отже сьогоденний етап розвитку розрахункової квантової хімії пов'язаний із проникненням багаточастинкових методів у галузь актуальної фізико-хімічної проблематики. Задача побудови адекватної "корельованої" хвильової функції (*лінійної* чи *нелінійної за параметрами*) може бути реалізована за допомогою певних теоретичних підходів, що були сформульовані ще на початку 60-тих років минулого сторіччя. Серед таких підходів особливу популярність набули методи конфігураційної взаємодії (ефективні матричні варіанти було розроблено у роботах А.В.Лузанова) і теорії зв'язаних кластерів (серії робіт Чижека, Палдуса, Бартлета, Ліндгрена та ін.). Але на шляху широкого використання цих підходів лежить необхідність реалізації дуже загальних конструкцій у певних методиках і, далі, програмах, що можуть бути використані в розрахунках вище вказаних фізико-хімічних параметрів. Особливо це стосується *нелінійних* форм багаточастинкових хвильових функцій (теорія зв'язаних кластерів), які мають достатню гнучкість і принципову можливість розв'язати багато квантовохімічних проблем. Використання узагальненої форми кластерних розкладів хвильової функції (мультиреференсні підходи) веде до необхідності вибору такої її будови, яка гарантує розв'язок поставленої задачі. Інша проблема теорії зв'язаних кластерів пов'язана зі значною складністю методу, що потребує спеціалізованих комп'ютерних підходів для розробки математичного апарату та відповідного (прикладного) комп'ютерного коду.

Отже актуальною є проблема деталізації теорії, розробки методології та програмного забезпечення (разом із відповідним тестуванням) для опису тонких *багаточастинкових ефектів* у рамках *лінійних* та *нелінійних* моделей хвильової функції. Певному розв'язку цієї проблеми і присвячена ця дисертація.

**Зв'язок роботи з науковими програмами та темами.** Робота відповідає плану досліджень, які проводяться на кафедрі хімічного матеріалознавства та інституту хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за темами: "Теоретичне

модельовання хімічного складу атмосфер субзірок і міжзоряної речовини” (№ ДР 0101U002782); “Вплив ефектів електронної кореляції на оптичні та магнітні властивості наноматеріалів” (№ ДР 0104U000655); “Теоретичне моделювання впливу ефектів електронної кореляції на магнітні та електричні характеристики квазіодновимірних органічних, металоорганічних та неорганічних сполук” (№ ДР 0107U010663); “Теоретичне моделювання ефектів електронної кореляції у квазіодновимірних магнітних та напівпровідникових системах” (№ ДР 0104U000658); “Вплив ефектів електронної кореляції на магнітні та електричні властивості наноматеріалів типу неуглецевих нанотрубок” (№ ДР 0107U010817); “Нано– і мікророзмірні матеріали: нові підходи до дизайну, моделювання властивостей і синтезу” (№ ДР 0107U000656). Дисертаційна робота виконувалася відповідно до координаційних планів Наукової ради НАН України з проблеми „Неорганічна хімія”. Частина роботи проведена в співробітництві з проф. Л. Адамовичем (хімічний факультет університету Арізони, Туссон, США) в рамках гранту NSF, CHE-9842766. Пройдено стажування в групі проф. Б. Менуччі (хімічний факультет університету Пізи, Піза, Італія).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є вивчення багаточастинкових взаємодій у молекулярних системах та розробка ефективних методів їх урахування на основі *лінійного* (метод конфігураційної взаємодії) та *нелінійного і напівлінійного* (мультиреференсна теорія зв'язаних кластерів) представлення хвильової функції. Завдання роботи полягає в тому, щоб:

1. Розробити загальний варіант теорії зв'язаних кластерів, який точно враховує конфігурації довільної кратності. На основі мультиреференсної теорії зв'язаних кластерів для заданого (основного чи збудженого) стану розробити ефективний неемпіричний підхід. Сформулювати, теоретично розробити та програмно реалізувати можливі альтернативні підходи у рамках мультиреференсної ідеології. Дослідити точність розроблених методів по відношенню до методу повної конфігураційної взаємодії.

2. Розробити аргументований підхід до формування активного простору мультиреференсних теорій для розрахунків основного та збуджених станів молекул. Розробити набір електронних індексів, які характеризують будову хвильової функції загального методу зв'язаних кластерів. Дослідити зміну індексів у різних структурно-хімічних ситуаціях з метою виявлення точок ППЕ, для яких стандартні методики розрахунків стають неадекватними.

3. Узагальнити діаграмну техніку виводу робочих рівнянь для *напівлінійного* методу та програмно реалізувати процедури математичного представлення багаточастинкових розкладів теорії зв'язаних кластерів. Розробити методику трансформації діаграмного (спін-орбітального) представлення рівнянь у безспінове (орбітальне).

4. Розробити та програмно реалізувати алгоритм методу обмеженої та повної конфігураційної взаємодії у неемпіричному та напівемпіричному варіантах. У тому числі програмно реалізувати стаціонарну та нестаціонарну теорію збурень електронної оболонки атомів та молекул електричним полем.

5. Провести тестові неемпіричні розрахунки важливих фізико-хімічних характеристик: ППЕ, енергій електронних збуджень. У напівемпіричному варіанті теорії розробити і програмно реалізувати методи обчислення параметрів міжмолекулярних взаємодій і нелінійно-оптичних характеристик у тому числі з урахуванням ефектів середовища.

**Об'єкт дослідження:** атоми, малі молекулярні системи,  $\pi$ -спряжені системи.

**Предмет дослідження:** багаточастинкові ефекти в молекулах, теоретичні та фізико-хімічні характеристики молекулярних систем: багатоконфігураційні хвильові функції, поверхні

потенціальних енергій, енергії електронних збуджень, параметри міжмолекулярних взаємодій, характеристики нелінійно-оптичних явищ.

**Методи дослідження:** неемпірична та напівемпірична теорія зв'язаних кластерів, теорія обмеженої та повної конфігураційної взаємодії.

**Наукова новизна роботи.** Запропоновано та досліджено перспективний метод розрахунку електронної будови та фізико-хімічних параметрів молекулярних систем. Уперше практично реалізована *лінійна* та *напівлінійна* форми хвильової функції теорії зв'язаних кластерів, що дозволяє проводити точні розрахунки ППЕ основного та збудженого станів молекул. Отримано ряд тестових характеристик ефектів дисперсійної взаємодії.

1. На основі точного урахування *багаточастинкових* ефектів, у рамках нового мультиреференсного підходу теорії зв'язаних кластерів для заданого стану, розв'язано проблему розрахунку основного та збуджених станів з еквівалентною точністю. На ряді прикладів показано, що розрахункова точність нового методу значно вища, ніж у розповсюджених квантовохімічних підходів. Точність розрахунків ППЕ запропонованого методу, відносно методу повної конфігураційної взаємодії, складає  $\sim 10^{-3}$  ат. од. енергії<sup>\*)</sup>.
2. Розв'язано проблему побудови активного одночастинкового простору для мультиреференсних теорій зв'язаних кластерів. Створено та апробовано систему індексної діагностики хвильової функції теорії зв'язаних кластерів, яка дозволяє виявити адекватність обраної розрахункової схеми для даної системи, у заданому стані.
3. Уперше проведено напівемпіричне вивчення впливу *багаточастинкових*  $\pi$ -електронних кореляцій на ряд важливих фізико-хімічних параметрів спряжених систем (дисперсійні константи, що описують взаємодію молекула-молекула та молекула-поверхня матеріалу).
4. Уперше на рівні повної конфігураційної взаємодії досліджено вплив середовища в рамках поляризаційно-континуальної моделі на величини молекулярних  $\pi$ -електронних нелінійно-оптичних сприйнятливостей (гіперполяризованостей).

Усі наукові положення дисертації створили фундамент для розв'язку актуальної наукової проблеми – підвищення точності опису *багаточастинкових* кореляцій у молекулах.

**Теоретичне і практичне значення роботи.** Основним теоретичним результатом роботи є розробка нового високоточного *ab initio* підходу для розрахунків енергій і хвильових функцій основного та збуджених станів молекул.

Результати розрахунків ППЕ можуть бути використані для дослідження елементарних хімічних актів, точних розрахунків спектроскопічних сталих малих молекулярних систем та параметризації емпіричних потенціалів. Останні є важливими елементами методів молекулярного моделювання та теорії функціоналу густини. Іншою сферою використання розробленого методу є фотохімічні дослідження, оскільки метод гарантує не тільки високу точність опису спектральних переходів, але й власне збуджених станів.

Розроблені у дисертації напівемпіричні методи урахування кореляційних ефектів можуть бути використані для дослідження невеликих  $\pi$ -систем як у ізолюваному стані, так і з урахуванням неспецифічної сольватації середовища. Результати розрахунків можуть бути використані для тестування наближених методів розрахунку протяжних спряжених систем, які мають практичне застосування (нанотрубки).

<sup>\*)</sup>  $10^{-3}$  атомних одиниць (ат.од.) енергії = 1 міліхартрі (mH)  $\approx 0.027$  eV  $\approx 0.628$  ккал·моль<sup>-1</sup>  $\approx 2.63$  кдж·моль<sup>-1</sup>

Результати роботи (методики, програми та чисельні дані) впроваджено на хімічному факультеті Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в лекційному спеціальному курсі “Прикладна квантова хімія” та загальному курсі “Молекулярне моделювання”.

**Особистий внесок здобувача.** Формулювання наукового напрямку, основних концепцій і мети дисертації, планування і постановка завдань, розробка та апробація теоретичних підходів і методів, вибір об’єктів дослідження, узагальнення результатів, формулювання висновків та основних положень дисертації виконані здобувачем самостійно. Особисто здобувачем розроблено ряд квантово-хімічних програм, у тому числі **ATOMFCI** та ті, що реалізують метод **CASCCD** і його варіанти. Розроблені здобувачем теоретичні засади квантово-хімічного пакету **CLUSTER**, програмно реалізовані у дисертаційній роботі Д.І.Ляха, у якого здобувач був науковим керівником. Проф. Л. Адамович (університет Арізони, Тусон, США) брав участь у обговоренні результатів та написанні статей. Ідея матрично-коваріантного формулювання методу повної конфігураційної взаємодії (метод хвильового оператора) та теорія збурень до нього, що розроблена проф. А. В. Лузановим, була відповідним чином алгоритмізована та реалізована здобувачем у програмному комплексі. Автором виконано конкретні розрахунки та аналіз  $\pi$ -систем.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідались на українських і міжнародних конференціях зокрема: Международная конференция “Динамика и структура в физике и химии”. К 70-летию И.В.Кривошея. (Харьков, 2009); 6-я Всероссийская конференция “Молекулярное моделирование” (Москва, 2009); VIII Українська науково-методична конференція “Комп’ютерні технології навчального і наукового призначення з хімії” (Донецьк, 2008); XVIII International School-Seminar “Spectroscopy of molecules and crystals”, (Beregove, Crimea, Ukraine, 2007); III Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії”, (Донецьк, 2007); 2<sup>nd</sup> international symposium, Methods and Applications of Computational Chemistry, (Kyiv, 2007); International conference. Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPC’07) devoted to the 100<sup>th</sup> anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov. (Kharkiv, 2007); International Conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis. Devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko. (Kyiv, 2005); 1<sup>st</sup> international symposium. Methods and Applications of the Computational Chemistry. (Kharkiv, 2005); International Conference on Physics of Laser Crystals. (Kharkiv, 2002); XVI Українська конференція з неорганічної хімії. (Ужгород, 2004). XVII Українська конференція з органічної хімії (Харків, 1995).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 52 наукові праці. У тому числі 30 статей у фахових виданнях, 2 науково-методичні праці, а також 18 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, чотирьох додатків і переліку використаної літератури. Літературний огляд розподілено по двох розділах. Дисертацію викладено на 422 сторінках машинописного тексту. Вона містить 49 рисунків і 96 таблиць. Перелік використаної літератури охоплює 425 назв.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, показано зв’язок з науковими програмами і темами, сформульовано мету і задачі дослідження. Визначено також наукову новизну та

теоретичне і практичне значення роботи, приведено дані щодо апробації її результатів та перелік публікацій на тему дисертації.

## 1. Теорія зв'язаних кластерів і методи урахування багаточастинкових кореляцій у молекулах

У розділі наведено основні дані про базові методи розрахунку *багаточастинкових* ефектів, на основі яких було розвинуто та досліджено нові підходи, що є предметом даної дисертаційної роботи.

**Підрозділ 1.1 (літературний огляд)** присвячено опису проблематики ефектів електронної кореляції молекул. Дани основні дефініції, коротко описані методи урахування електронної кореляції та загальні положення теорії повної конфігураційної взаємодії (Full Configuration Interaction, FCI). У підрозділі також описані базові концепції представленої дисертації. Так, величину електронної кореляції, яка звичайно виражається як різниця точної електронної енергії у нерелятивістському наближенні та енергії методу Гартрі-Фока (Hartree-Fock, HF)

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (1)$$

при значних величинах  $\Delta E_{\text{corr}}$  може бути представлено як суму:

$$\Delta E_{\text{corr}} = \Delta E_{\text{ND}} + \Delta E_{\text{D}}, \quad (2)$$

де  $\Delta E_{\text{ND}}$  – так звана “нединамічна” кореляція, яка ураховується в рамках багатоконфігураційного методу самоузгодженого поля у варіанті повного активного простору (Complete Active Space Self Consistent Field, CASSCF).  $\Delta E_{\text{D}}$  – “динамічна” кореляція. Приведена класифікація кореляційних ефектів (Сінаноглу, 1964, Хенді, 1996, 2009), лежить в основі мультиреференсних теорій (multireference, MR). Відповідно до (2) точну хвильову функцію може бути представлено у формі:

$$|\Psi_{\text{exact}}\rangle = \Lambda |\Phi^{(\text{int})}\rangle, \quad (3)$$

де  $|\Phi^{(\text{int})}\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + \dots$  – суперпозиція детермінантів (конфігурацій), яка дає опис ефектів на “нульовому” рівні, тобто якісно-коректний опис задачі (наприклад дисоціації молекули). Ця компонента відповідає  $\Delta E_{\text{ND}}$ . Оператор  $\Lambda$  відтворює решту ефектів міжчастинкової взаємодії ( $\Delta E_{\text{D}}$  компоненту енергії кореляції). Саме структура  $\Lambda$  визначає специфіку MR кореляційного методу. Серед основних концепцій MR теорій базовим поняттям є, так званий, активний простір. Це набір орбіталей (або спінорбіталей), які тісно пов'язані з фізико-хімічним сенсом задачі. Розподіл валентних електронів серед активних орбіталей генерує модельний простір (M-простір) – набір детермінантів, урахування яких у кореляційній задачі гарантує якісно коректний опис системи, що досліджується. MR теорія відповідає загальному представленню хвильової функції у вигляді (3). Суперпозиція детермінантів з модельного простору є референсним станом системи. Відповідна MRCC теорія для загальних *квазівироджених* станів може бути реалізована у кількох варіантах залежно від способу будови  $\Lambda$  та  $|\Phi^{(\text{int})}\rangle$ .

У **підрозділі 1.2** дано опис теорії FCI та відповідної теорії збурень у матрично-коваріантному формулюванні. При цьому основне рівняння (аналог рівняння Шредингера) отримує супероператорну форму  $\Omega(X)=0$  і шукана хвильова функція має матричне представлення –  $X$ . Супероператор  $\Omega(X)=H_n X + X H_n + K(X) - EX$  відбиває дію гамільтоніану на хвильову функцію, що представлена у термінах оператора  $X$ . Тут  $H_n$  – аналог одночастинкової компоненти гамільтоніану, а  $K(X)$  – узагальнений обмінний оператор.

Відповідна теорія “відгуку” на зовнішнє збурення  $Z(\omega)$  дозволяє розрахувати як стаціонарні ( $\omega = 0$ ), так і нестаціонарні (частотнозалежні,  $\omega \neq 0$ ) ефекти. Методика опису таких збурень також має матричну форму. Наприклад, поправки першого порядку  $X^{(1)}(\omega)$  до  $X$  знаходяться як розв’язок рівняння:

$$\Omega(X^{(1)}(\omega)) = Z(\omega). \quad (4)$$

**Підрозділ 1.3** присвячено розробці ефективного алгоритму FCI основанийому на методі “ітеративних просторів Крилова”. Для загального стану (основного чи збудженого) реалізовано зручне представлення FCI за допомогою послідовності (“ітеративний простір”):

$$|\Psi\rangle, H|\Psi\rangle, H^2|\Psi\rangle, H^3|\Psi\rangle, \dots, H^v|\Psi\rangle, \quad (5)$$

де  $H$  – гамільтоніан системи, а  $|\Psi\rangle$  – “опорна” функція. Тоді шукану хвильову функцію може бути представлено в матричній формі у вигляді розкладу за ступенями супероператора  $\Omega$  при обмеженому, та відносно невеликому, значенні  $v$ . Таке представлення дозволило створити ефективний універсальний алгоритм для розрахунків основного та збуджених станів атомів, молекул та комплексів, а також відповідних збурень. Так, *неемпіричний* FCI розрахунок хвильової функції основного стану атому берилію (слейтерівський базис АО [5s,5p]) за нашим алгоритмом потребує лише чотирьох ітерацій,  $v = 20$ . При цьому, крім основного стану, отримуємо кілька збуджених станів.

Використання “ітеративних просторів Крилова” для розрахунку збурень дозволяє отримати низку важливих фізико-хімічних параметрів. Як приклад, нами розраховані деякі параметри, що пов’язані з *уявночастотними* поляризовностями  $\alpha(i\omega)$ . Серед них дисперсійна константа ( $C_3^{A-S}$ ) взаємодії “атом-поверхня твердого тіла”, що визначає відповідний розклад енергії:

$$U^{A-S} \approx -\frac{C_3^{A-S}}{R^3}, \quad C_3^{A-S} = \frac{\omega_s^2}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha^A(i\omega)}{\omega + \omega_s^2} d\omega, \quad (6)$$

де  $R$  – відстань від атому до поверхні,  $\omega_s$  – частота поверхневого плазмону і дисперсійні константи  $C_6$  атом-атомної взаємодії:

$$U^{\text{disp}} \approx -\frac{C_6}{R^6}, \quad C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^2(i\omega) d\omega. \quad (7)$$

Інша цікава характеристика – переріз фотоіонізації. Цей параметр пропорційний диференційній силі осцилятора  $df/d\lambda$ . Остання величина допускає скінчено-вимірне представлення, яке має форму “суми за станами”:

$$\frac{df}{d\lambda} = \frac{\lambda\eta}{\pi} \sum_j \frac{f_j}{\lambda_j [(\lambda_j - \lambda)^2 + \eta^2]}. \quad (8)$$

Прямий розрахунок енергій збудження  $\lambda_j$  та сил осциляторів  $f_j$  за нашою методикою дозволяє надалі оцінити  $df/d\lambda$  шляхом максимізації (8) по параметру  $\eta$ . Дані, отримані для атомів гелію та берилію, разом із статичною поляризованістю ( $\alpha$ ) представлено у табл. 1.



Деякі електронні властивості атомів He і Be (ат.од.)

		$\alpha$	$df/d\lambda$	$C_6$	$C_3(\text{Mg})$	$C_3(\text{Al})$	$C_3(\text{графіт})$	$C_3(\text{LiF})$
He	FCI	1.381	1.85	1.455	0.0357	0.0484	0.0432	0.0216
	експ.	1.384	1.9	1.465	0.0379	0.0501	0.0456	0.0231
Be	FCI	29.22	4.14	151.33	0.4531	0.5379	0.4350	0.2026

## 2. Теорія зв'язаних кластерів з точним урахуванням збуджень довільної кратності

**Підрозділ 2.1** присвячено одному з найефективніших методів урахування багаточастинкових кореляцій – теорії зв'язаних кластерів (Coupled Cluster, CC). Дано загальний опис теорії CC. Хвильова функція методу має експоненціальний (нелінійний) вигляд:

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = \exp(T)|0\rangle, \quad (9)$$

де  $|0\rangle$  – референсний, звичайно HF стан, а оператор  $T$  генерує суперпозиції детермінантів, що відповідають збудженням різних кратностей відносно стану  $|0\rangle$ . Найпростішим варіантом теорії є метод, що точно ураховує лише двократні збудження, CCD (Coupled Cluster Doubles),  $T = T_2$ . У розповсюдженому варіанті теорії оператор  $T$  є сумою операторів, що відповідають суперпозиціям однократних та двократних збуджень:  $T = T_1 + T_2$  – метод CCSD. Розмірна екстенсивність і ефективне урахування значної долі багаточастинкових ефектів, є важливими особливостями теорії CC. Певною вадою теорії CC є надто складна система нелінійних рівнянь, яка є результатом проєкції рівняння Шредингера на найважливіші електронно-збудженні конфігурації ( $\langle \psi |$ ):

$$\langle \psi | (H - E_{\text{CC}}) \Psi_{\text{CC}} \rangle = 0. \quad (10)$$

Особливо складними є компоненти, що пов'язані зі збудженнями вищої кратності (більш ніж двократні). Графічна діаграмна техніка (**підрозділи 2.2, 2.3**) дозволяє значно поліпшити процедуру виводу робочих рівнянь методу. Але, коли мова іде про вищі рівні теорії, які явно ураховують конфігурації кратності більш ніж 2:  $T \approx T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + \dots$ , навіть маніпуляції з графічними образами стають надто важкими. В зв'язку з цим у дисертації розроблено систему автоматичної генерації діаграм загальної теорії CC (**підрозділ 2.4**). Розвинена методика дозволяє будувати діаграми, виводити робочі рівняння і, далі, автоматично формувати комп'ютерний код для методу з точним урахуванням електронних збуджень заданої (довільної) кратності.

У **підрозділі 2.5** було розглянуто проблему виходу за рамки класичного, спін-орбітального, представлення CC рівнянь. У дисертації розроблено процедуру перетворення спін-орбітального (діаграмного) представлення рівнянь для синглетних станів у орбітальні рівняння, що основані на генераторах унітарної групи. При цьому використовується біортогональний базис, який гарантує добру збіжність ітераційної процедури. Зауважимо, що запропонована процедура базується на збереженні початкового діаграмного представлення CC рівнянь. У **підрозділі 2.6** описано процедури чисельного розв'язку нелінійних CC рівнянь.

### 3. Індексний підхід у дослідженні ефектів електронної кореляції молекули

У цьому розділі розглядається проблема побудови модельного простору та дослідження *нелінійної* хвильової функції методу СС.

У **підрозділі 3.1** описано наш підхід до дослідження корельованої хвильової функції загального методу СС. Для цього пропонується розглядати *лінійну* форму хвильової функції СС ( $|\psi_{CC}\rangle$ ), а відповідні вклади розраховувати як скалярні добутки з конфігураціями певної кратності:

$$C_{k\mu} = \langle \psi_{\mu}(k) | \psi_{CC} \rangle, \quad (11)$$

де  $C_{k\mu}$  є коефіцієнт, який визначає внесок  $\mu$ -тої  $k$ -кратно збудженої конфігурації  $\langle \psi_{\mu}(k) |$  в  $|\psi_{CC}\rangle$ .

Тоді загальний внесок усіх  $k$ -кратно збуджених конфігурацій може бути розраховано як:

$$W_k = \sum_{\mu} |C_{k\mu}|^2. \text{ При цьому, згідно з специфічною умовою нормування хвильової функції СС,}$$

основний стан має вклад  $C_0 = W_0 = \langle 0 | \psi_{CC} \rangle = 1$ . Зауважимо, що за таких умов уже загальна норма

$$N_0 = \sum_k W_k \text{ може служити певним індексом багатоконфігураційності хвильової функції методу.}$$

Більш детальне дослідження може бути проведено за допомогою шеннонівських інформаційних індексів:

$$I_C = -\sum_{k,\mu} \frac{C_{k\mu}^2}{N} \log_2 \frac{C_{k\mu}^2}{N}, \quad I_k = -\sum_{\mu} \frac{C_{k\mu}^2}{W_k} \log_2 \frac{C_{k\mu}^2}{W_k}, \quad I_W = -\sum_k \frac{W_k}{N_0} \log_2 \frac{W_k}{N_0}, \quad (12)$$

які відбивають різні, важливі в контексті MRCC теорій, аспекти складності хвильової функції протягом структурно-хімічних змін. Зокрема кумулятивний індекс,  $I_W$ , пов'язаний зі змінами кратностей домінуючих конфігурацій. Так для модельної задачі  $H_8$  (октагональна конфігурація восьми атомів водню) невироджена структура характеризується  $I_W \approx 0.5-0.6$ , тоді як квазивироджена  $I_W \approx 1$ . Отже у  $H_8$  при переході до виродження суттєво змінюється не просто конфігураційний склад, а кратності найбільш важливих конфігурацій, що служить обґрунтуванням використання MR теорії.

**Підрозділ 3.2** присвячено підходу, який дозволяє знайти ті молекулярні орбіталі (спін-орбіталі), які є важливими для дослідження заданої проблеми. Цей підхід базується на розкладі енергії кореляції на адитивні внески, що відповідають спін-орбіталям:

$$\Delta E_{\text{corr}} = \sum_i \varepsilon_i = \sum_a \varepsilon_a. \quad (13)$$

Відповідні складові мають вигляд:

$$\varepsilon_i = \sum_a f_{ia} t_i^a + \sum_{a<b; j} S(ij|ab), \quad \varepsilon_a = \sum_i f_{ia} t_i^a + \sum_{i<j; b} S(ij|ab), \quad (14)$$

де індекси  $i, j$  відповідають зайнятим, тоді як  $a, b$  – вакантним спін-орбіталям у референсному стані. Величина  $S(ij|ab)$  виражається через кластерні амплітуди ( $t_i^a$  та  $t_{ij}^{ab}$ ) та антисиметричні інтеграли  $\langle ab||ij \rangle = \langle ab|ij \rangle - \langle ab|ji \rangle$ :

$$S(ij|ab) = \langle ab||ij \rangle (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b). \quad (15)$$

Результати розрахунків  $\varepsilon_a$  та  $\varepsilon_i$  для молекули ВН (валентно-розщеплений базис Даннінга-Хея, DZV, реалізований у пакеті GAMESS) наведені у табл. 2. З таблиці очевидно, що у задачі

дисоціації одинарного зв'язку молекули ВН основний вклад ( $\Delta E_{\text{ND}}$  складає  $\approx 80\%$  від  $\Delta E_{\text{corr}}$  при між'ядерній відстані  $R = 4R_e$ ) дають зв'язуюча ( $3\sigma$ ) та розпушуюча ( $4\sigma$ ) орбіталі, що узгоджується з інтуїтивними хімічними уявленнями.

Таблиця 2.

**Основні орбітальні внески до кореляційної енергії CCSD молекули ВН. Базис DZV. У дужках показано відсоток від загальної кореляційної енергії  $\Delta E_{\text{corr}}$  (ат. од.)**

	$R_e$	$2R_e$	$3R_e$	$4R_e$
$\Delta E_{\text{corr}}$	0.0600	0.1047	0.1695	0.2128
$1\sigma$	0.00039 (0.7)	0.00039 (0.7)	0.00038 (0.2)	0.00037 (0.2)
$2\sigma$	0.02705 (45.1)	0.04226 (40.3)	0.04284 (25.3)	0.04148 (19.5)
$3\sigma$	0.03251 (54.2)	<b>0.06210 (59.3)</b>	<b>0.12630 (74.5)</b>	<b>0.17096 (80.3)</b>
$1\pi_x, 1\pi_y$	0.01098 (18.3)	0.01285 (12.3)	0.01338 (7.9)	0.01323 (6.2)
$4\sigma$	0.00228 (3.8)	<b>0.05603 (53.5)</b>	<b>0.12174 (71.8)</b>	<b>0.16461 (77.4)</b>
$2\pi_x, 2\pi_y$	0.00473 (7.9)	0.00448 (4.3)	0.00395 (2.3)	0.00395 (1.9)

#### 4. Мультиреференсна теорія зв'язаних кластерів для основного стану

**Підрозділ 4.1** описує наш підхід до теорії MRCC. Він є теорією заданого (певного, цільового) стану (**State-Specific** або **State-Selective, SSMRCC**). Точна хвильова функція методу SSMRCC може бути представлена у формі, що узагальнює (9), за допомогою експоненціального оператора  $\Lambda = \exp(T^{(\text{ext})})$ :

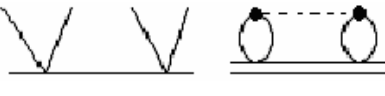
$$|\Psi_{\text{SSMRCC}}\rangle = \exp(T^{(\text{ext})})(c_0|0\rangle + c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + \dots), \quad (16)$$

де  $T^{(\text{ext})}$  генерує суперпозиції віртуальних збуджень певних кратностей відносно кожного з референсних детермінантів  $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ . Коефіцієнти  $c_i$  визначають внески відповідних референсних детермінантів. У основі методу лежить концепція “заданого стану” (State-Specific, SS), яка є відмінною рисою нашого методу у порівнянні з “класичними” теоріями. Це означає, що розв'язуючи СС рівняння ми отримуємо хвильову функцію для одного (цільового) стану. При цьому всі необхідні електронно-збуджені конфігурації будуються як збудження відносно одного “формально референсного стану”. Серед таких збуджень є набір детермінантів, які відповідають референсному стану, і детермінанти, які є збудженнями відносно референсного стану. Один з варіантів такого підходу реалізований як метод CASCCD (Complete Active Space Coupled Cluster Doubles), який є мультиреференсним аналогом методу CCD:

$$|\Psi_{\text{CASCCD}}\rangle = \exp(T_2^{\text{ext}})(1 + C_1 \binom{A}{I} + C_2 \binom{AB}{IJ} + \dots)|0\rangle. \quad (17)$$

Активні спин-орбіталі позначені великими літерами (A, B – вакантні, I, J – зайняті у формально-референсному стані  $|0\rangle$ ). У (17) оператором  $T_2^{\text{ext}}$  сформовано двократні збудження відносно кожного з референсних детермінантів. Самі ж референтні детермінанти генеруються як збудження відносно формально-референсного стану  $|0\rangle$  за допомогою операторів  $C_1 \binom{A}{I}$  та  $C_2 \binom{AB}{IJ}$ . При цьому оператори  $C_1 \binom{A}{I}$  та ін. генерують детермінанти типу  $|I^A\rangle$  у якому електрон перенесено з спин-

орбіталі I на спин-орбіталі A. Отже, згідно з ідеєю “*формально референсного стану*”, оператори  $T_2$  та  $C_1 \binom{A}{I}$ ,  $C_2 \binom{AB}{IJ}$  діють на  $|0\rangle$ . Особливістю (17) є необхідність включати деякі нез’єднанні (*disconnected*) діаграми при виводі робочих рівнянь методу. Для цих цілей було розроблено відповідне узагальнення діаграмної техніки. Так, наприклад, не скорочується незв’язана

компонента  (подвійна лінія – амплітуда оператора  $C_2$ , дві крапки – двохелектронний інтеграл), яка відповідає багаточастинковому вкладу:  $+\frac{1}{4}t_{II}^{Aa} \sum_{B,C,J,K} \langle BC || JK \rangle C_{JK}^{BC}$ .

Зауважимо, що незважаючи на нез’єднанні діаграми теорія є розмірно-екстенсивною, оскільки відповідає повному активному референсному простору, який допускає також експоненціальне представлення.

**Підрозділ 4.2** описує наш підхід, який дозволяє більш ефективно враховувати конфігурації вищої кратності, оперуючи лише одночастинковими ( $t_i^a$ ) і двочастинковими ( $t_{ij}^{ab}$ ) амплітудами. Для цього, з розрахункової схеми CASCCD, вилучаються лінійні компоненти, що явно включають конфігурації вищої кратності ( $> 2$ ), але проекції на ці конфігурації залишаються. Після згортки по відповідним індексам такі проекції дають вклади до шуканих амплітуд:

$$S_1^A = \langle \binom{Abc}{Ikl} | H | e^T(1+C) | 0 \rangle, \quad S_{IJ}^{AB} = \langle \binom{ABcd}{IJKl} | H | e^T(1+C) | 0 \rangle. \quad (18)$$

За урахуванням (18) метод CASCCD $\left[\binom{Abc}{Ijk}\right]\left(\binom{ABcd}{IJKl}\right)$  (або у скороченому позначенні CASCCD[T’Q’]) демонструє ефективність при дослідженні модельних квазівироджених ситуацій. Цікаво, що CASCCD[T’Q’] може бути використаний також і для збуджених станів. Тестові розрахунки повносиметричних збуджень проявляють значну точність у порівнянні з “*класичним*” (універсальним за станом, SUCCSD) мультиреференсним підходом. Похибка CASCCD[T’Q’] відносно FCI у квазівиродженій  $H_8$  конфігурації ( $^1A_g$  стан) складає  $9.0 \cdot 10^{-3}$  ат. од., що добре узгоджується з результатами SUCCSD –  $8.4 \cdot 10^{-3}$  ат. од. Зауважимо, що хоч метод SUCCSD дає кращий результат, метод CASCCD[T’Q’] значно простіший у сенсі розрахункових затрат.

Методи CASCCD та CASCCD[T’Q’] було реалізовано в рамках програмного комплексу **CLUSTER**, який, за допомогою інтерфейсу **ReadGAMESS** є додатком до відомого квантовохімічного пакету **GAMESS**.

**Підрозділ 4.3** дає опис найбільш загального SSMRCC методу, що ураховує всі однократні та двократні збудження відносно всіх референсних детермінантів (метод CASCCSD). Загальну хвильову функцію методу може бути представлено у *напівлінійній* формі:

$$|\Psi_{\text{CASCCSD}}\rangle = \exp(T_1^{(\text{ext})} + T_2^{(\text{ext})} + \dots)(1 + C_1 + C_2 + \dots)|0\rangle, \quad (19)$$

де оператори  $C_1, C_2, \dots$  генерують референсний стан (суперпозицію референсних детермінантів), а  $T_1^{(\text{ext})} + T_2^{(\text{ext})} + \dots$  – однократні та двократні збудження (та їх суперпозиції) відносно референсних детермінантів. І знов, усі необхідні детермінанти та їх суперпозиції будуються за допомогою одного формально-референсного стану  $|0\rangle$ . Слід зауважити, що *напівлінійна* форма CASCCSD (19) не є єдино можливою. У представлений роботі активно використовується також *нелінійна* експоненціальна форма:

$$|\Psi_{\text{CASCCSD}}\rangle = \exp(T_1^{(\text{ext})} + T_2^{(\text{ext})} + \dots) \exp(T_1^{(\text{int})} + T_2^{(\text{int})} + \dots) |0\rangle, \quad (20)$$

де “внутрішні” оператори  $T_1^{(int)}$ ,  $T_2^{(int)}$  як і  $C_1$ ,  $C_2$ , генерують референтні детермінанти та їх суперпозиції. “Зовнішні” оператори  $T_1^{(ext)}$ ,  $T_2^{(ext)}$  та ін. генерують суперпозиції однократних та двократних збуджень відповідно всіх референсних детермінантів. Зауважимо, що оскільки і “внутрішні” і “зовнішні” оператори діють на один формально референсний стан  $|0\rangle$ , вони (ці оператори) комутують, що значно спрощує отримання робочих рівнянь.

Отже, крім базової, *напівлінійної* форми (19), хвильова функція методу може бути представлена у *нелінійному* вигляді:

$$|\Psi_{CASCCSD}\rangle = \exp(T_1 + T_2 + \dots)|0\rangle. \quad (21)$$

Інше представлення хвильової функції методу CASCCSD має суто *лінійну* форму:

$$|\Psi_{CASCCSD}\rangle = (1 + C_1 + C_2 + \dots)|0\rangle, \quad (22)$$

де амплітуди, що відповідають збудженням певної кратності, параметризуються відповідно (19). Зауважимо також, що реалізація методу CASCCSD у формі (19), (20) чи (22) має суттєво різну форму робочих рівнянь.

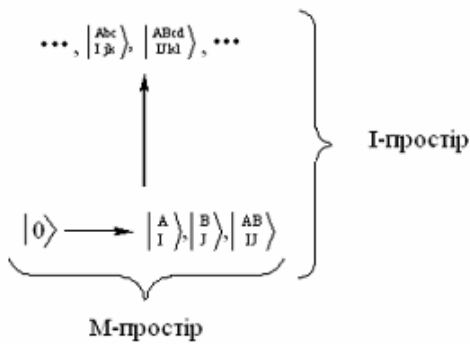


Рис 1. Структура ітеративного простору

Отже, простір детермінантів *напівлінійної* CASCCSD теорії може бути розкладений на частини (рис. 1). Модельний простір (М-простір) включає набір референсних детермінантів, Ітеративний простір (І-простір) крім того включає також усі детермінанти, що мають певну амплітуду.

У **підрозділі 4.4** наведені результати CASCCSD розрахунків ППЕ основного стану деяких тестових систем. Метою таких розрахунків є перш за все практичний розвиток методології нашого методу. Крім

того, наведені дані дозволяють порівняти CASCCSD результати з результатами методу FCI та результатами деяких наближених підходів, що враховують електронну кореляцію.

*Дисоціація одинарного зв'язку.* У дисертації розглянуто кілька типових ситуацій розпаду (чи утворення) одинарного зв'язку. Як приклад коротко опишемо дисоціацію молекули фториду водню (HF). Індексний аналіз показав, що для цієї системи активний простір має складатися з двох орбіталей (чотирьох спінорбіталей: I, J, A, B). Зрозуміло, що цими орбіталями є зв'язувальна ( $3\sigma$ ) і розпушуюча ( $4\sigma$ ) орбіталі. Отже, хвильова функція CASCCSD, що описує проблему, повинна мати вигляд:

$$|\Psi_{CAS(2,2)CCSD}\rangle = \exp\left(T_1 + T_2 + T_3\begin{pmatrix} Abc \\ Ijk \end{pmatrix} + T_4\begin{pmatrix} ABcd \\ IJkl \end{pmatrix}\right)(1 + C_1 + C_2)|0\rangle, \quad (23)$$

де оператори  $C_1$  та  $C_2$  генерують суперпозицію детермінантів серед модельного простору. Оператори  $T$  генерують однократні та двократні збудження відносно референсних детермінантів. Згідно з нашою SSMRCC ідеологією всі необхідні збудження є збудженнями вищої кратності відносно  $|0\rangle$ . Такі збудження реалізуються щонайбільше як чотирьохкратні і генеруються

оператором  $T_4\begin{pmatrix} ABcd \\ I J kl \end{pmatrix}$ . Найбільш важливі, двократні збудження, відносно референсних станів  $\begin{pmatrix} A \\ I \end{pmatrix}$

та  $\begin{pmatrix} AB \\ IJ \end{pmatrix}$  є збудження  $\begin{pmatrix} Abc \\ Ijk \end{pmatrix}$  та  $\begin{pmatrix} ABcd \\ IJkl \end{pmatrix}$  відносно формально-референсного стану  $|0\rangle$ . Така структура

хвильової функції гарантує точне відтворення *багаточастинкових* кореляцій у квазівиродженій ситуації, що виникає при збільшенні між'ядерної відстані. Результати розрахунків методом CAS(2,2)CCSD, та іншими наближеними методами у порівнянні з FCI наведені у табл. 3. Як можна бачити метод CCSD (і CCSD(T)), який демонструє значну точність при рівноважній між'ядерній відстані, на порядок знижує точність при значних R. На відміну від CCSD, метод CAS(2,2)CCSD демонструє стабільність похибки на всьому інтервалі між'ядерних відстаней. Загалом точність CAS(2,2)CCSD складає приблизно  $10^{-3}$  ат. од. енергії. Зауважимо, що ця точність зберігається для всіх досліджених нами систем. Слід зазначити, що кількість змінних CAS(2,2)CCSD, що має бути визначеною протягом розрахунку, значно менша ніж FCI (табл.4.).

Таблиця 3.

**Порівняння результатів CASSCF(2,2), CCSD, CCSD(T) та CAS(2,2)CCSD для основного стану FH при різних між'ядерних відстанях. Наведені відхилення енергії відносно FCI ( $10^{-3}$  ат. од.). Базис DZV,  $R_e = 1.733$  ат. од. У останньому рядку – енергії FCI (ат. од.)**

Метод	$R_e$	$2R_e$	$3R_e$	$5R_e$
CASSCF(2,2)	99.73	87.82	78.33	77.79
CCSD	1.60	5.97	11.42	12.17
CCSD(T)	0.32	0.08	-22.23	-48.85
CAS(2,2)CCSD	<b>0.77</b>	<b>0.98</b>	<b>1.19</b>	<b>1.21</b>
FCI	-100.146457	-100.007886	-99.972218	-99.970266

Важливою обставиною також є те, що хвильова функція значно локалізована на невеликій кількості детермінантів референсного (модельного) простору (табл. 4). Дані приведені для CASSCF орбітального базису. При цьому, асимптотики розрахункових витрат CAS(2,2)CCSD та CCSD співпадають ( $O(M^6)$ , M – число базисних функцій).

Таблиця 4.

**Співвідношення норм та кількості детермінантів, що формують різні підпростори хвильової функції FCI у детермінантному базисі (молекула FH, базис DZV)**

	Кількість детермінантів	Норма $\ .\ $
<b>M-підпростір</b>	4 (0.007 %)	0.976943
<b>I-підпростір</b>	1193 (2.2 %)	0.999614
<b>FCI простір</b>	54292 (100 %)	1.

*Дисоціація двох одинарних зв'язків.* Для опису симетричної дисоціації молекули води потрібний більш широкий активний простір. Він включає дві зайняті і дві вакантні (розпушуючі) орбіталі у референсному просторі, серед яких розподілено чотири електрони. Отже, хвильова функція для розв'язку цієї задачі має форму:

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{CAS}(4,4)\text{CCSD}}\rangle = & \exp(T_1 + T_2 + T_3 \binom{Abc}{ij k} + T_4 \binom{ABcd}{I Jkl} + T_5 \binom{ABCde}{ijk l m} + T_6 \binom{ABCD e f}{IJK L mn}) \\ & (1 + C_1 + C_2 + C_3 + C_4)|0\rangle. \end{aligned} \quad (24)$$

Наші розрахунки молекули води представлені у табл. 5. Зауважимо, що прямий розрахунок методом CCSD дає значну похибку при великих між'ядерних відстанях. Навіть кластерні методи, що явно ураховують конфігурації вищої кратності (CCSDT, CCSDTQ), виявляють помітне відхилення від даних отриманих методом FCI. Загальна характеристика розрахунку ППЕ –

помилка непаралельності (nonparallelity error, NPE) вираховується як різниця між максимальним та мінімальним відхиленням від результатів FCI протягом усієї ППЕ. Серед перерахованих наближених методів найкращі результати дає метод CAS(4,4)CCSD, який характеризується найменшою абсолютною похибкою та невеликою величиною NPE. Методи, що неявно ураховують конфігурації вищої кратності (CCSD(T), CCSD(TQ<sub>f</sub>)), характеризуються значною точністю при рівноважній геометрії (R<sub>e</sub>), але похибка збільшується на 2-3 порядки при R = 3R<sub>e</sub>.

Таблиця 5.

**Похибки методів відносно FCI (10<sup>-3</sup> ат. од.) при розрахунку потенціальної кривої симетричної дисоціації молекули води. Базис DZV, ∠НОН = 104.5°**

Метод	Між'ядерна відстань			NPE	Абсолютна похибка
	R <sub>e</sub> = 0.95 Å	2R <sub>e</sub>	3R <sub>e</sub>		
CCSD	1.639	9.188	-20.753	29.941	20.753
CCSDT	0.397	-0.663	-39.237	39.634	39.237
CCSDTQ	0.0138	0.160	-2.441	2.601	2.441
<b>CAS(4,4)CCSD</b>	<b>0.369</b>	<b>0.472</b>	<b>0.767</b>	<b>0.398</b>	<b>0.767</b>
CAS(4,4)CISD	1.589	1.634	1.417	0.217	1.634
CCSD(T)	0.528	-3.468	-83.427	83.956	83.427
CCSD(TQ <sub>f</sub> )	0.161	-1.034	205.994	207.028	205.994
MP2	7.829	42.266	36.705	34.437	42.266
CASSCF(4,4)	80.489	65.686	56.035	24.453	80.489

*Дисоціація потрійного зв'язку. Молекула азоту.* Дисоціація молекули азоту є однією з найскладніших тестових проблем сучасної квантової хімії. Одночасний розрив трьох зв'язків потребує широкого активного простору, що включає пари орбіталей (зв'язуючі та розпушуючі), які відповідають σ-зв'язку і двом π-зв'язкам. Таким чином, для коректного опису дисоціації, необхідно розподілити шість електронів серед шести молекулярних орбіталей щонайменше. Слід відзначити, що відповідний розрахунок з CASSCF(6,6) активним простором демонструє якісно вірний хід кривої дисоціації на відміну від методу HF, що звісно є добре відомим фактом. Таким чином метод, що не тільки вірно описує ППЕ на якісному рівні (нединамічні кореляційні ефекти), але й дає кількісні енергетичні характеристики (динамічні кореляційні ефекти), повинен ураховувати всі важливі однократні та двократні збудження відносно **всіх референсних детермінантів**. При цьому такі збудження мають бути впроваджені на манер теорії зв'язаних кластерів, що гарантує розмірну екстенсивність задачі. Відповідний *напівлінійний* анзац отримує, у такому разі, вигляд:

$$|\Psi_{\text{CAS}(6,6)\text{CCSD}}\rangle = \exp\left(\hat{\mathbb{F}}_1 + \hat{\mathbb{F}}_2 + \hat{\mathbb{F}}_3\left(\begin{matrix} A_1 a_1 a_2 \\ i_1 i_2 I_1 \end{matrix}\right) + \dots + \hat{\mathbb{F}}_8\left(\begin{matrix} A_1 A_2 A_3 A_4 A_5 A_6 a_1 a_2 \\ i_1 i_2 I_1 I_2 I_3 I_4 I_5 I_6 \end{matrix}\right)\right)\left(1 + \sum_{i=1}^6 \hat{\mathbb{C}}_i\right)|0\rangle. \quad (25)$$

Зазначимо, що таке наближення є послідовною реалізацією ідеї, що була проголошена вище – врахувати найважливіші збудження відносно всіх референсних детермінантів. Очевидно, що ураховання електронних збуджень вищої кратності приводить до значного зростання розрахункових затрат, зокрема часу. У зв'язку з цим нами було розроблено паралельну версію CAS(n,m)CCSD методу з автоматичною генерацією кластерних діаграм та відповідного програмного коду.

Рис. 2 зображує результати наших розрахунків кривої дисоціації молекули азоту разом із результатами, що дають інші методики (базис DZV). Очевидно, що наші дані точно співпадають з результатами методу FCI. Усі методи, що лише ефективно, але не систематично, ураховують кореляційні ефекти (зокрема ренормалізовані методи групи CR-CCSD), демонструють не просто похибку, але принципову нездатність описати частину кривої ППЕ при великих між'ядерних відстанях.

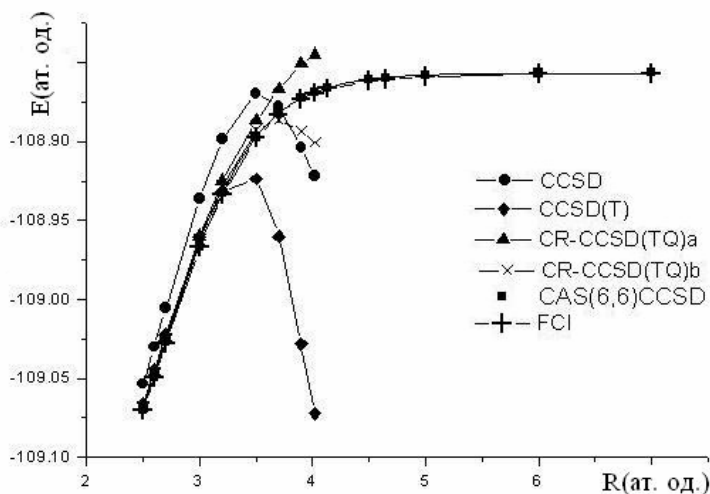


Рис. 2. Крива дисоціації молекули азоту

Важливість коректного опису референсного стану, що включає значну кількість детермінантів з близькими вкладами, може бути оцінена як скалярний добуток  $\langle \Psi_{\text{CASCCSD}}^{abc...} | \Psi_{\text{CASCCSD}} \rangle$ . З урахуванням цих коефіцієнтів референсний стан може бути описаний як суперпозиція:

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{CAS}(6,6)\text{CCSD}}\rangle \approx & |0\rangle - 0.9766 \begin{vmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{vmatrix} - 0.9970 \begin{vmatrix} \pi_g \pi_g \\ \pi_u \pi_u \end{vmatrix} \\ & + 0.9939 \begin{vmatrix} \pi_g \pi_g \pi_g \pi_g \\ \pi_u \pi_u \pi_u \pi_u \end{vmatrix} + 0.9736 \begin{vmatrix} \pi_g \pi_g 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \pi_u \pi_u \end{vmatrix} - 0.9708 \begin{vmatrix} \pi_g \pi_g \pi_g \pi_g 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \pi_u \pi_u \pi_u \pi_u \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (26)$$

Відповідні одноелектронні та двоелектронні збудження, що описуються за допомогою експоненціальної частини хвильової функції мають значно менші вклади (підкреслимо однак, що їх дуже багато!). Наприклад, частина одноелектронних збуджень відносно суперпозиції (26) така:

$$\dots + 0.1208 \begin{vmatrix} x \\ 3\sigma_g \end{vmatrix} - 0.1197 \begin{vmatrix} \pi_g \pi_g y \\ 3\sigma_g \pi_u \pi_u \end{vmatrix} + 0.1188 \begin{vmatrix} \pi_g \pi_g \pi_g \pi_g x \\ 3\sigma_g \pi_u \pi_u \pi_u \pi_u \end{vmatrix} + \dots, \quad (27)$$

де  $x$  та  $y$  – позначення спин-орбіталей, що знаходяться за межами активного простору.

**Підрозділ 4.5** дає результати тестових розрахунків коливальних станів, що були розраховані виходячи з ППЕ, які було отримано за методом CASCCSD. На прикладі молекули FH (базис *cc-pVDZ*) було розраховано потенціальну криву у основному стані. Далі, точки кривої апроксимовано узагальненою функцією Морзе (рис. 3)

$$V(r) = \sum_{q=2}^m \alpha_q \left(1 - e^{-\beta_q(r-R_e)}\right)^q, \quad (28)$$

де  $\alpha_q$  та  $\beta_q$  – параметри апроксимації, а  $R_e$  – рівноважна між'ядерна відстань.  $R_e(\text{CASCCSD}) = 0.919\text{\AA}$ ,  $R_e(\text{експ.}) = 0.917\text{\AA}$ . Розв'язок радіального рівняння Шредингера для потенціалу (28) дозволив відтворити енергії експериментально спостережуваних коливальних станів для нульового обертового стану, а також спектроскопічні сталі. Порівняння результатів розрахунків методом CASCCSD із найближчим аналогом – методом CCSD – виявив значну точність нашого методу. Так, коливальна частота  $\omega_e$  у методі CCSD дорівнює  $4203.2\text{ см}^{-1}$ , тоді як у CASCCSD –  $4144.3\text{ см}^{-1}$ . Експериментальна величина дорівнює  $4138.3\text{ см}^{-1}$ . Відхилення розрахованої енергії коливального стану  $G(v=5)$  від експериментальної величини складає для



CCSD  $302 \text{ cm}^{-1}$ , тоді як для CASCCSD лише  $-77 \text{ cm}^{-1}$ . Звичайно, що уточнення теоретичних величин може бути досягнуто послідовним розширенням базису.

## 5. Мультиреференсна теорія зв'язаних кластерів для заданого збудженого стану

**Підрозділ 5.1** дає загальний літературний огляд існуючих квантовохімічних методик розрахунку електронно-збуджених станів молекул.

У **підрозділі 5.2** описано теоретичні основи нашого *напівлінійного* мультиреференсного методу для збуджених станів (XCASCCSD). Хвильова функція такого методу у випадку мінімального активного простору (2,2) може бути записана у вигляді:

$$|\Psi_{\text{XCAS}(2,2)\text{CCSD}}\rangle = e^{T_1 + T_2} \cdot \left( \delta + \lambda [a_A^+ a_I \pm a_A^+ a_I] + \gamma a_A^+ a_I a_A^+ a_I \right) |0\rangle. \quad (29)$$

У цьому виразі  $\delta \neq 0$  и  $\gamma \neq 0$ , коли активні орбіталі I і A належать до повносиметричного представлення. Такий стан відповідає повносиметричному синглетному терму. При цьому знак виразу у квадратних дужках “+”. У випадку триплетного стану (нульова проекція спіну  $\delta = \gamma = 0$ ,  $\lambda = 1$ ) знак “-”. Взагалі величина  $\lambda$  або дорівнює нулю, або одиниці залежно від симетрії орбіталей. А саме, коли добуток незвідних представлень за якими

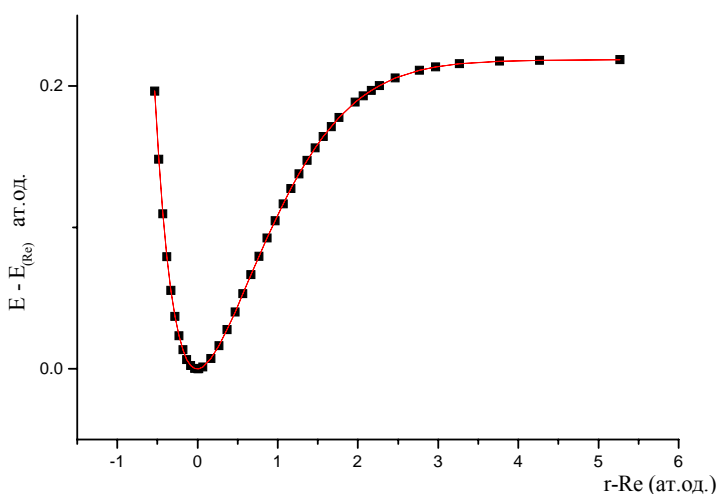


Рис. 3. CASCCSD крива дисоціації молекули FH.

перетворюються активні орбіталі,  $\text{integ}(I) \otimes \text{integ}(A)$ , містить повносиметричне представлення просторової групи симетрії молекули, то всі детермінанти (29) повинні бути враховані у модельному просторі. Кожен з них може бути обраний як формально-референсний стан. У ситуації, коли модельний простір включає два вироджених домінуючих детермінанта з відкритою оболонкою, формально-референсним має бути один з них. Тоді інший детермінант відтворюється як двократне збудження першого (рис. 4, А). Оскільки за умови спінової та/чи просторової симетрії ці детермінанти мають давати еквівалентні вклади, коефіцієнти у (29) отримують певні (нав'язані) значення. Аналогічна ситуація виникає і у випадку, коли модельний простір включає вироджені детермінанти з замкненою оболонкою (рис. 4, В). Така “симетризація” може бути проведена як для референсного стану (метод позначається як  $X_{\text{Sc}}\text{CAS}(n,m)\text{CCSD}$ ), так і для повного ітеративного простору ( $X_{\text{Sc}}\text{CAS}(n,m)\text{CCSD}$ ).

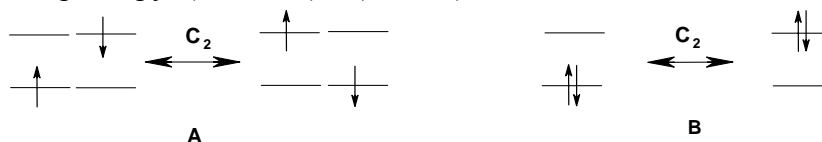


Рис. 4. Побудова референсного стану, коли формально-референсний детермінант відповідає відкритій (А) і замкненій (В) оболонкам.

У випадку, коли структуру референсного стану отримано із “зовнішнього” джерела, і вона залишається незмінною протягом розв’язку рівняння Шредингера, метод позначається як  $X_rCAS(n,m)CCSD$ . Для виконання симетризації під час розв’язку нелінійних рівнянь виконується процедура трансформації  $CC$  і  $CI$  амплітуд ( $c_k$  і  $t_k$  відповідно,  $k$  – кратність збудження):

$$c_k = t_k + \sum_{p_k} \left( \prod_{j=1}^{p_k} \frac{1}{(n_j)!} t_j^{n_j} \right), \quad (k = \sum_{j=1}^{p_k} n_j), \quad (30)$$

що відповідає трансформації *нелінійної* (21) хвильової функції методу у *лінійну* форму (22).

**Підрозділ 5.3.** Тестові розрахунки проведено для ряду простих молекул з метою порівняння наших результатів із результатами різних наближених методів.

*Збуджені стани молекули води.* Для вибору активного простору нами використовувався натуральний розклад матриці густини збуджених станів у методах CIS та CISD. Такий аналіз показав, що для нижчого стану  $^1A_1$  хвильова функція XCASCCSD повинна мати вигляд:

$$\left| \Psi_{XCAS(2,2)CCSD[{}^1A_1]} \right\rangle = \exp(T^{(ext)}) \left( \delta |0\rangle + \gamma \left| \begin{smallmatrix} 4a_1 & 4\bar{a}_1 \\ 3a_1 & 3\bar{a}_1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 4a_1 \\ 3a_1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 4\bar{a}_1 \\ 3\bar{a}_1 \end{smallmatrix} \right\rangle \right), \quad (31)$$

де оператор  $T^{(ext)}$  генерує всі необхідні однократні та двократні збудження відносно всіх перерахованих у (31) референсних детермінантів. Розрахунок триплетного  ${}^3A_1$  стану може бути проведено з використанням того ж набору активних орбіталей. Хвильова функція у такому разі має вигляд:

$$\left| \Psi_{XCAS(2,2)CCSD[{}^3A_1]} \right\rangle = \exp(T^{(ext)}) \left( \left| \begin{smallmatrix} 4a_1 \\ 3a_1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left| \begin{smallmatrix} 4\bar{a}_1 \\ 3\bar{a}_1 \end{smallmatrix} \right\rangle \right). \quad (32)$$

Результати розрахунків наведені у табл. 6.

Таблиця 6.

**Абсолютні похибки методів по відношенню до FCI ( $10^{-3}$  ат. од.) для станів  ${}^{1,3}A_{1,2}$  і  ${}^{1,3}B_{1,2}$ .**

**Молекула води, базис DZV**

Метод	${}^1A_1$	${}^3A_1$	${}^1A_2$	${}^3A_2$	${}^1B_1$	${}^3B_1$	${}^1B_2$	${}^3B_2$
CIS	163.11	143.86	155.08	149.96	165.06	156.54	152.67	132.01
CISD	67.36	68.45	68.10	69.40	69.35	69.95	65.69	68.56
CISDT	10.18	–	9.24	–	10.19	–	9.09	–
CASSCF(2,2)	115.54	104.97	104.29	106.41	105.93	105.83	101.30	106.02
MCQDPT2	5.92	9.09	9.61	9.52	10.08	8.45	10.16	11.19
CCSD( $s=s_z=1$ )	–	3.39	–	3.23	–	2.96	–	4.81
EOM-CCSD	-2.71	–	-2.13	–	-3.22	–	-1.38	–
$X_rCAS(2,2)CCSD$	<b>0.91</b>	<b>1.35</b>	<b>1.33</b>	<b>1.35</b>	<b>1.31</b>	<b>1.39</b>	<b>1.64</b>	<b>2.62</b>

З усіх перерахованих методів метод XCAS(2,2)CCSD демонструє найвищу точність. MCQDPT2 – різновид теорії збурень другого порядку для методу CASSCF, приводить до помітно більшої помилки ніж наш метод. Метод EOM-CCSD, який є стандартним методом розрахунку електронних збуджень у теорії зв’язаних кластерів, дає хоч і відносно невелику похибку, але розрахована енергія стану систематично нижче ніж FCI. Аналогічні результати для  ${}^{1,3}B_{1,2}$  станів також характеризують наш метод як дуже точний. Деякі результати щодо точності наших розрахунків дисоціації молекули фтороводню у основному та збуджених станах представлені у табл. 7. Енергії збуджених станів молекули формальдегіду наведені у табл. 8. Розрахунки

CASSCF(2,2) виконувалися з активним простором, який включає два електрони та дві орбіталі:  $(\sigma, \sigma^*)$  для основного стану,  $(n, \pi^*)$ ,  $(\sigma, \pi^*)$  і  $(\pi, \pi^*)$  для синглетних та триплетних збуджених рівнів.

Таблиця 7.

**Абсолютні похибки наближених методів по відношенню до FCI ( $10^{-3}$  ат. од.).  
Молекула FH**

R(ат.од.)	Метод	$X^1\Sigma^+$	$^1\Sigma^+$	$^3\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^3\Pi$
1.733	MCQDPT2	3.57	-0.74	4.93	4.97	4.51
	EOM-CCSD	1.60	-2.79	–	5.89	–
	XCAS(2,2)CCSD	<b>0.77</b>	<b>-0.86</b>	<b>1.05</b>	<b>0.93</b>	<b>1.10</b>
2	MCQDPT2	2.30	-1.90	4.99	4.57	4.14
	EOM-CCSD	1.90	1.62	–	3.13	–
	XCAS(2,2)CCSD	<b>0.76</b>	<b>-0.89</b>	<b>1.06</b>	<b>1.16</b>	<b>1.15</b>
6	MCQDPT2	5.09	-9.91	5.11	5.10	5.11
	EOM-CCSD	11.98	29.93	–	14.34	–
	XCAS(2,2)CCSD	<b>1.20</b>	<b>-1.41</b>	<b>1.14</b>	<b>1.21</b>	<b>1.30</b>

Таблиця 8.

**Енергії електронних станів (ат. од.) і вертикальні збудження (в дужках, еВ) молекули формальдегіду (базис cc-pVTZ)**

Метод	$X^1A_1$	$^3(\pi\pi^*)$	$^1(\pi\pi^*)$	$^3(\pi\pi^*)$	$^1(\sigma\pi^*)$
CASSCF(2,2)	-113.924119	-113.808788 (3.14)	-113.763952 (4.36)	-113.738833 (5.04)	-113.572681 (9.56)
CAS(2,2)CISD	-114.286545	-114.157106 (3.52)	-114.136797 (4.07)	-114.070547 (5.88)	-113.946133 (9.26)
XCAS(2,2)CCSD	-114.314941	-114.182638 (3.60)	-114.166252 (4.05)	-114.092233 (6.06)	-113.975991 (9.22)
EOMCCSD	-114.311123	–	-114.162490 (4.04)	–	-113.971049 (9.25)
CREOMCCSD(T)	-114.324331	–	-114.171972 (4.15)	–	-113.982120 (9.31)
MCQDPT2	-114.290005	-114.172789 (3.19)	-114.181758 (2.95)	-114.076338 (5.81)	-113.988058 (8.22)
Експ. енергія збудження	–	(3.54)	(4.1)	(6.0)	(9.0)

Як можна бачити існують помітні різниці у електронних енергіях XCASCCSD и CASCISD. Слід зауважити, що CASCISD є метод ідеологічно близький до XCASCCSD. Тим не менш ці різниці в енергії досить значні –  $22 \cdot 10^{-3}$ – $36 \cdot 10^{-3}$  ат. од. Вочевидь, що такі відмінності пов'язані з розмірною екстенсивністю XCASCCSD та її відсутністю у CASCISD.

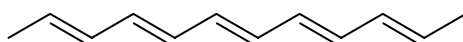
**Підрозділ 5.4** містить опис деяких альтернативних підходів SSMRCC до теорії збуджених станів. Зокрема розглядаються можливості формування збудженого стану виходячи з одного детермінанта із замкненою оболонкою. Така хвильова функція може бути представлена у формі:

$$|\Psi_{x\text{-CASCCSD}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(T^{(\text{ext})}) \left( |\bar{I}\bar{J}\rangle \pm |\bar{J}\bar{I}\rangle \right) + \delta |\bar{\Pi}\rangle. \quad (33)$$

Тут референтний стан включає два детермінанти з відкритою оболонкою  $|\bar{I}\bar{J}\rangle$ ,  $|\bar{I}\bar{J}\rangle$  (I та  $\bar{J}$  позначають  $\alpha$ - та  $\beta$ -спін-орбіталі відповідно) і детермінант із замкненою оболонкою  $|\bar{I}\bar{I}\rangle$ . Усі збудження будуються відносно  $|\bar{I}\bar{I}\rangle$ .

## 6. $\pi$ -електронні розрахунки молекул в методі конфігураційної взаємодії і теорії зв'язаних кластерів

**Підрозділ 6.1** присвячено дослідженню  $\pi$ -кореляційних ефектів у полієнах з різними типами альтернування. Зокрема розглянуто нестандартні альтернування, які описуються структурою:



При цьому резонансні інтегралі сусідніх зв'язків вираховуються за допомогою співвідношення

$$\beta_1 = \beta_0(1+t), \quad \beta_2 = \beta_0(1-t), \quad (34)$$

де параметр  $-1 \leq t \leq 1$  визначає тип альтернування. Для деяких значень  $t$  розраховано енергію кореляції у методі повної конфігураційної взаємодії (FCI) та різних варіантах теорії зв'язаних кластерів (CCSD, CCSDT, CCSDTQ). На основі FCI розрахунків спектру полієну встановлено, що значення  $t = 0.1$  eV добре узгоджується з експериментальними величинами енергій збудження  $1A_g^- \rightarrow 1B_u^+$  та  $1A_g^- \rightarrow 2A_g^-$ . Використання такого значення параметра  $t$  дозволило задовільно описати гіперполяризованості полієнів (табл. 9). Розраховано також гіперполяризованості при інших значеннях  $t$ .

Таблиця 9.

**Розраховані середні другі гіперполяризованості ( $\langle\langle\gamma\rangle\rangle$ ,  $10^5$  ат. од.) транс-полієнів ( $t = 0.1$ ) у порівнянні з експериментальними значеннями.  $N_C$  – кількість вуглецевих атомів у молекулі**

$N_C$	HF	CCSD	експ.
12	4.29	3.65	3.57
14	7.59	5.67	5.56
16	12.0	8.00	7.94
18	17.5	10.5	11.3

У **підрозділі 6.2** технологію розрахунків FCI з використанням ітерованих просторів Крилова розповсюджено на  $\pi$ -електронну теорію. Так, для молекули біфенілена ( $C_{12}H_8$ ) знайдено ряд  $\pi$ -дисперсійних параметрів:  $C_6 = 398.5$ , eV $\cdot\text{\AA}^6$ ,  $C_3(\text{Mg}) = 3.82$  eV $\cdot\text{\AA}^3$ ,  $C_3(\text{графіт}) = 3.61$  eV $\cdot\text{\AA}^3$ ,  $C_3(\text{LiF}) = 1.67$  eV $\cdot\text{\AA}^3$ .

**Підрозділ 6.3** описує метод розрахунку частотозалежних поляризованостей і гіперполяризованостей  $\pi$ -спряжених систем в теорії FCI. Метод розрахунку пов'язаний із розв'язком рівняння типу (4) за певних комбінацій падаючої (на молекулу) та випроміненої частоти  $\omega$ . У таблиці 10 наведено результати наших  $\pi$ -розрахунків для молекули бензолу. Вклад  $\sigma$ -оболонки ( $\alpha^\sigma$ ) калібровано за експериментальними даними для статичної ( $\lambda = \infty$ ) поляризованості. Деякі приклади розрахунку  $\pi$ -динамічних поляризованостей і перших гіперполяризованостей ( $\beta_{YYY}$ ) уздовж довгої вісі для фульвенів наведено у табл. 11. Приклади розрахунків компонент другої гіперполяризованості наведені у табл.12. Фрагмент молекули

полідіацетилену розташований у так званій “*chain backbone*” орієнтації. Перший та останній вуглецеві атоми лежать на вісі  $x$ .

Таблиця 10.

**Оптична поляризованість ( $\text{\AA}^3$ ) молекули бензолу**

Довжина хвилі, $\text{\AA}$	$\alpha^\pi$	$\alpha^\pi + \alpha^\sigma$	$\alpha$ (експ.)
$\infty$	3.60	9.93	9.93
5790	4.01	10.34	10.36
5085	4.15	10.48	10.50
4678	4.26	10.59	10.61
4046	4.54	10.87	10.87

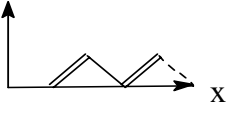
Таблиця 11.

**$\pi$ -Динамічні поляризованості FCI у фульєнових системах.  
У дужках  $\alpha(\omega)$  та  $\beta_{YYY}(\omega)$  енергія фотона (eV)**

Система	$\pi$ -дип. момент (Д)	Середня поляризованість $\text{\AA}^3$		Гіперполяризованість, ат. од.	
		$\alpha(0)$	$\alpha(1)$	$\beta_{YYY}(0)$	$\beta_{YYY}(2)$
Метилєнциклопропен	2.11	2.64	2.78	-377	-678
Фульєвен	1.23	4.39	4.60	338	691
Гептафульєвен	0.75	6.63	6.99	-712	-1652

Таблиця 12.

**Компонента FCI другої гіперполяризованості  $\gamma_{xxxx}$  (ат. од.) для протяжних  $\pi$ -систем**

$\omega$ (eV)	Додекагексаєн	Ундопентаєнільний катіон	фрагмент полідіацетилену	
			розрахунок	розрахунок
0	розрахунок	розрахунок	розрахунок	експеримент (полімер)
0	$1.04 \cdot 10^5$	$-9.72 \cdot 10^5$	$2.05 \cdot 10^4$	-
0.3	$1.14 \cdot 10^5$	$-1.32 \cdot 10^6$	$2.20 \cdot 10^4$	-
0.65	$1.64 \cdot 10^5$	$3.20 \cdot 10^7$	$2.94 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^5$
1.17	$1.25 \cdot 10^6$	Резонанс	$-1.72 \cdot 10^5$	$-3.4 \cdot 10^6$

Напівемпіричні розрахунки якісно вірно відтворюють зміну знаку  $\gamma_{xxxx}$  у полідіацетилені при збільшенні  $\omega$  з 0.65 eV до 1.17 eV.

У підрозділі 6.4 метод обмеженої конфігураційної взаємодії використано для розрахунку остовних  $C_{1s}$  фотоелектронних (Shake-UP) спектрів фулеренів:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  (табл. 13).

Таблиця 13.

**Розраховані енергії (в eV) сателітних піків остовної іонізації фулеренів. У дужках наведені експериментальні величини**

	Енергії (eV)
$C_{60}$	2.2 (1.9); 3.2(2.9); 4.2(3.8); 5.1(5.1); 6.3(6.1); 7.1(7.2)
$C_{70}$	2; 3.5; 4; 5; 5.8; 6.1; 6.4; 6.7; 7.3
$C_{80}$	1.5; 2; 2.5; 3.6; 4.4; 5.9; 6.3; 7.3; 7.5

Сателітні лінії, що виникають при іонізації (видаленні) 1s електрону атому карбону, можуть бути модельовані репараметризацією ядерного  $\pi$ -електронного остову. Для цього заряд остову збільшується  $Z_A \rightarrow Z_A+1$  (наближення еквівалентного остову). Спектр розраховано методом CIS (метод однократної конфігураційної взаємодії). Отримані дані характеризують  $\pi$ -електронні розрахунки Shake-UP спектрів як задовільні.

### 7. Дисперсійна взаємодія, ефекти середовища і проблема електронної кореляції

У підрозділі 7.1 описано розроблену методику розрахунку параметрів дисперсійної взаємодії спряжених систем. Одночастинкові та багаточастинкові моделі досліджено на прикладі  $\pi$ -електронних розрахунків обмеженого та необмеженого варіантів методу Гартрі-Фока та FCI. Загальний вираз для розкладу дисперсійної енергії за ступенями обернених відстаней має відомий вигляд:

$$U_{\text{disp.}} = -C_6 R^{-6} - C_8 R^{-8} - C_{10} R^{-10}, \quad (35)$$

де  $C_6, C_8, C_{10}$  – дисперсійні константи. Вони можуть бути виражені за допомогою інтегралів Казимира-Польдера, які, у свою чергу, виражаються через уявночастотні дипольні ( $\alpha_1^A(i\omega)$ ), квадрупольні ( $\alpha_2(i\omega)$ ) та октупольні ( $\alpha_3(i\omega)$ ) поляризованості

$$C_6 = \frac{3}{\pi_0} \int_0^\infty \alpha_1^2(i\omega) d\omega, \quad C_8 = \frac{15}{\pi_0} \int_0^\infty \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) d\omega, \quad C_{10} = \frac{7}{\pi_0} \int_0^\infty [5\alpha_2^2(i\omega) + 4\alpha_1(i\omega) \alpha_3(i\omega)] d\omega. \quad (36)$$

Реалізація (35,36) у різних наближеннях дозволила провести дослідження впливу багаточастинкових ефектів. Результати HF теорії збурень (Coupled Hartree-Fock, CHF) у обмеженому та необмеженому варіантах (CHF(R) та CHF(U) відповідно) порівняно з результатами варіаційної HF теорії (VHF(R), VHF(U)) та FCI у табл. 14.

Таблиця 14.

Дисперсійні константи  $C_6^{(\pi)}$  у різних  $\pi$ -електронних моделях (eV·Å<sup>6</sup>)

Система	VHF(R)	CHF(R)	VHF(U)	CHF(U)	FCI
Бутадиєн	93	54	88	53	32
Гексатриєн	346	208	220	159	112
Октатетраєн	875	555	444	367	270
Декапентаєн	1780	1196	772	707	530
Додекагексаєн	3145	2244	1210	1199	923
Бензол	148	74	148	74	65
Стирол	325	174	325	174	141
Нафталін	583	287	583	287	251
Азулен	858	373	820	375	330
Кумулен C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	946	587	689	440	326

З таблиці видно, що як і в випадку  $\pi$ -поляризованостей, варіаційна теорія збурень переоцінює дисперсійну константу (по відношенню до FCI) у більшій мірі, ніж CHF. Тобто виконується нерівність:

$$C_6^{(\pi)}(\text{VHF}) > C_6^{(\pi)} > (\text{CHF}) > C_6^{(\pi)}(\text{FCI}). \quad (37)$$

До аналогічних результатів веде і розрахунок вищих дисперсійних констант, як це можна бачити на прикладі деяких десяти  $\pi$ -електронних систем описаних у таблиці 15. Величини дисперсійних констант з урахуванням  $\sigma$ -вкладу дозволяють розрахувати деякі фізико-хімічні параметри.

Таблиця 15.

**Дисперсійні константи  $C_8^{(\pi)}$  ( $\text{eV}\cdot\text{\AA}^8$ ) та  $C_{10}^{(\pi)}$  ( $\text{eV}\cdot\text{\AA}^{10}$ ) для деяких  
ізо- $\pi$ -електронних систем**

Молекула	$10^{-3} C_8^{(\pi)}$			$10^{-4} C_{10}^{(\pi)}$		
	VHF(R)	CHF(R)	FCI	VHF(R)	CHF(R)	FCI
Нафталін	13.5	7.2	6.2	28.9	17.0	14.4
Азулен	16.8	8.6	7.4	33.0	19.3	16.1
Декапентаєн	135.7	81.4	42.7	1239.8	787.4	410.4

Наприклад, величина ентальпії випару може бути оцінена як:

$$\Delta H = -N Z U_{\text{disp}} / 2, \quad (38)$$

де  $N$  – число Авогадро,  $Z$  – координаційне число. Розраховані величини  $\Delta H$  приведені у табл. 16.

Таблиця 16.

**Дисперсійні константи і оцінки теплот випару  $\Delta H$  (ккал/моль)**

Речовина	$10^{-2} C_6$	$10^{-3} C_8$	$10^{-4} C_{10}$	$\Delta H$	$\Delta H$ , експ.
Бутадієн	3.99	2.91	2.60	4.82	5.26
Бензол	5.96	4.44	3.83	7.34	7.35; 8.09
Стирол	11.3	12.5	18.3	9.19	10.50
Нафталін	15.80	19.2	30.5	9.91	10.40
Фенілацетилен	9.56	11.9	23.4	9.50	10.50

Для трьох молекул фулеренів ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  і  $C_{80}$ ), на основі методу обмеженої конфігураційної взаємодії, розраховано основні ван-дер-ваальсові константи (табл. 17).

Таблиця 17.

**$\pi$ -Вклади  $C_{2\ell}^{\pi}$  і повні значення  $C_{2\ell}$  дисперсійних констант фулеренів  
(в одиницях  $10^6 \cdot \text{eV}\cdot\text{\AA}^{2\ell}$ )**

Фулерен	$C_6^{\pi}$	$C_8^{\pi}$	$C_{10}^{\pi}$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$
$C_{60}$	0.01066	0.3898	14.95	0.02595	0.5946	18.43
$C_{70}$	0.01640	0.6061	23.94	0.03812	0.9019	29.05
$C_{80}$	0.02214	0.7813	30.64	0.05090	1.1654	37.72

На основі цих даних розрахована енергія сублимації фулерену складає 1.68 еВ, тоді як експериментальна величина – 1.74 еВ.

У цьому ж підрозділі описано методику СІ (повного та обмеженого) розрахунку дисперсійних констант ( $C_3$ ) взаємодії молекул із поверхнею твердого тіла (6). Розраховані СІС дані для молекули фулерену представлено у табл. 18.

Дисперсійна константа  $C_3$  (в  $eV \cdot \text{Å}^3$ ) взаємодії фулерену  $C_{60}$  із поверхнею твердого тіла та феноменологічні константи поверхні –  $g_s^0$  та  $\omega_s$  (eV)

поверхня	Mg	Al	Ge	Графіт	Алмаз	LiF	NaF
$g_s^0$	1	1	0.88	0.73	0.70	0.33	0.27
$\omega_s$	7.1	10.0	12.1	14.2	23.3	17.4	21.8
$C_3$	31.0	37.2	34.5	30.3	33.3	14.1	12.3

У підрозділі 7.2 досліджено багаточастинкові кореляції у молекулах, з урахуванням ефектів середовища, в рамках поляризаційно-континуальної моделі за Кірквудом. Зокрема досліджено вплив середовища на нелінійно-оптичні властивості. Тестування розвинутої методики урахування ефектів середовища на прикладі деяких фізико-хімічних параметрів продемонстрували її ефективність. Так, для логарифму константи розподілу речовини між фазами октанол-вода (ліпофільність,  $\lg P = -(\Delta G_{\text{октанол}} - \Delta G_{\text{вода}}) / 2.3RT$ ) виявлено, що навіть  $\pi$ -розрахунок дає достатньо близькі до експерименту значення. Наприклад, для бензолу отримано  $\lg P = 2.27$  (експ. 2.15), для нафталіну  $\lg P = 3.48$  (експ. 3.37), для аніліну  $\lg P = 1.01$  (експ. 0.9), для піролу  $\lg P = 0.86$  (експ. 0.75). Інший приклад – спектри поглинання флуоресцеїну у різних середовищах. Реалізація нашої поляризаційно-континуальної схеми у рамках методу CNDO/S продемонструвала задовільний опис спектральних ефектів при зміні розчинника. Спектральні зсуви довгохвильового поглинання молекул октатетраєну та нафталіну у різних розчинниках для методу взаємодії однократно збуджених конфігурацій (CIS) та FCI наведено у табл.19.

Таблиця 19.

Порівняння сольватохромних зсувів по відношенню до вакууму ( $\Delta$ , eV) методів FCI і CIS для найнижчих  $\pi\pi^*$ - переходів

Середовище	Октатетраєн		Нафталін	
	$\Delta$ CIS	$\Delta$ FCI	$\Delta$ CIS	$\Delta$ FCI
Циклогексан	0.152	0.150	0.024	0.076
Бензол	0.173	0.173	0.028	0.085
Метанол	0.281	0.284	0.050	0.140
Над поверхнею NaCl	0.110	0.110	0.008	0.031

Табл. 20 представляє наші результати FCI розрахунків других (кубічних) динамічних гіперполяризованостей, що відповідають за генерацію третьої гармоніки,  $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ . У таблиці представлено, зокрема, фрагмент молекули полідіацетилену. З наведених даних очевидна значна зміна нелінійно-оптичних молекулярних сприйнятливостей при переході від вакууму до середовища. При цьому не тільки величина, але і знак гіперполяризованості може змінюватись при переході від однієї частоти до іншої.

В цілому, дані підрозділу 7.2 свідчать про необхідність реалістичного моделювання ефектів середовища у проблемі опису оптичних та нелінійно-оптичних параметрів молекул, за умови ефективного урахування багаточастинкових кореляцій.



Компонента кубічної  $\pi$ -гіперполяризованості  $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  (ат. од.) впродовж довгої вісі  $\pi$ -систем у різних середовищах

Молекула	$\omega$ (в eV)	Вакуум	Цикло-гексан	Ацето-нітрил	Метанол
Нафталін	0	2482	3170	4563	2728
	0.65	3038	3945	5833	3359
	1.17	5190	7103	11513	5847
Октатетраєн	0	$0.229 \cdot 10^5$	$0.293 \cdot 10^5$	$0.366 \cdot 10^5$	$0.271 \cdot 10^5$
	0.65	$0.318 \cdot 10^5$	$0.418 \cdot 10^5$	$0.537 \cdot 10^5$	$0.384 \cdot 10^5$
	1.17	$0.938 \cdot 10^5$	$0.143 \cdot 10^6$	$0.218 \cdot 10^6$	$0.125 \cdot 10^6$
	0	$0.205 \cdot 10^5$	$0.281 \cdot 10^5$	$0.344 \cdot 10^5$	$0.243 \cdot 10^5$
	0.65	$0.294 \cdot 10^5$	$0.417 \cdot 10^5$	$0.524 \cdot 10^5$	$0.355 \cdot 10^5$
	1.17	$-0.172 \cdot 10^6$	$-0.161 \cdot 10^6$	$-0.152 \cdot 10^6$	$-0.165 \cdot 10^6$

### ВИСНОВКИ

Розроблено новий перспективний мультиреференсний підхід до опису ефектів багаточастинкових кореляцій у молекулах, завдяки чому запропоновано **розв'язок актуальної наукової** проблеми високоточних розрахунків енергетичних параметрів малих молекулярних систем. Розроблений комплекс неемпіричних та напівемпіричних програм реалізує квантовохімічні методи з *лінійним* та *нелінійним* представленням багаточастинкової хвильової функції. Комплекс дозволяє розрахувати ряд важливих фізико-хімічних параметрів молекул.

1. Розроблений та програмно реалізований новий мультиреференсний метод зв'язаних кластерів для заданого стану у повному активному просторі, **CASCCD**. Метод з високою точністю розв'язує проблему опису квазівироджених станів молекул. Для досягнення цієї мети запропоновано та реалізовано гнучке (*напівлінійне*) представлення хвильової функції кластерного методу. При цьому хвильова функція багатоконфігураційного методу самоузгодженого поля (**CASSCF**) використовується як референсна.
2. Запропонований у рамках мультиреференсної ідеології новий підхід забезпечує розв'язання проблеми неявного урахування конфігурацій вищої кратності. Метод оперує лише амплітудами однократних та двократних збуджень (**CASCCD[T'Q']**). Розрахункові дані демонструють значну точність в описі квазівиродження в основному стані та деяких низько розташованих електронно-збуджених станах.
3. Запропоноване у дисертації узагальнення мультиреференсної теорії зв'язаних кластерів для заданого стану (**CASCCSD**) дозволяє здійснювати точні розрахунки поверхні потенційної енергії малих та середніх за розмірами молекул в основному стані. Продемонстровано необхідність збалансованого урахування електронних збуджень відносно усіх референсних детермінантів в проблемі квазівиродження. Тестові розрахунки поверхні потенційної енергії малих молекул довели високу абсолютну точність методу (похибка відносно методу FCI складає лише  $\sim 10^{-3}$  ат. од.). Точність методу **CASCCSD** також значно перевищує результати розповсюджених методів урахування електронної кореляції, що реалізовані у поширених програмних комплексах (Gaussian, GAMESS).
4. Розв'язано актуальну проблему побудови активного одноелектронного (багаточастинкового модельного) просторів для мультиреференсних теорій. Описана схема

розкладу кореляційної енергії теорії зв'язаних кластерів дозволяє виділити обмежений орбітальний простір, який гарантує якісно вірний опис поверхні потенційної енергії основного стану. Набір електронних індексів, що характеризують структуру хвильової функції методу зв'язаних кластерів, дозволяє проаналізувати її у термінах конфігураційного складу та виявити такі структурно-хімічні ситуації (або фрагменти поверхні потенційної енергії), коли метод стає неадекватним. Використання натурального розкладу одночастинкової матриці густини методу конфігураційної взаємодії дозволяє розв'язати проблему вибору активних орбіталей для розрахунку збуджених станів.

5. Запропоноване у дисертації узагальнення діаграмної техніки забезпечило створення графічних образів багаточастинкових кореляцій для *напівлінійного* методу **CASCCD**, чим значно спрощено процедуру виводу робочих рівнянь теорії. Розроблено метод, що реалізує автоматичну процедуру виводу діаграм та відповідних математичних виразів узагальненої теорії CASCCSD. На базі генераторів теорії унітарної групи реалізовано ефективну процедуру безпосереднього перетворення спін-орбітальної (діаграматичної) форми рівнянь теорії зв'язаних кластерів у орбітальну, безспінову форму. Така трансформація рівнянь дозволяє не лише значно спростити математичні перетворення, але й зберегти ефективність первинного діаграмного методу.
6. Розв'язано задачу дослідження основного та збуджених станів малих і середніх за розміром молекул на рівних засадах з еквівалентною точністю. Принципово новий метод розрахунку електронно-збуджених станів молекул, у рамках мультиреференсного підходу теорії зв'язаних кластерів (**XCASCCSD**), гарантує опис з високою точністю заданого збудженого стану. Тестові розрахунки продемонстрували значну ефективність нашого методу у порівнянні з наближеними багаточастинковими моделями, такими, як EOM-CCSD та CR-EOM-CCSD.
7. Новий ефективний алгоритм методу повної конфігураційної взаємодії, що ґрунтується на використанні “ітеративного простору Крилова”, дозволяє одночасно описати як основний, так і збуджені, і збурені стани атомів і молекул, що значно економить комп'ютерні ресурси порівняно зі стандартними методиками. Метод розрахунку електронної оболонки атомів та їх фізико-хімічних властивостей реалізовано в авторській програмі **ATOMFCI**. Метод тестовано на прикладі неемпіричних розрахунків дисперсійних констант ( $C_3$ ,  $C_6$ ) і диференціальних сил осциляторів. Розроблений метод розповсюджено також на напівемпіричні  $\pi$ -електронні розрахунки спряжених молекул.
8. Розроблено програмний комплекс, що дозволяє розрахувати характеристики  $\pi$ -спряжених систем у методі повної конфігураційної взаємодії. Програмний комплекс орієнтовано на дослідження статичних та динамічних електричних властивостей. На основі уявно-частотно-залежних поляризованостей уперше досліджено ефекти багаточастинкових кореляцій, які проявляються при розрахунках параметрів дисперсійної взаємодії  $\pi$ -спряжених систем (дисперсійні константи, що характеризують взаємодію молекул між собою та взаємодію молекул із поверхнею). Досліджено ефекти електронної кореляції у проблемі частотно-залежних нелінійно-оптичних сприйнятливостей.
9. На рівні повної конфігураційної взаємодії, програмно реалізована напівемпірична методика урахування ефектів середовища за Кірквудом (гамільтоніан ППП), що дозволило одночасно врахувати вплив електронної кореляції та ефекти розчинника на нелінійно-оптичні

характеристики  $\pi$ -електронних систем. Встановлено значну залежність кубічних гіперполяризованостей  $\pi$ -спряжених систем від розчинника. На ряді прикладів продемонстровано ефективність  $\pi$ -електронного наближення з точним урахуванням електронної кореляції.

### ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ivanov V. V. Multireference state-specific coupled cluster methods. State-of-the-art and perspectives / V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – V.11. – P. 2355-2370. (Автором проведено узагальнення даних з мультиреференсних теорій зв'язаних кластерів, інтерпретовано результати розрахунків та написана стаття)\*.
2. Иванов В. В. Об одной процедуре спиновой адаптации уравнений теории связанных кластеров / В. В. Иванов // Вісник Харківського національного університету. – 2008. – № 820, вип. 16(39). – С. 205-212.
3. Lyakh D. I. A generalization of the state-specific complete-active-space coupled-cluster method for calculating electronic excited states / D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Journal of Chemical Physics. – 2008. – V.128, № 7. – 074101 (15 pages). (Формулювання задачі, планування досліджень, участь у розробці теоретичного апарату, інтерпретація результатів розрахунків, участь у написанні статті, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.).
4. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние растворителя на кислотно-основное равновесие и спектры поглощения флуоресцеиновых красителей / Н. О. Мчедлов-Петросян, В. В. Иванов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 1. – С. 117-121. (Розробка комп'ютерної програми, проведення розрахунків, обговорення результатів, участь у написанні статті).
5. Lyakh D. I. State-specific multireference complete-active-space coupled-cluster approach versus other quantum chemical methods: dissociation of the N<sub>2</sub> molecule/ D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Molecular Physics. – 2007. – V.105, № 10. – P. 1335-1357. (Ідея та планування дослідження, участь у обговоренні результатів і написанні статті, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.).
6. Иванов В. В. Квантовая химия / В. В. Иванов, Л. А.Слета. – Харьков: “Фолио”, 2007. – 443 с. (Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей університетів) (В навчальному посібнику автором дисертації зроблено загальний огляд сучасних методів урахування багаточастинкових кореляцій у молекулах, у тому числі теорії зв'язаних кластерів та методології розрахунків CASSCF у повному активному просторі).
7. Иванов В. В., Университетские курсы молекулярного моделирования / В. В. Иванов // "Проблеми викладання хімічних дисциплін щодо реалізації принципів Болонського процесу": зб. наук. праць міжнар. науково-методич. конф., 26-27 березня 2009 р., Донецьк / Донецьк: ДонНУЕТ, 2009. – С. 263-267.
8. Ivanov V. V. Dissociation of the fluorine molecule. CASCCSD method and other many-particle models / V. V. Ivanov, L. Adamowicz, D. I. Lyakh // International Journal of Quantum Chemistry. – 2006. – V.106, № 14. – P.2875-2880. (Формулювання задачі, планування досліджень, проведення розрахунків, участь у інтерпретації результатів і написанні статті, керівництво роботою аспіранта Ляха Д. І.).

\* У дужках указано особистий внесок здобувача

9. Ivanov V. V. Potential energy surface of the electron excited states in the state-specific multi-reference coupled cluster theory. Hydrogen fluoride dissociation/ V. V. Ivanov, L. Adamowicz, D. I. Lyakh // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2006. – V. 768. – P. 97-101. (*Ідея і планування досліджень, проведення розрахунків, участь у інтерпретації результатів, написання статті, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
10. Lyakh D. I. Multireference State-Specific Coupled Cluster Approach with the CAS Reference. Inserting Be into H<sub>2</sub> / D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Theoretical Chemistry Accounts. – 2006. – V. 116. – P. 427-433. (*Ідея і планування досліджень, проведення розрахунків, участь в інтерпретації результатів і написанні статті, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
11. Ivanov V. V. Excited states in the Multireference State-Specific Coupled Cluster theory with the complete active space reference / V. V. Ivanov, L. Adamowicz, D. I. Lyakh // Journal of Chemical Physics. – 2006. – V.124, № 18. – 184302 (9 pages). (*Автором розроблено новий метод розрахунку електронно-збуджених станів у рамках теорії CASCCSD. Також автор брав участь у інтерпретації результатів, написав статтю, керував роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
12. Ivanov V. V. Multireference State-specific Coupled Cluster Theory and Multi-Configurationality Index. BH Dissociation / V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2005. – V.70. – P. 1017-1033. (*Здобувач запропонував використовувати розклад кореляційної енергії на одночастинкові та двочастинкові внески для вибору активних орбіталей, написав статтю, керував роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
13. 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 // Molecular Physics. – 2005. – V.103, № 15-16. – P. 2131-2139. (*Автором розроблено ряд індексів, що описують хвильову функцію методу зв'язаних кластерів. Автор брав участь у інтерпретації результатів і написанні статті, керував роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
14. Іванов В. В. Тестові розрахунки загальної теорії зв'язаних кластерів / В. В. Іванов, Д. І. Лях // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: збірник наукових праць Всеукраїнської наукової конференції. – К.: “Київський університет”, 2005. – Вип.2. – С. 117-122. (*Ідея і планування досліджень, інтерпретація результатів і написання статті. Керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
15. Lyakh D. I. Automated Generation of Coupled Cluster Diagrams. Implementation in the Multireference State-Specific Coupled Cluster Approach with the CAS Reference / D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V.122, № 2. – 024108 (13 pages). (*Розробка теоретичних засад методу CASCCSD. Ідея і планування досліджень, інтерпретація результатів і написання статті. Керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
16. Лях Д. И. Теория связанных кластеров с точным учетом четырехчастичных возмущений в методе компьютерной генерации кластерных диаграмм / Д. И. Лях, В. В. Иванов, Л. Адамович // Вісник Харківського національного університету. – 2003. – № 596, вип. 10(33). – С. 9-14. (*Здобувачем узагальнено теоретичні основи розрахунків теорії зв'язаних кластерів. Ідея і планування досліджень, інтерпретація результатів, написання статті, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
17. Теоретические методы оценки липофильности органических молекул / В. В. Иванов, Л.П. Логинова, А. С. Мирная, О. С. Чернышева // Вісник Харківського національного університету.

- 2002. – № 573, вип. 9(32). – С. 53-57. (*Ідея і планування досліджень, розробка квантово-хімічної програми, участь в інтерпретації результатів і написанні статті*).
18. Иванов В. В. Автоматическая генерация диаграмм в методе связанных кластеров. Кластерное разложение включающее трехчастичные возбуждения / В. В. Иванов, Д. И. Лях // Вісник Харківського національного університету. – 2002. – № 549, вип. 8(31). – С. 15-20. (*Ідея та планування досліджень, обговорення результатів, написання статті, керівництво роботою Ляха Д.І.*).
19. Иванов В. В. Ускорение сходимости итерационного процесса решения уравнений метода связанных кластеров. / В. В. Иванов, Л. А. Слета, А. А. Толстая // Вісник Харківського національного університету. – 2002. – № 549, вип. 8(31). – С.21-23. (*Ідея та планування досліджень, розробка комп'ютерної програми, участь у інтерпретації результатів. Написання статті*).
20. Adamowicz L. Alternative Multi-reference State-Specific Coupled Cluster wave functions / L. Adamowicz, J.-P. Malrieu, V. V. Ivanov // International Journal of Molecular Science. – 2002. – V. 3. – P.522-549. (*Планування досліджень, розробка комп'ютерної програми, проведення розрахунків, участь у інтерпретації результатів і написанні статті*).
21. Метод связанных кластеров в многоконфигурационном модельном пространстве. Тестовые расчеты / В. В. Иванов, Л. Адамович, Л. А. Слета, А. А. Толстая // Вісник Харківського національного університету. – 2001. – № 532, вип. 7(30). – С. 52-58. (*Ідея та планування досліджень, модифікація програмного комплексу **CLUSTER**, інтерпретація результатів і написання статті*).
22. Влияние альтернирования длин связей на оптические и нелинейно-оптические свойства квазиодномерных сопряженных молекул в методе полного конфигурационного взаимодействия / Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, А. Ю. Семенов, О. А. Жикол // Вісник Харківського національного університету. – 2000. – № 477, вип. 5(28). – С. 29-39. (*Планування досліджень, створення комп'ютерної програми, проведення розрахунків, участь у інтерпретації результатів і участь у написанні статті*).
23. Ivanov V. V. New Scheme for Solving the Amplitude Equations in the State-Specific Coupled Cluster Theory with complete active space reference for ground and excited states / V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V.113, № 19. – P. 8503-8513. (*Автором запропоновано методіку неявного врахування конфігурацій вищої кратності в рамках мультиреференсної ідеології, розроблено теоретичний апарат, створено комп'ютерну програму, проведено розрахунки. Також автор брав участь у інтерпретації результатів дослідження і написанні статті*).
24. Adamowicz L. New Approach to the State-Specific Multireference Coupled-Cluster Formalism / L. Adamowicz, J. - P. Malrieu, V. V. Ivanov // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V.112, №23. – P.10075-10084. (*Планування досліджень, створення комп'ютерної програми, проведення розрахунків, інтерпретація результатів і написання статті*).
25. Ivanov V. V. CASCCD: Coupled-cluster method with double excitations and the CAS reference / V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 112, №21. – P. 9258-9268. (*Автором уперше реалізовано напівлінійне наближення хвильової функції методу зв'язаних кластерів. Розпочата розробка програмного комплексу **CLUSTER** як додатка до відомого квантовохімічного пакету **GAMESS**. Проведено розрахунки, інтерпретовано результати та написана стаття*).

26. Ivanov V. V. Dispersion of  $\pi$ -electron polarizability of conjugated systems in the full configurational interaction method / V. V. Ivanov // Functional materials. – 1998. – V.5, № 1. – P.22-24.
27. Лузанов А. В. Остовные  $C_{1s}$  фотоэлектронные Shake–Up спектры фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  в тамм-данковской  $\pi$ -модели / А. В.Лузанов, В. В.Иванов // Журнал структ. Химии. – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 1202-1205. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
28. Иванов В. В. Неэмпирические и полуэмпирические расчеты полного конфигурационного взаимодействия на основе итерированных пространств Крылова / В. В. Иванов, А. В. Лузанов // Журнал структ. Химии. – 1997. – Т. 38, № 1. – С. 15-24. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
29. Лузанов А. В. Нелінійні молекулярні поляризованості з урахуванням електронної кореляції та впливу середовища в континуальній моделі Кірквуда / А. В. Лузанов, В. В. Іванов // Український фізичний журнал. – 1997. – Т.42, № 10. – С.1187-1195. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
30. Лузанов А. В. К расчету нелинейных оптических восприимчивостей молекулярных кристаллов в полуэмпирических моделях квантовой химии / А. В. Лузанов, В. В. Иванов // Функциональные материалы. – 1994. – Т. 1, № 2. – С.115-118. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
31. Полуэмпирические оценки Ван-дер-ваальсова взаимодействия фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  / А. В. Лузанов, В. В. Иванов, Г. К. Клишко, М. М. Местечкин // Журнал структ. химии. – 1998. – Т. 39, № 2. – С. 338-342. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
32. Лузанов А. В. Дисперсионное взаимодействие сопряженных молекул: одноэлектронные и многоэлектронные модели / А. В. Лузанов, В. В. Иванов // Журнал структ. химии. – 1997. – Т. 38, № 6. – С.1029-1037. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
33. Luzanov A. V. On semiempirical calculations of the Van der Waals interaction between a complex molecule and a surface within many-electron approach / A. V. Luzanov, V. V. Ivanov // Functional materials. – 1995. – V.2, № 1. – P.85-90. (Автор розробив комп'ютерну програму, провів розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
34. Nature of Electronic Transitions in N-Phenyl-1,8-Naphthalimide and some of its derivatives / V. G. Mitina, V. V. Ivanov, O. A. Ponomarev, L. A. Sleta, V. M. Shershukov // Molecular Engineering. – 1996. – V.6. – P.249-259. (Здобувачем проведено планування дослідження, розроблено комп'ютерну програму, проведено розрахунки. Також автор брав участь у синтезі органічних сполук, участь в інтерпретації результатів і написанні статті).
35. Лузанов А. В. Багатоелектронна природа перехідного стану периферичних реакцій спряжених вуглеводнів / А. В. Лузанов, В. В. Іванов // XVII Українська конференція з органічної хімії: тези доп. – Харків, 1995. - С. 527. (Розробка комп'ютерної програми, проведення розрахунків).
36. Кисіль І. П. Псевдокореляційна модель  $\pi$ -магнетизму спряжених вуглеводнів і споріднених полімерів / І. П. Кисіль, В. В. Іванов, А. В. Лузанов // XVII Українська конференція з органічної хімії: тези доп. – Харків, 1995. – С.534. (Здобувачем розроблено комп'ютерну

програму для розрахунків магнітних сприйнятливостей  $\pi$ -систем методом повної конфігураційної взаємодії, проведено розрахунки).

37. Ivanov V. V. State-Specific Multireference Coupled Cluster Method with Complete Active Space Reference / V. V. Ivanov // International Conference on Physics of Laser Crystals, 26 August - 2 September 2002: abstr. – Kharkiv – Stary Saltov, 2002. – O12.
38. Иванов В. В.  $\pi$ -електронная структура и физико-химические свойства углеродных нанотрубок / В. В. Иванов, О. Н. Калугин, Д. И. Лях // XVI Українська конференція з неорганічної хімії, 20-24 вересня 2004 р.: тези доп. – Ужгород, 2004. – С.126. (Здобувачем розроблено комп'ютерну програму, що реалізує метод CCSD для  $\pi$ -електронних систем. Також автор брав участь в інтерпретації результатів і керівництві роботою аспіранта Ляха Д.І.).
39. Lyakh D. I. Automated generation of the diagrams and computer code for the state-specific multi reference coupled-cluster theory / D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Methods and Applications of the Computational Chemistry: 1<sup>st</sup> international symposium, 30 June – 1 July 2005: abstr. – Kharkiv, 2005. – P.51. (Ідея та планування досліджень, інтерпретація результатів, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.).
40. Ivanov V. V. Alternative wave-function *ansätze* in the state-specific multireference coupled cluster theory / V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Methods and Applications of the Computational Chemistry: 1<sup>st</sup> international symposium, 30 June – 1 July 2005: abstr. – Kharkiv, 2005. – P.86. (Ідея та планування досліджень, розробка програм для комп'ютерів, проведення розрахунків, участь у інтерпретації результатів).
41. Ivanov V. V. Robust and unbiased estimations in chemical data treatment / V. V. Ivanov, Yu. V. Kholin // Analytical Chemistry and Chemical Analysis: International conference, September 12-18, 2005: abstr. – Kyiv, 2005. – P.22. (Розробка комп'ютерної програми для апроксимації ППЕ, проведення розрахунків, участь у інтерпретації результатів).
42. Слета Л. А. Теория двухатомных молекул. От простых моделей к прецизионным расчетам / Л. А. Слета, В. В. Иванов // Сучасні проблеми науки та освіти: 8-а міжнародна міждисциплінарна науково-практична конференція, 28 квітня – 9 травня 2007 р.: тези доповідей. – Харків, 2007. – С. 194. (Здобувачем зроблено узагальнення літературних даних, інтерпретація результатів розрахунків).
43. Lyakh D. I. Nitrogen molecule dissociation in the coupled cluster theory / D. I. Lyakh, V. V. Ivanov // Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPC'07): international conference, June 26-30, 2007: abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 268-270. (Планування досліджень, інтерпретація результатів, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.).
44. Klimenko T. A. Vibrational States of the diatomic hydrides in the State-Specific Coupled Cluster theory with CAS reference / T. A. Klimenko, V. V. Ivanov, L. Adamowicz // Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPC'07): international conference, June 26-30, 2007: abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 234-236. (Планування досліджень, розробка комп'ютерної програми для розрахунку спектроскопічних сталих, інтерпретація результатів, керівництво роботою аспірантки Klimenko T. A.).
45. Ivanov V. V. Multireference State-Specific Coupled Cluster approaches/ V. V. Ivanov // Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPC'07): international conference, June 26-30, 2007: abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 137-139.

46. Lyakh D. I. Spectroscopic parameters of the diatomic molecules in the Complete Active Space Coupled Cluster Theory / D. I. Lyakh, T. A. Klimenko, V. V. Ivanov // Methods and Applications of Computational Chemistry: 2<sup>nd</sup> international symposium, 2-4 July 2007: abstr. – Kyiv–Kharkiv, 2007. – P.41. (*Планування досліджень, розробка комп'ютерної програми для розв'язку радіального рівняння Шредингера, проведення розрахунків спектроскопічних констант, інтерпретація результатів, керівництво роботою аспірантів Ляха Д.І. та Кліменко Т.А.*).
47. Іванов В. В. Гиперполяризуемости сопряженных полимеров в теории связанных кластеров / В. В. Иванов // “Сучасні проблеми фізичної хімії”: III Міжнародна конференція, 31 серпня –3 вересня 2007 р.: тези доп. – Донецьк, 2007. – С.103.
48. Ivanov V. V. Hyperpolarizabilities of the Polyenes and Polymethines in the Coupled Cluster Theory / V. V. Ivanov // “Spectroscopy of molecules and crystals”: XVIII International School-Seminar, 20-27 September 2007: abstr. – Beregove, 2007. – P. 295.
49. Іванов В. В. Программный комплекс CLUSTER / В. В. Иванов, Д. И. Лях // “Комп'ютерні технології навчального і наукового призначення з хімії”: VIII Українська науково-методична конференція, 6-8 жовтня 2008 р.: тези доп. – Донецьк, 2008. – С.26. (*Узагальнення результатів досліджень, керівництво роботою аспіранта Ляха Д.І.*).
50. Іванов В. В. Комплекс программ для исследований QSAR / В. В. Иванов, Ю. В. Холин, И. В. Христенко // “Молекулярное моделирование”: 6-я Всероссийская конференция, 8-10 апреля 2009 г.: тезисы докл. – Москва, 2009. – С. 72. (*розробка комп'ютерних програм, для апроксимації ППЕ і розрахунку спектроскопічних сталих двохатомних молекул, узагальнення результатів досліджень*).
51. Лях Д. И. Индексный подход в проблеме выбора активного пространства для мультиреференсных квантовохимических методов / Д. И. Лях, В. В. Иванов // “Динамика и структура в физике и химии”: международная конференция, 25-28 мая 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С 60. (*Здобувачем зроблено узагальнення даних з мультиреференсних теорій зв'язаних кластерів*).
52. Іванов В. В. Мультиреференсная теория связанных кластеров для заданного состояния / В. В. Иванов // “Динамика и структура в физике и химии”: международная конференция, 25-28 мая 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 26.

#### АНОТАЦІЯ

**ІВАНОВ В.В. Лінійні моделі та мультиреференсна теорія зв'язаних кластерів для заданого стану в проблемі багаточастинкових кореляцій у молекулах. – Рукопис.**

*Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2009.*

У рамках напівемпіричних і неемпіричних квантовохімічних підходів розроблено методики точного урахування ефектів електронних кореляцій у молекулярних системах. Розроблено та тестовано новий мультиреференсний метод теорії зв'язаних кластерів, який ураховує однократні та двократні збудження відносно всіх референсних детермінантів (CASCCSD). Розрахунки поверхні потенціальної енергії основного та заданих збуджених станів малих молекул продемонстрували високу точність нашого методу ( $\sim 10^{-3}$  ат. од.) відносно методу повної конфігураційної взаємодії (FCI).



Розвинуто і програмно реалізовано напівемпіричну та *ab initio* методику FCI, що основана на “ітеративних просторах Крилова”. Показано, що методика дозволяє ефективно розрахувати ряд станів та зовнішніх збурень молекул. З використанням розвинутого алгоритму FCI досліджено вплив  $\pi$ -електронних багаточастинкових кореляційних ефектів на ряд дисперсійних констант. Зроблено висновок про ефективність FCI  $\pi$ -електронного наближення при розрахунках частотно-залежних поляризованостей з урахуванням ефектів середовища за Кірквудом.

**Ключові слова:** неемпіричні розрахунки, напівемпіричні моделі, електронна кореляція, квазівиродження, метод конфігураційної взаємодії, теорія зв’язаних кластерів, мультиреференсна теорія, поверхня потенціальної енергії, поляризованість, ефекти середовища.

## АННОТАЦІЯ

**ИВАНОВ В.В. Линейные модели и мультиреференсная теория связанных кластеров для заданного состояния в проблеме многочастичных корреляций в молекулах. – Рукопись.**

*Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2009.*

В рамках полуэмпирической и неэмпирической квантовой химии разработаны и програмно реализованы методы точного учета эффектов многочастичных корреляций в молекулярных системах. Рассмотренные подходы используют как линейные так и нелинейные представления многоэлектронной волновой функции. В рамках теории связанных кластеров (Coupled Cluster, CC) разработан новый мультиреференсный подход (Complete Active Space Coupled Cluster, CASCC). В наиболее общей форме метод CASCC учитывает однократные и двукратные возбуждения относительно всех референсных детерминантов (CASCCSD). Метод применим как для основного, так и для низколежащих возбужденных состояний (XCASCCSD). Тестирование метода на примере общих квазивырожденных состояний продемонстрировало высокую точность CASCCSD ( $\sim 10^{-3}$  а. е. энергии) относительно метода полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI).

Предложен простой подход для неявного учета конфигураций высшей кратности. Его реализация (метод CASCCD[ $T^i Q^i$ ]) позволяет провести расчет основного и некоторых возбужденных состояний молекул.

Рассмотрены подходы к формированию активного молекулярно-орбитального пространства мультиреференсных теорий. Для отбора наиболее важных орбиталей предложено использовать разложение энергии корреляции на аддитивные (орбитальные) составляющие. Для исследования структуры волновой функции обобщенного метода связанных кластеров предложен набор теоретико-информационных индексов.

Развит и програмно реализован эффективный неэмпирический и полуэмпирический метод FCI основанный на “ітеративних просторах Крилова”. Метод позволяет провести одновременный расчет ряда состояний: основное и несколько возбужденных с различной степенью точности. С использованием идеологии “сумма–по–состояниям” такой подход позволяет также описать возмущения электронной оболочки атомов и молекул электрическим полем. Авторская программа **ATOMFCI**, на основе мнимо-частотно зависимых поляризуемостей, позволяет вычислить дисперсионные константы притяжения “атом-атом” и “атом–поверхность”. Реализация метода FCI в рамках  $\pi$ -электронного приближения позволила исследовать  $\pi$ -

корреляционные эффекты взаимодействия типа “молекула–молекула” ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ) и “молекула – поверхность твердого тела” ( $C_3$ ). Использование нестационарной теории возмущений в рамках подхода FCI дало возможность разработать эффективную методику расчета нелинейно-оптических частотно-зависимых восприимчивостей молекул (гиперполяризуемости). Распространение методики на случай ограниченного конфигурационного взаимодействия сделало возможным полуэмпирический расчет дисперсионных констант фуллеренов.

Впервые, в рамках поляризационно-континуальной модели Кирквуда, реализована нестационарная теория возмущений метода FCI, что позволило провести расчет нелинейно-оптических параметров  $\pi$ -сопряженных молекул с учетом эффектов среды. Сделан вывод об эффективности FCI  $\pi$ -электронного приближения в описании первых и вторых гиперполяризуемостей сопряженных систем.

**Ключевые слова:** неэмпирические расчеты, полуэмпирические модели, электронная корреляция, квазивыврождение, метод конфигурационного взаимодействия, теория связанных кластеров, мультиреференсная теория, поверхность потенциальной энергии, поляризуемость, эффекты среды.

## SUMMARY

**Ivanov V. V. Linear models and multireference state specific coupled cluster theory of many particle correlations in molecules. –Manuscript. Thesis for the Doctor of Science Degree; speciality 02.00.04 – Physical Chemistry. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2009.**

New methods capable of the exact account of electron correlation effects in molecules have been developed in the frameworks of both semiempirical and nonempirical quantum chemistry. The new multireference coupled cluster approach takes into account single and double excitations from all the reference determinants (CASCCSD). Its high accuracy ( $10^{-3}$  a.u.) with respect to the full configuration interaction (FCI) approach has been demonstrated in calculations of potential energy surfaces of ground and selected excited states of the small molecules.

Efficient semiempirical and *ab initio* FCI approaches based on “iterative Krylov space” have been developed and implemented as a program code. They were shown to work well in calculating molecular states and external perturbations. Also the new FCI method has been used to examine the  $\pi$ -electron correlation effects in calculations of dispersion constants. The FCI  $\pi$ -electron method has been adapted for taking media effects into account using Kirkwood model and frequency-dependent polarizabilities calculations have been carried out to illustrate its potential.

**Keywords:** nonempirical calculations, semiempirical models, electron correlation, quasidegeneracy, configuration interaction method, coupled cluster theory, multireference theory, potential energy surface, polarizability, media effects.