

УДК 519.19

БРАКНЕРОВСКИЕ π -ОРБИТАЛИ В CCD-РАСЧЕТАХ БАРЬЕРА ВРАЩЕНИЯ В КУМУЛЕНАХ**А. В. Лузанов**

Даны оценки барьера внутреннего вращения в кумуленах, исходя из модели CCD как простого реалистичного подхода в теории связанных кластеров. Трудности расчета соответствующего переходного состояния бирадикального типа значительно нивелируются благодаря использованию бракнеровских орбиталей в опорном детерминанте, порождающем кластерные амплитуды метода CCD. Все вычисления проведены в рамках стандартной π -схемы. Точность используемого бракнеровского приближения BDCC оценивается с позиций теории полного конфигурационного взаимодействия для π -электронов.

Ключевые слова: бирадикальные переходные состояния, теория связанных кластеров, полное конфигурационное взаимодействие, π -приближение.

Введение

Бракнеровские орбитали, введенные в [1,2] и изученные для многих молекулярных задач, оказались особенно уместными в расчетах квазивырожденных состояний, которые, как известно, весьма склонны к нарушению пространственной и спиновой симметрий [3,4]. В работах такого направления чаще всего используется относительно несложная методика вычислений в рамках стандартной модели BDCC [5]. Она отвечает специальному варианту теории бракнеровских орбиталей (BO), когда последние находятся в процессе совместного самосогласования орбиталей опорного (референтного) детерминанта и решений для амплитуд двухэлектронных связанных кластеров в приближении CCD [6,7]. Благодаря размерной согласованности уравнений результаты обычно демонстрируют разумное физическое поведение независимо от величины системы (см., например, ссылки в [8]).

Несмотря на множество работ по методу BDCC, его использование для сопряженных систем исследовано слабо. В более точных методах корректная трактовка электронного вырождения достигается, однако, существенно более сложными методами, ограничивающими их реальную прикладную силу. В данной работе мы изучаем возможности схемы BDCC для π -состояний сопряженных углеводородов кумуленового ряда. В случае сопряженных π -систем вычислительные аспекты (программирование, компьютерные мощности и т.д.) не предъявляют особых требований, а специфические черты многоэлектронной π -теории с ее существенно топологическим по природе гамильтонианом Паризера-Парра-Попла (PPP) делает подобное изучение достаточно содержательным.

Проблема внутреннего вращения в кумуленах

Рассмотрим подробнее тот специальный тип π -электронного вырождения, который возникает при вычислении барьера вращения концевых групп в кумуленовых структурах. В хюккелевском приближении задача подробно описана в небольшой монографии Шусторовича [9]. Для данной проблемы метод Хюккеля дает крайне упрощенную физическую картину, так как игнорирует важные корреляционные аспекты в поведении составных π -оболочек [10]. Теперь в добавление к той точной π -модели, что нами использована в [10], мы попытаемся представить существенно более простой подход, основанный на BDCC. При этом формальным статусом точной π -модели, как обычно, наделяется метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI) в приближении PPP. Эта схема, как и ранее, будет служить нам в качестве надежного эталона при анализе результатов, извлекаемых ниже из приближения BDCC. В вычислениях мы следуем той же параметризации π -гамильтониана PPP, что использовалась в прежних работах по FCI для π -оболочек (см., например, [11-14]).

Не входя во все детали постановки задачи о кумуленах (см. [9]), возьмем сначала первый член ряда кумуленов - аллен $H_2C=C=CH_2$. В нормальном состоянии (NS) в нем можно выде-

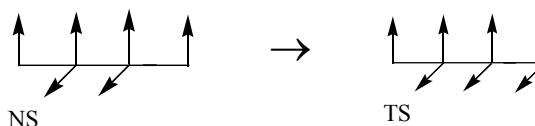
лить две формально изолированные π -системы - π_z -оболочку и ортогональную ей π_y -оболочку (обозначения самоочевидны). Наглядно этот факт отражает схема с валентными π -электронами в виде острых стрелок:



При повороте правой концевой группы CH_2 на 90° , т.е. при достижении переходного состояния (TS), π -орбиталь в CH_2 переходит из π_y -оболочки в π_z -оболочку. В итоге исходное синглетное состояние кумулена (с типичным парным заполнением МО) на вершине потенциального барьера превращается в открытую оболочку, но по-прежнему синглетного типа (запрет на изменение спина). Такой процесс эквивалентен переходу двух этилено-образных π -систем в синглетно связанную радикальную пару, состоящую из аллильной π_z -системы и ортогональной ей π_y -системы метилена. Выразим сказанное условной схемой изменения валентного состава π -оболочек при переходе от NS к TS:



В следующей кумуленовой структуре, бутатриене $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, внутреннее вращение происходит через π -диспропорционирование “бутадиеновой” π_z - и “этиленовой” π_y -систем в радикальную пару аллильного типа:



Особенность бутатриена и всех других четных кумуленов в том, что TS формируется как взаимодействующая пара идентичных дублетных π -радикалов, что еще более усложняет задачу. Ясно, что для подобной радикальной пары вида open-shell singlet (синглет с открытой оболочкой) невозможно обеспечить парное заполнение орбиталей, необходимое для построения стандартного хартри-фоковского детерминанта. Поэтому обычные техники CI или CC на основе опорного хартри-фоковского детерминанта здесь отказывают. Такая же ситуация возникает для любых бирадикальных TS.

Оценки вращательного барьера по VDCC

Положение, однако, несколько спасает переход к ВО, которые не обязаны быть строго локализованными на каждой из π -систем кумуленовой молекулы. В случае первичной модели CCD мы легко реализуем для π -электронов этот более общий подход VDCC. Для старта итерационного процесса берем хюккелевские орбитали, если рассматриваем невырожденную задачу, т.е. молекулу кумулена в NS. В случае TS стартовое решение берется из модифицированной хюккелевской задачи, а именно, такой, что отвечает радикальной паре с небольшими (“затравочными”) резонансными интегралами между радикалами. Получаемые в результате итераций финальные ВО указывает на весьма существенное взаимодействие между “внутримолекулярными” π -радикалами в TS. Например, в аллене для NS и TS находим следующие матрицы зарядов и порядков D^0 по Коулсону (приводится только верхний треугольник симметричных матриц):

$$D_{\text{NS}}^0 = \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{pmatrix}, \quad D_{\text{TS}}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 1/\sqrt{2} & & & \\ & 1 & 1/\sqrt{2} & & \\ & & 1 & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{pmatrix},$$

где $1/\sqrt{2} \cong 0.7071$. Аналогична структура собственно матрицы плотности D (она обобщает D^0 на произвольный многодетерминантный случай). В приближении BDCC использовалась несколько упрощенная процедура ее вычисления [15]. Для аллена находим

$$D_{NS}^{BDCC} = \begin{vmatrix} 1. & 0.9308 & 0 & 0 \\ & 1. & 0 & 0 \\ & & 1 & 0.9308 \\ & & & 1 \end{vmatrix}, \quad D_{TS}^{BDCC} = \begin{vmatrix} 1 & 0.6116 & 0 & -0.0821 \\ & 1. & 0.6116 & 0 \\ & & 1 & 0.0821 \\ & & & 1 \end{vmatrix}.$$

Эти результаты стоит сравнить с соответствующими данными FCI:

$$D_{NS}^{FCI} = D_{NS}^{BDCC}, \quad D_{TS}^{FCI} = \begin{vmatrix} 1 & 0.6546 & 0 & 0 \\ & 1. & 0.6546 & 0 \\ & & 1 & 0 \\ & & & 1 \end{vmatrix}.$$

Мы видим, что в нормальном состоянии аллен точно описывается моделью BDCC (сравните с обычной π -задачей для молекулы этилена, точно решаемой в CCD). Полные энергии в BDCC и в FCI также совпадают: $E_{TS}^{BDCC} = E_{TS}^{FCI} = -1.91870$ (использованы атомные единицы энергии).

Однако в TS появляются заметные отличия D_{TS}^{BDCC} от D_{TS}^{FCI} . Матрица D_{TS}^{BDCC} говорит о примешивании, хотя и с небольшим весом, но все же искусственных (для π -альтернантов) состояний типа переноса заряда между аллильной и метиленовой подсистемами переходного состояния. Правда, полные энергии отличаются незначительно: $E_{TS}^{FCI} = -1.85451$, а $E_{TS}^{BDCC} = -1.85289$. Поэтому значения барьера вращения в BDCC и FCI оказываются близкими (см. Табл. 1). В приведенной таблице представлены также простейшие оценки, полученные в ограниченном хартри-фоковском приближении (ROHF). В этой схеме для NS применяется обычная хартри-фоковская теория замкнутой оболочки, а для TS – известная техника Рутана [16] (см. также обзоры [17, 18]). Последняя дает простейшее корректное описание синглетного термина с открытой двухэлектронной оболочкой. Из таблицы мы видим, что для младших членов ряда метод BDCC неплохо передает величину барьера. И все же с увеличением длины кумуленовой цепи качество метода BDCC для TS систематически ухудшается, что ведет к весьма завышенным значениям барьеров вращения. В целом метод ROHF ведет себя хуже, причем он приближается к точным значениям снизу для нечетных кумуленов и сверху для четных кумуленов.

Барьер внутреннего вращения, ΔE (в ккал/моль), в π -схемах ROHF, BDCC и FCI и соответствующие числа коллективности κ в нормальном и переходном состояниях кумуленовых систем C_nH_4 . Значения κ для NS и TS разделены двойной чертой.

n	ΔE [ROHF]	ΔE [BDCC]	ΔE [FCI]	κ [BDCC]	κ [FCI]
3	38.0	40.3	41.3	1.15//2.55	1.15//2.19
4	30.1	27.7	27.1	1.27//2.93	1.27//2.35
5	18.4	23.6	22.0	1.39//2.98	1.39//2.61
6	23.9	19.6	16.9	1.54//2.94	1.54//2.79
7	12.5	17.9	14.7	1.68//2.71	1.69//3.13
8	16.4	15.7	11.9	1.85//2.76	1.88//3.34

Та же проблема может быть обсуждена в терминах чисел коллективности κ , которые для FCI впервые появились в [12], а их несколько расширенное толкование дано в [19]. Можно также определить аналог κ для BDCC (как и для CCD). Соответствующий индекс κ [BDCC] определяется формулой (80) из работы [15]. Подобные индексы характеризуют меру многоконфигурационного характера исследуемого состояния. В частности, для бирадикального синглетного состояния $\kappa \geq 2$. При этом отличие κ от значения 2 отражает вклад динамической электронной корреляции. Следует также помнить, что используемая характеристика κ [BDCC] – лишь некоторая модель для числа коллективности настоящей волновой функции

BDCC. Эта волновая функция, однако, слишком сложна, и на практике все ее обычные характеристики (даже энергия) могут оцениваться лишь косвенно. Обращаясь теперь к численным данным таблицы, мы видим, что для исходных равновесных конфигураций, т.е. для NS, значения $\kappa[\text{FCI}]$ и $\kappa[\text{BDCC}]$ весьма близки. Они говорят о быстро нарастающей динамической корреляции с увеличением размера кумуленовой системы. Обе модели отражают также бирадикальный характер (нединамическую корреляцию) в TS. Однако BDCC делает это слишком грубо, и для длинных кумуленовых цепей коллективность по методу BDCC систематически занижается.

Кроме того отметим, что по тем редким случаям, когда для вращательного барьера известны надежные *ab initio* или же экспериментальные значения, можно судить о разумности наших данных π -FCI, которые для малых кумуленовых молекул были ранее получены в [10]. Например, для аллена из экспериментов с замещенными алленами в [20] ΔE оценено в 47.7 ккал/моль. Для бутатриена ($n=4$) и гексапентаена ($n=6$) в [21] указаны экспериментальные оценки 30 и 20 ккал/моль соответственно. Стоит обратить внимание на то, что результаты А. Леше [22] (цитировались в [23] на стр. 66) оказались крайне неточными, и они были преданы забвению.

Заключение

Из результатов проведенных вычислений мы видим, что переход к бракнеровскому опорному детерминанту в рамках простой кластерной модели дает в целом удовлетворительное описание не только исходного нормального состояния, но и переходного бирадикального, возникающего при внутреннем вращении в молекулах кумуленов. Даже для относительно длинных кумуленов качественная картина в методе BDCC остается верной, хотя количественная сторона оставляет желать лучшего. Впрочем, BDCC, строго говоря, не предназначен для задач с полным электронным вырождением. Поэтому представленные результаты дают лишь одно из возможных направлений поиска простейших моделей для больших бирадикальноидных молекулярных систем. В современной квантовой химии квазивырожденных состояний, в том числе для описания бирадикальных и фотохимических процессов, особенно популярными стали методы CAS (полного активного пространства) [24-27]. При дополнительных упрощающих обстоятельствах они также могли бы быть использованы для больших сопряженных структур. В исследованиях такого рода могут пригодиться и полученные в настоящей работе реперные результаты FCI для кумуленовых π -систем средней длины.

Литература

1. K. A. Brueckner, Phys. Rev. 96, 508 (1956); K. A. Brueckner, W. Wada, Phys. Rev. 103, 1008 (1956).
2. R. K. Nesbet, Phys. Rev. 109, 1632 (1958); R. K. Nesbet, Variational principles and methods in theoretical physics and chemistry (Cambridge Univ. Press, New York, 2003).
3. D. Crawford and H. F. Schaefer, Rev. Comp. Chem. 14, 33 (2000).
4. R. J. Bartlett and J. F. Stanton, Rev. Comp. Chem. 5, 65 (1994).
5. N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, G. W. Trucks, Chem. Phys. Lett. 164, 185 (1989).
6. J. Cizek, J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966).
7. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. 14, 545 (1978).
8. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 135, 094107 (2011).
9. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи (Наука. М. 1967).
10. Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, А. В. Лузанов, Теор. эксперим. химия 28, 130 (1992).
11. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, Журн. структур. химии 30, № 5, 3 (1989).
12. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, С. Мохамед, Теор. эксперим. химия 26, 513 (1990).
13. A. V. Luzanov, E. N. Babich, V.V. Ivanov, J. Mol. Struct. (Theochem) 311, 211 (1994).
14. А. В. Лузанов, Журн. структур. химии 43, 207 (2002).
15. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 125, 154106 (2006).
16. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).

17. М. М. Местечкин, Нестабильность уравнений Хартри-Фока и устойчивость молекул (Наукова думка. Киев. 1986).
18. B. N. Plakhutin, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, edited by K. D. Sen (World Scientific. Singapore. 2002), Vol. I, p.16–42.
19. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 104, 167 (2005).
20. R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7103 (1977).
21. R. Kuhn, B. Schulz, J. C. Joachims, *Angew. Chem.* 78, 449 (1966).
22. A. Loesche, *Kerninduction* (VEB Deutcher. Berlin. 1957).
23. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. (АН СССР. М.-Л. 1959).
24. V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz, *Annu. Rep. Prog. Chem. C* 111, 169 (2011).
25. P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3273 (2011).
26. S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3424 (2011).
27. J. Olsen, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3467 (2011).

References

1. K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 96, 508 (1956); K. A. Brueckner, W. Wada, *Phys. Rev.* 103, 1008 (1956).
2. R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* 109, 1632 (1958); R. K. Nesbet, *Variational principles and methods in theoretical physics and chemistry* (Cambridge Univ. Press, New York, 2003).
3. D. Crawford and H. F. Schaefer, *Rev. Comp. Chem.* 14, 33 (2000).
4. R. J. Bartlett and J. F. Stanton, *Rev. Comp. Chem.* 5, 65 (1994).
5. N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* 164, 185 (1989).
6. J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 45, 4256 (1966).
7. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* 14, 545 (1978).
8. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 135, 094107 (2011).
9. E. M. Shustorovich, *E'lektronnoe stroenie polimerny'h molekul s kratny'mi svyazyami v osnovnoy cepi* (Nauka. M. 1967).
10. Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, A. V. Luzanov *Theor. Exp. Chem.* 28, 114 (1992).
11. A. V. Luzanov, Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, *J. Struct. Chem.* 30, 701 (1989).
12. A. V. Luzanov, Yu. F. Pedash, S. Mokhammad, *Theor. Exp. Chem.* 26, 585 (1990).
13. A. V. Luzanov, E. N. Babich, V. V. Ivanov, *J. Mol. Struct. (Theochem).* 311, 211 (1994).
14. A. V. Luzanov, *J. Struct. Chem.* 43, 189 (2002).
15. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 125, 154106 (2006).
16. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32, 179 (1960).
17. М. М. Местечкин, *Nestabil'nost' uravneniy Hartri-Foka i ustoychivost' molekul* (Naukova dumka. Kiev. 1986).
18. B. N. Plakhutin, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, edited by K. D. Sen (World Scientific. Singapore. 2002), Vol. I, p.16–42.
19. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 104, 167 (2005).
20. R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7103 (1977).
21. R. Kuhn, B. Schulz, J. C. Joachims, *Angew. Chem.* 78, 449 (1966).
22. A. Loesche, *Kerninduction* (VEB Deutcher. Berlin. 1957).
23. М. В. Вол'кенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. (АН СССР. М.-Л. 1959).
24. V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz, *Annu. Rep. Prog. Chem. C* 107, 169 (2011).
25. P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3273 (2011).
26. S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3424 (2011).
27. J. Olsen, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3467 (2011).

Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.

А. В. Лузанов. Бракнерівські π -орбітали у CCD-розрахунках обертальних бар'єрів у кумуленах.

Дано оцінки бар'єру внутрішнього обертання в кумуленах, базуючись на моделі CCD як простішого реалістичного підходу у теорії зв'язаних кластерів. Ускладнення при розрахунках відповідних бірадикалоїдних станів значно полегшуються завдяки використанню бракнерівських орбіталей опірного детермінанту, що породжує кластерні амплітуди методу CCD. Усі обчислення зроблено на засадах стандартної π -схеми. Щоб оцінити точність бракнерівського наближення BDCC, наведено результати відповідних розрахунків повної конфігураційної взаємодії π -електронів.

Ключові слова: бірадикальні перехідні стани, теорія зв'язаних кластерів, повна конфігураційна взаємодія, π -наближення.

A.V. Luzanov. The Brueckner π -orbitals in CCD computations of the rotational barrier in cumulenes.

We present some estimates for barriers of internal rotation in cumulenes, proceeding from the CCD model as a simple workable approach in the coupled cluster theory. The difficulties of treating corresponding biradicaloid transition states are considerably alleviated thanks to the Brueckner orbitals in the reference determinant which generates cluster amplitudes of the CCD method. All calculations are carried out in the framework of the conventional π -scheme. For assessing the accuracy of the used Brueckner approach BDCC, computations within the π -electron full configuration interaction method are provided.

Key words: biradical transition states, coupled cluster theory, full configuration interaction, π -approximation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).