

УДК 539.192

СИММЕТРИЯ ПАРНОСТИ В РЯДЕ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ И СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ**А.В. Лузанов***НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, проспект Науки, 60, Харьков, 61000, Украина*✉ avluzanov@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0003-1577-7261>

Представлены синтетический обзор и новые результаты по применениям альтернантной симметрии в рамках единого подхода на основе J -симметрии. Последняя отвечает не коммутации, а антикоммутации гамильтониана или другой динамической величины с операцией четности (парности). В терминах J -симметрии рассматривается несколько типов задач, в основном связанных с π -оболочками сопряженных молекул. В частности, излагаются различные орбитальные теории с систематическим использованием блочных матриц (матрицы плотности, операторные функции и т.д.). В контексте современных проблем теории электропроводности одиночных молекул изучаются новые π -модели и их J -симметрия в задачах с функциями Грина, применяемыми в вычислениях электронной трансмиссии. Подчеркивается принципиальная важность электронной корреляции для описания π -спектра трансмиссии. Обсуждаются особенности структуры радикальных состояний альтернантов и выполнимость для них спинового правила Либ-Овчинникова, тесно связанного с J -симметрией и с учетом электронной корреляции. Показывается, как упрощенная спин-поляризационная теория на основе хюккелевских МО дает в полирадикалоидных альтернантах правильное число эффективно распаренных электронов. Другой тип задач связан с мерами молекулярной хиральности (более общо, структурной асимметрии). Анализ спектра оператора хиральности, взятого из прежних работ, позволил реинтерпретировать проблему в терминах J -симметрии и ввести здесь оператор хиральности нового типа. По построению введенная матрица хиральности неотрицательно определена и заведомо исчезает для ахиральных молекул, а простейший инвариант – матричный след – служит количественному описанию структурной или же электронной хиральностей. Предварительные расчеты нового индекса говорят о его разумном поведении даже для трудных случаев высокосимметричных хиральных структур.

Ключевые слова: J -симметрия, матрицы плотности, электронная корреляция, альтернантные углеводороды, функции Грина, молекулярная электропроводность, хиральность.

Введение

Одна из простейших симметрий, симметрия четности, изоморфная группе инверсии, всесторонне изучена в теории молекул. Однако существуют особые не столь широко известные проявления квантовой четности. Это – те специальные ситуации, которые отвечают не коммутации, а антикоммутации операции симметрии с точным или модельным гамильтонианом h . Это значит, что для такой операции, далее обозначаемой через J , справедливо равенство

$$hJ + Jh = 0, \quad (1)$$

причем

$$J^2 = I. \quad (2)$$

(условие иволютивности). В квантовой химии рассматриваемая симметрия впервые проявилась в π -электронном приближении к альтернантным углеводородам (АУ) – теорема парности [1] в хюккелевской теории МО по Коулсону [2-4]. В контексте подобных π -электронных задач оператор J вводился явно еще Рюденбергом [5,6]. Однако в литературе, по-видимому, отсутствовал обобщающий анализ симметрии данного типа, и это обстоятельство послужило мотивом провести здесь более широкое исследование.

Целью работы является общее квантовохимическое рассмотрение и конкретные молекулярные иллюстрации указанной симметрии, которую будем называть обобщенной симметрией парности, или J -симметрией. В данном обзоре этот термин означает записанный выше специальный случай (1), когда элемент симметрии антикоммутирует с базисным оператором, отражающим, возможно, и приближенно, некие фундаментальные свойства молекулы. Стоит отметить, что хотя ряд симметричных аспектов близких задач был истолкован еще в статье Макинтоша [7], квантовохимический контекст требует иных акцентов и дальнейших обобщений, в част-

ности в свете современных проблем теории электрической проводимости органических молекул [8-12]. Наше изложение, объединяющее различные задачи, включает и новые результаты, но больше опирается на прежние и совсем недавние работы, изложенные теперь в едином ключе. Работа построена следующим образом. Раздел 2 - J -симметрия в моделях сильной связи (метод Хюккеля). Раздел 3 – Симметрия парности при учете π -электронного взаимодействия. Раздел 4 - Эффекты возмущения в альтернантных системах. Раздел 5 - Электропроводность сопряженной молекулы. Раздел 6 - Особенности сопряженных радикалов и полирадикалов. Раздел 7 - Хиральность и обобщенная симметрия парности. Последний раздел – Заключительные замечания. Формальные аспекты подхода в расширенном виде вынесены в Приложение А, а приложение В описывает меры отклонения от альтернантности.

J -симметрия в моделях сильной связи (метод Хюккеля)

Сначала изложим с позиций J -симметрии известные факты классической одноэлектронной теории сопряженных систем. Всюду далее мы не будем без необходимости различать операторы и матрицы, не отличая их и в символике. Кроме того, нам понадобятся различные варианты π -электронных гамильтонианов, и для них будем применять уточненное обозначение типа h^X , где X отвечает используемому методу. Единичный оператор I будет опускаться в операторных выражениях, содержащих скалярный оператор вида zI (z – число). Наконец, наряду с термином метод Хюккеля будем применять, как это часто делается, более общий термин - метод сильной связи, или ТВ (tight-binding), и соответственно обозначать гамильтониан метода Хюккеля через h^{TB} .

Симметрия парности была обнаружена Коулсоном и Рашбруком [1] при изучении по методу Хюккеля класса ненасыщенных углеводородов, не имеющих в углеродном скелете нечетных циклов. С точки зрения теории графов такие системы есть не что иное, как двудольные, или двухцветные (бихроматические) графы, впервые изученные Кёнигом [13]. Коулсон назвал их альтернантными углеводородами, и мы будем пользоваться всеми упомянутыми терминами. Интересные математические связи теоремы парности, например, с теоремой Перрона-Фробениуса, и ценные исторические детали даны в [14].

Двухцветность графа означает, что каждая вершина одного цвета соседствует лишь с вершиной другого цвета и наоборот. Благодаря этому всегда возможна [3] такая перенумерация атомов (π -центров), которая приводит матрицу смежности к блочной косодиагональной форме как в (A21) из Приложения А (алгоритм дан перед его вторым подразделом); см. также монографию [15]. В методе Хюккеля гамильтониан h^{TB} пропорционален указанной матрице смежности, так что в случае АУ для h^{TB} имеем в безразмерной форме

$$h^{TB} = - \begin{pmatrix} 0 & B \\ B^T & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

В данной задаче блок B имеет смысл (0,1)-матрицы двусмежности (bidualjacency) – с единичными элементами только для пар соседних вершин. Здесь и далее T в верхнем индексе есть операция транспонирования. Минус в (3) означает, что используется отрицательная единица измерения энергии. На практике это знак резонансного интеграла β^0 , в единицах которого чаще всего выражаются орбитальные энергии. Кроме того, нужно не забывать, что (3) дает матричное представление π -электронного гамильтониана в базисе подходящих π -АО.

С блочной косодиагональной матрицей (3) в согласии с формулой (A25) ассоциируется в том же базисе матрица J -симметрии

$$J = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (4)$$

аналог которой и был введен для АУ Рюденбергом [5]. Легко проверить, что когда $h = h^{TB}$, эта матрица автоматически удовлетворяет ведущему соотношению антикоммутиации (1). Представления (3) и (4) - исходные в матричной теории АУ. Отметим еще, что в квантовой химии при рассмотрении АУ обычно следуют не терминологии теории графов, а той, что первоначально предложил Коулсон. В частности, вместо раскрашенных вершин говорят о помеченных (starred)

и непомеченных (unstarred) углеродных атомах. Соответственно, отдельные блоки матриц часто снабжаются значками * и o.

Последующее структурно-химическое обобщение было связано с введением Бочваром и сотр. понятия обобщенных АУ, или «реально альтернантных» АУ [16]. В дальнейшем они исследовались в [17,18]. Обобщенным АУ как раз отвечает параметризованный гамильтониан (А3) из Приложения А, который конкретизируется для h^{TB} следующим образом:

$$h_{\delta}^{\text{TB}} = - \begin{pmatrix} \delta & B \\ B^{\text{T}} & -\delta \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь параметр δ имеет смысл полуразности $\delta = (\alpha_* - \alpha_o) / 2$, и введены электроотрицательности α_* , α_o двух типов атомов (вершин) - окрашенных (*) и неокрашенных (o) вершин графа. В этом случае можно также говорить о вершинно-взвешенном двухцветном графе.

Структуры подобного типа давно известны химикам - не только сим-триазин или же неорганический бензол (боразол), но и более сложные соединения, вплоть до гексагонального нитрида бора. Последний является аналогом графита и построен на основе боразольных скелетов («белый графит»); в методе Хюккеля он изучался еще Коулсоном [19]. Интерпретация данных систем как обобщенных АУ появилась, однако, позже - в [16]. В свете общей формулы (А12), можно сразу выписать для них орбитальный спектр. Например, для обобщенных АУ боразольного типа имеем

$$\varepsilon_{\pm;j}^{[\delta]} = \pm \beta^{\text{BN}} \sqrt{(\varepsilon_j)^2 + \delta^2}, \quad (6)$$

где ε_j - хюккелевские орбитальные энергии исходного АУ. В (6) явно включен резонансный интеграл β^{BN} связи BN, а начало энергии помещается в точку $(\alpha_{\text{B}} + \alpha_{\text{N}}) / 2$.

Рассмотрим для тех же π -систем построение матрицы зарядов и порядков связи, P , основного синглетного состояния. Как известно, в одноэлектронном приближении P - это удвоенный (из-за спина) оператор проектирования, ρ , на занятые МО (см., например, [20,21]). Воспользуемся общим приемом, указанным для P в [21]. Он эквивалентен элегантному представлению Дирака [22] для проектора (такие операторы применял и Швингер):

$$\rho = \frac{1}{2} (I - h / |h|). \quad (7)$$

(7) осуществляет проектирование на оболочку неких активных состояний. При этом $|h| = \sqrt{h^2}$ - модуль оператора и отсчет (сдвиг) энергии проводится так, чтобы все активные состояния попадали в отрицательную область энергий. Для задач, включающих h_{δ}^{TB} , вычисление $|h|$ упрощается за счет (А5), так что в итоге получаем матрицу проектора $\rho_{[\delta]}$ следующей блочной структуры:

$$\rho_{[\delta]} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} I + \delta(\delta^2 + BB^+)^{-1/2} & B(\delta^2 + B^+B)^{-1/2} \\ (\delta^2 + B^+B)^{-1/2} B^+ & I - \delta(\delta^2 + B^+B)^{-1/2} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

В данной форме, но в несколько иной технике проектор $\rho_{[\delta]}$ был получен Местечкиным в [18], и это выражение согласуется с результатом Ребана, найденным ранее в [17]. Недавно полезность матрицы (8) обнаружилась при решении в [23,24] совсем иной задачи - оценки эффективно распаренных электронов в рамках простой модели π -корреляций в АУ (см. разделы 3 и 6). При $\delta = 0$ из (8) получаем известную формулу Холла [25].

Здесь мы проиллюстрируем применение (6) для интересного класса наноструктур - боразольных нанотрубок (сокращенно BNNT), исследованных во многих экспериментальных и теоретических работах. Тема нанотрубок, особенно углеродных (сокращенно CNT), продолжает присутствовать среди активно развиваемых (см., например, [26-29]). С помощью (6) мы рассмотрим, как изменяется хюккелевский электронный спектр при переходе от CNT к BNNT. Чаще всего исследуют ахиральные трубки двух типов - «зигзаговые» и «кресельные». В рамках ТВ спектр для CNT конечной длины может быть исследован аналитически, как это сделано, в частности, в [30,31], и эту тему тоже продолжают развивать [32]. Собственно явный вид орбитальных энергий находится лишь в случае нанотрубки типа кресло. Для такой трубки использу-

ют обозначение (M,M) CNT. Здесь M задает количество атомов ($4M$) в любом поперечном *cis*-полиеновом цикле трубки (включая торцы). Соответствующее уравнение (28) из статьи Местечкина [31] можно представить в форме, характерной для конечных нанографеновых структур, рассмотренных, например, в статье Малышевой и Онишко [32]):

$$\varepsilon_{j,k}^{\text{TB}} = \pm(1 + 4\text{Cos}(\frac{\pi j}{M})\text{Cos}(\frac{\pi k}{L+1}) + 4[\text{Cos}(\frac{\pi k}{L+1})]^2)^{1/2},$$

где $0 \leq j \leq M-1$, и $1 \leq k \leq L$, а L - число поперечных *cis*-полиеновых циклов в трубке (условная длина (M,M) CNT). Этот спектр непосредственно может быть использован в рассматриваемых в обзоре задачах, где в той или иной форме применяется хюккелевские орбитальные энергии (см. ниже и раздел 6). В случае трубок по типу зигзаг для тех же π -задач требуется или решать численно трансцендентное уравнение, или вычислять спектр по матрице смежности. Последнюю легче всего построить по геометрии молекулы, для чего в расчетах ниже использовались упрощенные формулы декартовых координат нанотрубок [33].

Для конкретных вычислений необходимо выбрать значения резонансных интегралов β^0 , β^{BN} и безразмерного параметра δ , выраженного в единицах β^{BN} . Как обычно, для атома углерода принимается стандартная величина $\beta^0 = -2.4$ эВ, а для атомов бора и азота в согласии с подбором π -параметров в [34] взяты значения $\beta^{\text{BN}} = -2.16$ эВ и $\delta = -1.3889$.

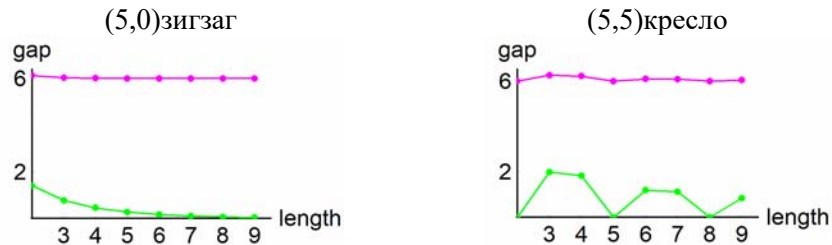


Рисунок 1. Поведение орбитальной щели (в эВ) нанотрубок в зависимости от их длины L в рамках схемы ТВ (внизу зеленым цветом - CNT, вверху пурпурным цветом - BNNT).

Кратко обсудим полученные данные, которые для орбитальной щели представлены на графиках Рис. 1. Как хорошо известно, в схеме ТВ для бесконечно длинных трубок $(M,0)$ CNT, т.е. по типу зигзаг, орбитальная щель, или HOMO-LUMO gap (HLG), исчезает при значениях M , кратных 3. Однако в конечных зигзаг-трубках величина HLG тоже зануляется, но только при четных M . С отдельными такими фактами вычислители встречались. По-видимому, в [31] впервые было доказано, что равенство HLG нулю - универсальный закон для зигзаг-трубок с четным M . Что же касается конечных трубок по типу кресло, то согласно работам [30,31] в них HLG исчезает всякий раз, когда длина L удовлетворяет требованию $L = 3j - 1$ ($j = 1, 2, \dots$), т.е., когда $L = 2, 5, 8 \dots$ Эти особенности хорошо видны на Рис. 1 для CNT (нижние графики рисунка).

Ситуация, как понятно из того же рисунка, резко изменяется в борзотных трубках из-за значительного перепада электроотрицательностей атомов В и N. Конечно, особенности спектра BNNT были заложены уже в формуле (6), и расчеты лишь подтверждают близость орбитальной щели к величине 2δ (в принятых единицах это как раз 6 эВ). Отметим, что более совершенные схемы расчета аналогичных систем, например, в [35], приводят к похожим значениям для оптической щели в BNNT (в области 5.8 эВ). При этом не стоит все же забывать об условном характере ТВ-оценок щели для сильно коррелированных π -систем, какими являются CNT-структуры с малой орбитальной щелью (подробнее см. раздел 6).

Симметрия парности при учете π -электронного взаимодействия

Хартри-фоковская π -модель

Переходя к хартри-фоковским схемам, вернемся к проекционной формуле (8). Традиционно в методе МО работают не с проектором на оболочку занятых бесспиновых МО, а с удвоенным проектором, отвечающим нормальному синглетному состоянию с парным заполнением МО.

Это и будет каноническая матрица плотности P , которой в базисе АО отвечает матрица зарядов и порядков связи по Коулсону. Рассмотрим ее подробнее для случая нейтральных АУ обычного типа. Тогда, полагая в (8) $\delta = 0$, для $P = 2\rho_{[0]}$ получаем

$$P = \begin{pmatrix} I & P_{*o} \\ (P_{*o})^+ & I \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где, как и в [25], $P_{*o} = B(B^+B)^{-1/2}$. Из последнего выражения вытекает унитарность

$$P_{*o}(P_{*o})^+ = I, \quad (9')$$

гарантирующая принцип Паули (двукратное заполнение бесспиновых МО).

В (9) по сути конкретизируется принципиальный результат Коулсона – в АУ все π -электронные плотности (диагональные элементы P) одинаковы: $P_{\mu\mu} = 1$, а ненулевые π -порядки связи содержатся только в блоках P_{*o} и $(P_{*o})^+$, т.е. для пар атомов разной раскраски. Таким образом, остаточные π -заряды $q_\mu = 1 - P_{\mu\mu}$ на всех π -центрах отсутствуют:

$$q_\mu = 0. \quad (10)$$

Конечно, для обобщенных АУ (9) и (10) уже не верны.

Как показало развитие теории МО, блочная структура (9) и свойство (10) сохраняют силу для всех корректно сформулированных π -моделей нейтральных АУ – от хартри-фоковской схемы вплоть до полного конфигурационного взаимодействия (FCI) π -электронов (см. далее обсуждение после формулы (24)). По сути (9) есть отражение симметрии парности в терминах матрицы плотности. В самом деле, переформулируем этот результат, введя в согласии с [21] матрицу остаточных зарядов и порядков связи

$$Y = I - P. \quad (11)$$

Выше P означает матрицу плотности, вообще говоря, любого изучаемого приближения. Тогда в силу (9) Y в базисе π -АО – это блочная косодиагональная матрица

$$Y = \begin{pmatrix} 0 & Y_{*o} \\ (Y_{*o})^+ & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

а следовательно, она наделена J -симметрией того же типа, что и h^{TB} .

Далее следует перейти к обобщенным π -моделям ТВ-типа, относительно недавно развитым в работах [23,24]. Предшественник этих моделей появился ранее в одной фактически забытой статье [36], которая не сразу была обнаружена и нами. Но сначала необходимо напомнить известные черты π -теорий, выходящих за пределы стандартной схемы ТВ. Все такие теории так или иначе основываются на приближении полного π -электронного гамильтониана в духе Паризера-Парра-Попла – схемы РРР. Последняя базируется на уравнениях Попла [37], где собственно одноэлектронная матрица h с элементами $h_{\mu\nu}$ вычисляется, как и в ТВ, но с добавлением электростатического взаимодействия π -электрона с остовом. А так как по свойству (10) остаточных зарядов в АУ нет, то диагональные элементы $h_{\mu\mu}$ – постоянная величина, и фактически $h_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{\text{TB}}$. Таким образом, в общей π -теории для АУ имеем $h = h^{\text{TB}}$.

Двухэлектронное взаимодействие $u(12)$ в представлении π -АО предполагает знание 4-индексной матрицы $u_{\mu\nu\rho\sigma}$. В РРР она берется как «диагональная», задаваемая в форме обычной двухиндексной матрицы кулоновских интегралов $u_{\mu\nu\mu\nu} \equiv \gamma_{\mu\nu}$. Указанные приближения позволяют записать в рамках РРР фундаментальную матрицу эффективного оператора Фока f в той же блочной форме, что и в (3):

$$f = \begin{pmatrix} 0 & f_{*o} \\ (f_{*o})^T & 0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

где

$$f_{*o} = \beta^0 B - \gamma_{*o} \circ P_{*o} / 2, \quad (14)$$

причем B имеет прежний смысл матрицы смежности, а γ_{*o} – это блок из соответствующих элементов в $\|\gamma_{\mu\nu}\|$. Символ \circ между матрицами здесь и далее означает поэлементное (адамарово)

умножение. Отсчет энергии в (14) и во всех последующих одноэлектронных гамильтонианах ведется относительно химического потенциала атома углерода, т. е. величины [38]

$$E_F^0 = W_C^0 + \gamma_C^0 / 2, \quad (15)$$

для которой обычно используются полуэмпирические значения потенциала ионизации атома углерода W_C^0 и одноцентрового кулоновского интеграла γ_C^0 .

Изначально теория PPP развивалась Поплом как полуэмпирическая теория «ограниченного» метода Хартри-Фока (RHF) для синглетного состояния. При этом матрица P_{*o} находилась неким самосогласованным способом. Но иногда применим и упрощенный вариант, указанный в [38]. В нем избегают не всегда сходящейся процедуры самосогласования, и для первого приближения $f^{[1]}$ к фокиану f матрица P_{*o} в (9) берется из схемы ТВ:

$$f_{*o}^{[1]} = \beta^0 B - \gamma_{*o} \circ P_{*o}^{[0]} / 2, \quad (16)$$

где $P_{*o}^{[0]}$ - стартовая (хюккелевская) матрица порядков связи. Недавно приближение (16) продемонстрировало свою явную пользу в вычислениях π -электронных функции Грина [39] (см. раздел 5).

Различные орбиты для различных спинов

Возвращаясь к общей теории PPP, отметим, что установив в [37] по сути блочную структуру (13), Попл тем самым показал, что в АУ самосогласованный фокиан (матрица Фока) также обладает J -симметрией. Затем совместно с Брикстоком им были сформулированы аналоги (9) и (14) для неограниченного метода Хартри Фока (UHF) [40]. В этой модели ситуация уже несколько усложняется, и для соответствующих проекторов ρ^α , ρ^β и фокианов f^α , f^β для α - и β -оболочек (спин вверх и спин вниз) J -симметрия имеет более тонкий характер, явно не выражаемый условием (2). В частности, структура (9) имеет силу только для полной плотности $P = \rho^\alpha + \rho^\beta$. Более точно, из уравнений (2.9)-(2.14) и (2.19) и (2.21), данных в [40], вытекает, что недиагональные блоки внутри пары ρ^α и ρ^β совпадают, как и аналогичные блоки в паре f^α и f^β , и кроме того, в последней паре диагональные блоки отличаются знаком.

Компактная формулировка описанных формул Брикстока-Попла эквивалентна специфическому условию антикоммутиации фокианов:

$$J f^\alpha + f^\beta J = 0, \quad (17)$$

или эквивалентному требованию

$$f^\beta = -J f^\alpha J. \quad (18)$$

Как видно, в случае АУ, УНФ-фокианы f^α и f^β наделены дуальной симметрией парности, подобной той, что дана в (A4). Это отражает известный факт, что для нейтральных АУ в УНФ достаточно работать лишь с α -оболочкой, поскольку для орбитальных проекторов справедливо соотношение

$$J \rho^\alpha + \rho^\beta J = J, \quad (19)$$

позволяющее выразить один проектор через другой:

$$\rho^\beta = I - J \rho^\alpha J. \quad (20)$$

В результате в PPP-версии метода УНФ возможна менее трудоемкая процедура вычислений АУ. По заданной матрице ρ^α и формулам (2.8) и (2.11) из [40] строим всю матрицу f^α , где необходимые элементы от β -оболочки - это на самом деле плотности $\rho_{\mu\mu}^\beta = 1 - \rho_{\mu\mu}^\alpha$. Тогда с учетом сдвига уровней на энергию Ферми (15) получаем диагональные элементы фокиана для спина вверх

$$f_{\mu\mu}^\alpha = -f_{\mu\mu}^\beta = \Delta_\mu^\alpha, \quad \Delta_\mu^\alpha \equiv (1/2 - \rho_{\mu\mu}^\alpha) \gamma_C^0, \quad (21)$$

а недиагональные по виду напоминают вычисления в (14).

Величины Δ_μ^α в (21) отражают корреляционные эффекты в форме спиновой поляризации. Их характерная особенность для АУ состоит в том, что, как правило, Δ_μ^α противоположны по знаку для окрашенных и неокрашенных атомов. Нечто подобное известно для спиновых плот-

ностей, что демонстрирует и полуэмпирический метод валентных схем в формализме спиново-гамильтониана (см., например, обзор Черановского [41]). В таких случаях говорят об АУ как об антиферромагнитной структуре, состоящей из двух подрешеток с противоположной спиновой ориентацией.

Расчеты орбиталей UHF становятся почти элементарными (но нелинейность остается) в популярной модели Хаббарда, где применяется диагональное огрубление матрицы кулоновских интегралов: $\gamma_{\mu\nu} = \gamma_C^0 \delta_{\mu\nu}$. Тогда самосогласование в UHF реализуется как итерационный процесс для матриц гамильтонианов хюккелевского типа. Более конкретно, для получения хаббардовского UHF-фокиана h_α^{Hubb} к стартовому гамильтониану h^{TB} в виде (3) добавляется диагональная матрица величин Δ_μ^α в единицах β^0 :

$$h_\alpha^{\text{Hubb}} = h^{\text{TB}} + \|\Delta_\mu^\alpha \delta_{\mu\nu}\| / |\beta^0|. \quad (22)$$

Но даже в такой облегченной схеме вычислений могут быть проблемы сходимости самосогласования.

Более принципиальным является другой известный дефект всякой схемы UHF - для синглетных состояний волновая функция UHF существует только для достаточно сильно коррелированных систем. Более точно, нетривиальные (не совпадающие с RHF) решения уравнений UHF возможны лишь при условии триплетной хартри-фоковской нестабильности (подробнее см. в [21,42]). Все это мотивирует еще больше огрубить задачу, но сохранить основную физическую идею UHF как метода различных орбиталей для различных спинов (DODS). Впервые сильно упрощенную задачу такого рода рассматривали Дэвисон и Амос [36] при описании радикальных и высокоспиновых систем с их физически естественной неэквивалентностью электронов с разными спинами. Синглетные состояния при этом не обсуждались, и работа практически не получила развития. В дальнейшем близкая по характеру идея огрубленного описания спиновой поляризации и для синглетных состояний всплыла в [43], а более систематично рассмотрена в [23].

Наш подход, названный в [23] квазикорреляционным методом близкой связи (QCTB), основан на том факте, что в точном подходе или же в более строгих, чем UHF, приближениях нет никакой зоны триплетной стабильности (когда UHF не осуществим). Начиная с полупроектированного метода Хартри-Фока (HPHF), вариационные решения DODS-типа существуют всегда. При этом для расширенного метода Хартри-Фока (EHF) как наилучшей модели того же DODS-типа аналогичное утверждение было строго доказано в [44], а для HPHF – в [45]. Фактически в терминах DODS можно приблизительно выразить даже точное решение многоэлектронной задачи [46]. Поэтому в схеме QCTB вместо (21) мы постулируем некое универсальное DODS-решение. В нем для всех Δ_μ^α принимается постоянное значение δ , отличающееся лишь знаком для разных подрешеток (из окрашенных и неокрашенных атомов). Таким образом, подобно [36], мы приходим к упрощенным гамильтонианам, h_α^{QCTB} и h_β^{QCTB} , внешне точно того же вида, какой описывает хюккелевские обобщенные АУ:

$$h_\alpha^{\text{QCTB}} = -\begin{pmatrix} \delta & B \\ B^\top & -\delta \end{pmatrix}, \quad h_\beta^{\text{QCTB}} = -\begin{pmatrix} -\delta & B \\ B^\top & \delta \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Здесь существенно наличие двух гамильтонианов по типу h_δ , поскольку первый в (23) относится к электронам со спином вверх, а второй – к электронам со спином вниз. Соответственно, нам необходимы и проекторы (8) с двумя значениями нижнего индекса: для ρ_α - матрица $\rho_{[\delta]}$, а для ρ_β - $\rho_{[-\delta]}$. Действительно, P есть сумма вкладов от всех спиновых состояний. Поэтому в QCTB следует пользоваться симметризованным выражением: $P^{\text{QCTB}} = \rho_\alpha + \rho_\beta = \rho_{[\delta]} + \rho_{[-\delta]}$. Следовательно, с учетом формулы (8), здесь особенно уместной, легко получаем

$$P^{\text{QCTB}} = \begin{pmatrix} I & B(\delta^2 I + B^+ B)^{-1/2} \\ (\delta^2 I + B^+ B)^{-1/2} B^+ & I \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Видно, что (24) имеет то же строение, что и (9). Это говорит о том, что QCTB удовлетворяет фундаментальной теореме, доказанной Мак-Лахланом [47] для точной π -электронной теории

АУ. Согласно [47] в π -FCI обязательна блочная структура (9) (но без (9')) для P , а следовательно, и косодиагональная структура (12) для матрицы Y . Обратим внимание на то, что во всех известных квазиодноэлектронных моделях с π -корреляцией эффективные гамильтонианы и Y ведут себя правильно, т.е. являются J -симметричными. Это относится к UHF, RHF, к расширенному по спине методу Хартри-Фока (EHF), методу комплексных МО и др. Соответственно, спектр натуральных чисел заполнения после сдвига на единицу, т.е. в терминах собственных чисел Y , симметричен относительно нуля. Попутно отметим, что P^{QCTB} явно отражает эффекты корреляции, поскольку здесь - в отличие от обычного метода МО - нет места жесткому условию «дуопотентности» (см. далее уравнение (42)). Данная тема подробнее изучается в обзоре [24] и в разделе 6.

В заключение этого пункта упомянем одно простое усовершенствование QCTB. Существенный дефект последнего – игнорирование дальнедействующих эффектов электронного взаимодействия. Эти эффекты хорошо описывают обычные хартри-фоковские модели (если забыть об электронной корреляции). Метод Хюккеля, как чисто топологический метод «ближайшего соседства», подобные эффекты игнорирует и свой изъян передает новому «родственнику» - QCTB, в котором к хюккелевской основе лишь добавляется спиновая поляризация. Почти очевидный способ улучшить QCTB без больших усилий – это, стартуя из ТВ, использовать упомянутое ранее первое приближение (16) к методу RHF. Оно предполагает замену в (23) матрицы двусмежности B новой матрицей, пропорциональной $f_{*}^{[1]}$, данной в (16). Назовем этот подход расширенным квазикорреляционным (EQC) приближением и будем ему сопоставлять гамильтонианы

$$h_{\alpha}^{\text{EQC}} = - \begin{pmatrix} \delta & B_{\text{eff}} \\ (B_{\text{eff}})^{\text{T}} & -\delta \end{pmatrix}, \quad h_{\beta}^{\text{EQC}} = - \begin{pmatrix} -\delta & B_{\text{eff}} \\ (B_{\text{eff}})^{\text{T}} & \delta \end{pmatrix}, \quad (25)$$

где $B_{\text{eff}} = f_{*}^{[1]} / \beta^0$. Модель EQC применяется далее в разделе 5. Ясно, что подобно QCTB, она корректна в отношении дуальной J -симметрии.

Эффекты возмущения в альтернантных системах

Рассматривая эффекты возмущений, будем, как и в предыдущем разделе, иметь дело с альтернантными π -системами. Сначала возьмем J -симметричную систему во внешнем поле, сохраняющем эту симметрию. В случае АУ одним из таких возмущений является магнитное поле, если рассматривать его в стандартном приближении Лондона для π -электронов [48]. Тогда косодиагональная блочная структура ТВ-гамильтониана сохраняется, поскольку исходная матрица двусмежности лишь модулируется фазовыми множителями, зависящими от магнитного поля. Этот случай многократно изучался – вплоть до модели FCI, как это сделано в работах в [49,50]. Здесь интересным моментом является тот факт, что матрица межатомных токов оказывается той же топологической структуры, что и матрица смежности, т.е. обладает J -симметрией. Но еще более интересный факт - это то, что и хюккелевские, и хартри-фоковские π -электронные токи, индуцированные магнитным полем, строго удовлетворяют правилу Кирхгофа для токов [51], причем, как доказано в [50], метод FCI, дающий полный учет π -электронной корреляции, также следует этому правилу. Само это правило отражает закон сохранения заряда, а потому оно справедливо и для неальтернантных систем.

Другой тип задач с J -симметрией предлагает теория реакционной способности Коулсона и Лонге-Хиггинса. Для оценки воздействия на порядок химической связи ρ - σ некоторого возмущения за счет изменения химической связи μ - ν в теории Коулсона вводится взаимная поляризуемость $\pi_{\mu\nu,\rho\sigma}$. Для ее вычисления, скажем, в RHF, строится матрица возмущения, $V_{[\mu,\nu]}$, где ненулевыми являются только (μ,ν) -ый и (ν,μ) -ый элементы матрицы смежности. Все такие матрицы, конечно же, из класса блочных косо-диагональных типа (3). Тогда поправка первого порядка $Y_{[\mu,\nu]}^{(1)}$ к матрице плотности будет обладать той же J -симметрией (см. самосогласованную теорию возмущений для матрицы плотности в [21]). Поэтому вторая поправка к энергии, т.е. свертка $Y_{[\mu,\nu]}^{(1)}$ с матрицей $V_{[\rho\sigma]}$ такой же симметрии, оказывается ненулевой.

Интересный случай представляет поляризуемость атом-связь $\pi_{\mu,\rho\sigma}$. По определению она равна производной от остаточного заряда q_μ по резонансному интегралу $\beta_{\rho\sigma}$. Но для АУ в силу постоянства $q_\mu = 0$ указанная производная исчезает и $\pi_{\mu,\rho\sigma} = 0$, если $\rho-\sigma$ относится к химической связи СС. При этом альтернантность возмущенной системы сохраняется, и (10) работает при любом значении $\beta_{\rho\sigma}$. Очевидно, что $\pi_{\mu,\rho\sigma} = 0$ и в более точных π -моделях АУ - вплоть до π -FCI.

Рассмотрим теперь возмущения, не имеющие J -симметрии. Нужный пример дает действие на АУ электрического поля, вообще говоря, не слабого. Поэтому помимо дипольного момента и поляризуемости необходимо знать и гиперполяризуемости. Соответствующая матрица возмущения - диагональная матрица координаты в направлении поля. Она коммутирует с J , т.е. по своей J -симметрии «противоположна» h^{TB} . В результате все поправки нечетного порядка (электрические гиперполяризуемости нечетного ранга) исчезают [52]. И опять π -FCI не разрушает это правило. Родственные общие правила отбора по альтернантной симметрии известны и для возбужденных состояний, они описаны в книге Местечкина [21], стр. 280.

Существуют и менее универсальные, но более тонкие правила, и одно из них - закон чередования полярности Коулсона-Лонге-Хиггинса [4,21,53] для АУ, трактуемых по схеме Хюккеля. Простое доказательство (см. [54] и стр. 326 в [21]) предложил Высоцкий. Суть результата [4] состоит в том, что недиагональные атом-атомные поляризуемости $\pi_{\mu\nu}$ в заданной паре атомов (μ,ν) отличаются знаком для одноцветно и разноцветно окрашенных пар. В эквивалентной формулировке (см. [4]) говорится, что поляризуемости $\pi_{\mu\nu}$ положительны или отрицательны в зависимости от того, разделены ли μ и ν четным или нечетным числом связей. Из этого вытекают конкретные утверждения о знаке дополнительного заряда, индуцированного химическим замещением и другие следствия. Оказывается, что закон чередования (альтернирования) полярности распространяется и на хартри-фоковскую π -модель, но только для специального триплетного аналога индекса $\pi_{\mu\nu}$, когда он вычисляется в самосогласованной МО-теории констант косвенного спин-спинового взаимодействия [54].

Небезынтересно, что по МакКоннеллу те же константы спин-спинового взаимодействия π -электронов могут быть грубо оценены с помощью спиновых корреляторов. Для них Клейном в методе спин-гамильониана доказано совершенно аналогичное правило знаков для основного (синглетного в нашем случае) состояния двудольной решетки (теорема 5 в обзоре [41]). Разумеется, и эта теорема основана на альтернантной симметрии (работы Либа и Маттиса, цитируемые далее в разделе 6).

Мы ограничимся этим очень кратким обзором классических индексов реакционной способности. Они описаны более детально и со многими химическими приложениями, например, в давней книге Базилевского [53]. Но стоит указать, что методы Коулсона-Лонге-Хиггинса вместе с теорией граничных МО по Фукуи косвенно отражаются и в современных модельных подходах к реакционной способности и к родственным проблемам. В частности, концепция граничных МО по Фукуи трансформировалась в особую тему функций Фукуи, нашедших широкое применение в теории функционала плотности (DFT). Этот поход, развитый Парром и названный им Conceptual DFT, имеет много сторонников в современной квантовой химии, но мы на нем не будем останавливаться. Несколько иные акценты, идейно больше связанные со статьями Коулсона, даются в теории DFT-функций линейного отклика [55]. В цитируемом обзоре Геерлинга и сотр. взаимные поляризуемости, рассмотренные выше, с немалой долей упрощений переплетаются также с более трудной темой прохождения электрического тока через молекулу. Ниже мы сосредоточимся именно на этой задаче.

Электропроводность сопряженной молекулы

Функция Грина и проводимость

В последние 20 лет в теории молекул интенсивно совершенствуются схемы приближенного описания эффектов электрического тока, проходящего через отдельную молекулу. Когда-то казавшаяся фантастической идея Авирама и Ратнера [56] о молекулярном выпрямителе, теперь

стала почти реальностью [57], хотя до серьезных нанотехнологий в нынешней одномолекулярной электронике, или SME (single-molecule electronics), дело пока не дошло. Мы рассмотрим сначала симметричные свойства функций Грина G для отдельной сопряженной молекулы. Но перед тем отметим ряд общих моментов. Прежде всего напомним, что функции Грина (GF) - фундаментальный и универсальный инструмент в теоретической физике; они достаточно исследованы и в квантовой химии как естественный аппарат при изучении сильных возмущений. В вычислительных схемах SME обычно имеют дело с одноэлектронной GF [58], и именно такими GF мы будем оперировать в данной работе.

Простейший подход к GF основывается на схемах ТВ, которые использовались еще в начале зарождения SME [59]. Но поразительно, что модели ТВ и поныне продолжают довольно часто применяться в SME, и недавно вышел интересный обзор Хоффмана [11] и сотр. по чисто хюккелевской теории молекулярной проводимости. Но как обычно, электронная корреляция подстерегает всюду, и здесь оказывается, что симметрия, которая наличествует и в GF, спасает, но далеко не всегда. Да и общие соображения заставляют относиться к хюккелевским результатам более критически, чем это сделано в [11].

Приведем базисное соотношение, оценивающее электропроводность молекулы через контактирующие атомы. Для определенности рассматриваем сопряженную систему в разумном предположении, что ток преимущественно течет по π -электронной системе. Тогда под контактирующими атомами понимаются π -центры, например, μ и ν . С ними ассоциируют значение π -электронного матричного элемента $G_{\mu\nu}$ эффективной GF, вычисленной в том или ином приближении. В терминах GF молекулярная проводимость контактной пары (μ, ν) при заданной энергии E электрона, «впрыснутого» в молекулу, оценивается стандартной формулой Ландауэра-Буттикера [3]:

$$g_{\mu\nu}(E) = \Gamma_\mu \Gamma_\nu |G_{\mu\nu}|^2. \quad (26)$$

В (26) $g_{\mu\nu}$ выражено в единицах кванта проводимости g_0 (в атомных единицах $g_0 = \pi^{-1}$). Кроме того, $G_{\mu\nu} \equiv G_{\mu\nu}(E)$ явно включают зависимость от E , а феноменологические параметры уширения Γ_μ и Γ_ν характеризуют электронную связь между контактирующими π -центрами и присоединенными электродами. Для одинаковых электродов полагают $\Gamma_\mu = \Gamma_\nu \equiv \Gamma_0$. Термин «уширение» не случаен, так как те же Γ -параметры включаются в GF для описания эффектов уширения молекулярных электронных уровней за счет контакта с электродами [58].

Симметрия парности для трансмиссии π -электронов

Теперь обратимся собственно к вычислениям GF в АУ и к проявлениям для них J -симметрии. В случае ТВ матрица GF просто выводится из выражения, определяющего функцию Грина как резольвенту:

$$G^{\text{TB}} = (E - h^{\text{TB}})^{-1}, \quad (27)$$

где E - вообще говоря, комплексное число. Строго говоря, в (27) имеется в виду запаздывающая GF, и тогда к действительной энергии E нужно добавить инфинитезимальную мнимую добавку $i0^+$. Последняя весьма важна при работе с сингулярными π -системами (с нулевым HLG) [12].

Уравнение (27) с учетом (A7) для $\delta = 0$ сводится к блочной матрице [12]:

$$G^{\text{TB}} = G^{\text{TB}}(E) = \begin{pmatrix} E(E^2 - BB^T)^{-1} & -(E^2 - BB^T)^{-1}B \\ -B^T(E^2 - BB^T)^{-1} & E(E^2 - BB^T)^{-1} \end{pmatrix}, \quad (28)$$

Рассмотрим важный случай $E = 0$. При этом не забываем, что в изученных выше гамильтонианах производился сдвиг энергии на энергию Ферми E_F^0 (15). В любом корректном π -вычислении величина GF при $E = 0$ означает GF на уровне Ферми. Соответственно, мы сокращенно обозначаем $G_0^{\text{TB}} \equiv G^{\text{TB}}(E_F^0) = G^{\text{TB}}(0)$, и аналогичная символика будет применяться к остальным моделям. Если метод не конкретизируется, будем писать просто G_0 . Величины

$$[g_{\mu\nu}]^0 = |(G_0)_{\mu\nu}|^2 \Gamma_0 \quad (29)$$

определяют проводимость при нулевом пределе напряжения на электродах и нулевой температуре. В теории явлений SME они являются фундаментальными характеристиками молекулы.

В связи с этим рассмотрим G_0^{TB} , исходя из (27) или (28):

$$G_0^{\text{TB}} = (-h^{\text{TB}})^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & (BB^T)^{-1}B \\ B^T(BB^T)^{-1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Мы приходим к косодиагональной блочной структуре, какую имеют стартовый гамильтониан (3) и коулсоновская матрица порядков связи в форме (12). Из этого следует важное правило отбора для АУ: ненулевые элементы GF, а следовательно, и молекулярной проводимости (29) – те же, что у матрицы порядков связей. Иными словами, значимы только контактные пары из разноокрашенных атомов углерода. Ясно, что данное условие, как и в случае атом-атомных поляризуемостей Коулсона-Лонге Хиггинса, эквивалентно простому требованию, чтобы μ и ν были разделены нечетным числом связей (это акцентируется в обзоре [11]). Компактно тот же факт формулируется в терминах блоков матрицы величин (29) для одинаково окрашенных атомов (разделенных четным числом связей):

$$g_{**}(0) = g_{\text{oo}}(0) = 0. \quad (31)$$

Удивительно, что только относительно недавно [9,60] правило запрета (31) было осознано как проявление для GF теоремы парности Коулсона-Рашбрука для АУ, т.е. J -симметрии в наших терминах. Возможно, что в первых работах [59,61] и др. правило (31) оставалось скрытым, поскольку в ТВ часто случается, что $[g_{\mu\nu}]^0 = 0$ даже для формально разрешенных контактных пар атомов, как, например, в молекуле бутадиена для пары (2,3). В [11,62] и в других работах такие нули GF были названы жесткими (“hard zeros”), хотя на самом деле более точные модели (даже QCTB) сразу же избавляют от подобной «жесткости» [12]. В то же время основное правило (31) теории ТВ для GF оказалось справедливым в любой корректной π -теории. Более точно, (31) строго выполняется в FCI на основе гамильтониана PPP как неявное следствие теоремы МакЛахлана [47]. Этот весьма важный результат был установлен в группе Пааске [63] и его стоит прокомментировать.

Во-первых, благодаря J -симметрии обязательна блочная структура

$$G_0 = \begin{pmatrix} 0 & G_{*o} \\ G_{o*} & 0 \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Она совпадает по сути с таковой в (30), хотя в общем случае за матрицей (32) не скрывается одноэлектронная резольвента. Во-вторых, одинаковость структур (30) и (12) не случайно напоминает об определенной близости G_0 и матрицы порядков Y . В самом деле, в теории МО для сопряженных систем давно предложена специальная версия порядков связи по Рюденбергу [64]. Как показано в [65], она фактически приводит к π -порядкам связи (по Полингу) из метода валентных схем. Эта версия и отождествляет обратную топологическую матрицу, т.е., G_0^{TB} в (30), с порядками связи. Для простых систем оба подхода приводят к близким результатам, но возможны и значительные отличия между ними (см., например, [66,67] и ссылки там). Наконец, отметим, что, как показывают наши предварительные оценки, для ряда протяженных бензоидных систем, таких как графеновые молекулы, элементы $(G_0)_{\mu\nu}$ для дальних контактов можно грубо оценивать по порядкам связи $P_{\mu\nu}$ обычного (коулсоновского) типа. Если известна примерная оценка фундаментальной (зарядовой) энергетической щели Δ_c , то

$$G_{\mu\nu}^{\text{appr}} \approx 2P_{\mu\nu} / \Delta_c. \quad (33)$$

Напомним, что по определению $\Delta_c = I - A$, где I и A равны, соответственно, потенциалу ионизации и сродству к электрону изучаемой молекулы. Оценки по (33) при всей их возможной грубости сразу предсказывают правдоподобное падение $(G_0)_{\mu\nu}$ по мере удаленности атомов в паре (μ, ν) , поскольку даже на хюккелевском уровне расчетов (μ, ν) -порядки связей быстро убывают с расстоянием между атомами μ и ν . В то же время прямые расчеты элементов G_0^{TB} по формуле (30) слишком часто приводят к физически некорректному возрастанию проводимости с увеличением расстояния между контактами или же с ростом длины сопряженной молекулы [12]. Это

возрастание проводимости не в ладах и с хорошо известной моттовской локализацией π -электронов в π -системах больших размеров. Поэтому чуть ниже кратко обсуждаются более точные модели π -электронных функций Грина.

В заключение подраздела отметим, что для $G = G(E)$ общего вида ($E \neq 0$) уже нет места ко-диагональной структуре (32) (см. (28)), но зато появляются законы четности для отдельных блоков GF. Запишем для GF общую блочную структуру вида

$$G(E) = \begin{pmatrix} G_{**}(E) & G_{*o}(E) \\ G_{o*}(E) & G_{oo}(E) \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Тогда в АУ диагональные блоки – нечетные функции, а недиагональные блоки – четные функции энергии. Например,

$$G_{**}(E) = -G_{**}(-E), \quad G_{*o}(E) = G_{*o}(-E). \quad (35)$$

Очевидно, что из (35) вытекает и правило запрета (32). Соотношения (35) в явном виде, по-видимому, не записывались. Они проявляются не только в ТВ, но и в приближенных моделях АУ, представляемых для GF в следующем подразделе. Однако доказательство их справедливости в случае FCI - за пределами данной работы.

Другой интересный момент – это так называемые спиновые токи в радикале или в высоко-спиновом возбужденном состоянии синглетной молекулы (без магнитного электрода или спиновой инжекции). Подобные задачи молекулярной спинтроники еще не вышли на четко интерпретированные эксперименты. Но теория развивается и в этом направлении. Например, в [63] в рамках π -FCI проводился анализ спиновых компонент GF, хотя явного правила запрета для спинового тока в [63] нет. Однако его нетрудно предугадать из общих соображений, если продолжить параллель между GF и однелектронной матрицей плотности. Вспомним, что в [47] МакЛахлан доказал, что в нейтральных АУ спиновая матрица плотности, в отличие от зарядовой (12), имеет блочно-диагональную структуру. Такую же структуру следует ожидать и от спиновой GF. Поэтому π -спиновый ток в АУ преимущественно должен течь через контакты с одинаково окрашенными углеродными атомами (через четное число связей).

Влияние на GF корреляции и дальнего действия

Обсудим сначала самую простую модель по включению π -корреляций – метод QCTB из раздела 4. Нетрудно понять, что каждому из двух хюккелеподобных гамильтонианов в (23) отвечает своя резольвента. Их полусумма дает полную бесспиновую GF, для вычисления которой применимо записанное соотношение (A7) или же матричные соотношения из последнего подраздела Приложения А. Проводя незамысловатые вычисления с блоками в (A7), находим [12], что

$$G_{**}^{\text{QCTB}} = E(E^2 - \delta^2 - BB^T)^{-1}, \quad G_{oo}^{\text{QCTB}} = E(E^2 - \delta^2 - B^TB)^{-1}, \quad (36)$$

$$G_{*o}^{\text{QCTB}}(E) = -(E^2 - \delta^2 - BB^T)^{-1}B. \quad (37)$$

Отсюда видно, что в QCTB J -симметрия удовлетворяется как в виде (32), так и форме уравнений (35), когда $E \neq 0$. Как показывают расчеты [12,39], QCTB дает явно лучшую, чем ТВ, оценку формально точного значения GF, получаемого с помощью π -FCI – этого «золотого стандарта» π -электронной теории. И все же, QCTB подчас оказывается слишком грубым, хотя чаще всего для сильнокоррелированных π -задач остается качественно приемлемым.

Не маловажно, что количественное согласие с FCI нетрудно улучшить, учитывая эффекты дальнего действия (через кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\nu}$) и при этом существенно не выходя за рамки QCTB. Для этого применим указанный в разделе 4.1 прежний прием [38] использования первой итерации матрицы Фока с хюккелевским стартом. Исходя из (16) для $f_{**}^{[1]}$, перенормируем эту матрицу с помощью эффективного резонансного интеграла

$$\beta_{\text{eff}} = \beta_0 - \gamma_{12}/2,$$

где γ_{12} -двухцентровый кулоновский интеграл для соседних π -центров (подробнее о данной перенормировке π -электронных GF см. аргументацию в [12,39], основанную на соображениях из [53,68]). Это приводит к новой упрощенной версии, которая была названа методом EQC [69], определенным в разделе 3 уравнениями в (25). Для GF рецепт вычислений в EQC слегка иной. Вводим модифицированную матрицу двусмежности B_{EQC} (аналог B_{eff} в (25)) в форме

$$B_{\text{EQC}} = (\beta^0 B - \gamma_{*0} \circ P_{*0}^{[0]}/2) / \beta_{\text{eff}}. \quad (38)$$

С новой матрицей вычисляем аналоги блоков в (36) и (37), например,

$$G_{*0}^{\text{EQC}}(E) = -[E^2 - \delta^2 - B_{\text{EQC}}(B_{\text{EQC}})^T]^{-1} B_{\text{EQC}}. \quad (39)$$

При этом параметр спинового расщепления δ остается тем же, что и в QCTB (во всех наших расчетах здесь и ранее $\delta = 7/24$). Как видно, вычислительные усложнения по сравнению с QCTB совсем не велики.

Проиллюстрируем возможности исследуемых моделей для оценки элементов G_0 (GF при энергии Ферми). Возьмем две 6-центровые π -системы - в гексатриене C_6H_8 и в буталене C_6H_4 ([2.2.0]бициклогексатриене). Для них в стандартной π -параметризации ($\gamma_{\mu\nu}$ по Оно) получены такие результаты:

$$G_0[C_6H_8] = \{-0.334, -0.412, -0.646, -1.\}, \quad G_0[C_6H_4] = \{0.634, 0.645, 0.762, 1.\}, \quad (40)$$

где в каждом наборе чисел G_0 (все выражены в единицах $1/\beta_{\text{eff}}$) даны значения в FCI и в приближениях EQC, QCTB и ТВ, соответственно. Данные (40) недвусмысленно говорят в пользу приближения EQC.

Далее приведем результаты расчета спектров проводимости, т.е. величин $g_{\mu\nu}(E)$ при разных значениях энергии E впрыснутого электрона. В вычислениях обычно используют эффективные GF с учетом уширения уровней молекулы в переходе (junction) электрод-молекула-электрод. Часто этот учет осуществляется феноменологически в рамках «широкополосного» приближения WBA (wide-band approximation) [58] - с помощью мнимой одноэлектронной добавки $i\Gamma_0(|\mu\rangle\langle\mu| + |\nu\rangle\langle\nu|)/2$ в одноэлектронную часть гамильтониана молекулы. В наших расчетах использовалось значение $\Gamma_0 = 0.1\text{eV}$. Графики $g_{\mu\nu}(E)$ для тех же систем, что и в (40), даны на Рис. 2.

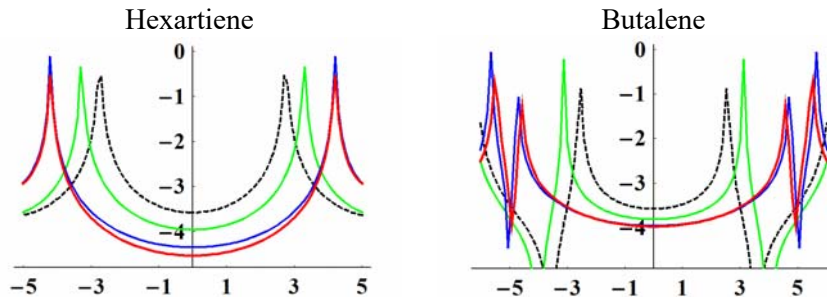


Рисунок 2. π -Спектры электронной трансмиссии $g_{1,6}(E)$ для гексатриена и буталена (самый дальний «диагональный» контакт) в методах FCI (красный цвет), EQC (синий цвет), QCTB (зеленый цвет) и ТВ (черный пунктир). Безразмерная ордината дана в логарифмическом масштабе; абсцисса E - в эВ. (цветной рисунок в электронном варианте; открытый доступ).

Как и в (40) для G_0 , метод EQC следует достаточно точно теории FCI (при использованном графическом разрешении красная и синяя кривые местами даже сливаются). Конечно, для больших задач результаты в EQC могут ухудшаться, но по-прежнему опережать по качеству метод QCTB, а тем более ТВ. Подробнее важность учета π -электронной корреляции на конкретных примерах (хиноидные структуры, графены, некулевские углеводороды и др.) обсуждаются в [12,39,63,69]. Важно еще раз подчеркнуть, что вследствие особой топологической структуры АУ, обеспечивающей J -симметрию, вычисления в QCTB сильно упрощаются благодаря единому спиновому параметру расщепления для каждой из подрешеток. При переходе к EQC картина улучшается далее за счет отказа от хюккелеской первоосновы метода QCTB и включения эффектов дальнего действия, вводимых оценочным фокианом (36). Это и приводит к простой и довольно эффективной модели для GF и для соответствующих электропроводностей изолированной сопряженной молекулы. В завершение заметим, что теперь все чаще осознается важность учета электронной корреляции в собственно неэмпирических моделях для GF. Столь

же заметным становится и охлаждение к псевдо-неэмпирическим схемам метода DFT, не без оснований критикуемого в контексте SME (см. например, [70]).

Особенности сопряженных радикалов и полирадикалов

Электронная структура и свойства радикальных и полирадикальных π -состояний АУ, начиная с их спинового состояния, в значительной мере управляются J -симметрией, и этот факт π -теории примечателен. Однако оказалось, что использование J -симметрии на одноэлектронном уровне (в духе схемы ТВ) не дает правильного описания, которое надеялся получить Лонге-Хиггинс [71] в ту начальную пору развития теории Коулсона, когда об электронной корреляции практически не шла речь. Просто предполагалось, что как и в атомах, обычное правило Гунда в случае орбитального вырождения граничных МО гарантирует высокоспиновое основное состояние молекулы. Характерный пример - π -структура циклобутана с квадратной конфигурацией, где ТВ предсказывает неправильное (триплетное) основное состояние, а не синглетное, какое дает π -FCI.

Много лет спустя подход Лонге-Хиггинса был подвергнут критическому пересмотру почти одновременно в двух статьях – Бордена и Дэвидсона [72] и Овчинникова [73]. Последний применил к АУ более общий, хотя по своему упрощенный, многоэлектронный подход (метод валентных схем в формализме спин-гамильтониана) и оригинальные работы Либа и Маттиса по магнетизму двумерных решеток [74]. Важно, что в статье [73] для химиков было предложено четкое и, по-видимому, надежное правило спина S_0 основного состояния в АУ:

$$S_0 = (n_* - n_o) / 2, \quad (41)$$

где n_* - число окрашенных π -центров, n_o - неокрашенных, и $n_* \geq n_o$. Впоследствии Либ обобщил в [75] результат из [74] на случай строгой многоэлектронной модели Хаббарда (точное решение FCI для упрощения $\gamma_{\mu\nu} = \gamma_c^0 \delta_{\mu\nu}$) и тем по сути окончательно обосновал и для π -теории правило спина (41). Данное правило теперь называют правилом Либа-Овчинникова, хотя с учетом авторов в [74] лучше называть его правилом Либа-Маттиса-Овчинникова (см. также [76]). Доказательство правила учитывает J -симметрию в форме инвариантности (с точностью до константы) многоэлектронного гамильтониана при специфическом частично-дырочном преобразовании, данном в [75] на стр. 1203.

Подчеркнем, что правило Либа-Маттиса-Овчинникова вполне надежно действует и на практике. Выполненные до сих пор высокоточные π -расчеты лишь подтверждают его. DFT довольно часто нарушает данное правило, но это скорее говорит не в пользу метода DFT, который неоднократно критиковался и за плохое описание энергетической щели.

Укажем, например, на недавние π -вычисления [77] для малых квантовых ям. Они показали, что в зигзагообразной графеновой яме $C_{130}H_{32}$, т.е. в (9,6)-периацене, получается разумно малая, но все-таки положительная величина энергии синглет-триплетного $\pi\pi^*$ -возбуждения $\lambda_{s \rightarrow t} = 0.05$ эВ. В расчетах [77] использовалась схема типа CAS в базисе неких DODS как приближенных натуральных π -орбиталей. Но для той же графеновой ямы стандартный метод конфигурационного взаимодействия CIS на ограниченных МО с хартри-фоковским синглетным основным состоянием дает совершенно неадекватное отрицательное значение $\lambda_{s \rightarrow t} = -2.0$ эВ. Для ряда олигомеров и конечных нанокластеров полирадикального типа, изученных в [78,79], все нижайшие π -возбуждения согласуются с правилом (41).

Более трудный случай представляют зигзаговые нанотрубки, для которых опубликованные в основном DFT-данные ([80-82] и др.) чаще не следуют правилу (41). Тем не менее расчеты CAS-типа на настоящем неэмпирическом уровне поддерживают синглетную интерпретацию основного состояния коротких CNT [83]. Дополнительные исследования магнетизма нанотрубок могли бы прояснить причины противоречий и сопутствующих эффектов, в том числе природу электронной локализации на краях трубки (edge localization). Локализация такого рода обсуждается в литературе с разных позиций (таммовские состояния [83], эффекты топологии и пр). Но в квантовохимических терминах эта локализация скорее всего связана с общей проблемой описания (в том числе и количественного) эффектов спинового распаривания, а последнее возможно даже в диамагнитных молекулах. В неэмпирическом подходе [83] для зигзаг-трубки

как раз и было найдено синглетное состояние с открытой оболочкой («open-shell singlet»). Ниже мы коснемся этой темы; детали можно найти в обзоре [24], посвященном теории так называемых эффективно распаренных электронов (effectively unpaired electrons, сокращенно EUE).

Сначала рассмотрим бесспиновую матрицу зарядов и порядков связи P для АУ в основном состоянии, которое, на время считаем синглетным. Как уже говорилось, в одноэлектронном приближении P - удвоенный проектор на заполненные МО, и следовательно, P удовлетворяет тождеству «дуопотентности»:

$$2P - P^2 = 0. \quad (42)$$

Отклонение от этого условия означает многоконфигурационный характер волновой функции, допускающий распаренность спинов, как это происходит, например, даже в нижайших синглетных возбуждениях. Очевидно, что след левой части (42) дает количественную меру многоконфигурационности, и она вполне характеризует EUE. Такая мера (первая в ряду мер подобного рода) была предложена в работе Ямагучи и сотр. [84], а в несколько лучшем варианте - Хэд-Гордоном в [85]. В наших работах применялся частично-дырочный анализ [23,24,86,87], дающий близкие результаты.

Рассмотрим в подходе [23] особенности EUE-задачи для АУ. Для последних в согласии с теоремой МакЛахлана [47] матрица P имеет блочное строение (9), но, вообще говоря, без условия унитарности (9'). Спектр $\{\lambda_j\}$ матрицы P (натуральные числа заполнения в терминологии Левдина) вычисляется элементарно - для матриц такого типа он давно известен. Спектр сводится к сингулярным числам недиагонального блока P_{**} , т.е. к квадратным корням из собственных чисел, μ_j , матрицы $P_{**}(P_{**})^T$. Более точно, набор величин $\{\lambda_j^+ = 1 + \sqrt{\mu_j}\}_{1 \leq j \leq n}$ отвечает заселенностям первых n натуральных орбиталей (вместо двукратного в ТВ заполнения МО), а набор $\{\lambda_j^- = 1 - \sqrt{\mu_j}\}_{1 \leq j \leq n}$ - заселенностям «вакантных» натуральных орбиталей; $N = 2n$ - число π -электронов.

В согласии с [24,87] $\{\lambda_j\} = \{\lambda_j^+, \lambda_j^-\}$ определяет частично-дырочную матрицу плотности следующим образом. Обозначим ее через D^U (или D^{h-p} , как в [24], уравнение (6.41)). В искомую матрицу с весом $2 - \lambda_j = 2 - \lambda_j^+$ включаются «заполненные» натуральные орбитали ($2 - \lambda_j$ - отклонение от двукратного заполнения), а «виртуальные» натуральные орбитали входят с их собственным весом λ_j^- . В итоге общее, справедливое и в π -FCI, выражение для D^U в терминах μ_j таково:

$$D^U = \sum_{1 \leq j \leq n} (1 - \sqrt{\mu_j}) (|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| + |\varphi_j^-\rangle\langle\varphi_j^-|). \quad (43)$$

Здесь $|\varphi_j\rangle$ - натуральная орбиталь, отвечающая числу заполнения $1 + \sqrt{\mu_j}$, а $|\varphi_j^-\rangle$ - аналогичная (парная ей) натуральная орбиталь для числа заполнения $1 - \sqrt{\mu_j}$ (с тем же значением μ_j). Тем самым в силу J -симметрии спектр матрицы D^U оказывается дважды вырожденным, а сами натуральные орбитали в случае QCTB не отличаются от хюккелевских МО. Взяв след от (43), получаем

$$\text{Tr } D^U \equiv N^U \quad (44)$$

- важную характеристику теории EUE, а именно, число эффективно распаренных электронов в заданном электронном состоянии молекулы. В явном виде

$$N^U = 2 \sum_{1 \leq j \leq n} (1 - \sqrt{\mu_j}). \quad (45)$$

Выражение (45) становится вполне прозрачным и без численных демонстраций, если приложить его к элементарной π -корреляционной модели QCTB. Для нее в силу (24) $P_{**} = B(\delta^2 I + B^T B)^{-1/2}$, так что сингулярные числа определяются хюккелевским энергетическим спектром $\{\varepsilon_j\}_{1 \leq j \leq n}$ (неотрицательными собственными числами $(B^T B)^{1/2}$), Тогда $\sqrt{\mu_j} = \varepsilon_j / \sqrt{\delta^2 + \varepsilon_j^2}$, и в рамках QCTB находим

$$N^U = N - 2 \sum_{1 \leq j \leq n} \varepsilon_j / \sqrt{\delta^2 + \varepsilon_j^2}. \quad (16)$$

Отдельные случаи (46) наглядно описывают частичное или же полное распаривание. Пусть в четном АУ с $n_* = n_0 = n$ хюккелевская граничная МО (НОМО) – несвязывающая, т.е. $\varepsilon_n = 0$ (следовательно, и $\varepsilon_{n+1} = 0$), а параметр δ ненулевой, но достаточно малый. Тогда, $N^U \cong 2$, что согласуется с нахождением двух распаренных электронов на НОМО и LUMO (не забываем про (43)). Если число несвязывающих заполненных МО равно r , то $N^U \cong 2r$. Заметим, что для этого же примера в «хюккелевском» пределе метода QCTB ($\delta \rightarrow 0$) получим целое число распаренных электронов $N^U = 2r$. Как видно, (46) описывает и полирадикальные состояния синглетного типа, если, конечно, $n_* = n_0 = n$ и работает правило (41). Подобные состояния реализуются синглетными некекулевскими углеводородами, ассоциированными с так называемыми сингулярными графами (когда $\det |h^{TB}| = 0$). Впервые эти графы ввел Коллатц [88], и они стали частыми объектами изучения в современной теории графов [89]. Однако особенности J -симметрии для сингулярных АУ (в частности, в контексте GF, данном в [12]) – все это стоит обсуждать не столь бегло, как это только и может позволить настоящий и без того разрастающийся обзор.

Затронем еще другую не менее важную для методов QCTB и EQC проблему выбора значения подгоночного параметра δ , который в наших расчетах всегда принимался одним и тем же. Однако это – не лучшее решение, если учесть существующее разнообразие структур и их топологии, влияющей на тип π -системы. Последняя может относиться к слабокоррелированному типу (например, CNT по типу кресло), или к сильнокоррелированному (CNT по типу зигзаг), или же к промежуточному между ними. Универсальной процедуры для надлежащего выбора δ , по-видимому, нет, но в дальнейшем следует развить хотя бы ограниченно работающие несложные подходы к решению этой задачи, актуальной для QCTB и EQC.

В завершение раздела бегло опишем распределение EUE по атомам сопряженной молекулы. Обозначим его через $\{D_\mu^U\}$, отождествляя здесь D_μ^U с μ -ым диагональным элементом матрицы (43). Несколько иное определение N^U и D^U дано в [85], их различия обсуждаются в [24,90]. Для АУ вычисления совсем просты и основываются на хюккелевском спектре и соответствующих коэффициентах ЛКАО $c_{j\mu}$ [24,67]:

$$D_\mu^U = 2 \sum_{1 \leq j \leq n} (1 - \varepsilon_j / \sqrt{\delta^2 + \varepsilon_j^2}) |c_{j\mu}|^2. \quad (43')$$

Естественно, сумма всех D_μ^U переходит в (46). Для общего случая анализ D^U в терминах теории парности (т. е. J -симметрии) дан в Приложении С к статье [90]. Из него вытекает, что вследствие общей формулы (9), справедливой и для π -FCI, матрица D^U для АУ оказывается блочно-диагональной, а более точно, представима явной формулой

$$D^U = \begin{pmatrix} D_{**} & 0 \\ 0 & D_{\infty} \end{pmatrix}$$

где $D_{**} = I - [I - P_*(P_*)^T]^{1/2}$ и $D_{\infty} = I - [I - (P_*)^T P_*]^{1/2}$. Отсюда явствует, что D^U имеет ту же блочную структуру, что и матрица спиновой плотности в упомянутой ранее теореме Мак-Лахлана [47]). Этот факт и давал основания в [12] принять D^U в качестве аналога (но формального!) одноэлектронной матрицы спиновой плотности для синглетного состояния. В таком же условном смысле можно говорить здесь об антиферромагнетизме и даже давать антиферромагнитный образ синглетной молекулы, как это сделано в [24] на Рис. 6.3. Попутно отметим едва ли не количественную близость характеристик EUE в сравнительных расчетах ab initio и QCTB, какие были проведены для АУ в [24,90].

В качестве конкретного примера сложных задач возьмем уже рассматривавшиеся в разделе 3 углеродные нанотрубки. Из рис. 3 мы видим, что в случае зигзаг-трубки (5,0) на острых концах (остриях) границы сосредоточена львиная доля распаренных электронов – на каждое острие приходится около 0.265 электрона, тогда как в среднем на атом нанотрубки приходится $\bar{D}_\mu^U = 0.068$. Для (5,5)-трубки типа кресло с тем же общим числом атомов (100) эффекты распаривания явно слабее: $\bar{D}_\mu^U = 0.043$, и усиленная локализация EUE на граничных атомах отсутст-

вует. Ранее подобные особенности нанотрубок интерпретировали в терминах спиновых плотностей. В таких случаях, как (5,0)трубка, основному состоянию приписывали спин $S_0 = 2$ (квинтет) - из-за дважды вырожденной почти несвязанной НОМО (в ТВ $\varepsilon_n = 0.005$). Совершенно понятно, что это отнесение расходится с правилом Либа-Маттиса-Овчинникова. Очевидно и то, что никаких собственно спиновых плотностей в синглетных нанотрубках нет (теорема Мак-Вини о спиновых плотностях). Но их условный аналог в виде распределения $\{D_\mu^U\}$ вместе с индексом N^U говорит о трубке типа кресло как о более устойчивой (левая панель Рис. 3). Разумеется, и простая теория МО пресказывает синглетное состояние в трубке типа кресло как в слабокоррелированной π -системе. Добавим еще немудреную химическую интерпретацию тех же фактов - CNT типа кресло естественно рассматривать как структуру, сшитую из полифенилов, тогда как CNT типа зигзаг сшивается из существенно менее устойчивых длинных линейных полиаценов. Неустойчивость зигзаг-трубок упрощенно объясняется и сравнительным анализом числа структур Кекуле в нанотрубках (см., например, [33]).

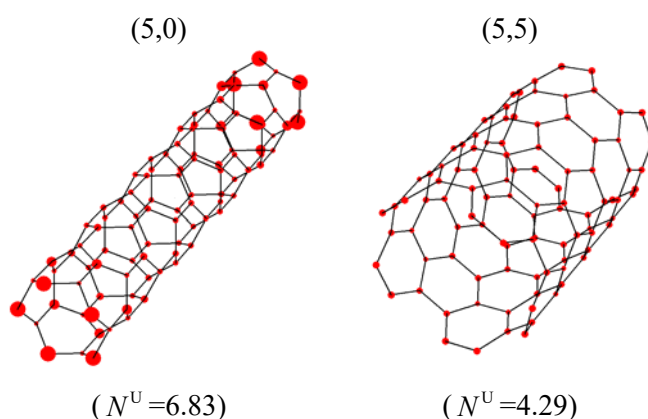


Рисунок 3. Распределение эффективно распаренных электронов в основном синглетном состоянии CNT (5,0) и CNT (5,5).

Хиральность и обобщенная симметрия парности

Хиральность (диссимметрия) – одна из фундаментальных проблем естествознания – сохраняет свою притягательность для исследователей [91], начиная с ее открытия Пастером более 170 лет назад. В нашем контексте важно, что диссимметрия молекул также может быть интерпретирована в терминах J -симметрии, хотя, по-видимому, эта возможность ранее не осознавалась, по крайней мере, в теоретической химии (здесь мы не касаемся проблемы хиральности в релятивистской теории). В частности, в работе [92] по количественным мерам молекулярной сложности вводился «оператор хиральности», \hat{k} , для которого записывалось симметричное соотношение (уравнение (44) в [92]), эквивалентное (1) в настоящей работе. В [92] обращалось внимание на симметричный спектр матрицы \hat{k} для ахиральных систем, но без уяснения авторами нестандартной J -симметрии, присущей таким системам. Данный раздел имеет целью восполнить это упущение и расширить структурно-химическую теорию построением оператора молекулярной хиральности нового типа.

Прежде чем приступить к проблеме, кратко рассмотрим особенности, формальные и физико-химические, в количественных подходах к хиральности (диссимметрии). Первые геометрические построения даны были еще Гуи (подробнее см. в [93]). В обзорах [91,94,95] и справочнике [96] дано множество других способов мероопределения хиральности. Все подобные индексы можно разбить на две группы - неотрицательные меры и псевдоскалярные меры. Здесь стоит упомянуть важную и нетривиальную работу Мислоу и Вайнберга [97], строго доказавших, что в псевдоскалярном подходе неизбежно появление «хиральных нулей» (зануление псевдоскаляра) хотя бы в некоторых конфигурационных точках хиральной молекулы. Действительно, такие случаи фиксировались и раньше, например, в [92]. Однако в [97] не обращено было внимание на то, что неотрицательно определенные меры хиральности, строго говоря, не могут служить для физико-химической характеристики веществ. Последняя же предполагает

использование лишь размерно-согласованных величин - экстенсивных или же интенсивных. Между тем неотрицательные меры хиральности не удовлетворяют требованию аддитивности в его общей форме, что было показано в [98]. Тем не менее из дальнейшего будет видно, как с помощью J -симметрии можно усовершенствовать мероопределение хиральности и построить квазиаддитивную меру диссимметрии.

Дадим сначала теорию псевдоскалярного измерения хиральности на основе оператора $\hat{\kappa}$ из работ [92,98,99]. По заданному одноэлектронному гамильтониану h , например, в модификации ТВ для пространственных (несопряженных) молекул [98], вычисляем матрицы кинематических операторов - импульса $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, силы $\mathbf{f} = \dot{\mathbf{p}}$ (ускорения) и второго ускорения $\mathbf{a} = \dot{\mathbf{f}}$. Конкретнее, декартовы компоненты матрицы \mathbf{p} находятся коммутацией h с диагональными матрицами декартовых координат атомов, а последующие однократная и двукратная коммутации h с \mathbf{p} порождают матрицы \mathbf{f} и \mathbf{a} . Далее формируется матрица смешанного (тройного скалярного) произведения \mathbf{p} , \mathbf{f} и \mathbf{a} , и полученный результат эрмитизируется. Таким способом приходим к псевдоскалярной матрице $\hat{\kappa}$, первоначально предложенной в [99]. Взяв матричный след $\hat{\kappa}$, находим инвариант

$$\chi^\kappa = \text{Tr} \hat{\kappa} \quad (47)$$

как индекс хиральности в рамках молекулярной квантовой кинематики [92]. Термин кинематика здесь связан с тем, что оператор хиральности построен по образцу числителя из дифференциально-геометрического определения кручения пространственной траектории.

Достоинства и изъяны (47) обсуждались в частности в [98-102]. Будучи аддитивно-сепарабельным, псевдоскаляр κ вполне отвечает физико-химическому требованию быть экстенсивной хиральной характеристикой. Таковой реальных экспериментах является оптическое вращение или же спиральное закручивание нематической фазы за счет хиральной примеси. И все же упоминавшаяся далеко не формальная возможность попадания в хиральный нуль лишает χ^κ универсального характера, в немалой степени обесценивая и этот псевдоскаляр.

На новое частичное решение задачи (а другого, видимо, не существует) в нашем подходе наводит указанная выше специфическая J -симметрия, неявно зафиксированная в [92] при теоретико-групповом анализе свойств меры (47). В этой задаче показательными являются сам спектр $\hat{\kappa}$ и преобразование квантовомеханического псевдоскаляра под действием несобственных вращений g_j - операций вращения совместно с отражением в плоскости или же совместно с инверсией. Несобственные вращения возможны только для ахиральных структур. В операторных терминах действие g_j на псевдоскалярный оператор приводит к перемене знака (см., например, таблицы характеров). Обозначая отражение или инверсию через J_σ и учитывая инволютивный характер операции, получаем, как и в [92], равенство

$$J_\sigma \hat{\kappa} J_\sigma = -\hat{\kappa}, \quad (48)$$

что эквивалентно антикоммутации (1). Тем самым для ахиральных (амфихиральных) молекул, и только для них, устанавливается J -симметрия в терминах J_σ и $\hat{\kappa}$ (аналогичное справедливо для любого псевдоскаляра). Из (48) следует, что в ахиральных системах спектр собственных значений матрицы $\hat{\kappa}$ симметричен относительно нуля (подобно (A13)), а потому $\chi^\kappa = 0$ [92].

Указанные особенности наталкивают на иной способ построения оператора хиральности и соответствующей меры типа (47). Идея здесь проста. Коль асимметрия спектра $\hat{\kappa}$ возможна только у хиральных молекул, то степень асимметричности спектра $\hat{\kappa}$ естественно положить в основу нового мероопределения, базируясь на собственных числах κ_j . С этой целью упорядочим, спектр $\{\kappa_j\}_{1 \leq j \leq N}$, как обычно, в возрастающем порядке (N - размерность матрицы). Для всех κ_j вычисляем модули симметризованных комбинаций

$$\kappa_{[j]} \equiv |\kappa_j + \kappa_{N-j+1}| / 2, \quad (49)$$

которые заведомо нули для ахиральных молекул. Данные величины принимаем за собственные значения нового оператора с сохранением прежних собственных векторов $|\kappa_j\rangle$ исходного опе-

ратора $\hat{\kappa}$. Искомый линейный оператор хиральности обозначим через \hat{K} и определим его следующим спектральным разложением:

$$\hat{K} = \sum_{1 \leq j \leq N} \kappa_{[j]} |\kappa_j\rangle \langle \kappa_j|. \quad (50)$$

Принципиальное отличие \hat{K} от $\hat{\kappa}$ не только в том, что \hat{K} уже неотрицательно определенный оператор, но и в том, что он автоматически исчезает для ахиральных молекул. По этой причине \hat{K} будем тоже называть оператором хиральности, но теперь более обоснованно. Новая неотрицательная мера хиральности χ^K вычисляется подобно (47):

$$\chi^K = \text{Tr } \hat{K}, \quad (51)$$

а на практике как сумма величин в (49):

$$\chi^K = \sum_{1 \leq j \leq N} \kappa_{[j]}. \quad (52)$$

Проиллюстрируем метод несколькими примерами высокосимметричных, но тем не менее хиральных (при заданной конформации) органических молекул (Рис. 4). Сравнение с другими подходами предполагается дать в отдельной работе.

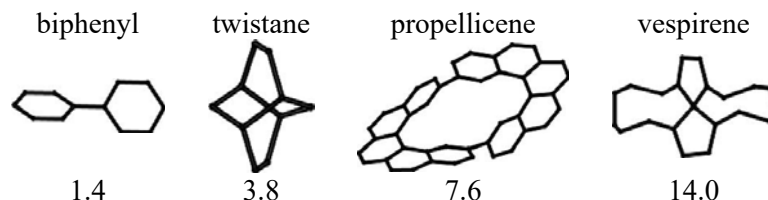


Рисунок 4. Хиральные структуры симметрии D_2 и их индекс хиральности χ^K (в «циклогексановых» единицах $\chi^K[C_6H_{12}]$ с C_6H_{12} в твист-конформации симметрии D_2).

Из-за краткости раздела мы не касаемся тех структурно-химических возможностей, какие дает ключевое матричное свойство - для ахиральных молекул $\hat{K} = 0$. Из него следует, что по матрице \hat{K} возможен непосредственный анализ атомных, связевых, групповых и т.д. вкладов в общую молекулярную хиральность. В других схемах такие вычисления часто затруднительны или неоднозначны [100]. Другая возможность – вычисление индекса хиральности в заданном электронном состоянии в виде свертки матрицы \hat{K} (в подходящем базисе АО) с матрицей плотности типа P .

В заключение раздела вернемся к общим недостаткам неотрицательных мер хиральности и выяснению того, в какой мере эти недостатки уменьшаются в нашем новом подходе. Здесь уместно воспроизвести анализ проблемы аддитивность - неадитивность из статьи [98]. Пусть $\chi(A)$ - значение заданной функции хиральности для молекулы A . Налагая общее условие аддитивной сепарабельности на функцию χ , вычислим ее для молекулярного «рацемата» $AA^\#$ (пространственно разделенного комплекса A и зеркального образа - антипода $A^\#$). Очевидно, что должно быть

$$\chi(AA^\#) = 0, \quad (53)$$

и аддитивность тогда означает $\chi(A) + \chi(A^\#) = 0$, т.е. $\chi(A^\#) = -\chi(A)$. Этому требованию заведомо удовлетворяет псевдоскаляр, тогда как неотрицательная мера, вообще говоря, может приписать ненулевую хиральность рацемату с несимметричной взаимной ориентацией A и $A^\#$. Это имеет место, в частности, и для положительной меры хиральности в [101]. В то же время новый индекс χ^K ведет себя корректно – он правильно, в согласии с (53), описывает «однородные» рацематы:

$$\chi^K(AA^\#) = 0, \quad (54)$$

$$\chi^K(AAA^\#A^\#) = 0 \quad (55)$$

и т.д. Более того,

$$\chi^K(AA) = 2\chi^K(A), \quad (56)$$

$$\chi^k(AAA^\#) = \chi^k(A) \quad (57)$$

и т. д.

Равенства (56) и (57) и их очевидное обобщение можно отождествить с однородной аддитивностью. При этом для смеси различающихся хиральных молекул, например для АВ, АВ[#] и т.д., χ^k не следует точно закону аддитивного сложения хиральностей, и это подтверждается численно. Аддитивность общего характера гарантируется, конечно, только псевдоскалярной мерой. Однако напоминаем, что в силу теоремы Вайнберга-Мислоу [97] псевдоскаляр может не идентифицировать наличие реальной хиральности.

Как нам представляется, введенная выше мера χ^k приближается к «хорошей» почти физико-химической характеристике молекулярной хиральности благодаря свойству однородной аддитивности (54) - (57). К сожалению, подчеркнутый здесь физико-химический аспект игнорируется в большинстве существующих в литературе схем мероопределения хиральности.

В завершение раздела укажем на одно следствие проведенного анализа. Оно связано с построением мер отклонения от J -симметрии любой иной природы. Действительно построение (49)-(52) может быть распространено на неальтернантные системы, и такая задача обсуждается в Приложении В.

Заключительные замечания

Изученная выше симметрия парности в квантовой химии на наш взгляд показывает, что π -электронная теория, инициированная в [1] Коулсоном и его группой 80 лет назад, по-прежнему демонстрирует свою непреходящую ценность. Казалось бы, первоначальный метод Хюккеля вместе с идеями Коулсона-Лонге-Хиггинса и последующей моделью Паризера-Парра-Поппла – вся эта изящная π -электронная парадигма почти сошла в тень в современную пору неэмпирической квантовой и компьютерной химии. Тем не менее глубокий синтез квантовых и структурно-химических первооснов в классической π -теории сохраняет свое фундаментальное значение для теоретической химии, где, как и должно быть, не просто числа, а общие понятия и объединяющие идеи составляют существо науки. Как призывал Коулсон, «Give us insight, not numbers» (хотя, возможно, теперь акценты несколько смещаются [103]).

По той же причине симметрия парности (J -симметрия) остается немаловажной составной частью теории. В частности, различные π -электронные правила запрета для АУ, как и правило спина основного состояния (правило Либа-Маттиса-Овчинникова [73,75]) лучше многих других отвечают пожеланию Коулсона. Здесь следует упомянуть особое значение радикальных состояний в современной практике и теории сложных молекул (современный статус теории см. в обзоре Крыловой [104]). И то, что для АУ π -электронные правила эффективно работают, демонстрирует силу модельных подходов, действующих вопреки грубости их исходных допущений. По-видимому, наличие J -симметрии (альтернантной симметрии) и есть фактор, смягчающий несовершенство полуэмпирических схем для π -сопряженных систем. Но любопытно, что сама альтернантная симметрия выявляет некоторую общую природу, и в данной обзорно-синтетической работе мы старались следовать более широкой точке зрения на J -симметрию, открытую в [1], казалось бы, только для сопряженных молекул. Например, анализ в разделе 7 молекулярной хиральности с позиций J -симметрии показывает плодотворность открытия Коулсона в проблеме совершенно иного структурно-химического характера. Нам, в частности, удалось использовать особенности спектра J -симметричной задачи при построении квазиаддитивного индекса хиральности и, по-видимому, впервые, ввести в теоретическую стереохимию собственно оператор хиральности, автоматически исчезающий на ахиральных структурах. Дополнительные структурно-химические обобщения J -симметрии намечены в Приложении В.

Здесь представляется уместным (не без влияния одного замечания рецензента) дать критическое сопоставление собственно теоремы парности Коулсона-Рашбрука с более узкой задачей, давно возникшей в стандартной теории DODS из раздела 3. В последней известны так называемые соответствующие (“corresponding”) орбитали по Амосу-Холлу [105] и их интерпретация по Левдину [106] как «парных» орбиталей. Подчеркнем, что в собственно теореме парности парные орбитали $|\varphi_j\rangle$ и $|\varphi_{N-j+1}\rangle$ относятся к ортогональным, т.е. физически различимым одноэлектронным состояниям. «Парные» же орбитали по Левдину таковыми не являются. В самом деле,

они образуются как набор максимально перекрывающихся МО альфа-оболочки и МО бета-оболочки. В предельном случае ограниченных (не спин-поляризованных) МО эти два набора просто совпадают, и всякая парность вообще утрачивает смысл, не говоря об отсутствии в общем случае какой-либо J -симметрии. Поэтому сам термин «парность» для соответствующих орбиталей кажется нам не совсем удачным, хотя он часто применяется в литературе ([107,108] и др.). Мы видим, что в квантовой химии есть настоящие, неформальные состояния парности, отражающие содержательную J -симметрию и допускающие важные обобщения. Это, в частности, относится к многоэлектронной теореме парности Мак-Лахлана [47] и к упомянутому выше правилу спина основного состояния [73-75] с его дальнейшим обобщением на случай молекулярного ферромагнетизма [109, 110]. А есть скорее формальные, хотя и удобные при специальных исследованиях, как у Левдина или в книге [44], «квазипарные» состояния, притом только в виде соответствующих МО, которые появляются по простой слишком общей причине - ненулевой спектр оператора АВ совпадает с таковым для оператора ВА (это констатировалось и самим автором термина в [111]).

Другим важным направлением в современной квантовой химии является теория электропроводности изолированной молекулы. Для будущей молекулярной электроники особенно перспективными считаются сопряженные π -структуры. Для них оценки электропроводности легче всего даются, конечно же, простым методом Хюккеля [11, 112], и число подобных работ (без критической оценки реалистичности результатов) из года в год растет, но как подчеркивается в разделе 5, много лучше следовать моделям с учетом π -корреляции. При вычислении соответствующих функций Грина J -симметрия срабатывает и для этих задач [63], и становятся довольно эффективными даже совсем простые развитые недавно варианты π -теории электропроводности с учетом корреляционных эффектов [12,39,69].

В завершение обратим внимание на обзорную работу Маллиона и Руврэ [14], посвященную золотому (50-летнему) юбилею теоремы парности. После выхода их статьи прошло почти 30 лет. В этой связи настоящую работу можно рассматривать как наш вклад в предстоящий жемчужный юбилей этой замечательной теоремы.

Благодарности

Автор весьма признателен проф. М. М. Местечкину, недавние дискуссии с которым и его советы побудили к настоящему обзору. Еще в меньшей степени может быть отражена словами неизменная моральная поддержка Ниной Р. Сумской.

Приложение А. Свойства J -симметрии

Общие соотношения

Формальная сторона рассматриваемых проблем основана на базисных соотношениях (1) и (2). Пусть задана квантовая система с эрмитовым оператором (условно говоря, гамильтонианом) h и некоторым инволютивным оператором симметрии парности J . Это значит, что

$$J^2 = I, \quad (A1)$$

а следовательно, J имеет собственными числами ± 1 . Всяду далее предполагается, что J антикоммутирует с h :

$$hJ + Jh = 0. \quad (A2)$$

Напомним также, что в теории элементарных частиц существует оператор зарядового сопряжения, антикоммутирующий с оператором заряда. Упомянем также аналогичное свойство антикоммутирования оператора обращения времени с «нечетными» операторами - импульсом, спиральностью и др. (глава 15 в [113]). Выражения, подобные (A2), имеют уже несколько более формальное значение в известной теории Боголюбова по квадратичным формам операторов вторичного квантования. Например, в [114], часть III, после формулы (2.67) следует соотношение антикоммутирования того же характера, что и (A2), однако в этой теории соответствующие алгебраические следствия (симметричный характер спектра и др.) не отражаются на физическом существовании решаемых задач.

Для наших целей целесообразно рассмотреть параметризованный гамильтониан h_δ (формально пучок операторов) вида

$$h_\delta = h + \delta J, \quad (\text{A3})$$

где δ - произвольный числовой параметр. В реальных молекулярных задачах он определяется конкретикой. Задача состоит в выяснении характера спектра J -симметричных (или дуально J -симметричных, см. ниже) гамильтонианов и в вычислении электронных свойств, определяемых, в частности, функциями Грина.

Укажем сначала несколько простых соотношений. Очевидно, что симметризованная комбинация вида

$$(h_\delta + h_{-\delta})/2 = h$$

не зависит от δ . Для h_δ аналог антикоммутиации (A2) имеет более специфический характер:

$$h_\delta J + J h_{-\delta} = 0. \quad (\text{A4})$$

При $\delta \neq 0$ это соотношение отражает, как мы будем говорить, дуальную симметрию – связанную симметрию для пары операторов, в данном случае h_δ и $h_{-\delta}$. Отметим еще простое тождество для квадрата h_δ :

$$(h_\delta)^2 = h^2 + \delta^2. \quad (\text{A5})$$

Оно облегчает проведение формальных построений, поскольку (A5) уже не содержит J .

На этой стадии уместно рассмотреть резольвенту, которая изучается в разделе 5. Определим для h_δ стандартный оператор резольвенты, $G_\delta = G_\delta(E)$, как

$$G_\delta = \frac{1}{E - h_\delta}. \quad (\text{A6})$$

Чтобы упростить преобразования в (A6), сведем G_δ к эквивалентному выражению, как раз включающему $(h_\delta)^2$:

$$G_\delta = \frac{E + h_\delta}{E^2 - (h_\delta)^2}. \quad (\text{A7})$$

В дальнейшем (в разделе 5) потребуется симметризованная комбинация

$$G_{|\delta|} \equiv (G_\delta + G_{-\delta})/2. \quad (\text{A8})$$

Она представляется простой рациональной (по h) функцией

$$G_{|\delta|} = \frac{E + h}{E^2 - (h_\delta)^2} = \frac{E + h}{E^2 - \delta^2 - h^2}, \quad (\text{A9})$$

не содержащей J . Заметим еще, что в (A7) дуальная симметрия по типу (A4) имеет место только при $E = 0$.

Теперь уточним спектральную задачу для пучка (A3) в терминах аналогичной задачи для h (т.е. для h_δ при $\delta = 0$). В обычных обозначениях имеем следующую проблему собственных значений:

$$h|\varphi_j\rangle = \varepsilon_j|\varphi_j\rangle. \quad (\text{A10})$$

Подобное же уравнение записывается для h_δ , для которого собственные числа обозначим через $\varepsilon_j^{[\delta]}$. При этом удобно привлечь тождество (A5), и тогда становится очевидным, что операторы h и $(h_\delta)^2$ коммутируют, а потому допускают общую систему собственных векторов. Следовательно,

$$(h_\delta)^2|\varphi_j\rangle = (\varepsilon_j^{[\delta]})^2|\varphi_j\rangle. \quad (\text{A11})$$

Отсюда с помощью (A5) получается явное выражение для спектра оператора h_δ через спектр h . Запишем его, различая теперь собственные числа с разными знаками:

$$\varepsilon_{\pm;j}^{[\delta]} = \pm\sqrt{(\varepsilon_j)^2 + \delta^2}, \quad 1 \leq j \leq [(N+1)/2], \quad (\text{A12})$$

где N - размерность матриц. Таким образом, наличие симметрии парности (A2) приводит к характерному спектру, симметричному относительно нуля. Действительно, перенумеруем всю совокупность чисел в (A12) в возрастающем порядке и обозначим ее через $\{\varepsilon_j^{[\delta]}\}_{1 \leq j \leq N}$. Тогда

$$\varepsilon_{N-j+1}^{[\delta]} = -\varepsilon_j^{[\delta]}. \quad (\text{A13})$$

(см. также аналог (A13) для ε_j в [4]).

Далее найдем специфическую блочную структуру, которую допускает гамильтониан при наличии J -симметрии. Как обычно, из инволютивного оператора строятся операторы проектирования

$$Q_{\pm} = (I \pm J)/2 \quad (\text{A14})$$

такие, что

$$(Q_{\pm})^2 = Q_{\pm}, \quad Q_+ Q_- = 0, \quad Q_+ + Q_- = I. \quad (\text{A15})$$

Кроме того, (A14) означает, что

$$J = Q_+ - Q_-. \quad (\text{A16})$$

Рассмотрим для h одностороннюю проекцию вида

$$b = Q_+ h. \quad (\text{A17})$$

Одновременно в силу (A2) $b = h Q_-$, что эквивалентно двухсторонней проекции:

$$b = Q_+ h Q_-. \quad (\text{A18})$$

Очевидно также, что эрмитово сопряженный оператор b^+ имеет аналогичные свойства:

$$b^+ = Q_- h Q_+ = Q_- h. \quad (\text{A19})$$

Суммируя (A17) и (A19), находим

$$h = b + b^+. \quad (\text{A20})$$

При этом $Q_+ h Q_+ = Q_- h Q_- = 0$, $b^2 = 0$, но $bb^+ + b^+b = h^2$, и фактически сумма здесь – это прямая сумма операторов.

В совокупности все это означает, что (A20) дает разложение на ортогональные компоненты «перекрестного» типа, проще говоря, недиагональные блоки. При этом нужно перейти в единый базис собственных векторов двух ортогональных проекторов Q_+ и Q_- , или, что эквивалентно, следует перейти в полный базис $\{|\chi_j\rangle\}$ оператора J . Тогда (A20) приводит нас к матрице гамильтониана h с косодиагональной блочной структурой

$$h = \begin{pmatrix} 0 & B \\ B^T & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A21})$$

где для простоты здесь и далее арифметика – действительная. В том же базисе оператор b изображается матрицей $\begin{pmatrix} 0 & B \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, так как из-за (A18) $\langle \chi_j | b | \chi_k \rangle \neq 0$ только для перекрестных матричных элементов.

Суммируя, можно утверждать, что гамильтониан с J -симметрией (A2) имеет симметричный относительно нуля спектр, и h всегда может быть сведен к косодиагональному блочному виду. Этим симметрия парности отличается от стандартной симметрии, приводящей гамильтониан к блочно-диагональной форме. Справедливо и обратное утверждение, доказанное в следующем пункте: наличие спектра, симметричного относительно нуля, гарантирует существование некоей J -симметрии.

В конкретных наших π -расчетах АУ по методу ТВ или же QСТВ гамильтониан h (матрица смежности) строился непосредственно по геометрии расстояний. Но, как обычно, h получался не в готовой блочной косодиагональной форме (A21), а в той, какую диктует соответствующий граф при уже имеющейся нумерации вершин. Конечно, перенумерацией последних (раскраской графа) исходная матрица h совсем просто перестраивается в (A21). Однако программное воплощение самой раскраски даже двухцветного графа – довольно специфическая задача. Чаше всего используют стандартные алгоритмы на графах (поиск в глубину и др.). Для АУ нам представляется более простым не применять алгоритмы с обходом вершин, а с самого начала учесть двудольность графа. Поэтому в данной работе предлагается по сути элементарная методика. Воспользуемся свойством квадрата матрицы смежности h для АУ - недиагональные матричные

элементы $(h^2)_{\mu\nu}$ отличны от нуля только для одноцветных вершин μ и ν , разделенных двумя ребрами. Тогда, стартуя с любой вершины, нетрудно систематически извлечь из h^2 номера всех вершин фиксированного (первого) цвета. Оставшиеся вершины составят множество вершин другого цвета. При использовании пакета «МАТЕМАТИКА» (Wolfram Research) алгоритм нетрудно реализуется при минимальных требованиях к искусству программирования.

Реконструкция J -симметрии

Опишем подробнее свойства J -симметричного оператора с определяющим соотношением (A2). Действуя левой частью этого уравнения на собственный вектор $|\varphi_j\rangle$ со значением ε_j как в (A10), получаем, что $J|\varphi_j\rangle$ - это тоже собственный вектор гамильтониана, но с противоположным собственным значением, равным $-\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{N-j+1}$. (см. (A13)). Это значит, что

$$J|\varphi_j\rangle = \eta_j |\varphi_{N-j+1}\rangle, \quad (\text{A22})$$

где η_j - фазовый множитель (для действительной арифметики $\eta_j = \pm 1$). Действие J на это уравнение приводит к требованию $\eta_j = \eta_{N-j+1}$.

Данное уравнение позволяет выразить J в собственном базисе гамильтониана. Умножение (A22) справа на $\langle\varphi_j|$ и суммирование по всем j ведет к оператору

$$J = \sum_{1 \leq j \leq N} \eta_j |\varphi_{N-j+1}\rangle \langle\varphi_j|. \quad (\text{A23})$$

Требования (A1) и (A2) здесь не нарушаются при произвольном выборе множителей η_j , но с условием $|\eta_j| = 1$ и $\eta_j = \eta_{N-j+1}$. При этом любой оператор вида (A23) порождает посредством (A14)-(A20) блочную косодиагональную структуру (A21), спектрально эквивалентную первоначальному оператору h . В результате выясняется, что если спектр гамильтониана симметричен относительно нуля, то любая комбинация (A23) с $\eta_j = \pm 1$ и $\eta_j = \eta_{N-j+1}$ реализует матричное представление J -симметрии. Если же матрица оператора J изначально не известна, то в базисе $\{|\varphi_j\rangle\}$ она, будучи полученной из (A23), максимально проста, т. е., диагональна, только при частном выборе знаков η_j .

Пример ниже для (A21) из π -теории поясняет эту особенность. Отметим, что на языке блочных матриц решение задачи на собственные значения (A21) давно описано в [115] в контексте хюккелевской модели. Напомним это решение, поскольку оно применимо для всех гамильтонианов, с самого начала заданных в блочной косодиагональной форме (A21). Для простоты предполагаем отсутствие нулевых собственных чисел. Расщепляем искомый собственный вектор $|\varphi_j\rangle$ с отрицательным ε_j на две компоненты, согласованные с (A21): $|\varphi_j\rangle = |u_j\rangle + |v_j\rangle$. Записывая в этих компонентах уравнение (A10) для h вида (A21), получаем систему

$$B|v_j\rangle = \varepsilon_j |u_j\rangle, \quad B^T|u_j\rangle = \varepsilon_j |v_j\rangle. \quad (\text{A24})$$

Действуя на второе уравнение матрицей B , сводим первое уравнение к задаче на собственные значения ε_j^2 для BB^T . Решая эту задачу, выберем нужный (нормированный для удобства на $1/\sqrt{2}$) вектор $|u_j\rangle$ с собственным числом ε_j^2 . Тогда, как следует из (A24), вторая компонента дается в явной форме $|v_j\rangle = B^T|u_j\rangle/\varepsilon_j$. При этом для собственного числа $\varepsilon_{N-j+1} = -\varepsilon_j$ получаем отсюда, что $|u_{N-j+1}\rangle = |v_j\rangle$, $|v_{N-j+1}\rangle = -|v_j\rangle$, и следовательно, $|\varphi_{N-j+1}\rangle = |u_j\rangle - |v_j\rangle$. Теперь вычисляя J с помощью (A23) при простейшем выборе всех $\eta_j = 1$, находим

$$J = \sum_{1 \leq j \leq n} |u_j\rangle \langle u_j| - \sum_{1 \leq j \leq n} |v_j\rangle \langle v_j| \equiv \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (\text{A25})$$

так как, например, $\sum_{1 \leq j \leq n} |u_j\rangle\langle u_j|$ - единичный оператор для первых компонент $|u_j\rangle$ в наборе собственных векторов $|\varphi_j\rangle$. Полученное соотношение и записано в (4).

Таким образом, для матриц явного вида (3) или (A21) соответствующая матрица J в исходном базисе (в случае ТВ это базис π -АО) оказывается диагональной с естественными собственными числами ± 1 . Легко проверить, что (A25) удовлетворяет требуемым свойствам (A1) и (A2).

Добавим также небольшой комментарий, почему мы скрупулезно описали построение матрицы симметрии парности J в форме (A25), хотя в той же форме (4) она фактически известна в теории АУ, начиная с работы [5]. Суть, однако, в том, что здесь рассматривается более общая ситуация. А именно, дан гамильтониан со спектром, симметричным относительно нуля, но гамильтониан не приведен явно к блочной косодиагональной форме, и соответственно матрица J не задана. Поэтому в общем случае нельзя однозначно построить J по матрице гамильтониана, как это и следует из (A23). Численный опыт подтверждает этот факт даже для 4-орбитальной π -задачи молекулы бутадиена. Сам же такой факт не удивителен, поскольку в общем случае гамильтониан может обладать набором различных J -симметрий. Это согласуется и с сильно вырожденным характером спектра самого оператора J .

Матричная функция J -симметричного гамильтониана

Здесь в явном виде дается поблочное представление произвольной матричной функции гамильтониана h_δ . В согласии с (5) и (A21) он допускает следующее представление:

$$h_\delta = \begin{pmatrix} \delta & B \\ B^\top & -\delta \end{pmatrix}. \quad (\text{A26})$$

Функцию симметричного матричного аргумента $Z = Z^\top$ будем записывать как $\varphi(Z)$. В контексте J -симметрии удобно разложить $\varphi(Z)$ на четную (в обычном смысле) и нечетную функции. Тогда четная часть окажется выраженной через функцию от $|Z|$, а нечетная – через другую подобную функцию, умноженную на знаковую функцию $Z/|Z|$. Более точно, мы исходим из следующего разложения, встречающегося и в литературе (см. примечание Киржница на стр. 38 русского перевода книги [113]):

$$\varphi(Z) = \{ \varphi(|Z|) + \varphi(-|Z|) + Z [\varphi(|Z|) - \varphi(-|Z|)] / |Z| \} / 2. \quad (\text{A27})$$

Для формальных преобразований важно то, что в случае $Z = h_\delta$ матрица $|Z|$ в силу (A5) сразу изображается в блочно-диагональной форме. Окончательный результат выглялит следующим образом. В искомой функции $\varphi(h_\delta)$ введем разделение на блоки:

$$\varphi(h_\delta) = \begin{pmatrix} \varphi_{**} & \varphi_{*o} \\ \varphi_{o*} & \varphi_{oo} \end{pmatrix}. \quad (\text{A28})$$

Дополнительно определим в коротких обозначениях две вспомогательные матрицы:

$$B_\delta^R = (\delta^2 + BB^\top)^{1/2}, \quad B_\delta^L = (\delta^2 + B^\top B)^{1/2}. \quad (\text{A29})$$

Фактически они уже встречались в (8).

После стандартных матричных манипуляций в данной символике получаем рабочие формулы для верхних блоков в (A28):

$$\varphi_{**} = \frac{1}{2} [(I + \delta / B_\delta^R) \varphi(B_\delta^R) + (I - \delta / B_\delta^R) \varphi(-B_\delta^R)], \quad (\text{A30})$$

$$\varphi_{*o} = \frac{1}{2} B [\varphi(B_\delta^L) - \varphi(-B_\delta^L)] / B_\delta^L. \quad (\text{A31})$$

Нижние блоки φ_{o*} и φ_{oo} воспроизводятся из (A29) и (A30) заменой $B \leftrightarrow B^\top$, а также δ на $-\delta$. При этом стоит иметь в виду совпадение внешне различных выражений, например, $\varphi(BB^\top)B = B\varphi(B^\top B)$, что проще всего доказывается разложением функции φ в ряд. В справедливости формул (28)-(31) нетрудно убедиться на численных и аналитических примерах. В частности, из них при выборе $\varphi(Z) = Z$ непосредственно следует очевидный результат

$\varphi(h_\delta) = h_\delta$. Полученные формулы практически пригодны для различных численных реализаций в моделях класса QCTB и EQC. Для таких моделей, набор (28)-(31) позволяет экономизировать вычисления, например, оператора временной эволюции, когда для симуляции квантовой динамики требуется знать соответствующий экспоненциальный оператор или его унитарные приближения на подобие преобразования Кэли.

Приложение В. Меры отклонения от альтернантности

Здесь рассматривается распространение на сопряженные π -структуры алгоритма построения меры отклонения от J -симметрии из раздела 7. Проблема отклонения заданной π -системы от альтернантной имеет очевидный аналог в теории графов, где обсуждается, особенно в последние годы [116-118], задача о количественных критериях двухцветности графа. Для этой цели используют, в частности, наименьшее собственное число матрицы «беззнакового» (signless) лапласиана графа. Лапласиан строится из диагональной матрицы степеней вершин (числа соседей каждого центра) плюс матрица смежности. Однако, на наш взгляд, для подобной задачи необходимая информация легко извлекается из спектра одной только матрицы смежности (13). Действительно, справедливо важное утверждение (теорема 2.3.4 из [15]): спектр графа симметричен относительно нуля тогда и только тогда, когда граф двухцветен. Эта теорема позволяет предложить здесь простую меру недвухцветности, или индекс неальтернантности I_{nonal} в применении к π -задачам. Следуя по сути (49) и (51), определим I_{nonal} как среднюю абсолютную «ошибку» в симметрии спектра графа $\{\varepsilon_j\}_{1 \leq j \leq N}$:

$$I_{\text{nonal}} = \sum_{1 \leq j \leq N} |\varepsilon_j + \varepsilon_{N-j+1}| / N. \quad (\text{B1})$$

Очевидно, что для двухцветных графов и отвечающих им альтернантных углеводородов

$$I_{\text{nonal}} = 0. \quad (\text{B2})$$

Введенный индекс является интенсивной мерой неальтернантности.

Дополнительно введем вполне понятую собственно квантовохимическую меру неальтернантности \bar{q} как средний остаточный заряд $1 - P_{\mu\mu}$ на π -центре:

$$\bar{q} = \sum_{1 \leq \mu \leq N} |1 - P_{\mu\mu}| / N. \quad (\text{B3})$$

В согласии с теоремой парности Коулсона-Рашбрука (10) для АУ $\bar{q} = 0$. Индекс (B3) может быть принят в качестве меры неальтернантности, ассоциируемой с конкретным электронным состоянием π -системы.

Численные расчеты (I_{nonal} и \bar{q} из метода Хюккеля) показывают, что для типичных неальтернантных данные два индекса плохо коррелируют. Возьмем, например, 5 типичных неальтернантных структур в порядке убывания индекса I_{nonal} : пентален, индацен, калицен гептален и азулен. Ниже для них в этом порядке приводятся величины I_{nonal} и \bar{q} :

$$\begin{aligned} I_{\text{nonal}} &= \{0.407, 0.332, 0.288, 0.240, 0.177\} \\ \bar{q} &= \{0.371, 0.213, 0.412, 0.246, 0.179\}. \end{aligned}$$

Но возможно, что плохая корреляция индексов не есть дефект какого-либо из них, поскольку I_{nonal} , в отличие от \bar{q} , характеризует структуру (граф) в целом вне связи с определенным электронным термом. Правда, I_{nonal} нетрудно преобразовать в специализированный индекс, относимый уже к конкретному состоянию, если построить подходящую матрицу π -электронной неальтернантности в стиле оператора хиральности из раздела 7. Но эта задача требует дополнительного изучения.

Укажем также на возможности аналогичных вычислений в задачах с нарушениями геометрической и электронной структуры для конечных двудольных решеток с J -симметрией совсем иного происхождения – даже для трехмерных решеток, например, нанокластеров карборунда. Двухцветность подобных структур уже использовалась в [119] для оптимизации вычислений специфических тополого-геометрических инвариантов в нанокластерах SiC (с десятками тысяч атомов и с учетом политипии карборунда). Отклонения от топологии двудольности за счет де-

фектов замещения и других структурных вариаций, по-видимому, также могут быть изучены с помощью некоторого оператора асимметрии и соответствующей техники, распространяющей на эти задачи построения из раздела 7.

Литература / References

1. Coulson C.A. Rushbrooke G. S. Note on the method of molecular orbitals. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1940**, *36*, 193–200.
2. C.A. Coulson, The electronic structure of some polyenes and aromatic molecules. VII. Bonds of fractional order by the molecular orbital method. *Proc. R. Soc. Lond.* **1939**, *A169*, 413-428.
3. Coulson C.A., Longuet-Higgins H.C. The electronic structure of conjugated systems. I. General theory. *Proc. R. Soc. Lond.* **1947**, *A191*, 39-60.
4. Coulson C.A., Longuet-Higgins H.C. The Electronic Structure of Conjugated Systems. II. Unsaturated Hydrocarbons and their Hetero-Derivatives. *Proc. Roy. Soc. London* **1947**, *A192*, 16-32.
5. Ruedenberg K., Scherr C.W. Free-Electron Network Model for Conjugated Systems. I. Theory. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1565–1581.
6. Ruedenberg K. Quantum Mechanics of Mobile Electrons in Conjugated Bond Systems. III. Topological Matrix as Generatrix of Bond Orders. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1884-1892.
7. McIntosh H.V. On matrices which anticommute with a Hamiltonian. *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 169-192.
8. Solomon G.C., Gagliardi A., PecchiaA., Frauenheim T., Di-Carlo A., Reimers J. R., Hush N. S. The symmetry of single-molecule conduction. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184702-1-5.
9. Fowler P.W., Pickup B.T., Todorova T.Z., Myrvold W. A selection rule for molecular conduction. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 0441041-1-7.
10. Yoshizawa K. An Orbital Rule for Electron Transport in Molecules. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1612-1621.
11. Tsuji Y., Estrada E., Movassagh R., Hoffmann R. Quantum Interference, Graphs, Walks, and Polynomials. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4887-4911.
12. Luzanov A.V. Single-molecule electronic materials: conductance of π -conjugated oligomers within quasi-correlated tight-binding model. *Funct. Mater.* **2019**, *26*, 152–163.
13. König D. *Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen: Kombinatorische Topologie der Streckenkomplexe*; Akad.-Verlag: Leipzig, 1936.
14. Mallion R.B., Rouvray D.H. The golden jubilee of the Coulson-Rushbrooke pairing theorem. *J. Math. Chem.* **1990**, *5*, 1-21.
15. Asratian A.S., Denley T.M.J., Haggkvist R. *Bipartite Graphs and their Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
16. Bochvar D.A., Stankevich I.V., Chistyakov A.L. Energy levels of truly alternant systems. *Russ. J. Phys. Chem.* **1961**, *35*, 656-658.
17. Rebane T.K. A generalization of the notion of alternant conjugated molecule. *Vestnik LGU* **1963**, *22* (4), 30-34 [in Russian].
18. Mestechkin M.M. Use of independent coefficients in solving equations by molecular-orbital methods. *Theor. Exp. Chem.* **1967**, *1*, 388–393.
19. Coulson C. A., Taylor R. Studies in graphite and related compounds. III. Electronic band structure in boron nitride. *Proc. Phys. Soc.* **1952**, *65*, 834.
20. McWeeny R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*; Academic Press: London, 1989.
21. Mestechkin M.M. *Density Matrix Method in the Theory of Molecules*; Naukova Dumka: Kiev, 1977 [in Russian].
22. Dirac P.A.M. Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **1934**, *30*, 150-163.
23. Luzanov A.V. Effectively unpaired electrons in bipartite lattices within the generalized tight-binding approximation: application to graphene nanoflakes. *Funct. Mater.* **2014**, *21*, 437-447.
24. Luzanov A.V. Effectively unpaired electrons for singlet states: from diatomics to graphene nanoclusters; In *Practical Aspects of Computational Chemistry IV*; Leszczynski J., Shukla M.K., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2016, pp. 151–206.

25. Hall G.G. The Bond Orders of Alternant Hydrocarbon Molecules. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1955**, 229-259.
26. Laird E.A., Kuemmeth F., Steele G.A., Grove-Rasmussen K., Nygård J., Flensberg K., Kouwenhoven L.P. Quantum Transport in Carbon Nanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87*, 703-764.
27. Varsano D., Sorella S., Sangalli D., Barborini M., Corni S., Molinari E., Rontani M. Carbon nanotubes as excitonic insulators. *Nature Commun.* **2017**, *8*, 1461-1-9.
28. Mitra M. Introduction on Carbon Nanotubes (CNT) and Its Applications in Electronic Circuits. *J. Electronic Research* **2018**, *2*, 5-17.
29. Lee J., Lee D.M., Jung Y., Park J., Lee H.S., Kim Y.K., Park C.R., Jeong H.S, Kim S.M. Direct spinning and densification method for high-performance carbon nanotube fibers. *Nature Commun.* **2019**, *10*, 2962.
30. Compernelle S., Chibotaru L., Ceulemans A. Eigenstates and transmission coefficients of finite-sized carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2854-2873.
31. Mestechkin M. Finite length nanotubes: Ground state degeneracy and single electron spectrum. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 186-192.
32. Onipko A., Malysheva L. Electron Spectrum of Graphene Macromolecule Revisited. *Phys Status sol (b)* **2018**, *255*, 1700248-1-8.
33. Luzanov A.V. Elementary Estimations of Electronic and Topological Indices for Achiral Nanotubes. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2006**, *14(37)*, 14–18 [in Russian].
34. Baird N.C., Whitehead M.A. Molecular orbital calculations for conjugated molecules containing boron and nitrogen. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2059-2070.
35. Ng M.-F., Zhang R.Q. Optical spectra of single-walled boron nitride nanotubes, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115417-1-4.
36. Davison S.G., Amos A.T. Spin polarized orbitals for localized states in crystals. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2223–2233.
37. Pople J.A. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 1375-1385.
38. Pople J.A., Hush N.S. Ionization potentials and electron affinities of conjugated hydrocarbon molecules and radicals. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 600–605.
39. Luzanov A.V. Single-Molecule Conductance Theory Using Different Orbitals for Different Spins: Applications to π -Electrons in Graphene Molecules; In *Nanophotonics, Nanooptics, Nanobiotechnology, and Their Applications (NANO 2018)* (Springer Proceedings in Physics); Fesenko O., Yatsenko L. Eds.; Springer: Cham, 2019, Vol. 222, pp. 341–358.
40. Brickstock A., Pople J.A. Resonance energies and charge distributions of unsaturated hydrocarbon radicals and ions. *Trans. Faraday Soc.* **1954**, *50*, 901-911.
41. Cheranovskii V.O. Quasihomopolar levels in one-dimensional molecular systems in the spin-Hamiltonian method. *Physics of Many-Particle Systems.* **1989**, *16*, 30-44 [in Russian].
42. Mestechkin M.M. *Instability of Hartree-Fock Equations and Stability of Molecules*; Naukova Dumka: Kiev, 1986 [in Russian].
43. Ivanov V.V., Kisil I.P., Luzanov A.V. Complete account of the π -electron correlation in calculating ring currents in conjugated aromatic and antiaromatic systems. *J. Struct. Chem.* **1996**, *37*, 537–543.
44. Mestechkin M.M., Whyman G.E., Klimo V., Tino J. *Spin-Extended Hartree-Fock Method and Its Application to Molecules*; Naukova Dumka: 1983 [in Russian].
45. Luzanov A.V. The spin-symmetrized Hartree-Fock method. *J. Struct. Chem.* **1985**, *25*, 837-844.
46. Luzanov A.V., Prezhdo O.V. The spin-polarized extended Brueckner orbitals. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094107 -1-14.
47. MacLachlan A.D. The pairing of electronic states in alternant hydrocarbons. *Mol. Phys.* **1959**, *2*, 271-284.
48. London F. Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques. *J. Phys. Radium*, **1937**, *8*, 397-409.
49. MacLachlan A.D. Electrons and holes in alternant hydrocarbons. *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 49-56.

50. Luzanov A.V., Babich E.N., Ivanov V.V. Gauge-invariant calculations of magnetic properties in semiempirical approaches. Application to full-CI π -electron scheme. *J. Mol. Struct. (Theor. Chem)* **1994**, 311, 211-220.
51. Vysotskii Y.B., Kuz'mitskii V.A., Solov'ev K.N. π -Electron Ring Currents and Magnetic Properties of Porphyrin Molecules in the MO LCAO SCF Method. *Theor. Chim. Acta* **1981**, 59, 467-485.
52. Luzanov A.V., Malykhanov Y.B., Mestechkin M.M. Specific characteristics of the effect of perturbations on excited states in the MO LCAO method. *Theor. Exp. Chem.* **1973**, 6, 589-593.
53. Basilevski M.V. *Molecular Orbitals Method and Reactivity of Organic Molecules*; Khimia: Moscow, 1969 [in Russian].
54. Vysotskii Yu.B., Luzanov A.V. Distant spin-spin interaction in the SCF π -electron approximation. *J. Struct. Chem.* **1975**, 16, 180-186.
55. Geerlings P., Fias S., Stuyver T., Ayers P., Balawender R., De Prof F. New Insights and Horizons from the Linear Response Function in Conceptual DFT. In: *Density Functional Theory*; Glossman-Mitnik D., Ed.; Intech Open Access, 2019, pp. 3-29.
56. Aviram A., Ratner M.A. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.
57. Xiang D., Wang X., Jia C., Lee T., Guo X. Molecular-scale electronics: from concept to function. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4318-4440.
58. Cuevas J.C., Scheer E. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*; World Scientific: Singapore, 2017.
59. Sautet P., Joachim C. Electronic interference produced by a benzene embedded in a polyacetylene chain. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 511-516.
60. Yoshizawa K., Tada T., Staykov A. Orbital views of the electron transport in molecular devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9406-9413.
61. Baer R., Neuhauser. Anti-coherence based molecular electronics: XOR-gate response. *Chem. Phys.* **22**, 281, 353-362.
62. Tsuji Y., Hoffmann R., Strange M., Solomon G.C. Close relation between quantum interference in molecular conductance and diradical existence. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, 113, E413-E419.
63. Pedersen K.G.L., Strange M., Leijnse M., Hedegard P., Solomon G.C., Paaske J. Quantum interference in off-resonant transport through single molecules. *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 125413-1-11.
64. Ham N.S., Ruedenberg K. Mobile bond orders in conjugated systems. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1215-1229.
65. Ham N.S. Mobile Bond Orders in the Resonance and Molecular Orbital Theories. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1229-1231.
66. Radenković S., Gutman I., Antić M. A case of breakdown of the Pauling bond order concept. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 614, 104-109.
67. Luzanov A.V. Cyclic aromaticity within Hückel and quasi-correlated Hückel-like models. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2018**, 31(54), 6-20.
68. Mestechkin M.M. *Zh. Fiz. Khim.* **1961**, 35, 431.
69. A.V. Luzanov. Extended quasi-correlated orbitals with long-range effects: Application to organic single-molecule electronics. *Funct. Mater.* (in press)
70. Hoy E.P., Mazziotti D.A., Seideman T. Development and Application of a 2-electron Reduced Density Matrix Approach to Electron Transport via Molecular Junctions. *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 184110-1-8.
71. Longuet-Higgins H. C. Some studies in molecular orbital theory. I. Resonance structures and molecular orbitals in unsaturated hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 265-274.
72. Borden W.T., Davidson E.R. Effects of electron repulsion in conjugated hydrocarbon diradicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4587-4594.
73. Ovchinnikov A. Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds. *Theor. Chim. Acta* **1978**, 47, 297-304.
74. Lieb E., Mattis D. Ordering Energy Levels of Interacting Spin Systems, *J. Math. Phys.* **1962**, 3, 749-751.

75. Lieb E. Two Theorems on the Hubbard Model. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1201-1204.
76. Nachtergaele B., Starr S. A Ferromagnetic Lieb-Mattis Theorem. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 057206-1-4.
77. Luzanov A.V. Graphene Quantum Dots in Various Many-Electron π -Models; In *Nanophysics, Nanophotonics, and Applications (NANO 2017)* (Springer Proceedings in Physics); Fesenko O., Yatsenko L. Eds.; Springer: Cham, 2018, Vol. 210, pp. 161–174.
78. Mestechkin M.M., Whyman G.E. Structural influence on ferromagnetic ordering in quasi-one-dimensional systems. *Mol. Phys.* **1990**, *69*, 775-782.
79. Luzanov A.V. Simplified computations of spin excitations in high-spin carbon nanoclusters and related systems. *Funct. Mater.* **2015**, *22*, 514-523.
80. Higuchi Y., Kusakabe K., Suzuki N., Tsuneyuki S., Yamauchi J., Akagi K., Yoshimoto Y. Nanotube-based molecular magnets with spin-polarized edge states. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 5689-5692.
81. Mestechkin M., Zubkov V. Bandgaps of zigzag finite-length nanotubes ab initio calculations: ground state degeneracy and single-electron spectra. *Proc. SPIE* **2005**, *5763*, 150-156.
82. Wu J., Hagelberg F. Magnetism in finite-sized single-walled carbon nanotubes of the zigzag type. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 115436-1-9.
83. Pavlov M., Ermilov A. The Electronic Terms of the Finite Length Nanotubes, Generated by Edge States: A CASSCF Study. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 2592-2601.
84. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. Distribution of odd electrons in ground-state molecules. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *48*, 175–183.
85. Head-Gordon M. Characterizing Unpaired Electrons from the One-Particle Density Matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 508– 511.
86. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Collectivity, shell openness indices, and complexity measures of multiconfigurational states: Computations within full CI scheme. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 167-180.
87. Luzanov A.V., Prezhdo O.V. Analysis of multiconfigurational wave functions in terms of hole-particle distributions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 224109-1-16.
88. Collatz L., Sinogowitz U. Spektren endlicher Graphen. *Abh. Math. Semin. Univ. Hamb.* **1957**, *21*, 63–77.
89. Sciriha I. A characterization of singular graphs. *Electron. J. Linear Algebra* **2007**, *16*, 451-462.
90. Luzanov A.V., Plasser F., Das A., Lischka H. Evaluation of the quasi correlated tight-binding (QCTB) model for describing polyradical character in polycyclic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 064106-1-12.
91. Pietropaolo A. Chirality in Biochemistry: A Computational Approach for Investigating Biomolecule Conformations; In *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Where Chemistry Meets Life*; Pignataro B., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp. 293-311.
92. Luzanov A.V., Babich E.N. Quantum-chemical quantification of molecular complexity and chirality. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *333*, 279-290.
93. Rassat A., Fowler P.W. Any scalene triangle is the most chiral triangle, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1728-1740.
94. Avnir D., Zabrodsky H., Mezey P.G. Continuous symmetry and chirality measures. In: *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer P.v.R., Ed.; Wiley: Chichester, 1998, Vol. 4, pp. 2890–2901.
95. Fowler P.W., Quantification of chirality: attempting the impossible. *Symmetry: Culture and Science* **2005**, *16*, 321-334.
96. R. Todeschini and V. Consonni, *Handbook of Molecular Descriptors*; Wiley-VCH: New York, 2000.
97. Weinberg N., Mislow K. On chirality measures and chirality properties. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 41-45.
98. Luzanov A.V., Nerukh D.A. Simple one-electron invariants of molecular chirality. *J. Math. Chem.* **2007**, *41*, 417-435.
99. Luzanov A.V., Babich E.N. Electronic and topological chirality indexes for dissymmetric molecular systems. *Struct. Chem.* **1992**, *3*, 175–181.

100. Luzanov A.V. Positive chirality measures from chiroptical pseudoscalars: applications to carbon-containing molecular systems. *Funct. Mater.* **2015**, *22*, 355-364.
101. Luzanov A.V., Kukuiev M.M. Definite chirality measures from electron torsion: application to helical molecules. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2016**, *27(50)*, 16-24 [in Russian].
102. Natarajan R., Basak S.C. Numerical characterization of molecular chirality of organic compounds. *Curr. Comput. Aided Drug Des.* **2009**, *5*, 1-12.
103. Neese F., Atanasov M., Bistoni G., Manganas D., Ye S. Chemistry and Quantum Mechanics in 2019: Give Us Insight and Numbers. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2814-2824.
104. Krylov A.I. The quantum chemistry of open-shell species. *Rev. Comp. Chem.* **2017**, *30*, 151-224.
105. Amos A.T., Hall G.G. Single determinant wave functions. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1961**, *263*, 483-493.
106. Löwdin P.-O. Band theory, valence bond, and tight-binding calculations. *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 251-280.
107. Karadakov P. An extension of the pairing theorem. *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, *27*, 699-707.
108. Mayer I. Löwdin's pairing theorem and some of its applications. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 3273-3278.
109. Klein D.J. Ground state features for Heisenberg models. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3098-3100.
110. Tian G.S. Ferrimagnetism in a One-dimensional Heisenberg Model. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 5355-5358.
111. Löwdin P.-O. On the pairing theorem and its extension. *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 297-302.
112. Estrada E. Back to the Origins. Using Matrix Functions of Hückel Hamiltonian for Quantum Interference. In *Quantum Chemistry at the Dawn of the 21st Century*; Chakraborty T., Carbo-Dorca R., Eds.; Apple Academic Press: Oakville, ON, 2018; pp. 445-468.
113. Kaempffer F.A. *Concepts in Quantum Mechanics*; Academic Press: New York, 1965.
114. Bogolubov N.N., Bogolubov N.N. Jr. *Introduction to Quantum Statistical Mechanics*; Singapore: World Scientific, 2009.
115. Potts R.B. Molecular Orbital Theory of Alternant Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 758-759.
116. Wang Y., Fan Y.-Z. The least eigenvalue of signless Laplacian of graphs under perturbation. *Linear Algebra Appl.* **2012**, *436*, 2084-2092.
117. Fallat S., Fan Y.-Z. Bipartiteness and the least eigenvalue of signless Laplacian of graphs. *Linear Algebra Appl.* **2012**, *436*, 3254-3267.
118. Bauer F., Jost J., Bipartite and neighborhood graphs and the spectrum of the normalized graph Laplace operator. *Comm. Anal. Geom.* **2013**, *21*, 787-845.
119. Luzanov A.V. Kirchhoff and electron curvature indexes for SiC nanoclusters. *Funct. Mater.* **2017**, *24*, 434-441.

Надіслано до редакції 07 травня 2019 р.

А.В. Лузанов. Симетрія парності в ряді проблем квантової та структурної хімії.

НТК «Інститут монокристалів» НАН України, проспект Науки, 60, Харків, 61000, Україна

Дається синтетичний огляд і нові результати з теорії та застосувань альтернантної симетрії на засадах єдиного підходу, що базується на використанні операторів J -симетрії (симетрії парності). Останні, на відміну від типової комутації, антикомутують з гамільтоніанами або іншими придатними операторами. Ми трактуємо в виразах J -симетрії різноманітні теми та проблеми, котрі здебільша пов'язано з π -оболонками супр'яжених молекул. Зокрема окреслено різноманітні орбитальні теорії із систематичним використанням блок-матричної техніки (матриці густини, операторні функції тощо). В контексті проблем електричної провідності поодиноких молекул вивчено π -моделі та їхня J -симетрія поруч із способами розрахунку функцій Гріна та електронної трансмісії. Ми підкреслюємо принципову важливість врахування π -електронної кореляції для правильного описування π -спектру трансмісії. Розглянуто особливості електронної структури радикальних станів альтернантів та придатність спінового правила Ліба-Овчинникова, котре є результатом дії J -симетрії у згоді з ефектами електронної кореляції. Показано, як спрощена (заснована на хюккелівських МО) спін-поляризаційна модель забезпечує коректні оцінки числа ефективно розпарених електронів в

полірадикалоїдних альтернантах. Інший тип задач стосується до проблеми молекулярної хіральності (взагалі структурної асиметрії). Аналіз спектру раніше впровадженого оператора хіральності дав можливість реінтерпретувати проблему у виразах J -симетрії. Це дозволило сконструювати новий оператор хіральності, який є невід'ємно визначеним та який зникає на ахіральних структурах. Його найпростіший інваріант, матричний слід, слугує за кількісну міру структурної або електронної хіральності. Попередні розрахунки свідчать, що новий індекс хіральності поводиться розумно, навіть для високо симетричних хіральних систем.

Ключові слова: J -симетрія, матриці густини, електронна кореляція, альтернанті вуглеводні, функції Гріна, молекулярна електропровідність, хіральність.

A.V. Luzanov. Parity symmetry in a number of problems of quantum and structural chemistry.

SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., 61000 Kharkiv, Ukraine

A synthetic review and new results are given of the alternant symmetry theory and its applications within a unified approach. It is based on J -symmetry (parity) operators. Unlike usual commutation rules, these symmetry operators anticommute with Hamiltonians or other relevant quantities. In the J -symmetry terms we treat a variety of problems and topics, mainly related to π -shells of conjugated molecules. In particular, various orbital theories are outlined with a systematic use of block-matrix technique (density matrices, operator functions etc.). Novel π -models and their J -symmetry are studied within the current context of single-molecule conductance and the relevant problems concerning Green's function and electron transmission evaluation. We stress on the key importance of account for π -electron correlation for describing correctly transmission π -spectra. We discuss electron-structure peculiarities of alternant radical states and the validity of the Lieb-Ovchinnikov spin rule resulting from the J -symmetry and electron correlation effects. It is shown how the simplified (based on Hückel's MOs) spin-polarized theory provides a correct number of effectively unpaired electrons in polyradicaloid alternant molecules. Another type of problems is concerned with chirality (generally, structural asymmetry) problems. By spectral analysis of the previously defined chirality operator we could reinterpret the problem in terms of J -symmetry. It allowed us to construct here the novel chirality operator which is nonnegative definite and vanishes on achiral structures. Its simplest invariant, the matrix trace, serves us as a quantitative measure of the structural (electronic) chirality. Preliminary calculations tell us that the new chirality index behaves reasonably even for the difficult (high-symmetry) chiral systems.

Keywords: J -symmetry, density matrices, electron correlation, alternant hydrocarbons, Green's functions, molecular conductance, chirality.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 32 (55), 2019