

ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»
Вип. 32 (55)

Kharkiv University Bulletin. 2019.
Chemical series. Issue 32 (55).

Заснований 1935 року як
“Труди інституту хемії при Харківському державному університеті”

Харків 2019

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії, хімічного аналізу, органічної хімії, спектроскопії, фізико-хімії розчинів та поверхневих явищ, електрохімії, хімічного матеріалознавства.

Для науковців і фахівців. Видання є фаховим в галузі хімічних наук.
(наказ МОН України № 1328 від 21 грудня 2015 р.)

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 13 від 07 червня 2019 р.)

Головний редактор

О.І. Коробов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Редактори

А.О. Дорошенко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

М.О. Мчедлов-Петросян

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна,
член-кореспондент НАН України

Технічний редактор

А.Б. Захаров

к.х.н., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Редакційна рада

В.В. Іванов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.О. Черановський

д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

С.А. Шаповалов

д.х.н., с.н.с., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.І. Юрченко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Міжнародна консультативна рада

М.В. Базилевский

д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія

О.М. Калугін

к.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

А.Ю. Назаренко

PhD, Prof., Buffalo State College, USA

В.Д. Орлов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.В. Преждо

PhD, Prof., University of Southern California, USA

Ю.В. Холін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.А. Чебанов

д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна,
член-кореспондент НАН України

Редактори консультанти

І.М. В'юник

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Ларін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Лебідь

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакційної колегії: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4,
ХНУ імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет; тел.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21563-11463Р від 27.07.2015.

© Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2019

ЗМІСТ

- 6 Симетрія парності в ряді проблем квантової та структурної хімії. **А.В. Лузанов**
- 38 Новий підхід у використанні топологічних дескрипторів. Ітерований реберний граф у проблемі фізико-хімічних властивостей насичених вуглеводнів. **А.Б. Захаров, В.В. Іванов**
- 46 Полярізаційне силове поле для молекулярно-динамічного моделювання наночастинок срібла. **М.М. Блажинська, О.В. Кириченко, О.М. Калугін**
- 59 Вольтамперометричне дослідження особливостей анодної обробки біомедичної нержавіючої сталі AISI 304 в ethaline: вплив температури та добавок води. **А.А. Кітик, Н.Г. Банник, О.В. Кун**
- 67 Синтез заміщених піроло[2,3-*d*]піримідинів та піридо[2,3-*d*]піримідинів в одnoreакторній конденсації 2-тіо-6-аміноурацилу, арилглюксалів і СН-кислот. **Н.М. Колос, Н.В. Чечина**

CONTENTS

- 6 Parity symmetry in a number of problems of quantum and structural chemistry. **A.V. Luzanov**
- 38 A new approach in topological descriptors usage. Iterated line graphs in the theoretical prediction of physico-chemical properties of saturated hydrocarbons. **A.B. Zakharov, V.V. Ivanov**
- 46 Polarizable force field for molecular dynamics simulations of silver nanoparticles. **M.M. Blazhynska, A.V. Kyrychenko, O.N. Kalugin**
- 59 Voltampermetric investigation of peculiarities of anodic processing of biomedical stainless steel AISI 304 in ethaline: temperature and additional water influence. **A.A. Kityk, N.G. Bannyk, O.V. Kun**
- 67 Synthesis of substituted pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines and pyrido[2,3-*d*]pyrimidines in the one-pot condensation of 2-thio-6-aminouracil, arylglyoxals and CH-acids. **N.N. Kolos, N.V. Chechina**

СОДЕРЖАНИЕ

- 6 Симметрия парности в ряде задач квантовой и структурной химии. ***А.В. Лузанов***
- 38 Новый подход в использовании топологических дескрипторов. Итерированный реберный граф в проблеме физико-химических свойств насыщенных углеводородов. ***А.Б. Захаров, В.В. Иванов***
- 46 Поляризационное силовое поле для молекулярно-динамического моделирования наночастиц серебра. ***М.М. Блажинская, А.В. Кириченко, О.Н. Калугин***
- 59 Вольтамперометрическое исследование особенностей анодной обработки биомедицинской нержавеющей стали AISI 304 в ethaline: влияние температуры и добавок воды. ***А.А. Китык, Н.Г. Банник, Е.В. Кун***
- 67 Синтез замещенных пирроло[2,3-*d*]пиримидинов и пиридо[2,3-*d*]пиримидинов в однореакторной конденсации 2-тио-6-аминоурацила, арилглиокселей и СН-кислот. ***Н.Н. Колос, Н.В. Чечина***

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 $\delta = -1.3889$.

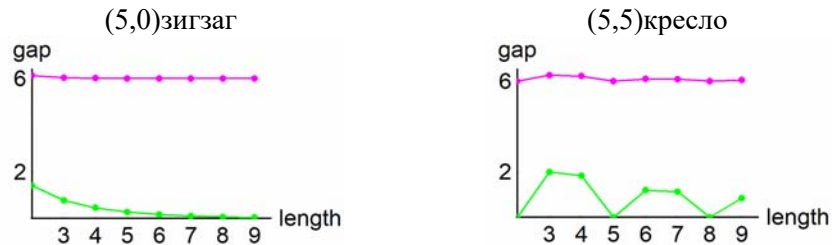


Рисунок 1. Поведение орбитальной щели (в эВ) нанотрубок в зависимости от их длины L в рамках схемы ТВ (внизу зеленым цветом - CNT, вверху пурпурным цветом - BNNT).

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 боразотных трубках из-за значительного перепада электроотрицательностей атомов B 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 спинового 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 УНФ, НРНФ, к расширенному по спине методу Хартри-Фока (ЕНФ), 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 РНФ. 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 РНФ, 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

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

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] МакЛаклан 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.

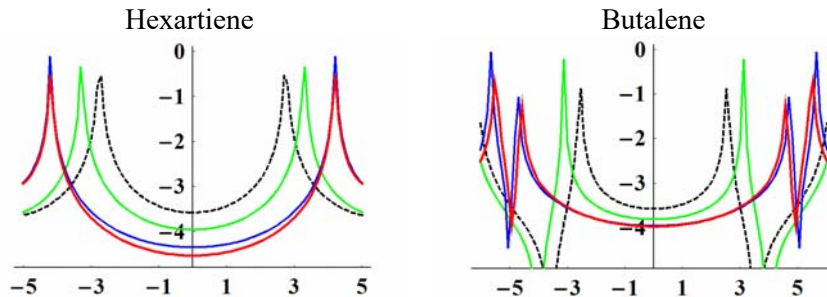


Рисунок 2. π -Спектры электронной трансмиссии $g_{1,6}(E)$ для гексатриена и буталена (самый дальний «диагональный» контакт) в методах FCI (красный цвет), EQC (синий цвет), QCTB (зеленый цвет) и ТВ (черный пунктир). Безразмерная ордината дана в логарифмическом масштабе; абсцисса E - в эВ. (цветной рисунок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

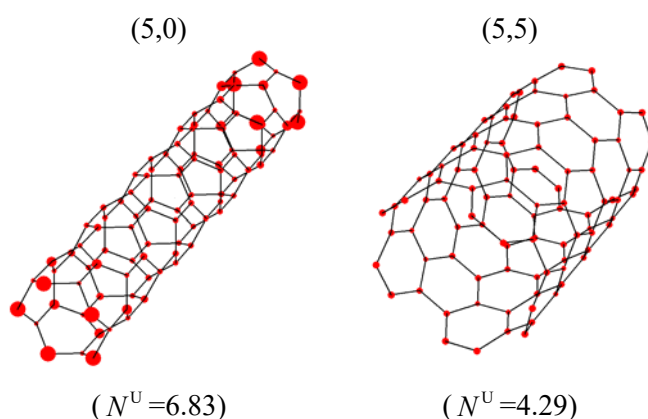


Рисунок 3. Распределение эффективно распаренных электронов в основном синглетном состоянии CNT (5,0) и CNT (5,5).

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.

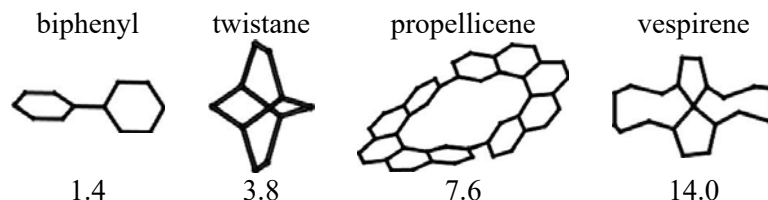


Рисунок 4. Хиральные структуры симметрии D_2 и их индекс хиральности χ^K (в «циклогексановых» единицах $\chi^K[C_6H_{12}]$ с C_6H_{12} в твист-конформации симметрии D_2).

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 антикоммутации 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 антикоммутации 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 блочное 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 -задам. 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

УДК 544.169+519.237.5

A NEW APPROACH IN TOPOLOGICAL DESCRIPTORS USAGE. ITERATED LINE GRAPHS IN THE THEORETICAL PREDICTION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SATURATED HYDROCARBONS

A.B. Zakharov^a and V.V. Ivanov^b

V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

- a) ✉ abzakharov@karazin.ua,  <https://orcid.org/0000-0003-1577-7261>
b) ✉ vivanov@karazin.ua,  <https://orcid.org/0000-0002-9120-8469>

A new look on the problem of the molecular systems index description is presented. The capabilities of iterated line (edge) graphs in characterization of saturated hydrocarbons properties were investigated. It was demonstrated that single selected molecular (graph-theoretical (topological) or informational) descriptor calculated for the sequence of nested line graphs provides quite reliable progressive set of regression equations. Hence, the problem of descriptor set reduction is solved in the presented approach at list partially. Corresponding program complex (QUASAR) has been implemented with Python 3 program language. As the test example physico-chemical properties of octane isomers have been chosen. Among the properties under investigation there are boiling point, critical temperature, critical pressure, enthalpy of vaporization, enthalpy of formation, surface tension and viscosity. The corresponding rather simple linear regression equations which include one, two or three parameters correspondingly have been obtained. The predictive ability of the equations has been investigated using internal validation tests. The test by *leave-one-out* (LOO) validation and Y-scrambling evaluate the obtained equations as adequate. For instance, for the regression model for boiling point the best equation characterizes by determination coefficients $R^2 = 0.943$, with LOO procedure – $Q^2 = 0.918$, while for the Y-scrambling test $Q_{Y-sc}^2 < 0.3$ basically.

It is shown that all the abovementioned molecular properties in iterated line graph approach can be effectively described by commonly used topological indices. Namely almost every randomly selected topological index can give adequate equation. Effectiveness is demonstrated on the example of Zagreb group indices. Also essential effectiveness and rather universal applicability of the so-called "forgotten" index (ZM3) was demonstrated.

Keywords: topological descriptors, line (edge) graph, regression analysis, determination coefficient, leave-one-out cross-validation, Y-scrambling, "forgotten" index.

Introduction

Development and investigation of new materials are strongly connected with building of corresponding mathematical models for target properties. Such a model can be based on either rigorous physical conception (e.g. quantum theory, statistical physics) or statistical (chemoinformatics) interpretation of available experimental data. The latter is usually based on the formal description of the molecular structure with large numbers of molecular parameters – descriptors. Such parameters describe different aspects of molecular system. Among them the physico-chemical data (lipophilicity, refractivity, etc) or pure mathematical values which are not connected directly with observed molecular properties. The subsequent usage of wide arsenal of statistical and mathematical methods provides possibility to obtain corresponding equations for prediction of desired properties or make a classification of molecular system according to certain criterion. In general, such tasks designated by widely known acronym QSAR – quantity structure-activity relationships (QSPR – quantity structure-property relationships) [1,2].

The central QSAR problem is the selection of minimal set of descriptors which guarantee reliable (adequate) description of desired properties. Nowadays for such selection it is worth mentioning factor analysis and different methods based on regularization technique: LASSO – Least Absolute Selection and Shrinkage Operator, LARS – Least Angle Regression and Shrinkage, etc. [3]. However, today the problem of suitable descriptors selection is still the one of the biggest problems in QSAR. The problem is essentially connected with the large number of available descriptors. For instance, in the popular computational QSAR software DRAGON [4] there are more than five thousand descriptors.

During the long history of QSAR investigations, the large set of so-called topological descriptors (TDs) based at chemical graph theory and information theory has been developed. Since the first Wiener index [5] (1947 !) thousands of indices were proposed for description of different molecular properties for various classes of chemical compounds. Among them popular Randić index [6] and corresponding set of generalizations [7], large number of theoretically-informational indices [8,9], so-called Zagreb group indices [10,11] *etc.* For general description of TDs see reviews [8,9,12].

It should be emphasized that development of brand new TDs is connected not only with pure mathematical fancy but also with necessity to investigate the properties which cannot be described by using compact (small enough) set of known descriptors. For instance, important hydrocarbon property – octane numbers (ON) still cannot be described with rather simple, low parametric equation based on TDs.

Recently we proposed a new graph-theoretical approach based on nested chains of line graphs [13]. Namely we build regular molecular (vertex) graph ($G^{(0)}$), then we build line (edge) graph^{*)} ($G^{(1)}$), and then a sequence of graphs where each next graph is line graph for the previous one ($G^{(2)}$, $G^{(3)}$, ..., $G^{(N)}$). Subsequent calculation of chosen descriptor for vertex and all line graphs of molecule forming a predictor set for regression analysis. Effectiveness of our approach was demonstrated in description of ON for saturated hydrocarbons. In the presented article we continue the investigation of line graph concept in QSAR/QSPR modeling. As the example we use the series of different physico-chemical properties of octane isomers [14].

Line graphs in regression model building

According to our approach, for the molecular system with vertex graph $G^{(0)}$ the iterative construction of a line graph sequence can be described symbolically in the following way:

$$G^0 = V(mol), \quad (1)$$

$$G^{(1)} = E(G^{(0)}) = E(V(mol)), \quad (2)$$

$$G^{(2)} = E(G^{(1)}) = E(E(V(mol))), \quad (3)$$

$$G^{(N)} = E(G^{(N-1)}) = E(...V(mol)). \quad (4)$$

Here by $V(mol)$ we designate procedure of molecular vertex graph building, while $G^{(k+1)} = E(G^{(k)})$ corresponds to building of line graph from previous one.

Adjacency matrix for such a sequence can be easily calculated using well-known matrix expression:

$$A_{k+1} = B_k^+ B_k - 2I, \quad (5)$$

where A_{k+1} is adjacency matrix for graph $G^{(k+1)}$, B_k – is the incidence matrix of current $G^{(k)}$ graph, and I is the identity matrix.

As an example the graph sequence for methyl derivatives of cyclopropane is presented in Figure 1. From the picture one can notice that while first line graph ($G^{(1)}$) describes the connections between edges through the vertexes, the next line graph ($G^{(2)}$) describes participation of vertices in connection between edges, *etc.* For the first employment of the line graphs in chemometrics see [15-17].

In the present article we use the sequence of graphs for building QSAR models namely regression equations. In particular the regression model of target property (Y) according to our approach is represented with the equation of the following form:

$$Y = a + a_0 X^{(0)} + a_1 X^{(1)} + a_2 X^{(2)} + \dots = a + \sum_{i=0}^n a_i X^{(i)}, \quad (6)$$

where $X^{(0)}$, $X^{(1)}$, $X^{(2)}$, ... are values of the selected descriptor for graphs $G^{(0)}$, $G^{(1)}$, $G^{(2)}$, ... correspondently, n is the number of parameters.

^{*)} In contemporary mathematical literature for the edge graph there are several terms. Among them the covering graph, the edge-to-vertex dual, the interchange graph, the adjoint graph, etc. In the present article we are using probably most popular among them – the line graph.

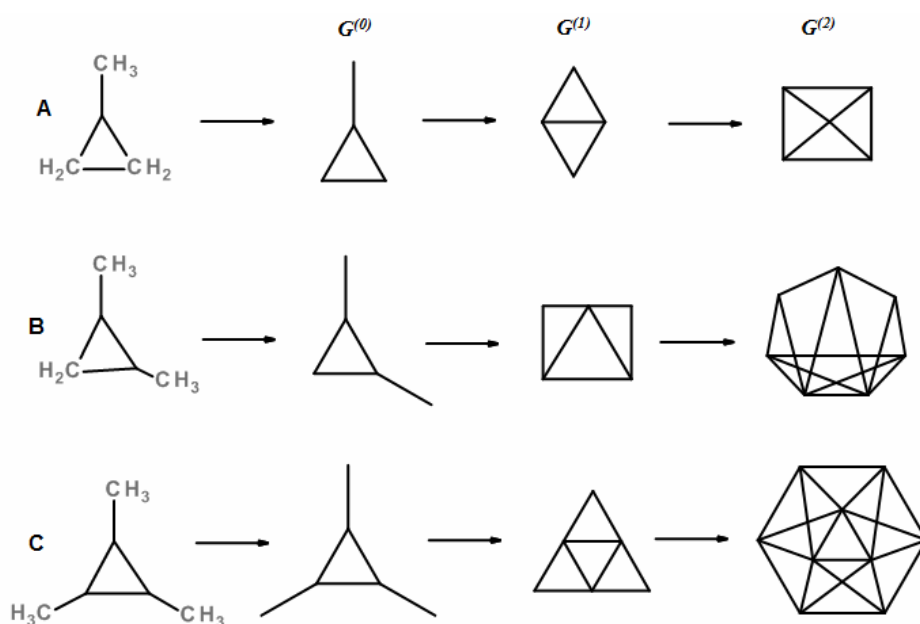


Figure 1. Methylcyclopropane (A), 1,2-dimethylcyclopropane (B), 1,2,3-trimethylcyclopropane (C), their vertex graphs ($G^{(0)}$) and line graphs ($G^{(1)}$, $G^{(2)}$).

To evaluate the prognostic ability of obtained equations we use standard coefficients of determination R^2 and corresponding values obtained via well known leave-one-out (*LOO*) cross-validation procedure Q^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}, \quad Q^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_{i/i})^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}. \quad (7)$$

where y_i is experimental, \hat{y}_i calculated and $\hat{y}_{i/i}$ predicted values via *LOO* procedure for i^{th} molecule. \bar{y} is mean value for the training sample.

In the present article we describe regression models of different properties for the set of octane isomers as a test example. The rather small set of isomer molecules (18 molecules, see appendix Table A1) is difficult problem for regression model building. We choose to study seven properties of the isomers (Table 1).

As the descriptor set we use more than 30 indices from different types of topological and informational descriptors. From the large set of obtained successful equations here we will describe the results given by several selected indices (Table 2). Especially the group of Zagreb indices attracted our attention since the latter systematically use vertex degree graph concept. Among them the so-called “forgotten” index, *ZM3*, which is of great interest in contemporary literature [11].

Table 1. Physico-chemical properties of octane isomers under QSAR investigation

	property	designation	dimension
1	boiling point	<i>BP</i>	K
2	critical pressure	<i>CP_r</i>	Pa
3	critical temperature	<i>CT</i>	K
4	enthalpy of vaporization	<i>HV</i>	KJ/Mol
5	enthalpy of formation	<i>HF</i>	KJ/Mol
6	surface tension	<i>ST</i>	N/m
7	viscosity	<i>V_s</i>	Pa·s

For all indices the set of equations (6) has been obtained for $n = 0, 1, 2$ (due to small training set the value n is restricted to two). Information about predictive ability of regression equations based on *ZM1*, *ZM2*, and *ZM3* indices is collected in the Table 3.

Table 2. Most important molecular descriptors in the present investigation. In this table d_i is i^{th} vertex degree, t_{ij} is graph distance between i and j vertices, N is total number of vertices in corresponding graph.

	descriptor	designation
1	First Zagreb Index	$ZM1 = \sum_i d_i^2$
2	Second Zagreb Index	$ZM2 = \sum_{(i,j)} d_i d_j$
3	“Forgotten” Index	$ZM3 = \sum_i d_i^3$
4	Sum of logarithms of row for distance matrix	$LPRS = \sum_i \log \sum_j t_{ij}$
5	Normalized quadratic index	$Qind = 3 - 2N + ZM1/2$

It is worth noting that the equations based on “forgotten” index ($ZM3$) demonstrate good prognostic ability for all presented cases. The equations for best models where R^2 and Q^2 are maximal and $R^2 \sim Q^2$ enumerated below.

$$BP = 436.14 - 0.971 \cdot ZM3^{(0)} + 0.197 \cdot ZM3^{(1)} \quad (8)$$

$$CPr \cdot 10^{-3} = 2856 - 13.6 \cdot ZM3^{(0)} + 7.58 \cdot ZM3^{(1)} - 0.431 \cdot ZM3^{(2)} \quad (9)$$

$$CT = 627.2 - 1.532 \cdot ZM3^{(0)} + 0.396 \cdot ZM3^{(1)} \quad (10)$$

$$HV = 48.86 - 0.514 \cdot ZM1^{(1)} - 0.048 \cdot ZM1^{(1)} + 0.017 \cdot ZM1^{(2)} \quad (11)$$

$$HF = -180.37 - 0.757 \cdot ZM3^{(0)} + 0.195 \cdot ZM3^{(1)} - 0.007 \cdot ZM3^{(2)} \quad (12)$$

$$ST \cdot 10^6 = 2.733 - 1.737 \cdot 10^{-2} \cdot ZM3^{(0)} + 5.526 \cdot 10^{-3} \cdot ZM3^{(1)} - 1.916 \cdot 10^{-4} \cdot ZM3^{(2)} \quad (13)$$

$$Vs \cdot 10^5 = 4.739 + 3.794 \cdot 10^{-2} \cdot ZM2^{(0)} \quad (14)$$

As an alternative to Eqs (9-12, 14) we demonstrate below several additional equations which are the best, based on $LPRS$ and $Qind$ (see Table 2) along with corresponding determination coefficients.

$$CPr \cdot 10^{-6} = -9.681 + 1.415 \cdot LPRS^{(0)} - 1.133 \cdot LPRS^{(1)} + 0.01552 \cdot LPRS^{(2)}, \quad R^2 = 0.980, \quad Q^2 = 0.973 \quad (15)$$

$$CT = -1657 + 227.7 \cdot LPRS^{(0)} - 168.3 \cdot LPRS^{(1)} - 2.605 \cdot LPRS^{(2)}, \quad R^2 = 0.930, \quad Q^2 = 0.885 \quad (16)$$

$$HV = 34.73 - 0.9631 \cdot Qind^{(0)} - 0.09515 \cdot Qind^{(1)} + 0.03312 \cdot Qind^{(2)}, \quad R^2 = 0.950, \quad Q^2 = 0.913 \quad (17)$$

$$HF = -770.0 + 59.13 \cdot LPRS^{(0)} - 43.96 \cdot LPRS^{(1)} - 1.554 \cdot LPRS^{(2)}, \quad R^2 = 0.926, \quad Q^2 = 0.877 \quad (18)$$

$$Vs \cdot 10^6 = 226.5 - 13.92 \cdot LPRS^{(0)} + 8.502 \cdot LPRS^{(1)} + 0.1045 \cdot LPRS^{(2)}, \quad R^2 = 0.987, \quad Q^2 = 0.951 \quad (19)$$

It should be stressed that in most cases only complete chain of descriptors shows satisfactory equation, i.e. if $n = 2$ and for example $G^{(1)}$ is eliminated, the given solution will result in worse prognostic ability. Corresponding determination coefficients for the model based at $ZM3$ index are given in the Table 4.

As soon as the training set is quite small we can not select a set for testing. Another way to evaluate effectiveness of obtained equations (except LOO procedure) is internal Y-scrambling test. This test is based on the random permutations of Y-column (target property) without corresponding transposition of predictors. Comparison of determination coefficients from Table 3 (and Table 4) with those obtained via Y-scrambling test gives information about causality effects in the regression models. For the above mentioned models (7-13) we obtained pretty close results for Y-scrambling test [18]. Thus we will not describe it completely but only for single general case. Namely for the Eq. (7) (see also corresponding row in Table 3) thousand times Y-scrambling procedure was performed. In case when $n = 1$, 98.8 % of random samples have LOO value $Q_{Y-ser}^2 < 0.3$ while for the case when $n = 2$, - 98.7 %.

These values significantly less than corresponding data from Table 3 (*i.e.* $ZM3$, $n = 2$, $Q^2 = 0.799 > Q_{y-scr}^2$). Hence the chosen model can be treated as statistically adequate.

Table 3. Determination coefficients (first value is R^2 , second value is Q^2) for different regression models based on Zagreb indices with n parameters in equation (6). The best validation parameters are given in bold.

n	ZM1			ZM2			ZM3		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2
BP	0.519	0.889	0.901	0.251	0.368	0.728	0.497	0.943	0.945
	0.373	0.838	0.833	0.087	0.032	-0.167	0.341	0.918	0.799
CPr	0.524	0.839	0.862	0.817	0.885	0.934	0.510	0.894	0.976
	0.429	0.791	0.738	0.780	0.831	0.803	0.411	0.815	0.922
CT	0.000	0.795	0.795	0.083	0.233	0.653	0.0	0.938	0.953
	-0.256	0.727	0.714	-0.120	-0.171	-0.425	-0.258	0.885	0.871
HV	0.810	0.924	0.950	0.587	0.637	0.859	0.782	0.925	0.947
	0.727	0.865	0.913	0.498	0.434	0.478	0.686	0.888	0.872
HF	0.631	0.846	0.851	0.340	0.559	0.723	0.629	0.904	0.916
	0.565	0.791	0.774	0.208	0.356	0.211	0.557	0.774	0.793
ST	0.081	0.797	0.800	0.001	0.265	0.650	0.078	0.946	0.980
	-0.137	0.730	0.685	-0.195	-0.099	-0.304	-0.146	0.893	0.962
Vs	0.848	0.849	0.925	0.874	0.882	0.945	0.805	0.807	0.919
	0.776	0.757	0.658	0.811	0.796	0.768	0.724	0.697	0.609

Table 4. Demonstration of determination coefficients decay when incomplete sequence of graphs is employed for $ZM3$ index example.

	$G^{(0)}, G^{(1)}, G^{(2)}$		$G^{(0)}, G^{(2)}$		$G^{(1)}, G^{(2)}$	
	R^2	Q^2	R^2	Q^2	R^2	Q^2
BP	0.945	0.799	0.895	0.707	0.450	-0.466
CPr	0.976	0.922	0.719	0.416	0.717	0.578
CT	0.953	0.871	0.712	0.235	0.176	-0.893
HV	0.947	0.872	0.946	0.913	0.747	0.357
HF	0.916	0.793	0.821	0.605	0.463	-0.061
ST	0.980	0.962	0.693	0.219	0.091	-0.883
Vs	0.919	0.609	0.814	0.691	0.919	0.686

Conclusion

In the present article we demonstrated ability of iterated line graphs approach in building of QSAR regression equations. In contrary to standard approach, where the combination of descriptors has to be generated by different statistical approaches (like factor analysis, *etc*), we use simple stepwise approach for single selected descriptor. Subsequently we calculate the nested line graphs, the chosen descriptor for it, and then corresponding regression equation. The simple comparison of determination coefficients allows to identify the best equation, and evaluate its prognostic ability.

Another aspect of the article concerned to so-called “forgotten” index, $ZM3$. It was observed before that usually $ZM3$, can not give good predictive ability itself however in combination with other indices it can give quite adequate equation [11,19]. We argued with this issue and demonstrated that $ZM3$ calculated for a sequence vertex and line graphs gives regression equation with good yet rather universal predictivity.

Acknowledgment

The work was performed as part of a research project of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

Appendix

Table A1. Physico-chemical properties of octane isomers (acronyms according to the Table 1)

name	<i>BP</i>	<i>CPr</i>	<i>CT</i>	<i>HV</i>	<i>HF</i>	<i>ST</i>	<i>V_S</i>
	K	10 ⁻⁶ Pa	K	KJ/mol	KJ/mol	10 ⁶ N/m	10 ⁵ Pa·s
2,2-dimethylhexane	379.99	2.53	549.8	32.37	-224.6	1.92	5.91
2,3-dimethylhexane	388.76	2.63	563.4	33.18	-213.8	2.05	5.89
2,4-dimethylhexane	382.58	2.56	553.5	32.48	-219.2	1.96	5.91
2,5-dimethylhexane	382.26	2.49	550.0	32.73	-222.5	1.93	5.84
3,3-dimethylhexane	385.12	2.65	562.0	32.64	-220.0	2.02	5.94
3,4-dimethylhexane	390.88	2.69	568.8	33.31	-212.7	2.12	5.91
3-ethyl-2-methylpentane	388.81	2.71	567.0	32.97	-212.8	2.11	5.96
3-ethylhexane	391.69	2.61	565.4	33.69	-210.7	2.11	5.83
3-ethyl-3-methylpentane	391.42	2.81	576.5	32.81	-214.9	2.15	6.00
2-methylheptane	390.80	2.49	559.6	33.44	-215.4	2.02	5.71
3-methylheptane	392.08	2.55	563.7	34.04	-212.5	2.08	5.76
4-methylheptane	390.86	2.54	561.7	33.88	-212.0	2.05	5.77
octane	398.83	2.49	568.8	34.77	-208.8	2.11	5.48
2,2,3,3-tetramethylbutane	379.60	2.87	567.8	31.42	-225.9	2.02	6.20
2,2,3-trimethylpentane	383.00	2.73	563.5	32.16	-220.0	2.02	6.05
2,2,4-trimethylpentane	372.39	2.57	544.0	31.02	-224.0	1.83	6.05
2,3,3-trimethylpentane	387.92	2.82	573.5	32.40	-218.5	2.11	6.05
2,3,4-trimethylpentane	386.62	2.73	566.3	32.62	-217.3	2.07	6.01

References

1. Kubinyi H. *QSAR: Hansch analysis and related approaches*. VCH: **1993**.
2. Roy K., Kar S., Das N.R. *A Primer on QSAR/QSPR Modeling. Fundamental Concepts*. Springer: **2015**.
3. Hastie T., Tibshirani R., Wainwright M. *Statistical Learning with Scarcity. The Lasso and Generalizations*. CRC Press: **2015**.
4. Talete SRL Homepage [online] http://www.talete.mi.it/products/dragon_description.htm (accessed March 10, 2019)
5. Wiener H. Structural determination of paraffin boiling points. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69(1), 17-20.
6. Randić M. On Characterization of Molecular Branching. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97(23), 6609-6615.
7. Randić M. On Characterization of Chemical Structure. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, 37(4), 672-672.
8. Todeschini R., Consonni V. *Handbook of Molecular Descriptors*. New York, Wiley-VCH Verlag: **2000**, 667.
9. Stankevic M.I., Stankevic I.V., Zefirov N.S. Topologicheskie indeksy v organicheskoy khimii. *Uspechi khimii*. **1988**, 57(3), 337-366.
10. Ali A., Trinajstić A. Novel/Old Modification of the first Zagreb Index. *Mol. Inf.* **2018**, 37, 1800008.
11. Furtula B, Gutman I. A forgotten topological index. *J. Math. Chem.* **2015**, 53, 1184-1190.
12. Pogliani L. From Molecular Connectivity Indices to Semiempirical Connectivity Terms: Recent Trends in Graph Theoretical Descriptors. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3827-3858.
13. Zakharov A.B., Dyachenko A.V., Ivanov V.V. Topological characteristics of iterated line graphs in QSAR problem: Octane numbers of saturated hydrocarbons // *Journal of Chemometrics*. **2019**, e3169, 1-10.
14. Yaws C.L.. *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: Physical, Thermodynamic and Transport Properties for 5,000 Organic Chemical Compounds*. McGraw-Hill: **2003**.

15. Estrada E. Spectral Moments of the Edge Adjacency Matrix in Molecular Graphs. 1. Definition and Applications to the Prediction of Physical Properties of Alkanes. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, 36, 844-849.
16. Diudea M.V., Horvath D., Graovac A. Molecular Topology. 15. 3D Distance Matrixes and Related Topological Indices. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, 35, 129-135.
17. Diudea M.V., Horvath D., Bonchev D. Molecular Topology. 14. Molord Algorithm and Real Number Subgraph Invariants. *Croat. Chem. Acta.* **1995**, 68, 131-148.
18. Tropsha A., Gramatica P., Gombar V.K. The Importance of Being Earnest: Validation is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR. *QSAR Comb. Sci.* **2003**, 22, 69-77.
19. Hosamani S., Perigidad D., Jamagoud S. QSPR Analysis of Certain Degree Based Topological Indices // *J. Stat. Appl. Pro.* **2017**, 6(2), 361-371.

Надіслано до редакції 17 квітня 2019 р.

А.Б. Захаров, В.В. Иванов. Новый подход в использовании топологических дескрипторов. Итерированный реберный граф в проблеме физико-химических свойств насыщенных углеводородов.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

В данной статье представлен новый взгляд на проблему описания молекулярных систем. Изучены возможности итерированных реберных графов при описании свойств насыщенных углеводородов. Продемонстрировано, что единственный выбранный молекулярный (графико-теоретический (топологический) или информационный) дескриптор рассчитанный для последовательности вложенных реберных графов позволяет получить достаточно надежные регрессионные уравнения. Таким образом, проблема сокращения дескрипторного набора решена в данном подходе по крайней мере частично. Разработан и реализован соответствующий программный пакет (QUASAR) с использованием языка программирования Python 3. В качестве тестового примера избраны физико-химические свойства изомеров октана. Среди изученных свойств - температура кипения, критическая температура, критическое давление, энтальпия испарения, энтальпия образования, сила поверхностного натяжения, а также вязкость. Получены соответствующие достаточно простые линейные регрессионные уравнения включающие один, два и три параметра соответственно. Предсказательная способность уравнений изучена с использованием процедур внутренней валидации. По процедурам leave-one-out (LOO) и Y-scrambling доказана адекватность полученных уравнений. Например, для регрессионной модели, полученной для температуры кипения, лучшие уравнения характеризуются коэффициентами детерминации $R^2 = 0.943$ и $Q^2 = 0.918$ (процедура LOO), в то время как по процедуре Y-scrambling $Q_{Y-scr}^2 < 0.3$.

Также показано, что вышеуказанные молекулярные свойства в подходе вложенных реберных графов могут быть описаны с использованием общепринятых топологических дескрипторов. В общем почти любой избранный топологический дескриптор может давать адекватные уравнения. Эффективность продемонстрирована на примере индексов Загребской группы. «Забытый индекс» (ZM3) зарекомендовал себя как достаточно универсальный индекс при описании вышеуказанных свойств.

Ключевые слова: топологический дескриптор, реберный граф, регрессионный анализ, коэффициент детерминации, leave-one-out валидация, Y-scrambling, «забытый» индекс.

А.Б. Захаров, В.В. Иванов. Новий підхід у використанні топологічних дескрипторів. Ітерований реберний граф у проблемі фізико-хімічних властивостей насичених вуглеводнів.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

В даній статті представлено новий погляд на проблему опису молекулярних систем. Вивчено здатності ітерованих реберних графів при описі властивостей насичених вуглеводнів. Продемонстровано, що єдиний обраний молекулярний (граф-теоретичний (топологічний) або інформаційний) дескриптор розрахований для послідовності вкладених реберних графів дозволяє достатньо отримати достатньо надійні регресійні рівняння. Таким чином, проблема скорочення дескрипторного набору вирішена в даному підході принаймні частково. Розроблено та реалізовано відповідний програмний пакет (QUASAR) із використанням мови програмування Python 3. У якості тестового прикладу обрані фізико-хімічні властивості ізомерів октану. Серед вивчених властивостей - температура кипіння, критична температура, критичний тиск, ентальпія пароутворення, ентальпія утворення, поверхневий натяг а також в'язкість. Отримані відповідні достатньо

прості лінійні регресійні рівняння що включають один, два та три параметри відповідно. Передбачувальна здатність рівнянь вивчена із використанням процедур внутрішньої валідації. За процедурою leave-one-out (LOO) та Y-scrambling доведена адекватність отриманих рівнянь. Наприклад, для регресійної моделі, що отримано для температури кипіння, найкращі рівняння характеризуються коефіцієнтами детермінації $R^2 = 0.943$ та $Q^2 = 0.918$ (процедура LOO), в той час як за процедурою Y-scrambling $Q_{Y-scr}^2 < 0.3$.

Також показано, що вищевказані молекулярні властивості у підході вкладених реберних графів можуть бути описані із використанням загально вживаних топологічних дескрипторів. Взагалі майже кожен обраний топологічний дескриптор може давати адекватні рівняння. Ефективність продемонстровано на прикладі індексів Загребської групи. «Забутий» індекс (ZM3) зарекомендував себе як достатньо універсальний індекс при описанні вищевказаних властивостей.

Ключові слова: топологічний дескриптор, реберний граф, регресійний аналіз, коефіцієнт детермінації, leave-one-out валідація, Y-scrambling, «забутий» індекс.

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

УДК 544.77.032.1

**POLARIZABLE FORCE FIELD FOR MOLECULAR DYNAMICS
SIMULATIONS OF SILVER NANOPARTICLES****M.M. Blazhynska^{*a}, A.V. Kyrychenko^{*b}, O.N. Kalugin^{*c}**

** V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine*

- a) ✉ blazhynska@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0003-0749-8772>
b) ✉ a.v.kyrychenko@karazin.ua,  <https://orcid.org/0000-0002-6223-0990>
c) ✉ onkalugin@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0003-3273-9259>

Contact of silver metal surfaces with water, ions and organic ligands experiences induced charges, leading to attractive polarization. These forces play an important role at inorganic/organic interfaces and complement other non-bonded surface interactions. Despite the importance of these interactions, it, however, remains difficult to implement polarization effects to classical molecular dynamics (MD) simulations. In this contribution, we first present an overview of two popular polarizable models, such as Drude oscillator and the rigid rod model, which are utilized to mimic the polarizability of bulk metals. Second, we implemented the rigid rod model to the polarizable force field (FF) for a silver atom, which was further adapted for atomistic MD simulations of silver nanoparticles (AgNPs) composed of 1397 atoms. In our model, induced charge polarization is represented by the displacement of a charge-carrying virtual site attached rigidly to an original Ag atom. To explore the role of polarization, we compared the performance of the classical nonpolarizable FF and the new polarizable model in the MD simulations of adsorption of water and ions onto quasi-spherical AgNP and the flat crystalline silver surface. The analysis of the radial distribution function of Ag-Ag atoms demonstrated that the introduction of the polarization effect had minor effects on face-centered cubic (fcc) packing of silver atoms of bare and water-solvated AgNPs. We found that the polarizable FF causes some increase in attractive interactions between the silver surface and water molecules and Na⁺ ions. As a crucial test of the developed polarizable model, the structure of adsorbed interfacial water molecules was analyzed. Our data suggest that the environment-induced polarization of the silver surface contributes significantly to the structure of adsorbed interfacial water layers and it also plays an important role in the adsorption of positive ions. However, it was also found out that the polarization effect has a rather short-range effect, so that a minor contribution of silver polarization was seen for adsorption of water molecules and ions from distant solvation shells.

Keywords: silver, nanoparticle, face-centered cubic cell, fcc, polarizable model, Drude oscillator, rigid rod model, molecular dynamics simulations.

Introduction

Applications of metallic nanoparticles in various chemical, engineering, and medical applications represent one of the most extensively investigated areas of the current materials science [1-4]. Progress in this field requires the development of novel experimental techniques and theoretical approaches. Molecular dynamics (MD) simulation, in partnership with an experiment, has become an essential tool for studying metal nanoparticles at the atomic level [5]. Atomic-scale theoretical methods can provide important insight to the solution-phase synthesis of silver nanostructures that involves the seeded growth [6-7] and the morphological stability [8-9], as well as adsorption of stabilizing agents and solvent molecules onto inorganic metal nanocrystals [10-12]. Numerous MD simulation studies of silver and gold nanoparticles protected by organic ligand monolayers [13-18], synthetic polymers [19-26], and peptides [27-30] have been conducted in the last decade.

Silver metal surfaces in contact with the aqueous environment experience attractive polarization owing to metal-induced charges [31]. This fundamental physical interaction complements Van der Waals surface interactions; however, despite recent progress in this field, it remains difficult to implement polarization effects to classical MD simulations [32]. A much less considered contribution to the binding strength is a polarization of the metal surface through the typically polar and often ionic environment created by solvents, surfactants, peptides or DNA. Therefore, the development of advanced computational models for complex hybrid organic/inorganic nanomaterials is required [33-36].

The main goal of our study is the implementation of the polarizable Ag model to the existing non-polarizable FF, which were recently used for MD simulations of silver nanoparticles and interfaces [8,19,24,37-38]. Besides, the influence of polarization effects on the adsorption of water molecules and ions at the silver/water interface is considered.

Review of Polarizable Force Fields

Metal surfaces acquire a charge in aqueous systems and these attracted surface ions form a layer balancing the oppositely charged counter ions. This structure is known as the electrochemical double layer (EDL). EDLs profoundly affect the physical and chemical behavior of such heterogeneous systems [39]. Unless there are a lot of common techniques, which involve the measurement of electrokinetic phenomena caused by the tangential movement of an electrolyte fluid relative to the charged surface, the molecular dynamics methods of charged NPs surfaces simulations are only arising. The investigations, which have already found their use in studying these systems, are summarized below.

Iori and Corni have recently introduced novel polarizable MD models for a bulk gold and gold surface (001) and (111) [40]. Their approach is based on the Drude oscillator model [32] in which a virtual interaction site is added to the real metal atom being connected by a harmonic bond with a force constant k and the null rest length $l_0=0$ (Fig. 1 *left*). To keep the system neutral, the authors offered to assign negative charge $-q$ on the real metal atom and positive charge $+q$ placed on the virtual site. The electrostatic interaction between these two charges on the same polarizable metal atom is not included in the energy and force calculations during the simulations. Additionally, a virtual site has no Van der Waals interactions with other atoms. Thus, the Drude oscillator model for metal requires three parameters: a force constant k , point charge q and a mass m , which help to mimic the behavior of the polarizable metal atom. Their combinations define the quantities that determine the behavior of the polarizable metal atom: the polarizability α (1) and the harmonic oscillator frequency ω (2) [40], respectively.

$$\alpha = \frac{q^2}{k}, \quad (1)$$

$$\omega = \frac{\sqrt{k}}{m}, \quad (2)$$

However, some disadvantage of this model is that the fictitious moving charge can collapse on other charges, which can lead to the system's crash.

Attractive polarization occurs in response to exterior charges in the vicinity of a metal surface and it scales with the magnitude of atomic charges and with the length of multipoles, such as the distance between a real metal atom and a virtual site.

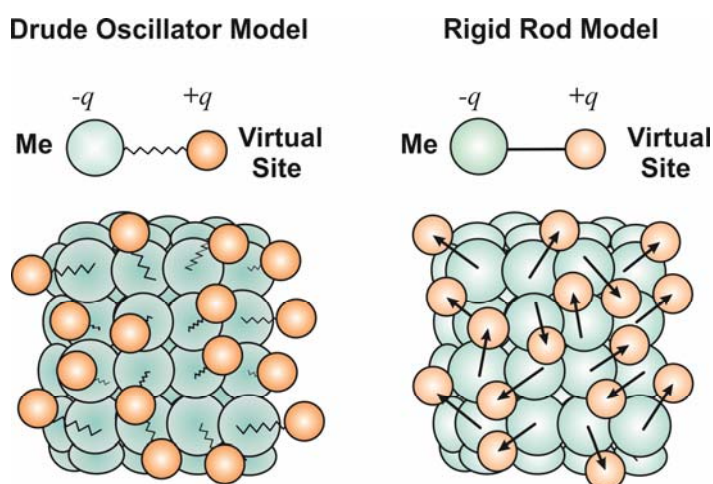


Figure 1. Scheme of the two polarizable FF models for bulk metal (*Me*). A *Me* atom is shown as a cyan ball and the virtual site is represented by an orange sphere. Both of them have their charges: *Me* is charged negatively ($-q$) and the virtual site is charged positively ($+q$). On the *left side* the Drude oscillator model is shown. Metal atom and its virtual site are bonded by a harmonic bond (shown as a *staggered line*). On the *right side* the rigid rod model is presented. The *Me* atoms and its virtual sites have a fixed bond (shown as an *arrow*).

Further improvement of the Drude oscillator model was given by the rigid rod model (Fig. 1 *right*) [32,40]. In the rod model, the rod always has a finite dipole moment and there is a fixed distance l_0 between the real gold atom and a virtual interaction site. Thus, the virtual site is forced to be at a given distance l_0 from the original metal atom, however, its orientation is still free. Similarly to the Drude oscillator model, the virtual site has no Van der Waals interactions, while it bears a positive charge q ($-q$ is assigned to the original metal atom) and it has an atomic mass m . The rod model also requires three parameters: distance l_0 , partial charge q , a mass m . Unlike the Drude oscillator model, the rod model always has a finite dipole moment μ (3). To reproduce the physically meaningful polarizability of bulk metals, this model requires an orientational averaging (i.e., $T > 0$), so that the relation among the parameters and the characterizing physical quantities involve the temperature: the polarizability is also given by α as defined by (1) [32,40]. The typical values of these parameters for gold are $T=300$ K, $q=0.3$, $l_0=0.7$ Å and $m=0.5$ a.m.u. [40]. This choice was confirmed by the necessity of making stable MD simulations and the fact that the dipole moment of every single rod should average to zero. It was found that $q=0.3$ gave the sufficient polarizability while not causing the system to freeze [40]. The MD simulations based on the Lennard-Jones 6-12 potential for gold and performed in an NVT ensemble, [40] demonstrated that the rod model is capable to reproduce the interaction energy between a charge and neutral metal slab.

$$\mu = q l_0 \quad (3)$$

$$\overline{\mu} = \frac{\mu^2}{3k_B T} = \frac{q^2 l_0^2}{3k_B T} \quad (4)$$

The polarizable model for gold, suitable for biomolecular MD simulations, has recently been introduced in the GoIP [41] and GoIP-CHARMM [42-43] force fields, respectively. Recently, this approach has further been extended and implemented in new FF, AgP-CHARMM [44-46], suitable for simulations of the aqueous Ag(111) and Ag(100) interfaces, where abbreviations (111) and (100) refer to the Miller indices form a notation system in crystallography for planes in crystal lattices. AgP-CHARMM utilizes the rigid rod model to mimic the polarizability of the Ag atoms, where the total average dipole moment μ , is determined by (4), where $T=300$ K, $q=0.308$, $l_0=0.7$ Å. Moreover, to ensure atop-site adsorption, both GoIP-CHARMM and AgP-CHARMM introduce additional virtual interaction sites, rigidly placed between real metal atoms in crystal slabs, which allow overcoming some problems with the artificial orientation of hydrogen atoms of water molecules. Most recent extension of polarizable FF has been for the aqueous Pd(111) interface, referred to as PdP-CHARMM [47]. Unfortunately, the applicability of all these force fields is limited to specific (111) and (100) surfaces. Therefore, the tedious re-parametrization procedure is required before introducing new parameters for other crystal facets [48]. Therefore, MD simulations of spherical nanoparticles are not straightforward with this force field.

Molecular dynamics simulation setup

The preformed silver nanoparticles (AgNPs) were approximated by the perfect face-centered cubic (*fcc*) crystalline structure (Fig. 2). Two force-field (FF) models for AgNP were considered: (i) a non-polarizable model for Ag, consisting of neutral atoms with the zero charge, (ii) a polarizable model for Ag, in which metal polarization was implemented by using the rigid rod approach. In both models, the repulsion and dispersion terms of nonbonded interactions between silver atoms were computed by using the Lennard-Jones 12-6 potential energy function (5), which describes the dependence of the potential interaction energy $V_{LJ}(r_{ij})$ of two silver atoms as a function of the interatomic distance. The nonbonded interaction parameters Ag-Ag were based on non-polarizable INTERFACE-FF [31,36,49] and were validated in our recent works [8,19,24,37]. For MD simulations in vacuum, no of any rigid bonds and restraints were applied between silver atoms, so that the silver core crystalline structure was maintained by the Ag-Ag nonbonded LJ interactions.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad r < r_{cutoff} \quad (5)$$

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 0 \quad r > r_{cutoff}$$

Electrostatic interactions between two charged particles were calculated by the Coulomb potential (6). Therefore, during MD simulations the electrostatic interactions among the polarizable Ag atom dipoles were treated by Coulomb term allowing collective and cooperative motions of dipoles in response to external charges.

$$V_c(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad r < r_{\text{cutoff}} \quad (6)$$

The description of the polarizable model for AgNP is represented as follows: Ag atom has $q=-0.308$, whereas the virtual site has $q=+0.308$ to make the model neutral. An alternative model with positive and negative charges altered between each other was also considered. In the original rigid rod model, the mass of the virtual site has been assigned to zero [40]. In our polarizable model, we assigned the minimal nonzero mass of 1.0, as required in the GROMACS package. The rigid rod was approximated with the rigid chemical bond of $l_0=0.07$ nm and $k_b=1 \times 10^{12}$ kJ/mol·nm², respectively. The initial values of q and l_0 were taken from the original study [44]. The nonbonded interaction parameters Ag-Ag $\sigma=0.2964$ nm and $\epsilon=19.05865$ kJ/mol were taken from our recent works [9,24]. However, both parameters σ and ϵ were assigned to zero for the virtual site. For MD simulations of polarizable AgNPs in water, the model was adjusted by adding the LJ interactions between Ag atoms and hydrogen atoms (HW) of SPC waters. The correction LJ interaction parameters Ag-HW were taken [50] as following: $\sigma=0.30584$ nm and $\epsilon=0.74323$ kJ/mol, respectively.

AgNP was simulated according to the following procedure: (i) Steepest descent energy minimization was performed for 500 steps. (ii) Initial orientation of dipoles and atomic velocities were generated with the Maxwellian distribution at $T=250$ K. Productive MD sampling was carried out at the reference temperature of $T=303$ K. The water molecules are described by the simple point charge (SPC) model [51]. The parameters for Na⁺ and Cl⁻ ions were used as implemented in the GROMOS 45a3 FF [52]. The reference temperature of $T=303$ K, which was kept constant using the Berendsen weak coupling scheme with the temperature coupling constant of $\tau_T=0.1$ ps [53]. The cutoff distance of 0.8 nm was used for Lennard-Jones interactions. The MD simulation time step was 2 fs with the neighbor list updates every 10 fs. The MD simulations were carried out using the GROMACS set of programs, version 4.6.5 [54]. Molecular graphics and visualization were performed using VMD 1.9.2 [55].

Results and discussion

Isolated Silver Nanoparticles

MD simulations of silver nanoparticles of 1397 atoms were carried out by the using of polarizable and nonpolarizable FFs in vacuum. To investigate the accuracy of the nanoparticles' structure (Fig. 2a) and to compare their behavior, we used the dependences shown below.

Radial Distribution Function. To characterize the structure, atom packing and the long-range order of Ag atoms in AgNPs, the pair radial distribution function (RDF) $g(r)$ was calculated between all silver atoms. As can be seen in Fig. 2b, the RDF plots of Ag-Ag interactions of both models are characterized by narrow and sharp peaks and have the same peak positions. The sharp RDF peaks are indicative of small-amplitude vibrations of Ag atoms about the lattice site position and very low diffusive movements over the local region of the crystal. These results demonstrate that the polarizable model represents well quasi-spherical AgNPs with face-centred cubic *fcc* crystalline structure [56-57].

Root Mean Square Displacements. For further characterization of the dynamic stability of AgNPs, their structures were analyzed by calculating the root mean square displacement (*RMSD*) of Ag atoms as a function of time. The *RMSD* of all Ag atoms was calculated with respect to their position in a perfect *fcc* structure by using the GROMACS utility *g_rms*, which carries out least-square fitting the AgNP structure (τ_2) to its initial perfect structure ($\tau_1 = 0$) (7).

$$RMSD(\tau_1, \tau_2) = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|r_i(\tau_1) - r_i(\tau_2)\|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

where N and $r_i(\tau)$ are the number of Ag atoms, and the position Ag atom i and its reference position at time τ [54,58].

Fig. 2c shows the comparison of the *RMSD* behavior of AgNP_{1397} calculated by the using of the nonpolarizable (1) and polarizable (2) models, respectively. It can be noted that the introduction of the polarization effect resulted in only the small increase in *RMSD* values from 0.0182 ± 0.0006 nm up to 0.0189 ± 0.0007 nm, respectively.

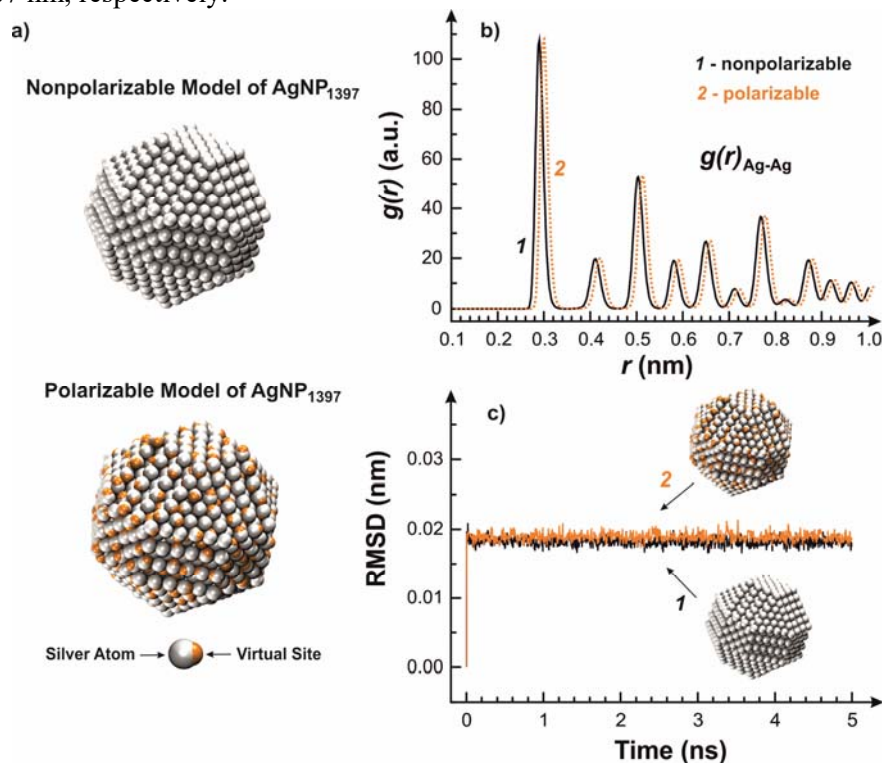


Figure 2. (a) Comparison of the structure of quasi-spherical AgNP_{1397} simulated in vacuum at 303 K by using the nonpolarizable (*top*) and polarizable (*bottom*) MD models. (b) A radial distribution function $g(r)$ calculated over pairs of Ag–Ag atoms in AgNPs. The RDF plots of AgNP_{1397} simulated with both nonpolarizable (1, *solid*) and polarizable (2, *dotted*) MD models reveal the very similar pattern, which is characteristic for the *fcc* ordering of bulk crystalline silver. For clarity, the RDF plot derived from the polarizable model 2 was shifted up by 0.1 nm. (c) The time traces of the root mean squares displacements (*RMSD*) of the current position of silver atoms with respect to their position in the perfect *fcc* crystalline lattice are shown in AgNP_{1397} calculated with the nonpolarizable (1) (0.0182 ± 0.0006 nm) and polarizable (0.0189 ± 0.0007 nm) (2) force fields.

Silver Nanoparticles in Aqueous Solution

On the next step, the performance of the polarizable FF was tested on AgNPs in the aqueous environment. For this purpose, AgNP_{1397} was placed in the cubic box of 6.5 nm size and solvated by 7880 SPC water molecules. Moreover, to study the effect of the polarization on adsorption of positive and negative ions on AgNP the additional MD simulations were carried out in the presence of 2 M of NaCl. Fig. 3a shows the MD snapshot of the solvated AgNP_{1397} in the presence of NaCl.

Adsorption of water molecules onto AgNP The adsorption of water molecules on AgNP was analyzed by calculating of the RDF between Ag and water oxygen atom OW, respectively. The comparison of the RDF plots of $g(r)_{\text{Ag-OW}}$ calculated for AgNP_{1397} modelled with the nonpolarizable and polarizable MD models shows very similar results (Fig. 3b). These findings suggest that the metal polarization does not perturb significantly the strength of the water adsorption.

Adsorption of ions onto AgNP. The further comparison of the nonpolarizable and polarizable FFs was performed by the analyzing of adsorption of ions onto the silver surface. Fig. 3c shows the time evolution of the number of contacts between AgNP and Na^+ and Cl^- ions, respectively. As can be seen, the striking difference was observed for the adsorption of positive Na^+ ions as compared to that of the negative Cl^- ones. The use of the polarizable FF significantly favors the adsorptions of the Na^+ ions onto AgNP. Such influence of the salt is consistent with by the formation of the electrochemical double layer (EDL) between polarizable surface of silver atoms and counter ions.

Structure of AgNP in solution. Finally, the performance of the new polarizable FF model for reproducing of the fcc structure of AgNP₁₃₉₇ was summarized by a series of MD simulations in vacuum and in the aqueous solution in the absence and in the presence of NaCl as compared in Fig. 3d by the corresponding *RMSD* time traces. It is seen that, upon MD simulations of AgNP₁₃₉₇ by the using the polarizable FF model, the *RMSD* values of silver atom positions were increased from 0.0189 ± 0.0007 nm in vacuum up to 0.0215 ± 0.0009 (curve 3) nm in bulk water. However, only a small additional increase of up to 0.0218 ± 0.0009 (curve 4) was observed in the presence of 2 M NaCl.

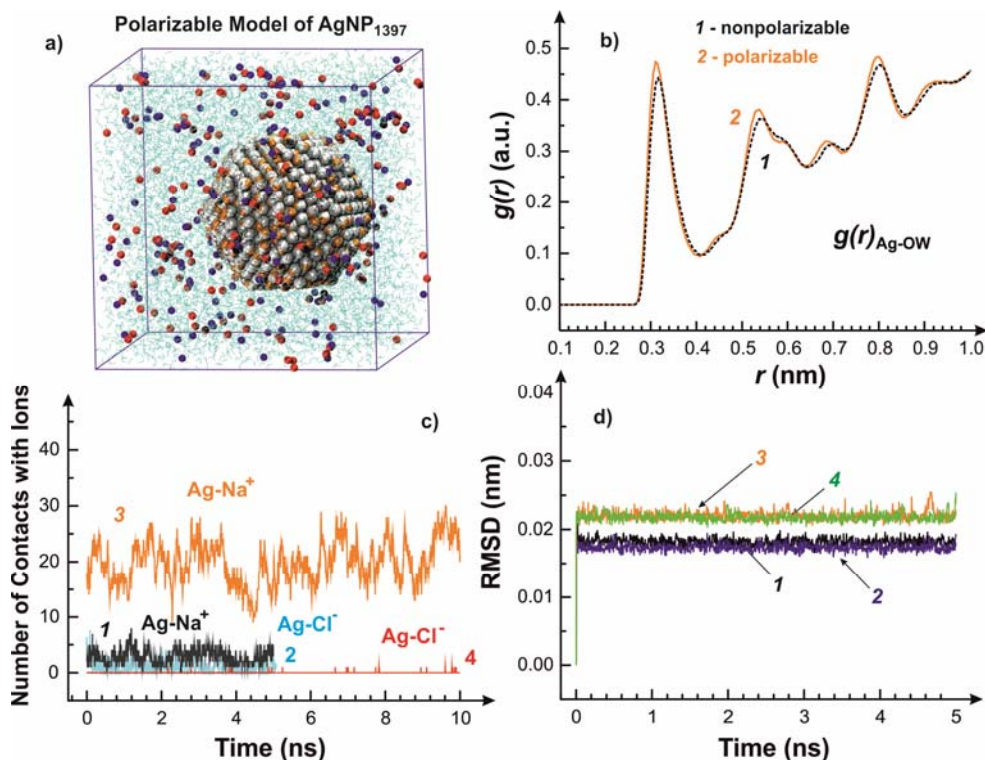


Figure 3. (a) A MD snapshot of the polarizable AgNP₁₃₉₇ solvated in the aqueous solution of 2 M NaCl (red and blue balls). (b) Comparison of the RDF plots of $g(r)_{\text{Ag-OW}}$ calculated between the silver atom and water oxygen atoms (OW) in the solvated AgNP₁₃₉₇ modelled with the nonpolarizable (1) and polarizable (2) MD models. (c) The time traces of the number of contacts Na⁺ and Cl⁻ ions with AgNP simulated with the nonpolarizable FF (1 and 2) and the polarizable FFs (3 and 4), respectively. (d) The *RMSD* time traces of the position of silver atoms in AgNP₁₃₉₇ calculated by using various approaches: (1) the nonpolarizable FF in vacuum, (2) the nonpolarizable FF in aqueous solution, (3) the polarizable FF in water, (4) the polarizable FF in water with added 2 M NaCl.

Adsorption Configurations of Water Molecules on Silver Surface

The structure and properties of water molecules, adsorbed on well-defined metal surfaces, have been the subject of numerous experimental and theoretical investigations [59-63]. In these studies, the most favorable adsorption configurations of the water molecule on the silver surface were identified as shown in Fig. 4. The most stable structures were found to be atop configurations A and B, in which water is coordinated through the oxygen atom to the silver atom. The coordination through the hydrogen atom in configuration C was found to be unfavorable, so that this structure tends to rearrange to the above mentioned configurations A and B, respectively.

The adsorption configuration of water molecules on the silver surface can therefore be considered as a crucial test and validation of the polarizable Ag model for reproducing of the well-known interaction characteristics of water molecules onto the silver surface. For simplicity, the silver surface was approximated with the three fixed (111) layers, for which the two sets, nonpolarizable and polarizable Ag models were applied. The adsorption dynamics and preferred structures of water molecules onto the silver slab were simulated at the NVT ensemble as shown in Fig. 5a.

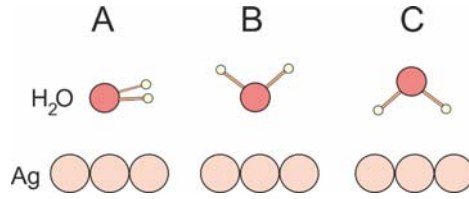


Figure 4. Schematic side view of the stable structures found for the water molecule on the silver surface adapted from [61].

Surprisingly, the analysis of the preferred adsorption configurations of water molecules on the silver surface modelled with the polarizable silver model revealed the large fraction of water molecules bound to the surface through atop configuration C (Insert in Fig. 5a). In contrast, such binding mode of water molecules was rarely observed for MD simulation with the nonpolarizable silver model. These findings were further confirmed by the RDF analysis of $g(r)_{\text{Ag-HW}}$ calculated between silver atoms and hydrogen atoms of water molecules (Fig. 5b), which revealed a small peak at 0.18 nm on the RDF curve (2) derived from the polarizable FF simulations.

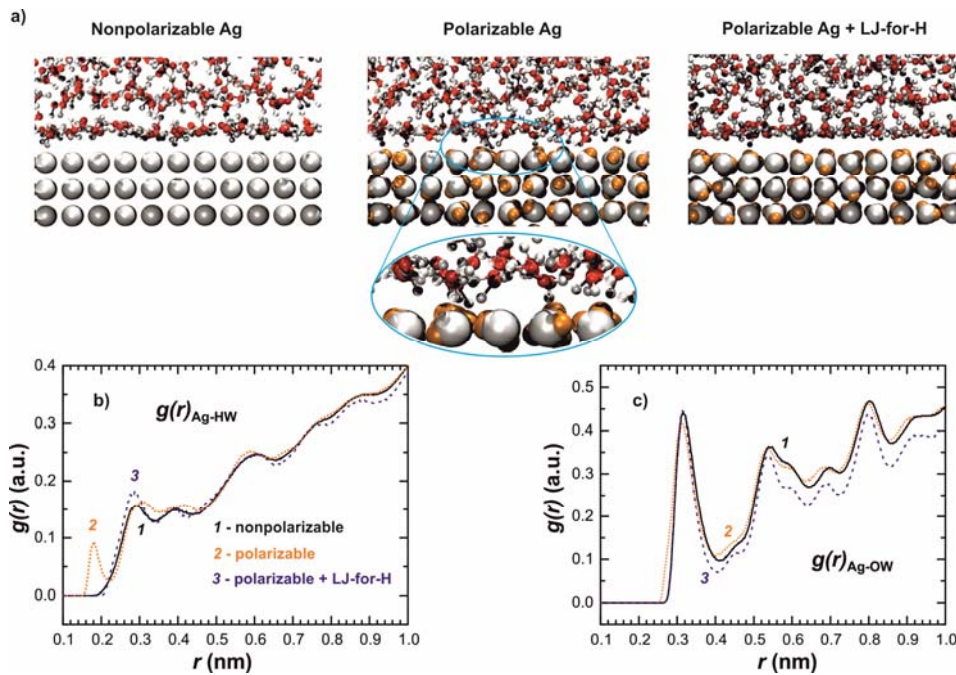


Figure 5. (a) Side-view snapshots of MD simulations of water molecules adsorbed on the silver surface as estimated with different FFs. Inset shows that the polarizable FF revealed that some fraction of adsorbed water molecules were found to be misoriented with one of its HW atoms pointing toward the silver surface. (b-c) Comparison of the RDF plots of $g(r)_{\text{Ag-HW}}$ (b) and $g(r)_{\text{Ag-OW}}$ (c) calculated between the silver atom and either hydrogen atoms (HW) or oxygen atoms (OW) of water molecules calculated with the nonpolarizable FF (1), polarizable FF (2), and polarizable FF with LJ-corrections on HW atoms.

Artificial orientation of hydrogen atoms of water molecules adsorbed onto the silver could be emerged as due to some overestimation of Coulomb attractions. This question was already discussed in literature and the following solution was suggested [42, 44]. To shift water hydrogens from the surface and make the computational model more physical, there is a necessity to compensate the Coulomb attraction by the Lennard-Jones nonbonded repulsion interaction between HW and silver atoms [50]. Therefore, the polarizable silver model was further modified by adding the LJ interactions between Ag atoms and hydrogen atoms (HW) of SPC waters. This modified polarizable model is referred to as Polarizable Ag+LJ-for-H. The LJ interaction parameters Ag-HW were as following: $\sigma=0.30584$ nm and $\epsilon=0.74323$ kJ/mol, respectively. As shown on the Fig. 5a-c the water adsorption modelled with the modified polarizable silver model becomes very similar to physical expectations. The RDF curve (3) of $g(r)_{\text{Ag-HW}}$ shows no artificial peaks at 0.18 nm observed before.

The comparison of the performance of the three different Ag models (Fig. 5) revealed that the implementation of the Ag polarization resulted in the limited influence on the adsorption behavior of water molecules near the Ag interface. The small changes in RDF peaks of $g(r)_{\text{Ag-OW}}$ in Fig. 5c demonstrated that the polarization effect of Ag has rather short-range effects, so that a minor contribution of the silver atom polarization was seen for adsorption of water molecules and ions from distant solvation shells. Recently, Menziani and coauthors [64] used MD simulations to study the adsorption of cytochrome c on various solvated silver surfaces by using the nonpolarizable and polarizable AgP-CHARMM model [44] and they have also reported small effects of the implemented Ag polarization on binding modes of cytochrome c.

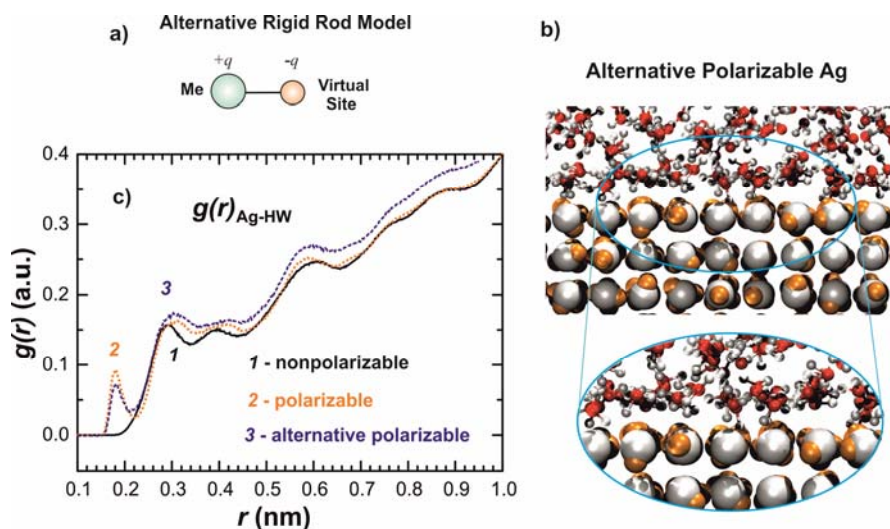


Figure 6. (a) Scheme of the alternative polarizable FF model. A *Me* atom is shown as a cyan ball and the virtual site is represented by an orange sphere. Both of them have their charges: *Me* is charged positively ($+q$) and the virtual site is charged negatively ($-q$). (b) Side-view snapshots of MD simulations of water molecules adsorbed on the silver surface as estimated with the alternative polarizable FFs. Inset shows that some fraction of adsorbed water molecules were still found to be misoriented with one of its HW atoms pointing toward the silver surface. (c) Comparison of the RDF plots of $g(r)_{\text{Ag-HW}}$ calculated between the silver atom and hydrogen atoms (HW) of water molecules calculated with the nonpolarizable FF (1), polarizable FF (2), and alternative polarizable FF (3), respectively.

Taking into account the importance of the proper characterization of water molecule orientation and dynamics at the aqueous/metal interfaces, more sophisticated approaches have also been suggested to mimic polarizability of bulk metal and surfaces [50, 65]. Towards the proper treatment of the polarizability of metallic gold, Li and Ågren have developed the capacitance-polarizability force field for noble metal surfaces and nanoparticles by employing of different interacting potential functions for the metallic and nonmetallic components [66]. In their force field, the water-gold interaction was divided into three categories, each of which is described by different potential functions: the TIP3P model for water, the quantum Sutton-Chen potential for inner gold atoms, and the capacitance-polarizability interaction model for outermost gold atoms, represented by a modified Lennard-Jones potential [66]. While this FF introduces extra complexity and hampers the practical flexibility and transferability for applications in different biomolecular systems, it provides some evidence that the surface of the aqueous gold nanoparticle may carry a negative charge, which is balanced by the positive charge in the second outermost gold layer.

Following the above arguments, we also verified the performance of the rigid rod polarizable model for AgNP by altering its positive and negative charges. The original rigid rod model was parameterized with a negative charge $-q$ assigned at metal atom *Me*, whereas a positive charge $+q$ fixed at a virtual site (Fig. 1). However, physical meaning of atomic polarizability is due to the displacement of electronic density under the influence of the external field, so that an alternative charging scheme of the rod model can also be valid, in which negative charge $-q$ is placed at a virtual site and positive charge $+q$ is fixed at metal atom *Me*, as shown in Fig. 6a. We carried out control MD simulations by using such alternative polarizable scheme. We found, however, that the charge reversing in the rigid

rod model has a little effect on water adsorption at the silver surface. In particular, the structure of the first water layer and artificial water ordering were observed with MD simulations by using the original and reversed charging scheme of the rigid rod model, as seen in a snapshot and RDF plots of $g(r)_{\text{Ag-HW}}$ in Fig. 6b-c. Moreover, we also found that the charge reversing in the rigid rod model did not affect the adsorption of Na^+ and Cl^- ions (*not shown*), which suggests that due to the short-range polarizability effects of the silver surface these ions prefer residing in bulk solution.

Conclusions and Future Perspectives

The polarization forces at inorganic/organic interface play an important role in the adsorption of water molecules, ions and organic ligands [31]. While the most of structural and thermodynamic properties of adsorbed species at silver surfaces are well accounted with the existing empirical force field, however, the accuracy of the simulations still depends on the suitability of the force field utilizing the pair-wise Lennard-Jones interaction models. Therefore, it has been shown that some certain aspects of the structure and dynamics of the first adsorbed water layer require the use of the softer Morse and Buckingham potentials [50]. Alternatively, it has been suggested that the existing force field may be upgraded by implementing various approaches, mimicking metal polarization effects [32].

In this work, we implemented and validated the polarizable FF parameters for Ag suitable for atomistic MD simulations of silver nanoparticles (AgNPs) and bulk-Ag/water interfaces. Our model is derived from the rigid rod model [40], in which induced charge polarization is represented by the displacement of a charge-carrying virtual site, attached rigidly to a polarizable Ag atom. We compared the performance of the classical nonpolarizable FF and the new polarizable model of Ag by the modeling of adsorption of water molecules and NaCl ions onto quasi-spherical AgNP and the flat crystalline (111) silver surface. The analysis of the radial distribution function of Ag-Ag atoms demonstrated that the introduction of the polarization effect had minor effects on the *fcc* packing of silver atoms in both isolated and water solvated AgNPs, respectively. The implementation of the polarization effect led to some increase in attractive interactions between the silver surface and water molecules and Na^+ ions. As a crucial test of the developed polarizable model, the structure of adsorbed interfacial water molecules was analyzed. We found that the environment-induced polarization of the silver surface contributes significantly to the structure of the adsorbed interfacial water layer and plays an important role in the adsorption of positive ions. However, it was also demonstrated that the polarization effect of Ag is rather short-range, so that a minor contribution of the silver atom polarization was seen for adsorption of water molecules and ions from distant solvation shells [64]. Despite the short-range polarization effects, the proposed polarizable FF model for Ag can, however, have an important contribution for MD simulations of adsorption of charged organic ligands and polyelectrolytes due to Coulomb attractions. Moreover, the use of the polarizable Ag model might be promising for accurate estimation of the electrostatic potential at the silver surface. These studies are currently in progress in our team.

Acknowledgements

This work was performed using computational facilities of the joint computational cluster of SSI “Institute for Single Crystals” and Institute for Scintillation Materials of National Academy of Science of Ukraine incorporated into Ukrainian National Grid. The authors acknowledge Grant 0119U002532 of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

References

1. Prasher P., Singh M., Mudila H. Silver nanoparticles as antimicrobial therapeutics: Current perspectives and future challenges. *3 Biotech* **2018**, 8 (10), art. no. 411.
2. Stamplecoskie K. Silver nanoparticles: From bulk material to colloidal nanoparticles. In *Silver nanoparticle applications: In the fabrication and design of medical and biosensing devices*, Alarcon, E. I.; Griffith, M.; Udekwu, K. I., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 1-12.
3. Prabhu S., Poulouse E. K. Silver nanoparticles: Mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters* **2012**, 2 (1), art. no. 32.

4. Franci G., Falanga A., Galdiero S., Palomba L., Rai M., Morelli G., Galdiero M. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules* **2015**, *20* (5), 8856-8874.
5. Tian P. Molecular dynamics simulations of nanoparticles. *Ann Rep Sect C: Phys. Chem.* **2008**, *104* 142-164.
6. Konuk M., Durukanoglu S. Shape-controlled growth of metal nanoparticles: An atomistic view. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (3), 1876-1885.
7. Fichthorn K. A., Balankura T., Qi X. Multi-scale theory and simulation of shape-selective nanocrystal growth. *CrystEngComm* **2016**, *18* (29), 5410-5417.
8. Blazhynska M. M., Kyrychenko A., Kalugin O. N. Molecular dynamics simulation of the size-dependent morphological stability of cubic shape silver nanoparticles. *Mol. Simul.* **2018**, *44* (12), 981-991.
9. Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N. Molecular dynamics simulations of silver nanoparticles of cubic and bipyramidal shape. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series.* **2017**, *29* (52), 23-30.
10. Fichthorn K. A. Atomic-scale theory and simulations for colloidal metal nanocrystal growth. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59* (10), 3113-3119.
11. Martin L., Bilek M. M., Weiss A. S., Kuyucak S. Force fields for simulating the interaction of surfaces with biological molecules. *Interface Focus* **2016**, *6* (1), art. no. 20150045.
12. Monti S., Barcaro G., Sementa L., Carravetta V., Ågren H. Characterization of the adsorption dynamics of trisodium citrate on gold in water solution. *RSC Adv.* **2017**, *7* (78), 49655-49663.
13. Kyrychenko A., Karpushina G. V., Bogatyrenko S. I., Kryshstal A. P., Doroshenko A. O. Preparation, structure, and a coarse-grained molecular dynamics model for dodecanethiol-stabilized gold nanoparticles. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *977* (1-3), 34-39.
14. Henz B. J., Chung P. W., Andzelm J. W., Chantawansri T. L., Lenhart J. L., Beyer F. L. Determination of binding energy and solubility parameters for functionalized gold nanoparticles by molecular dynamics simulation. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7836-7842.
15. Kyrychenko A., Karpushina G. V., Svechkarev D., Kolodezny D., Bogatyrenko S. I., Kryshstal A. P., Doroshenko A. O. Fluorescence probing of thiol-functionalized gold nanoparticles: Is alkylthiol coating of a nanoparticle as hydrophobic as expected? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (39), 21059-21068.
16. Sridhar D. B., Gupta R., Rai B. Effect of surface coverage and chemistry on self-assembly of monolayer protected gold nanoparticles: A molecular dynamics simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (40), 25883-25891.
17. Pohjolainen E., Chen X., Malola S., Groenhof G., Häkkinen H. A unified AMBER-compatible molecular mechanics force field for thiolate-protected gold nanoclusters. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (3), 1342-1350.
18. Slavgorodska M. V., Kyrychenko A. V. Binding preference of α -cyclodextrin onto gold nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii* **2019**, *17* (1), 133-144.
19. Kyrychenko A., Korsun O. M., Gubin I. I., Kovalenko S. M., Kalugin O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinylpyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (14), 7888-7899.
20. Milano G., Santangelo G., Ragone F., Cavallo L., Di Matteo A. Gold nanoparticle/polymer interfaces: All atom structures from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (31), 15154-15163.
21. Shen Z., Nieh M.-P., Li Y. Decorating nanoparticle surface for targeted drug delivery: Opportunities and challenges. *Polymers* **2016**, *8* (3), art. no. 83.
22. Hwang J., Shim Y., Yoon S.-M., Lee S. H., Park S.-H. Influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) capping layer on silver nanowire networks: Theoretical and experimental studies. *RSC Adv.* **2016**, *6* (37), 30972-30977.
23. Balankura T., Qi X., Zhou Y., Fichthorn K. A. Predicting kinetic nanocrystal shapes through multi-scale theory and simulation: Polyvinylpyrrolidone-mediated growth of Ag nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (14), art. no. 144106.
24. Kyrychenko A., Blazhynska M. M., Slavgorodska M. V., Kalugin O. N. Stimuli-responsive adsorption of poly(acrylic acid) onto silver nanoparticles: Role of polymer chain length and degree of ionization. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 243-254.

25. Ethier J. G., Hall L. M. Modeling individual and pairs of adsorbed polymer-grafted nanoparticles: Structure and entanglements. *Soft Matter* **2018**, *14* (4), 643-652.
26. Kumar S. K., Ganesan V., Riggleman R. A. Perspective: Outstanding theoretical questions in polymer-nanoparticle hybrids. *J Chem. Phys.* **2017**, *147* (2), art. no. 020901.
27. Shao Q., Hall C. K. Allosteric effects of gold nanoparticles on human serum albumin. *Nanoscale* **2017**, *9* (1), 380-390.
28. Kyrychenko A. NANOGOLD decorated by pHLIP peptide: Comparative force field study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (19), 12648-12660.
29. Ramezani-Dakhel H., Bedford N. M., Woehl T. J., Knecht M. R., Naik R. R., Heinz H. Nature of peptide wrapping onto metal nanoparticle catalysts and driving forces for size control. *Nanoscale* **2017**, *9* (24), 8401-8409.
30. Colangelo E., Chen Q., Davidson A. M., Paramelle D., Sullivan M. B., Volk M., Lévy R. Computational and experimental investigation of the structure of peptide monolayers on gold nanoparticles. *Langmuir* **2017**, *33* (1), 438-449.
31. Heinz H., Jha K. C., Luettmer-Strathmann J., Farmer B. L., Naik R. R. Polarization at metal-biomolecular interfaces in solution. *J. Royal Soc. Interf.* **2011**, *8* (55), 220-232.
32. Lemkul J. A., Huang J., Roux B., MacKerell A. D. An empirical polarizable force field based on the classical drude oscillator model: Development history and recent applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (9), 4983-5013.
33. Ozboyaci M., Kokh D. B., Corni S., Wade R. C. Modeling and simulation of protein-surface interactions: Achievements and challenges. *Quant. Rev. Biophys.* **2016**, *49*, art. no. e4 (87 pages).
34. Makarucha A., Todorova N., Yarovsky I. Nanomaterials in biological environment: A review of computer modelling studies. *Europ. Biophys. J.* **2011**, *40* (2), 103-115.
35. Charchar P., Christofferson A. J., Todorova N., Yarovsky I. Understanding and designing the gold-bio interface: Insights from simulations. *Small* **2016**, *12* (18), 2395-2418.
36. Heinz H., Ramezani-Dakhel H. Simulations of inorganic-bioorganic interfaces to discover new materials: Insights, comparisons to experiment, challenges, and opportunities. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (2), 412-448.
37. Kyrychenko A., Pasko D. A., Kalugin O. N. Poly(vinyl alcohol) as a water protecting agent for silver nanoparticles: The role of polymer size and structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (13), 8742-8756.
38. Heinz H., Vaia R. A., Farmer B. L., Naik R. R. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12-6 and 9-6 Lennard-Jones potentials. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (44), 17281-17290.
39. Předota M., Machesky M. L., Wesolowski D. J. Molecular origins of the Zeta potential. *Langmuir* **2016**, *32* (40), 10189-10198.
40. Iori F., Corni S. Including image charge effects in the molecular dynamics simulations of molecules on metal surfaces. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (10), 1656-1666.
41. Iori F., Di Felice R., Molinari E., Corni S. GolP: An atomistic force-field to describe the interaction of proteins with Au(111) surfaces in water. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30* (9), 1465-1476.
42. Wright L. B., Rodger P. M., Corni S., Walsh T. R. GolP-CHARMM: First-principles based force fields for the interaction of proteins with Au(111) and Au(100). *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (3), 1616-1630.
43. Wright L. B., Rodger P. M., Walsh T. R., Corni S. First-principles-based force field for the interaction of proteins with Au(100)(5 × 1): An extension of GolP-CHARMM. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (46), 24292-24306.
44. Hughes Z. E., Wright L. B., Walsh T. R. Biomolecular adsorption at aqueous silver interfaces: First-principles calculations, polarizable force-field simulations, and comparisons with gold. *Langmuir* **2013**, *29* (43), 13217-13229.
45. Wright L. B., Rodger P. M., Walsh T. R. Structure and properties of citrate overlayers adsorbed at the aqueous Au(111) interface. *Langmuir* **2014**, *30* (50), 15171-15180.
46. Hughes Z. E., Walsh T. R. Non-covalent adsorption of amino acid analogues on noble-metal nanoparticles: Influence of edges and vertices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (26), 17525-17533.

47. Hughes Z. E., Walsh T. R. Distinct differences in peptide adsorption on palladium and gold: Introducing a polarizable model for Pd(111). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (34), 19625-19638.
48. Perfilieva O. A., Pyshnyi D. V., Lomzov A. A. Molecular dynamics simulation of polarizable gold nanoparticles interacting with sodium citrate. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (2), 1278-1292.
49. Heinz H., Lin T.-J., Kishore Mishra R., Emami F. S. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The interface force field. *Langmuir* **2013**, *29* (6), 1754-1765.
50. Berg A., Peter C., Johnston K. Evaluation and optimization of interface force fields for water on gold surfaces. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (11), 5610-5623.
51. Hermans J., Berendsen H. J. C., Van Gunsteren W. F., Postma J. P. M. A consistent empirical potential for water-protein interactions. *Biopolymers* **1984**, *23* (8), 1513-1518.
52. Schuler L. D., Daura X., van Gunsteren W. F. An improved Gromos96 force field for aliphatic hydrocarbons in the condensed phase. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (11), 1205-1218.
53. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81* (8), 3684-3690.
54. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E., Berendsen H. J. C. Gromacs: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26* (16), 1701-1718.
55. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14* (1), 33-38.
56. Tian Z.-A., Liu R.-S., Liu H.-R., Zheng C.-X., Hou Z.-Y., Peng P. Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354* (31), 3705-3712.
57. Medrano L. R., Landauro C. V. Influence of chemical disorder on the electronic level spacing distribution of the nanoparticle: A tight-binding study. *Phys. B: Condensed Matter* **2013**, *412*, 122-125.
58. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A. R., Apol E., Meulenhoff P. J., Tieleman D. P., Sijbers A. L. T. M., Feenstra K. A., van Drunen R., Berendsen H. J. C. *Gromacs user manual version 4.5.4*. www.gromacs.org; 2010; p 372.
59. Carrasco J., Hodgson A., Michaelides A. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, art. no. 667.
60. Izvekov S., Voth G. A. *Ab initio* molecular dynamics simulation of the Ag(111)-water interface. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (15), 7196-7206.
61. Ranea V. A., Michaelides A., Ramírez R., Vergés J. A., de Andres P. L., King D. A. Density functional theory study of the interaction of monomeric water with the Ag{111} surface. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (20), art. no. 205411.
62. Meng S., Wang E. G., Gao S. Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (19), art. no. 195404.
63. Groß A., Gossenberger F., Lin X., Naderian M., Sakong S., Roman T. Water structures at metal electrodes studied by *ab initio* molecular dynamics simulations. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (8), E3015-E3020.
64. Tavanti F., Pedone A., Matteini P., Menziani M. C. Computational insight into the interaction of cytochrome c with wet and PVP-coated Ag surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (41), 9532-9540.
65. Cicero G., Calzolari A., Corni S., Catellani A. Anomalous wetting layer at the Au(111) surface. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (20), 2582-2586.
66. Li X., Ågren H. Molecular dynamics simulations using a capacitance-polarizability force field. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (33), 19430-19437.

Надіслано до редакції 08 травня 2019 р.

М.М. Блажинская, А.В. Кириченко, О.Н. Калугин. Поляризационное силовое поле для молекулярно-динамического моделирования наночастиц серебра.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

При контакте металлических поверхностей серебра с водой, ионами и органическими лигандами возникают индуцированные заряды, которые приводят к поляризации. Поляризационные силы играют важную роль в неорганических и органических межфазных границах и влияют на другие нековалентные поверхностные взаимодействия. Несмотря на важность этих взаимодействий, до сих пор было сложно реализовать такие поляризационные эффекты в классическом молекулярно-динамическом моделировании (МД). В первую очередь, в данной статье представлен обзор двух популярных поляризационных моделей, таких как модель осциллятора Друде и модель жесткого стержня, которые используются для описания поляризации объемных металлов. Во-вторых, нами разработано поляризационное силовое поле (СП) для атома серебра на основе модели жесткого стержня, которое впоследствии было адаптировано к атомистическому моделированию наночастиц серебра (AgNP), состоящих из 1397 атомов. В предложенной модели зарядово-индуцированная поляризация представлена смещением виртуального сайта с зарядом, жестко прикрепленного к обычному атому Ag. Для исследования роли поляризации мы сравнили данные, полученные с использованием классического неполяризованного СП и новой поляризационной модели в МД моделировании адсорбции воды и ионов на квазисферической наночастице AgNP и плоской кристаллической поверхности серебра. Анализ функции радиального распределения атомов Ag-Ag продемонстрировал, что внедрение поляризационного эффекта незначительно влияет на упаковку атомов серебра в гранецентрированную кубическую решетку AgNP, изолированную в вакууме, и AgNP, сольватированную в воде. Показано, что поляризационное силовое поле вызывает некоторое усиление взаимодействия между поверхностью серебра и молекулами воды, и ионами Na^+ . В качестве решающего теста разработанной поляризационной модели, нами была проанализирована структура слоя адсорбированных межфазных молекул воды. Наши данные свидетельствуют о том, что обусловлена окружающей средой поляризация поверхности серебра в значительной степени влияет на структуру адсорбированных межфазных слоев воды, а также она играет важную роль в адсорбции положительно заряженных ионов. Однако было также установлено, что эффект поляризации является достаточно короткодействующим, поэтому наблюдается незначительный вклад поляризации серебра в адсорбцию молекул воды, и ионов из отдаленных сольватных оболочек.

Ключевые слова: серебро, наночастица, гранецентрированная кубическая решетка, ГЦК, поляризационная модель, осциллятор Друде, молекулярно-динамическое моделирование.

М.М. Блажинська, О.В. Кириченко, О.М. Калугін. Поляризаційне силове поле для молекулярно-динамічного моделювання наночастинок срібла.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

При контакті металевих поверхонь срібла з водою, іонами та органічними лігандами виникають індуквані заряди, що призводять до поляризації. Поляризаційні сили відіграють важливу роль на неорганічних та органічних міжфазних границях і впливають на інші невалентні поверхневі взаємодії. Незважаючи на важливість цих взаємодій, до сих пір було складно реалізувати такі поляризаційні ефекти для класичного молекулярно-динамічного моделювання (МД). В першу чергу, у даній статті наведено огляд двох популярних поляризаційних моделей, такі як модель осцилятора Друде і модель жорсткого стрижня, які використовуються для відтворення поляризації об'ємних металів. По-друге, ми застосували модель жорсткого стрижня до поляризаційного силового поля (СП) для атома срібла, яке було згодом адаптовано для атомістичного моделювання наночастинок срібла (AgNP), що складаються з 1397 атомів. У нашій моделі індуквана поляризація заряду представлена зміщенням віртуального сайту з зарядом, жорстко прикріпленого до звичайного атома Ag. Для дослідження ролі поляризації ми порівняли дані, отримані з використанням класичного неполяризаційного СП та нової поляризаційної моделі, в МД моделюванні адсорбції води та іонів на квазисферичній наночастиці AgNP та плоскій кристалічній поверхні срібла. Аналіз функції радіального розподілу атомів Ag-Ag продемонстрував, що впровадження поляризаційного ефекту незначно впливає на гранецентровану кубічну ґратку атомів срібла наночастинок, що ізолювана в вакуумі, та AgNP, сольватованої у воді. Ми виявили, що поляризаційне силове поле викликає деяке посилення взаємодій між поверхнею срібла і молекулами води, та іонами Na^+ . В якості вирішального тесту розробленої поляризаційної моделі, нами була проаналізована структура шару адсорбованих міжфазних молекул води. Наші дані свідчать про те, що обумовлена навколишнім середовищем поляризація срібної поверхні значною мірою впливає на структуру адсорбованих міжфазних шарів води, а також вона відіграє важливу роль в адсорбції позитивно заряджених іонів. Однак було також встановлено, що ефект поляризації є досить короткодіючим, тому спостерігається незначний внесок поляризації срібла в адсорбцію молекул води, і іонів із віддалених сольватних оболонок.

Ключові слова: срібло, наночастинок, гранецентрована кубічна ґратка, ГЦК, поляризаційна модель, осцилятор Друде, молекулярно-динамічне моделювання.

УДК 544.6+621.9.047.7

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ АНОДНОЇ ОБРОБКИ БІОМЕДИЧНОЇ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ AISI 304 В ETHALINE: ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ДОБАВОК ВОДИ**А.А. Кітик^{*,a}, Н.Г. Банник^{*,b}, О.В. Кун^{*,c}**

** ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, просп. Гагаріна, 8, 49005*

a) ✉ kitykanna7@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0002-0559-7710>

b) ✉ nbannik@i.ua,  <https://orcid.org/0000-0003-4504-8529>

c) ✉ lolena34@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0002-2423-0121>

Показано, що низькотемпературний евтектичний розчинник Ethaline є екологічнобезпечним та перспективним середовищем для електрополірування нержавіючої сталі AISI 304, яка широко застосовується для виготовлення різноманітних виробів медичного призначення. Отримані вольтамперограми зразків сталі AISI 304 у Ethaline дозволили обрати оптимальні умови для анодної обробки за різних температурних режимів (від 20 до 50°C) та з добавками до електроліту води (до 10 %). Виявлено, що ефективність Ethaline, як електроліту для анодної обробки, пов'язана, насамперед, з його унікальними фізико-хімічними властивостями: значною в'язкістю і при цьому порівняно високою, як для іонних рідин, електропровідністю. Висока густина розчинника Ethaline обумовлює повільність дифузії продуктів анодного розчинення сталі, за рахунок чого відбувається формування в'язкого приелектродного шару і досягається висока ефективність процесу полірування. Встановлено, що зі збільшенням температури та появою у електроліті Ethaline добавок води швидкість анодного розчинення сталі збільшується і це дозволяє використовувати більші густини анодного струму для електрополірування в гальваностатичному режимі або менші потенціали при потенціостатичному режимі.

Ключові слова: вольтамперограма, анодний струм, електрополірування, «сольова» пасивація, низькотемпературний евтектичний розчинник.

Вступ

Сучасна медицина використовує широкий спектр металів та сплавів для різноманітних виробів: протезів, імплантів, ортодонтичних виробів, медичного інструментарію та обладнання [1]. Для виготовлення медичних товарів використовують матеріали найвищого гатунку, тому і до металів та сплавів медичного призначення висувуються високі вимоги якості.

Добре відомо, що одним з найефективніших шляхів покращення зовнішнього вигляду та властивостей металів і сплавів є їх електрохімічна анодна обробка [2]. Під час такої обробки відбувається вирівнювання мікропрофелю металевої поверхні за рахунок розчинення неоднорідностей та дефектів. Зазвичай після анодної обробки поверхня металів та сплавів характеризується рівномірною блискучою поверхнею більш стійкою до корозії. Традиційні технології анодної обробки базуються на використанні у якості електролітів висококонцентрованих розчинів кислот (сульфатної, нітратної, хлоридної, флуоридної, ортофосфорної) з додаванням гліколів, іноді – хромового ангідриду [3-5]. Проте використання таких хімічно агресивних сумішей реагентів може бути недостатньо ефективним, а іноді і небезпечним, особливо коли мова йде про метали і сплави медичного призначення. Тому актуальним є питання пошуку екологічнобезпечних і ефективних альтернатив використанню традиційних електролітів анодної обробки металів і сплавів медичного призначення.

Останні роки значний інтерес у науковців викликають іонні рідини нового покоління – низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР). НЕР є не тільки представниками «зелених» систем, але й характеризуються цілою низкою дуже привабливих властивостей: хімічною, термічною, електрохімічною стійкістю; легкістю синтезу; доступністю компонентів; низьким тиском насиченої пари; порівняно високою, як для іонних рідин, електропровідністю. Все це робить НЕР перспективним середовищем для реалізації різноманітних хімічних і електрохімічних процесів [6-8]. Процес електрополірування або анодної обробки металів і сплавів не є винятком. У ряді робіт відомих світових наукових шкіл продемонстровано високу ефективність ви-

користання низькотемпературних евтектичних розчинників, зокрема евтектичної суміші Ethaline, для процесу електрополірування металів і сплавів [9-12].

Беручи до уваги успішний досвід використання Ethaline, як електроліту для анодної обробки металів і сплавів, було сформульовано мету для даної роботи: встановити принципову можливість використання розчинника Ethaline для процесу електрополірування одного з найбільш розповсюджених та дешевих різновидів біомедичної сталі AISI 304; провести детальне вольтамперометричне дослідження електродних процесів, що відбуваються в системі сталь AISI 304 / Ethaline, та на основі отриманих даних запропонувати оптимальні умови для реалізації процесу електрополірування AISI 304 у Ethaline за різних робочих температур та за необхідності добавок до електроліту води.

Методика експерименту

Низькотемпературний евтектичний розчинник Ethaline (суміш холін хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні компонентів 1 до 2 відповідно) готували шляхом змішування компонентів за температури 70°C до утворення гомогенної безбарвної рідини.

Одержану евтектичну суміш у подальшому використовували для експериментів та для приготування серії розчинів з додатково введеною водою (1, 2, 5 та 10 об'ємних % води з урахуванням того, що об'ємний % розчинника Ethaline при цьому 99, 98, 95 та 90 відповідно). Усі розчини готували безпосередньо перед проведенням вольтамперних вимірювань, враховуючи гігроскопічність евтектичної суміші Ethaline.

Циклічні вольтамперограми отримували у термостатованій скляній триелектродній комірці з використанням потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (виробництва США). У якості робочого електрода використовували пластини нержавіючої сталі AISI 304 площею 4 см² (склад AISI 304 наведено у табл. 1), графітовий електрод з високорозвиненою поверхнею слугував допоміжним і у якості електрода порівняння використовували срібний дріт, яку зазвичай беруть у якості квазі-електрода порівняння у неводних розчинниках такого типу.

Для кожного експерименту використовували новий зразок AISI 304 попередньо протравлений у розчині HCl (1:1) та знежирений магnezієвою сумішшю.

Таблиця 1. Елементний склад зразків AISI 304.

Елемент	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P
Мас. %	66.0÷71.0	18.0÷20.0	8.0÷11.0	≤2.0	≤0.75	≤0.11	≤0.08	≤0.04

Опір розчинника Ethaline без додатково введеної води та з при отриманні вольтамперограм компенсували автоматично за допомогою робочої програми потенціостату. Температуру стаєю підтримували за допомогою термостату Flüssigkeits thermostate Baureihe U/UN8 (виробництва Німеччина).

Результати та їх обговорення

З метою обрання оптимальних умов реалізації процесу електрополірування нержавіючої сталі AISI 304 медичного призначення було проведено вольтамперометричне дослідження процесу анодної обробки зразків AISI 304 у низькотемпературній евтектичній суміші Ethaline. Циклічні вольтамперограми (ЦВА) AISI 304 в Ethaline, отримані за різних швидкостей сканування потенціалу, наведено на рис. 1.

Розгортку потенціалу при отриманні ЦВА проводили з різними швидкостями (20÷100 мВ/с) від стаціонарного значення (-0.5 В) в анодну ділянку до потенціалу 4 В, а потім у катодну до потенціалу -2.2 В.

Як видно з рис. 1, при потенціалах електропозитивніших за 0.75 В починається активне розчинення сталевих зразків, про що свідчить стрімке зростання анодного струму. При потенціалах 1.5÷2 В на анодних ділянках ЦВА спостерігається помітний максимум струму. При потенціалах $E \geq 2$ В анодний струм зменшується.

Добре відомо, що при анодному розчиненні нержавіючої сталі у першу чергу відбувається електрохімічна реакція $Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+}$ [13]. Таким чином, приелектродний шар збагачується продуктами розчинення, а беручи до уваги високу в'язкість розчинника Ethaline, можна припусти-

ти, що зниження струму на анодній ділянці ЦВА викликано проявом, так званої, «сольової» пасивації за рахунок формування надзвичайно в'язкого шару з дуже повільною дифузією продуктів електрохімічної реакції в об'єм розчинника. Про «дифузійну» природу граничного струму свідчить і сам характер залежності струму піку від швидкості сканування потенціалу.

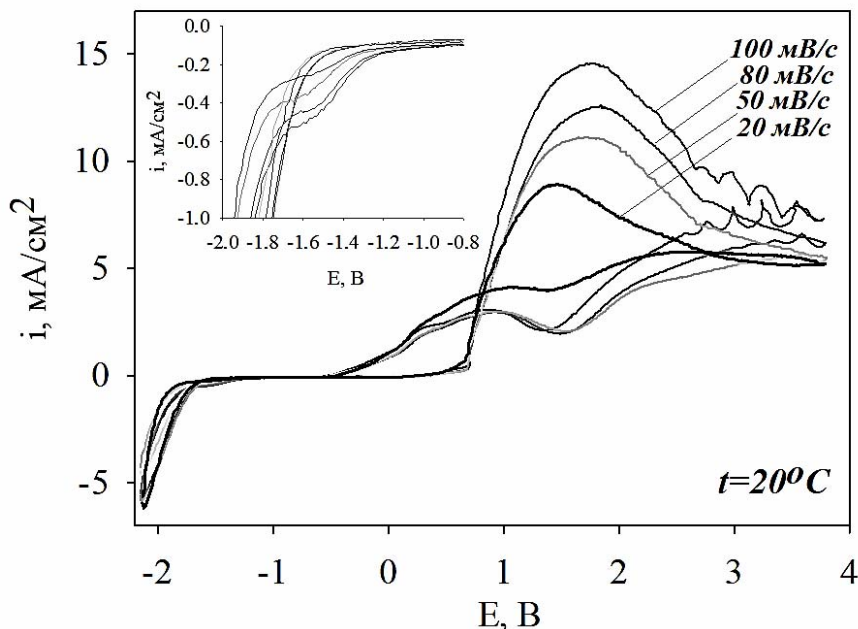


Рисунок 1. ЦВА AISI 304 в Ethaline, отримані за різних швидкостей сканування потенціалу ($v=20\div 100$ мВ/с, $t=20^\circ\text{C}$)

Зазначимо, що поверхневий шар сплаву AISI 304 у наслідок розчинення заліза збагачується хромом та нікелем, які при взаємодії з киснем здатні утворювати на поверхні сплаву AISI 304 захисні оксидні плівки, що можуть забезпечувати у майбутньому значну корозійну витривалість електрополірованої сталеві поверхні. Зауважимо і той факт, що прямий та зворотній хід ЦВА на анодній ділянці помітно відрізняються, що також свідчить про суттєву зміну природи поверхні електроду. Логічним є різниця струмів розчинення сплаву AISI 304 (прямий хід ЦВА) і поверхні сплаву збагаченої окремими компонентами (хром, нікель) та можливо їх оксидами (зворотній хід кривої).

Відмітимо, що за тривалого часу використання для електрохімічної обробки AISI 304 розчинник Ethaline набуває зеленого кольору, що притаманно комплексним сполукам саме Fe^{2+} . Швидкого переходу зеленого забарвлення у жовте не відбувається, що свідчить про відсутність або уповільненість реакції переходу $\text{Fe}^{2+}-1e^-=\text{Fe}^{3+}$. Нагадаємо, що основними компонентами розчинника є етиленгліколь та хлорид холіну, обидва компоненти можуть забезпечувати стабільність Fe^{2+} за рахунок формування комплексів типу $[\text{FeEtgl}_4]^{2+}$ та $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ відповідно. Однак, як повідомляється у [14] розчини комплексів Fe^{2+} з етиленгліколем мають світло жовте забарвлення, а не насичено зелене, як у розглядаємому випадку. Тому цілком обґрунтовано можна припустити, що в умовах високої концентрації Cl^- аніонів, яка має місце у Ethaline, відбувається все-таки формування хлорид вмісних комплексів типу $[\text{FeCl}_4]^{2-}$. Не слід також нехтувати можливістю формування гідроксо-комплексів (рН Ethaline після електрополірування $\sim 8\div 9$), аквакомплексів за рахунок абсорбції води з повітря під час електролізу (розчинника Ethaline є гігроскопічним [14]), або змішаних гідроксо-хлоридних, аквагідроксо-хлоридних комплексів. Більш детальний та обґрунтований аналіз складу комплексів, що містяться у електроліті після полірування буде представлено нами у рамках наступної роботи.

При розгортці потенціалу у катодну ділянку (до -2.2 В) на ЦВА спостерігається хвиля струму при $E \approx -1.6$ В (врізка рис. 1), що відповідає електровідновленню Fe^{2+} до металічного заліза. Подальше збільшення струму при $E \geq -1.6$ В пов'язано з електровідновленням донорів протону, які у великій кількості наявні в електроліті.

Підкреслимо, що зі збільшенням швидкості сканування потенціалу піки струму розчинення заліза та хвилі струму його електровідновлення не тільки змінюються за висотою, але й зсуваються за потенціалом, що притаманно незворотнім електрохімічним процесам.

Оцінити вплив температури на ЦВА зразків AISI 304 у Ethaline можна з використанням рис. 2.

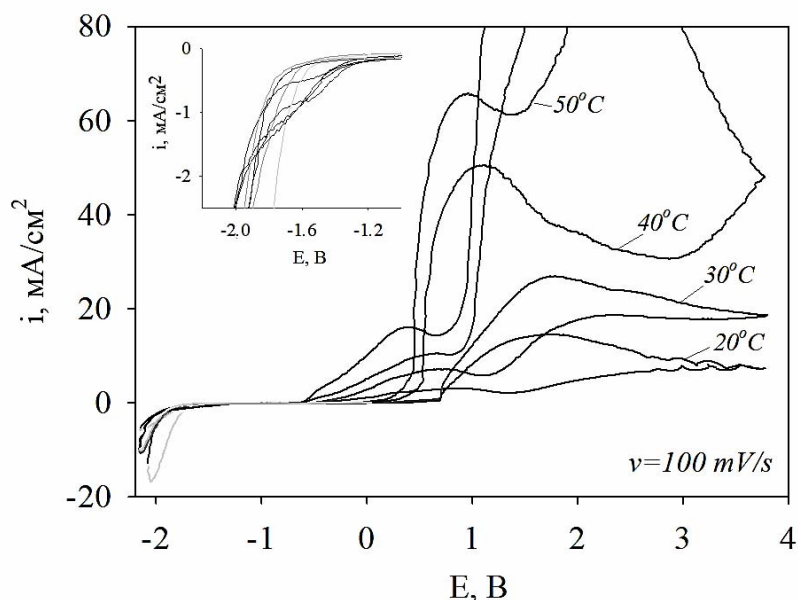


Рисунок 2. Вплив температури на хід ЦВА AISI 304 в Ethaline ($v=100$ мВ/с, $t=20\div 50^\circ\text{C}$)

З рис. 2 видно, що підвищення температури викликає значні зміни у ході ЦВА. Анодні піки струму розчинення зсуваються у ділянку більш електронегативних потенціалів та збільшуються за висотою. Таким чином, процес розчинення [13] починається раніше та перебігає значно інтенсивніше. Помітне також і збільшення струму відновлення електроактивних часточок Fe^{2+} зі збільшенням температури.

Слід зауважити, що зі збільшенням температури «пасивна» ділянка струму, що йде за піком струму розчинення, скорочується і за високої температури (50°C) практично відсутня. Такі зміни в ЦВА зі збільшенням температури добре узгоджуються з гіпотезою щодо «сольової» пасивації. Як добре відомо, збільшення температури завжди зменшує «сольову» пасивацію за рахунок зменшення в'язкості розчинника та відповідно прискорення процесів дифузії, а також за рахунок збільшення розчинності малорозчинних за низької температури продуктів електрохімічної реакції.

Аналізуючи отриману температурну залежність, можна зробити наступний висновок: збільшуючи температуру електроліту при анодній обробці AISI 304, дійсно, вдається досягти значного прискорення процесу електрополірування, що дає змогу реалізовувати процес електрополірування з використанням більших густин анодного струму.

Таким чином, за температур $20\div 30^\circ\text{C}$ електрополірування AISI 304 у Ethaline рекомендовано реалізовувати у потенціостатичному режимі за потенціалів ≥ 1 В та у гальваностатичному режимі за густин струму $5\div 20$ mA/cm^2 ; за більш високих температур – $40\div 50^\circ\text{C}$ можна використовувати потенціали ≥ 0.5 В, а густини анодного струму – $30\div 65$ mA/cm^2 .

Розглядаючи Ethaline, як електроліт для анодної обробки AISI 304, не слід забувати про його гігроскопічність [15]. Як було показано раніше, евтектична суміш Ethaline за тривалого контакту з повітрям абсорбує з нього помітну кількість води. Тому значний інтерес викликає вплив домішок води на хід ЦВА AISI 304 в Ethaline.

ЦВА AISI 304 в розчиннику Ethaline, що містив різну кількість доданої води, наведено на рис. 3.

Поява води та збільшення її кількості в Ethaline помітно впливає на хід ЦВА. Як видно з рис. 3, зі збільшенням вмісту води у розчиннику пік струму розчинення зсувається за потенціалом

лом вліво та збільшується за висотою. Таким чином, поява води та збільшення її кількості у розчиннику викликають прискорення процесу розчинення.

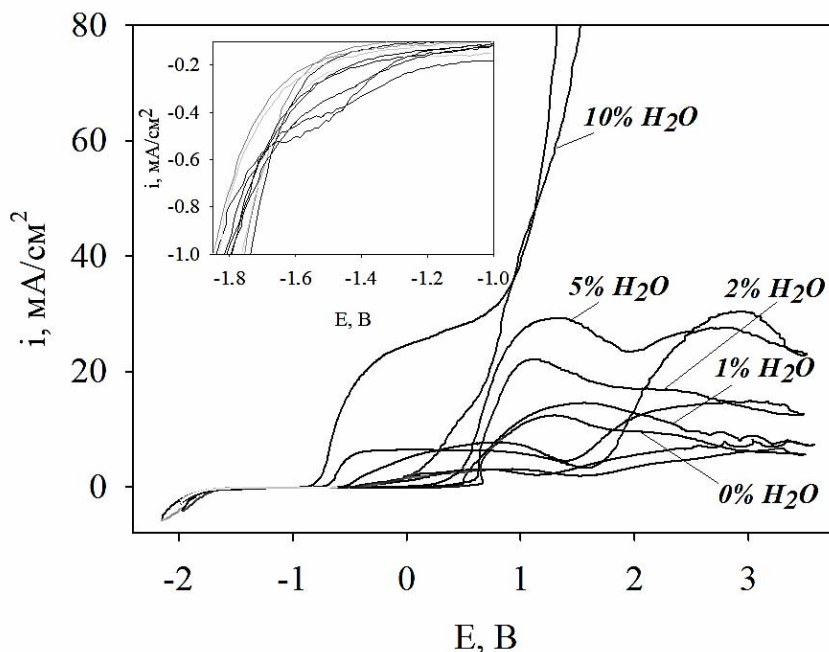


Рисунок 3. Вплив добавок води на хід ЦВА AISI 304 в Ethaline ($v=100$ мВ/с, $t=20^{\circ}\text{C}$)

Відмітимо, що за вмісту води 10 % «пасивна» ділянка на ЦВА повністю відсутня. Таким чином «сольова» пасивація за такої концентрації води в електроліті не відбувається. Зауважимо, що процес електрополірування AISI 304 у суміші Ethaline з додаванням води можна реалізувати, використовуючи більші густини анодного струму у порівнянні з неводним розчинником, якщо процес йде у гальваностатичному режимі, або менші потенціали, якщо режим потенціостатичний. Рекомендовані умови електрополірування AISI 304 для електроліту, що містить до 5 % води – потенціали ≥ 0.5 В, густини струму – від 5 до 30 mA/cm^2 ; для електроліту з вмістом води 10 % – $E \geq 0$ В, густини струму від 20 mA/cm^2 .

Слід враховувати, що поява води у електроліті Ethaline значно впливає на його фізико-хімічні властивості [16]. З появою води та збільшенням її кількості відбувається збільшення електропровідності, зменшення в'язкості розчинника, що позначиться на коефіцієнтах дифузії електроактивних форм; відбувається зміна перенапруги виділення водню в катодному процесі та виділення кисню в анодному; також відбувається збільшення корозійної активності електроліту. До того ж поява значної кількості води сприяє пітінгоутворенню на поверхні сталевих зразків, що є звичайним у водних розчинах з високим вмістом аніонів Cl^- . Тому зауважимо, що з метою запобігання збільшення корозійної активності електроліту та утворення пітінгу на поверхні металевих зразків для електрохімічного полірування AISI 304 у розчиннику Ethaline не рекомендовано використовувати добавки води, які перевищують 10 % та густини анодного струму вищі за 100 mA/cm^2 .

Висновки

Вольтамперометричне дослідження особливостей електрохімічної обробки нержавіючої сталі AISI 304 у низькотемпературній евтектичній суміші Ethaline показало, що цей розчинник може бути перспективною альтернативою використанню традиційних хімічно агресивних електролітів полірування сталі.

Показано, що процес анодної обробки AISI 304 у електроліті Ethaline можна реалізувати як за кімнатної температури ($t=20^{\circ}\text{C}$), так і використовуючи нагрів ($t=30\div 50^{\circ}\text{C}$). За температур $20\div 30^{\circ}\text{C}$ електрополірування AISI 304 у Ethaline рекомендовано реалізувати у потенціостатичному режимі за потенціалів ≥ 1 В та у гальваностатичному режимі за густин анодного струму

5 ± 20 мА/см²; за більш високих температур – 40 ± 50 °С можна використовувати потенціали ≥ 0.5 В, а густини струму – 30 ± 65 мА/см².

Встановлено, що електроліт Ethaline можна використовувати для електрополірування AISI 304 також із добавками води. Поява у складі низькотемпературного евтектичного розчинника Ethaline води дозволяє реалізовувати процес анодної обробки нержавіючої сталі, використовуючи більші густини анодного струму та менші потенціали. Рекомендовані умови електрополірування AISI 304 для електроліту, що містить до 5 % води – потенціали ≥ 0.5 В, густини струму – від 5 до 30 мА/см²; для електроліту з вмістом води 10 % – $E \geq 0$ В, густини струму від 20 мА/см². Використовувати добавки до Ethaline води, які перевищують 10 %, не рекомендується, тому що за таких концентрацій води відбувається пітінгоутворення на поверхню AISI 304, а також помітне збільшення корозійної активності розчинника.

Література

1. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2015**, *87*, 1-57.
2. G. Yang, B. Wang, K. Tawfiq, H. Wei, S. Zhou, G. Chen. Electropolishing of surfaces: theory and applications. *Surface Engineering*. **2016**, *33* (2), 1-18.
3. Singh V.B., Arvindt U. Electrodisolution of AISI 304 stainless steel in concentrated acids leading to electropolishing. *Indian Journal of Chemical Technology*. **1995**, *2*, 211-216.
4. Jeyashree G., Subramanian A., Vasudevan T., Mohan S., Venkatachalam R. Electropolishing of stainless steel. *Bulletin of Electrochemistry*. **2000**, *16* (9), 388-391.
5. Nazneen F., Galvin P., Arrigan D.W.M., Thompson M., Benvenuto P., Herzog G. Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2012**, *16* (4), 1389-1397.
6. Smith E.L. Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now? *Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. **2013**, *91* (5), 241-248.
7. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*. **2014**, *114* (21), 11060-11082.
8. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2014**, *2* (5), 1063-1071.
9. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. **2008**, *86* (4), 196-204.
10. Abbott A.P., Dsouza N., Withey P., Ryder, K.S. Electrolytic processing of superalloy aerospace castings using choline chloride-based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. **2012**, *90* (1), 9-14.
11. Abbott A.P., Frisch G., Hartley J., Karim W.O., Ryder K.S. Anodic dissolution of metals in ionic liquids. *Progress in Natural Science: Materials International*. **2015**, *25* (6), 595-602.
12. Loftis J.D., Abdel-Fattah T.M. Nanoscale electropolishing of high-purity silver with a deep eutectic solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2016**, *511*, 113-119.
13. Abbott A.P., Capper G., McKenzie K.J., Ryder K.S. Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochimica Acta*. **2006**, *51* (21), 4420-4425.
14. Gomer R., Tyson G.N. Some glycol complexes of the light transition metals. *Journal of the American Chemical Society*. **1944**, *66* (8), 1331-1333.
15. Craveiro R., Aroso I., Flammia V., Carvalho T., Viciosa M.T., Dionísio M., Barreiros S., Reis R.L., Duarte A.R.C., Paiva A. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**, *215*, 716-722.
16. Кітик А.А., Рубльова Є.Д., Васильєва О.О., Банник Н.Г., Бурмістров К.С. Фізико-хімічні властивості та корозійна активність низькотемпературних евтектичних сумішей Ethaline та Reline по відношенню до низьковуглецевої сталі. *Вопр. хімії и хім. технології*. **2016**, *5-6*, 4-10.

References

1. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2015**, *87*, 1-57.
2. G. Yang, B. Wang, K. Tawfiq, H. Wei, S. Zhou, G. Chen. Electropolishing of surfaces: theory and applications. *Surface Engineering*. **2016**, *33* (2), 1-18.
3. Singh V.B., Arvindt U. Electrodeposition of AISI 304 stainless steel in concentrated acids leading to electropolishing. *Indian Journal of Chemical Technology*. **1995**, *2*, 211-216.
4. Jeyashree G., Subramanian A., Vasudevan T., Mohan S., Venkatachalam R. Electropolishing of stainless steel. *Bulletin of Electrochemistry*. **2000**, *16* (9), 388-391.
5. Nazneen F., Galvin P., Arrigan D.W.M., Thompson M., Benvenuto P., Herzog G. Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2012**, *16* (4), 1389-1397.
6. Smith E.L. Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now? *Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. **2013**, *91* (5), 241-248.
7. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*. **2014**, *114* (21), 11060-11082.
8. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2014**, *2* (5), 1063-1071.
9. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. **2008**, *86* (4), 196-204.
10. Abbott A.P., Dsouza N., Withey P., Ryder, K.S. Electrolytic processing of superalloy aerospace castings using choline chloride-based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. **2012**, *90* (1), 9-14.
11. Abbott A.P., Frisch G., Hartley J., Karim W.O., Ryder K.S. Anodic dissolution of metals in ionic liquids. *Progress in Natural Science: Materials International*. **2015**, *25* (6), 595-602.
12. Loftis J.D., Abdel-Fattah T.M. Nanoscale electropolishing of high-purity silver with a deep eutectic solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2016**, *511*, 113-119.
13. Abbott A.P., Capper G., McKenzie K.J., Ryder K.S. Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochimica Acta*. **2006**, *51* (21), 4420-4425.
14. Gomer R., Tyson G.N. Some glycol complexes of the light transition metals. *Journal of the American Chemical Society*. **1944**, *66* (8), 1331-1333.
15. Craveiro R., Aroso I., Flammia V., Carvalho T., Viciosa M.T., Dionísio M., Barreiros S., Reis R.L., Duarte A.R.C., Paiva A. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**, *215*, 716-722.
16. Kityk A.A., Rublova Y.D., Vasil'eva E.A., Bannyk N.G. Physicochemical properties and corrosion activity of deep eutectic solvents Ethaline and Reline towards mild steel. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. **2016**, *5-6*, 4-10 [in Ukrainian].

Надіслано до редакції 02 квітня 2019 р.

А.А. Кітик, Н.Г. Банник, О.В. Кун. Вольтамперометрическое исследование особенностей анодной обработки биомедицинской нержавеющей стали AISI 304 в ethaline: влияние температуры и добавок воды.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, просп. Гагарина, 8, 49005

Показано, что низкотемпературный эвтектический растворитель Ethaline является экологически безопасной и высокоэффективной средой для электрополирования нержавеющей стали AISI 304, которая широко используется для изготовления различных товаров медицинского назначения. Полученные вольт-амперограммы образцов стали AISI 304 в Ethaline позволили определить оптимальные условия для анодной обработки при различных температурных режимах (от 20 до 50°C) и с добавками к электролиту воды (до 10 %). Установлено, что эффективность Ethaline, как электролита для анодной обработки, связана в

первую очередь с его уникальными физико-химическими свойствами: значительной вязкостью и при этом сравнительно высокой, как для ионных жидкостей, электропроводностью. Высокая вязкость растворителя Ethaline обуславливает замедленность диффузии продуктов анодного растворения стали, за счет чего достигается формирование вязкого приэлектродного слоя и достигается высокая эффективность процесса полировки. Установлено, что с увеличением температуры и появлением в электролите Ethaline добавок воды скорость анодного растворения стали увеличивается и это позволяет использовать большие плотности анодного тока для электрополировки в гальваностатическом режиме или меньшие потенциалы при потенциостатическом режиме.

Ключевые слова: вольтамперограмма, анодный ток, электрополирование, «солевая» пассивация, низкотемпературный эвтектический растворитель.

A.A. Kityk, N.G. Bannyk, O.V. Kun. Voltampermetric investigation of peculiarities of anodic processing of biomedical stainless steel AISI 304 in ethaline: temperature and additional water influence.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Gagarina ave., 8, 49005

It is shown that deep eutectic solvent Ethaline is an environmentally friendly and highly efficient medium for electropolishing of AISI 304 stainless steel that is widely used for medical products. The obtained voltammograms allow choosing optimal conditions for anodic treatment of AISI 304 steel samples in Ethaline at different temperature conditions (from 20 to 50°C) and with water additives (up to 10 %). It is established that high efficiency of Ethaline as an electrolyte for anodic treatment is primarily associated with its unique physicochemical properties: significant viscosity and, at the same time, relatively high, as for ionic liquids, electrical conductivity. The high viscosity of the Ethaline solvent causes slow diffusion of the products of anodic dissolution of steel, which achieve the formation of a viscous electrode layer and provide a high efficiency of the polishing process. It has been shown that with an increase in electrolyte temperature and water content in Ethaline the anodic dissolution rate of steel increases and this allows the use of high anode current densities for electropolishing in galvanostatic mode or lower potentials in the potentiostatic mode.

Keywords: voltammogram, anodic current, electropolishing, «salt» passivation, deep eutectic solvent.

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

УДК 547.75+ 547.853

СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ПІРОЛО[2,3-*d*]ПІРИМІДИНІВ ТА ПІРИДО[2,3-*d*]ПІРИМІДИНІВ В ОДНОРЕАКТОРНІЙ КОНДЕНСАЦІЇ 2-ТІО-6-АМІНОУРАЦИЛУ, АРИЛГЛЮКСАЛІВ І СН-КИСЛОТ**Н.М. Колос^{*,a}, Н.В. Чечина^{*,b}***Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61002, Україна*a) ✉ kolos_n@ukr.net,  <https://orcid.org/0000-0002-7520-656X>b) ✉ chechina@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0001-9351-6652>

Розроблено доступні і ефективні методи синтезу заміщених піроло[2,3-*d*]піримідинів і 5,8-дигідропіrido[2,3-*d*]піримідинів засновані на трикомпонентній конденсації 6-аміно-2-тіоурацилу з арилглюксалями і N,N-диметилбарбітуровою кислотою або ациклическими β-дикарбонільними сполуками: ацетилацетоном та ацетооцтовим естером. Показано, що оптимальні виходи продуктів вдалося одержати при кип'ятінні реагентів в оцтовій кислоті. Так, синтез піроло[2,3-*d*]піримідинів проходив за 15-20 хв., тоді як осаді 5,8-дигідропіrido[2,3-*d*]піримідинів утворювалися через 2 год. Запропоновано вірогідні механізми формування анельованих пірольного та піридинового циклів. В обох випадках анельювання піримідиніонного фрагменту молекули включає утворення проміжного α,β-ненасиченого кетону за участю арилглюксалу та СН-кислоти (N,N-диметилбарбітурової або ацетилацетону (ацетооцтового естеру), нуклеофільне приєднання 6-амінотіоурацилу за активованим подвійним зв'язком та конденсацію карбонільної і аміногруп. Однак, утворення піримідинового циклу проходить виключно за участю ацетильного фрагмента, тоді як пірольного – при конденсації ароїльного залишку і 6-аміногрупи тіоурацилу. Була проведена модифікація ряду синтезованих піроло[2,3-*d*]піримідинів шляхом алкілювання, що дозволило значно підвищити розчинність одержаних продуктів. Реакцію проводили в ДМФА: перемішування вихідних реагентів при 60°C (алкілювання метилйодидом) або їх кип'ятіння (алкілювання фенацилбромідом), в результаті чого були одержані S-метил- та S-фенацилпохідні піроло[2,3-*d*]піримідинів. Дані ЯМР ¹H спектрів зазвдчили, що продукти S-метилування утворюють сольвати з ДМФА складу 1:1. Синтезовані сполуки можуть стати основою для створення невеликих бібліотек анельованих піримідинів з поліпшеним профілем противірусної активності.

Ключові слова: піроло[2,3-*d*]піримідини, піридо[2,3-*d*]піримідини, 6-аміно-2-тіоурацил, арилглюксали, N,N-диметилбарбітурова кислота, ацетилацетон, ацетооцтовий естер, доміно-реакції.

Вступ

Одержання нових гетероциклических сполук на основі простих і економічно обґрунтованих методик синтезу з доступних вихідних речовин постійно привертають увагу дослідників завдяки можливому використанню таких сполук в медицині [1-3]. Останнім часом велику популярність серед хіміків-органіків набули одnoreакторні мультикомпонентні реакції, які мають значні переваги у порівнянні з традиційними синтезами в плані виділення та очищення цільових сполук, використання "зелених розчинників", характеризуються більш високими виходами, хемо- та стерео-селективністю [4-10].

Барбітурові і тіобарбітурові кислоти, 6-аміноурацил та 6-аміно-2-тіоурацил розглядаються як привілейовані структури у відкритті лікарських засобів з широким спектром біологічної активності та синтетичної доступності. Противірусна та протипухлинна дії є двома найбільш відомими видами біологічної активності аналогів урацилу, проте вони виявляють також гербіцидну, інсектицидну та бактерицидну активності [11-14]. Численні модифікації структури урацильного фрагмента ведуть до розробки конденсованих похідних, які демонструють кращі фармакологічні та фармакокінетичні властивості, включаючи підвищену біоактивність, селективність, метаболічну стабільність, абсорбцію і меншу токсичність [15-17].

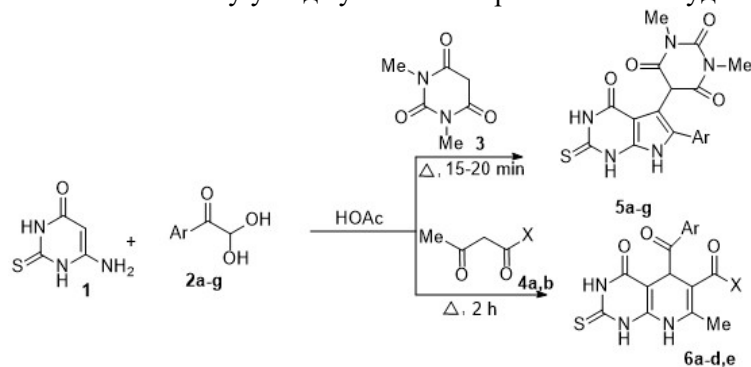
Результати і їх обговорення

Метою даної роботи є розробка загальних методів синтезу заміщених піроло[2,3-*d*]піримідинів **5a-g** та піридо[2,3-*d*]піримідинів **6a-d,e** в одnoreакторній конденсації 6-аміно-2-

тіоурацилу **1**, гідратів арилгліоксалів **2a-g** і N,N-диметилбарбітурової кислоти **3** або ациклічних β-дикарбонільних сполук **4a,b**. Зазначимо, що в літературі описано синтез ароматичних похідних піrido[2,3-d]піримідинів за участю ароматичних альдегідів, 6-аміно-2-тіоурацилу та малондинітрилу в присутності нанокаталізаторів [18,19] або циклізацією 6-аміно-2-тіоурацилу з етиловим естером 3-арил-2-ціаноакрилової кислоти [20]. Дигідропохідні піrido[2,3-d]піримідину були одержані в одnoreакторних конденсаціях 2,6-діаміноурацилу, ароматичних альдегідів і ацетилацетону [21] в водному середовищі у мікрохвильовому полі. Однак, 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4-он не вступав в подібні конденсації, а похідне піrido[2,3-d]піримідину вдалося одержати при нагріванні з *n*-метоксибензиліденпіровиноградною кислотою [22]. Два представники класу біс-піроло[2,3-d]піримідинів було синтезовано трикомпонентною конденсацією 1,4-фенілен-біс-гліоксалу, 6-аміно-2-тіоурацилу та N,N-диметилбарбітурової кислоти [23]. Повідомлялося і про синтез вказаних похідних в спиртовому середовищі з використанням 6-амінобарбітурових чи -тіобарбітурових кислот як 1,3-бінуклеофільних реагентів [24].

Нами було показано, що кип'ятіння вихідних реагентів в HOAc веде до синтезу цільових продуктів типу **5** або **6**, відповідно (схема 1). Синтез піролів **5a-g** проходив за 15-20 хв, тоді як утворення дигідропіридинів **6a-d,e** потребувало кип'ятіння реакційної суміші протягом 2 год. (контроль ТШХ). Виходи продуктів типу **5** і **6** варіюються від задовільних до високих, втім електронний характер замісників в арильному фрагменті практично не впливає на цей показник.

Структура синтезованих сполук була встановлена за допомогою традиційних фізико-хімічних методів. Так, в спектрах ЯМР ¹H продуктів **5a-g** наявні шестипротонні синглети метильних груп та синглет метинового протона диметилпіримідинового фрагмента, мультиплети ароматичних протонів. Синглетні протони іміногруп 2-тіоурацильного циклу спостерігаються в області близько 12.0 м.ч., а найбільш слабкопольний сигнал в районі 13.27-13.49 м.ч. віднесено до NH-протона пірольного циклу. Положення останнього суттєво змінюється від електронного характеру замісника в арильному фрагменті: електроноакцептори зміщують сигнал протона NH-групи в слабке поле, тоді як електронодонори – в сильне (порівняй сполуки **5d** і **5f**). Аналогічні закономірності спостерігаються і для сигналу метинового протона, хоча носять менш виражений характер. В мас-спектрах сполук **5a-e** присутні піки молекулярних іонів низької інтенсивності, а дані елементного аналізу узгоджуються з запропонованою будовою сполук **5a-g**.



2,5a-g,6a-d R=Me; **a** Ar= 4-ClC₆H₄, **b** Ar= 4-BrC₆H₄, **c** Ar= 3-FC₆H₄, **d** Ar= 4-NO₂C₆H₄, **e** Ar= 4-C₂H₅C₆H₄, **f** Ar= 3,4-(Me)₂C₆H₃, **g** 3,4-(Cl)₂C₆H₃; **6e** 3-FC₆H₄, X=OEt.
4a,b: **a** X=Me, **b** X=OEt.

Схема 1

Синтезовані дигідропіридини **6a-d,e** - кристалічні речовини світло-жовтого або жовтого кольору, будова яких підтверджена методом ЯМР ¹H та ІЧ спектроскопії, даними елементного аналізу. Так, в спектрах ЯМР ¹H сполук **6a-d** присутні характерні сигнали протонів метильної та ацетильної груп (в спектрі сполуки **6e** спостерігаються триплет і кватрет протонів етоксигрупи), синглет протона метинової групи в положенні 5 біциклу, мультиплети ароматичних протонів, однопротонні синглети NH протонів дигідропіридинового та 2-тіопіримідинового фрагментів. В ІЧ спектрах піридинів **6a-d,e** наявні смуги валентних коливань карбонільних груп, а також C=S групи.

Трикомпонентна взаємодія на прикладі гідрату фенілглюксалю, 6-аміно-2-тіоурацилу та β -дикарбонільних сполук проходить через стадію утворення α,β -ненасиченого кетону **A** (для *N,N*-диметилбарбітурової кислоти) чи **B** (у випадку ацетилацетону, схема 2). Формування проміжного фенациліденопохідного є характерним для реакцій СН-кислот і арилглюксалів [25-27]. Такі інтермедіати, зазвичай, можуть бути виділені і охарактеризовані, зокрема в Біджинелі-подібних конденсаціях за участю арилглюксалів і ацетилацетону [28,29] (або *N,N*-диметилбарбітурової кислоти [30]).

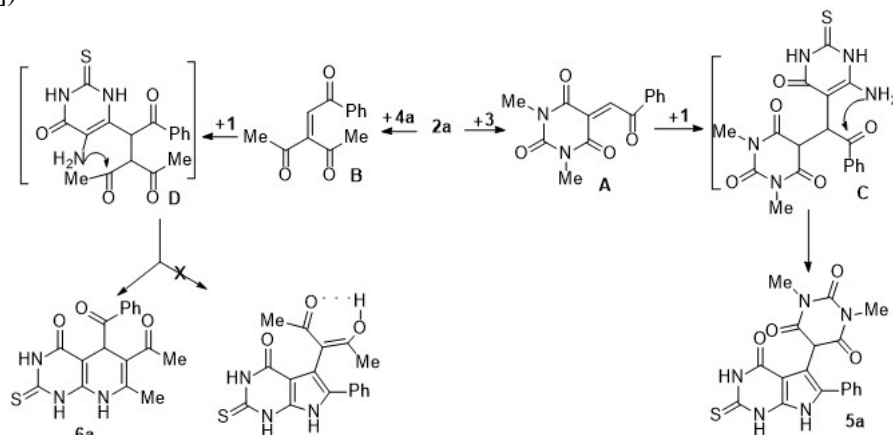
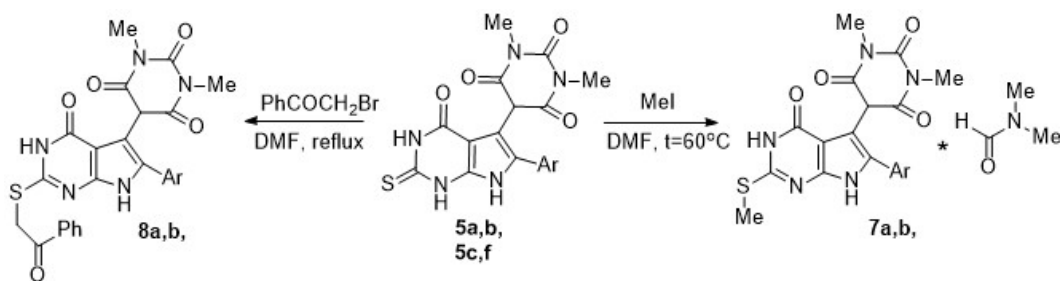


Схема 2

Наступне приєднання за Міхаєлем 6-аміно-2-тіоурацилу веде до інтермедіату **C** чи **D**, відповідно, а подальша гетероциклізація дозволяє виділити піролопіримідин **5a** або дигідропіридин **6a**. Вірогідно, стадія синтезу α,β -ненасиченого кетону є лімітуючою, чим і пояснюється швидке утворення піролів **5**. Воно є наслідком високої СН-кислотності сполуки **3** ($pK_a = 4.7$) [31], тоді як значно нижча кислотність β -дикетону **4a** ($pK_a = 13.3$) [32] суттєво збільшує час реакції. Циклізація інтермедіату **D** теоретично може проходити як за ацетильним (формування дигідропіридинового циклу), так і за бензоїльним фрагментом, що повинно вести до утворення пірольного ядра. Вища карбонільна активність ацетильного фрагмента та достатня нуклеофільність 6-аміногрупи 2-тіоурацилу забезпечують синтез сполуки **6a**. Однак, у випадку сечовини, як показано нами раніше [28], така конденсація може проходити за двома альтернативними напрямками з утворенням шестичленного або п'ятичленного циклу.

Одержані піроли **5a-g** є високоплавкими сполуками і характеризуються низькою розчинністю в органічних розчинниках. Тому нами була проведена функціоналізація ряду похідних шляхом їх алкілування. Алкілюючими реагентами виступали метилйодид та фенацилбромід. Реакцію проводили в ДМФА: перемішування вихідних реагентів при 60°C (синтез продуктів **7a,b**) або їх кип'ятіння (алкілування фенацилбромідом, синтез сполук **8a,b**).



7a,b : a Ar- 4-Cl-C₆H₄, b Ar = 4-Br-C₆H₄.
8a,b : a Ar-3-F-C₆H₄, b Ar = 3,4-(Me)₂-C₆H₃.

Схема 3

Піролопіримідини **7a,b** були виділені з реакційної суміші у вигляді сольватів з ДМФА складу 1:1. Як і передбачалось, алкілування проходить за найбільш нуклеофільним центром – атомом сульфуру. В спектрах ЯМР ¹H сполук **7a,b** зникає сигнал NH протона піримідинового цик-

ду і з'являється синглет протонів S-Me групи близько 2.50 м.ч. (13.3 м.ч. в спектрі ЯМР¹³C сполуки **7b**). На спектрограмах ЯМР ¹H продуктів **8a,b** спостерігається синглет протонів метиленової групи та мультиплети протонів бензоїльного радикала. Алкілування приводить до значного зміщення сигналу NH протона пірольного цикла в область сильного поля, що пов'язано з електронодонорним впливом S-алкільного радикала.

Висновки

Отже, нами розроблено прості і ефективні методи синтезу заміщених піроло[2,3-*d*]- та піридо[2,3-*d*]-піримідинів, основані на багатокомпонентній конденсації 6-аміно-2-тіоурацилу, арилглюксалів і β-дикарбонільних сполук, а також вивчено реакції алкілування деяких синтезованих речовин. Очікується, що подібні сполуки можуть слугувати синтетичною базою для одержання невеликих бібліотек функціоналізованих похідних піроло[2,3-*d*]- та піридо[2,3-*d*]-піримідинів з поліпшеним профілем противірусної та протипухлинної активності.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ¹H і ЯМР ¹³C записані на спектрометрі Varian MR-400 (400 і 100 МГц, відповідно) в розчинах DMSO-*d*₆, внутрішній стандарт TMS. ІЧ спектри зареєстровані на Фур'є-спектрометре Agilent Technologies Cary 630 в суміші з KBr методом дифузного відображення. Мас-спектри записані на приладі Finnigan MAT INCOS-50 (іонізація ЕУ, 70 еВ). Елементний аналіз виконано на аналізаторі EA 3000 Eurovector. Температури плавлення визначено на столику Кофлера. Контроль за проходженням реакцій і чистотою одержаних сполук здійснювався методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 в системах PhMe-EtOAc, 1:1, CHCl₃-EtOH, 10:1, проявник - пари йоду.

Синтез сполук 5a-g (загальна методика). Розчиняють в 5 мл HOAc 0.15 г (1.0 ммоль) аміні **1**, 0.16 г (1.0 ммоль) кислоти **3** та 1.2 ммоль відповідного арилглюксалу **2a-g**. Суміш кип'ятять 15-20 хв (контроль ТШХ). Охолоджують і виливають в 50 мл крижаної води. Осад фільтрують, промивають водою, потім етанолом, а за необхідності перекристалізують із EtOH.

5-(6-(4-Хлорофеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-4-оксо-2-тіоксо-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5a). Вихід 0,34 г (79 %), білий порошок, т. пл. >300 °C (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (*J*, Гц): 3.14 (6H, с, 2NCH₃); 5.12 (1H, с, CH); 7.51 - 7.57 (4H, м, H Ar); 11.99 (1H, с, NH); 12.03 (1H, с, NH); 13.45 (1H, с, NH). Мас-спектр, (I_{відн.}, %): 433 [M]⁺ (2), 431 [M]⁺ (6). Знайдено, %: С, 50.19; Н, 3.30; N, 16.19. C₁₈H₁₄ClN₅O₄S. Розраховано, %: С, 50.06; Н, 3.27; N, 16.22.

5-(6-(4-Бромфеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-4-оксо-2-thioxo-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5b). Вихід 0,28 г (59%), білий порошок, т. пл. >300 °C (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (*J*, Гц): 3.14 (6H, с, 2NCH₃); 5.11 (1H, с, CH); 7.48 (2H, д, *J* = 8.2, H Ar); 7.63 (2H, д, *J* = 8.2, H Ar); 11.98 (1H, с, NH); 12.03 (1H, с, NH); 13.44 (1H, с, NH). Мас-спектр, (I_{відн.}, %): 475 [M]⁺ (5), 477 [M]⁺ (4). Знайдено, % : С, 45.45; Н, 2.90; N, 14.65. C₁₈H₁₄BrN₅O₄S. Розраховано, %: С, 45.39; Н, 2.96; N, 14.70.

5-(6-(3-Фторфеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-4-оксо-2-тіоксо-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5c). Вихід 0,25 г (61%), білий порошок, т. пл. >300 °C (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (*J*, Гц): 3.15 (с, 6H, 2NCH₃); 5.18 (1H, с, CH); 7.25 (1H, т, *J* = 8.0, H Ar); 7.36 - 7.40 (2H, м, H Ar); 7.49-7.54 (1H, м, H Ar); 12.01 (1H, с, NH); 12.06 (1H, с, NH); 13.48 (1H, с, NH). Мас-спектр, (I_{відн.}, %): 415 [M]⁺ (5). Знайдено, % : С, 52.01; Н, 3.46; N, 16.81. C₁₈H₁₄FN₅O₄S. Розраховано, %: С, 52.05; Н, 3.40; N, 16.86.

1,3-Диметил-5-(6-(4-нітрофеніл)-4-оксо-2-тіоксо-2,3,4,7-тетрагідро-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)піримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5d). Вихід 0,28 г (63%), світло-жовті кристали, т. пл. >300 °C (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (*J*, Гц): 3.13 (6H, с, 2NCH₃); 5.23 (1H, с, CH); 7.25 (2H, д, *J* = 7.2, H Ar); 8.28 (2H, д, *J* = 7.2, H Ar), 12.01 (1H, с, NH); 12.21 (1H, с, NH); 13.49 (1H, с, NH). Мас-спектр, (I_{відн.}, %): 442 [M]⁺ (8). Знайдено, % : С, 48.80; Н, 3.22; N, 19.09. C₁₈H₁₄N₆O₆S. Розраховано, % : С, 48.87; Н, 3.19; N, 19.00.

5-(6-(4-Етилфеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-4-оксо-2-тіоксо-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5e). Вихід 0,28 г (66 %), білі кристали, т. пл. 278-280 °C (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (*J*, Гц): 1.19 (3H, т, *J* = 7.6, CH₃); 2.64 (2H, кв, *J* = 7.6,

CH₂); 3.14 (6H, с, 2NCH₃); 5.10 (1H, с, CH); 7.31 (2H, д, $J=7.8$, H Ar); 7.46 (2H, д, $J=7.8$, H Ar); 11.88 (1H, с, NH); 11.95 (1H, с, NH); 13.38 (1H, с, NH). Мас-спектр, ($I_{\text{відн}}$, %): 425 [M]⁺ (9). Знайдено, %: С, 56.49; Н, 4.46; N, 16.40. C₂₀H₁₉N₅O₄S. Розраховано, %: С, 56.46; Н, 4.50; N, 16.46.

5-(6-(3,4-Диметилфеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-4-оксо-2-тіоксо-1H-піроло[2,3-d]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5f). Вихід 0,26 г (61 %), білі кристали, т. пл. >300 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (J , Гц): 2.22 (6H, с, 2CH₃); 3.11 (6H, с, 2NCH₃); 5.07 (1H, с, CH); 7.17 (1H, д, $J=7.0$, H, Ar); 7.23 (1H, д, $J=7.0$, H, Ar); 7.29 (1H, с, H, Ar); 11.80 (1H, с, NH); 11.88 (1H, с, NH); 13.27 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 56.49; Н, 4.55; N, 16.41. C₂₀H₁₉N₅O₄S. Розраховано, %: С, 56.46; Н, 4.50; N, 16.46.

5-(6-(3,4-Дихлорофеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-4-оксо-2-тіоксо-1H-піроло[2,3-d]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (5g). Вихід 0,40 г (86 %), білі кристали, т. пл. >300 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (J , Гц): 3.13 (6H, с, 2NCH₃); 5.16 (1H, с, CH); 7.49 (1H, д, $J=8.0$, H, Ar); 7.71-7.90 (2H, м, H, Ar); 11.98 (1H, с, NH); 12.10 (1H, с, NH); 13.48 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 46.30; Н, 2.79; N, 15.05. C₁₈H₁₃Cl₂N₅O₄S. Розраховано, %: С, 46.37; Н, 2.81; N, 15.02.

Синтез сполук ба-д,е (загальна методика). Суміш еквімолярних кількостей (по 1.0 ммоль) аміну **1**, ацетилацетону **4а** або (ацетооцтового естеру **4б**) та 1.2 ммоль відповідного арилгліоксалу **2а-е**, в 10 мл НОас кип'яють протягом 2 годин. Осад, що випадає при охолодженні, відфільтровують, а фільтрат виливають в 100 мл крижаної води, одержуючи додаткову кількість продукту. Фракції змішують та очищають перекристалізацією із НОас.

6-Ацетил-5-[(4-хлорофеніл)карбоніл]-7-метил-2-тіоксо-2,3,5,8-тетрагідропіридо[2,3-d]піримідин-4(1H)-он (6а). Вихід 0.24 г (64%), світло-жовті кристали, т. пл. 236-238 °С (AcOH). ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 3406, 3310, 2912, 2844, 1692, 1685, 1620, 1610, 1586, 1230, 1048, 840. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.18 (3H, м, CH₃); 2.29 (3H, с, CH₃); 5.38 (1H, с, CH); 7.49 (2H, д, $J=8.0$, H Ar); 8.08 (2H, д, $J=8.0$, H Ar); 8.35 (1H, с, NH); 11.52 (1H, с, NH); 12.13 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 54.24; Н, 3.85; N, 11.29. C₁₇H₁₄ClN₃O₃S. Розраховано, %: С, 54.33; Н, 3.75; N, 11.18.

6-Ацетил-5-[(4-бромофеніл)карбоніл]-7-метил-2-тіоксо-2,3,5,8-тетрагідропіридо[2,3-d]піримідин-4(1H)-он (6б). Вихід 0.29 г (70%), світло-жовті кристали; т. пл. 248-251 °С (AcOH). ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 3410, 3308, 2915, 2845, 1690, 1680, 1622, 1605, 1584, 1228, 1050, 635. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.19 (3H, с, CH₃); 2.30 (3H, с, CH₃); 5.38 (1H, с, CH); 7.65 (2H, д, $J=8.0$, H Ar); 8.00 (2H, д, $J=8.0$, H Ar); 8.35 (1H, с, NH); 11.50 (1H, с, NH); 12.10 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 48.47; Н, 3.38; N, 10.19. C₁₇H₁₄BrN₃O₃S. Розраховано, %: С, 48.58; Н, 3.36; N, 10.00.

6-Ацетил-5-[(3-фторофеніл)карбоніл]-7-метил-2-тіоксо-2,3,5,8-тетрагідропіридо[2,3-d]піримідин-4(1H)-он (6с). Вихід 0.22 г (62%), світло-жовті кристали; т. пл. 245-246 °С (AcOH). ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 3420, 3300, 2920, 2850, 1695, 1680, 1620, 1608, 1590, 1230, 1110, 960. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.20 (3H, с, CH₃); 2.31 (3H, с, CH₃); 5.38 (1H, с, CH); 7.44-7.52 (2H, м, H Ar); 7.86-7.90 (2H, м, H Ar); 8.38 (1H, с, NH); 11.60 (1H, с, NH); 12.18 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 56.67; Н, 3.88; N, 11.50. C₁₇H₁₄FN₃O₃S. Розраховано, %: С, 56.82; Н, 3.93; N, 11.69.

6-Ацетил-5-[(4-нітрофеніл)карбоніл]-7-метил-2-тіоксо-2,3,5,8-тетрагідропіридо[2,3-d]піримідин-4(1H)-он (6д). Вихід 0.25 г (65%), жовті кристали; т. пл. 236-238 °С (AcOH). ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 3408, 3312, 2922, 2858, 1688, 1676, 1622, 1610, 1535, 1360, 1038, 980. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.22 (3H, с, CH₃); 2.32 (3H, с, CH₃); 5.39 (1H, с, CH); 8.26 (4H, с, H Ar); 8.38 (1H, с, NH); 11.60 (1H, с, NH); 12.19 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 52.60; Н, 3.68; N, 14.39. C₁₇H₁₄N₄O₅S. Розраховано, %: С, 52.85; Н, 3.65; N, 14.50.

Етил-5-[(3-фторофеніл)карбоніл]-7-метил-4-оксо-2-тіоксо-1,2,3,4,5,8-гексагідропіридо[2,3-d]піримідин-6-карбонової кислоти (6е). Вихід 0.25 г (65%), світло-жовті кристали; т. пл. 246-248 °С (AcOH). ІЧ спектр, ν, см⁻¹: 3370, 3255, 3170, 2915, 1710, 1680, 1618, 1500, 1248, 1106, 1050. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.77 (3H, т, $J=7.0$, CH₃); 2.30 (3H, с, CH₃); 3.80 (2H, кв, $J=7.0$, CH₂); 5.45 (1H, с, CH); 7.47 – 7.55 (2H, м, H Ar); 7.87-7.94 (2H, м, H Ar); 8.38 (1H, с, NH); 11.60 (1H, с, NH); 12.22 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆), δ, м. д.: 13.8; 19.3; 39.2; 60.1; 90.5; 101.1; 115.9; 120.1; 125.4; 130.6; 139.7; 145.0; 146.8; 160.5; 163.2; 166.0; 174.0; 201.7. Спектр ЯМР ¹³C-DEPT-135: 13.8 (CH₃); 29.3 (CH₃); 39.2 (CH); 60.1 (CH₂); 115.8; 120.0; 125.4; 130.6 (C-Ar). Знайдено, %: С, 55.60; Н, 4.19; N, 10.65. C₁₈H₁₆FN₃O₄S. Розраховано, %: С, 55.52; Н, 4.14; N, 10.79.

Синтез сполук 7a,b та 8a,b (загальна методика). Суміш відповідного піролу **5** (1.0 ммоль) і 2 ммоль метиліодиду перемішують в 4 мл ДМФА при температурі 60°C протягом 30 хв. Осад відфільтровують і промивають етанолом, за необхідності кристалізують із ДМФА. Продукти **8a,b** синтезовані аналогічно при кип'ятінні піролів **5c,f** з ω -бромацетофеноном в ДМФА протягом 30 хв.

5-(6-(4-Хлорофеніл)-2-(метилтіо)-4-оксо-4,7-дигідро-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (7a). Вихід 0.39 г (75%), білий порошок; т. пл. >300 °C (DMF). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.52 (3H, с, SCH₃); 2.70 (3H, с, CH₃, DMF); 2.86 (3H, с, CH₃, DMF); 3.13 (6H, с, 2NCH₃); 5.14 (1H, с, CH); 7.52 (2H, д, $J=8.4$, H, Ar); 7.59 (2H, д, $J=8.4$, H, Ar); 7.92 (1H, с, CH, DMF); 12.05 (1H, с, NH); 12.25 (1H, с, NH). Мас-спектр, ($I_{\text{відн}}$, %): 447 ($[\text{M}]^+$ (5)), 445 (14). Знайдено, %: С 50.95; Н, 4.45; N, 16.25. C₁₉H₁₆ClN₅O₄S*C₃H₇NO. Розраховано, %: С, 50.92; Н, 4.47; N, 16.19.

5-(6-(4-Бромофеніл)-2-(метилтіо)-4-оксо-4,7-дигідро-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (7b). Вихід 0.38 г (67%), білий порошок; т. пл. >300 °C (DMF). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 2.55 (3H, с, SCH₃); 2.73 (3H, с, CH₃, DMF); 2.88 (3H, с, CH₃, DMF); 3.16 (6H, с, 2NCH₃); 5.18 (1H, с, CH); 7.55 (2H, д, $J=6.2$, H, Ar); 7.68 (2H, д, $J=6.2$, H, Ar); 7.95 (1H, с, DMF); 12.08 (1H, с, NH); 12.29 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 13.6; 28.9 (2C); 31.3; 36.3 (2C); 47.2; 103.6; 108.4; 121.8; 130.3 (2C); 132.3 (2C); 148.7; 152.4; 156.3; 159.3; 162.8 (2C); 168.3 (2C). Спектр ЯМР ^{13}C -DEPT-135: 13.5 (CH₃); 28.5 (CH₃); 31.0 (CH₃); 35.8 (CH₃); 46.8 (CH); 129.8; 131.8 (C-Ar). Знайдено, %: С, 46.88; Н, 4.15; N, 14.90. C₁₉H₁₆BrN₅O₄S*C₃H₇NO Розраховано, %: С, 46.90; Н, 4.11; N, 14.92.

5-(6-(3-Фторофеніл)-4-оксо-2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-4,7-дигідро-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (8a). Вихід 0.31 г (58%), білий порошок; т. пл. 260-262 °C (DMF). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 3.14 (6H, с, 2NCH₃); 4.91 (2H, с, S-CH₂); 5.19 (1H, с, CH); 7.19 (1H, т, $J=7.8$, H, Ar); 7.34 – 7.60 (5H, д, H, Ar); 7.66 (1H, т, $J=7.2$, Ar); 8.03 (2H, д, $J=8.0$, Ar); 12.11 (1H, с, NH); 12.20 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 58.50; Н, 3.68; N, 13.19. C₂₆H₂₀FN₅O₅S. Розраховано, %: С, 58.53; Н, 3.78; N, 13.13.

5-(6-(3,4-Диметилфеніл)-4-оксо-2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-4,7-дигідро-1H-піроло[2,3-*d*]піримідин-5-іл)-1,3-диметилпіримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріон (8b). Вихід 0.34 г (62%), білий порошок; т. пл. 263-265 °C (DMF). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 2.21 (6H, с, 2CH₃); 3.13 (6H, с, 2NCH₃); 4.90 (2H, с, SCH₂); 5.11 (1H, с, CH); 7.16 (1H, д, $J=7.2$, H, Ar); 7.26 – 7.32 (2H, м, H, Ar); 7.54 (2H, т, $J=6.8$, H, Ar); 7.65 (1H, т, $J=6.8$, H, Ar); 8.05 (2H, д, $J=8.0$, H, Ar); 11.91 (1H, с, NH); 12.09 (1H, с, NH). Знайдено, %: С, 61.78; Н, 4.60; N, 12.85. C₂₈H₂₅N₅O₅S. Розраховано, %: С, 61.87; Н, 4.64; N, 12.88.

Література / References

- Huang X., Zorn N., Palani A., Aslanian R. Efficient and regioselective synthesis of pyrimido[5,4-*d*]pyrimidine-2,4,6,8(1H,3H,5H,7H)-tetraones with diversified substitutions. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 7154-7158.
- De Coen L.M., Heugebaert T. S., García D., Stevens C.V. Synthetic entries to and biological activity of pyrrolopyrimidines. *Chem Rev.* **2016**, *116*, 80-139.
- Ma L.Y., Zheng Y. C., Wang, S. Q., Wang B., Wang Z. R., Pang L. P., Zhang M., Wang J. W., Ding L., Li, J.; Wang C., Hu B., Liu Y., Zhang X. D., Wang J. J., Wang Z. J., Zhao W., Liu H. M. Design, synthesis, and structure-activity relationship of novel LSD1 inhibitors based on pyrimidine-thiourea hybrids as potent, orally active antitumor agents. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1705-1716.
- Fu Z., Qian K., Li, S., Shen T., Song Q. MgCl₂ catalyzed one-pot synthesis of 2-hydroxy-3-((5-methyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)(phenyl)methyl)naphthalene-1,4-dione derivatives in EG. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1104-1108.
- Pollet, P., Davey, E.A., Urena-Benavides E. E., Eckert C. A., Liotta C. L. Solvents for sustainable chemical processes. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1034-1055.
- Ershov O. V., Ievler M. Y., Tafeenko V. A., Nasakin O. E. Glycine catalyzed diastereoselective domino-synthesis of 6-imino-2,7-dioxabicyclo[3.2.1]octane-4,4,5-tricarbonitriles in water. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4234-4238.

7. Estevez V., Villacampa M., Menendez J. C. Three-component access to pyrroles promoted by the CAN-silver nitrate system under high-speed vibration milling conditions: a generalization of the Hantzsch pyrrole synthesis. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 591-592.
8. Allias C., Grassot J., Rodriguez J., Constantieux T. Metal-free multicomponent syntheses of pyridines. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10829-10868.
9. Rotstein B. H., Zaretsky S., Rai V., Yudin A.K. Small heterocycles in multicomponent reactions. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8323-8359.
10. Teimuri-Mofrad R., Shahriza A., Gholamhosseini-Nazari M., Arsalani N. Eco-friendly one-pot, three-component synthesis of novel derivatives of kojic acid by the Mannich-type reaction under solvent-free ball-milling conditions. *Res. Chem. Intermed.* 2016, 42, 3425-3439.
11. Mohamed M. S., Kamel R., Fatahala S. S. Synthesis and biological evaluation of some thio containing pyrrolo [2,3-*d*]pyrimidine derivatives for their anti-inflammatory and anti-microbial activities. *Eur. J. Med. Chem.* 2010, 45, 2994-3004.
12. Ma L., Li I., Zheng H., Chen J., Lin L., Ye X., Chen Z., Xu O., Chen T., Yang J., Qiu N., Wang G., Peng A., Ding Y., Wei Y., Chen L. Synthesis and biological activity of novel barbituric and thiobarbituric acid derivatives against non-alcoholic fatty liver disease. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, 46, 2003-2010.
13. Palasz A., Ciez D. In search of uracil derivatives as bioactive agents. Uracils and fused uracils: synthesis, biological activity and applications. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97, 582-611.
14. Sarg M. T. M.; El-Shaar, S. S. Efficient utilization of 6-aminouracil to synthesize fused and related heterocyclic compounds and their evaluation as prostate cytotoxic agents with cathepsin B inhibition. *Open J. Med. Chem.* **2014**, 4, 39-60.
15. Mohamed M.S., Awad, S.M., Sayed A.I. Synthesis of certain pyrimidine derivatives as antimicrobial agents and anti-inflammatory agents. *Molecules* **2010**, 15, 1882-1890.
16. Crepaldi P., Cacciari B., Bonache M. C., Spalluto G., Kuegelgen I. V., Hoffmann K., Pugliano M., Razzari C., Varani K., Borea P.A., Kuegelgen I., Hoffmann K., Pugliano V., Razzari K., Caffaneo M. 6-Amino-2-mercapto-3*H*-pyrimidin-4-one derivatives as new candidates for the antagonism at the P2Y12 receptors. *Bioorg. Med Chem.* **2009**, 17, 4612-4621.
17. Gaafar A. M., Aly A. S., Abu-Zied M. K., Abdel-Rahman E. A., Helmy M. M. Chemical synthesis of some novel 6-aminouracil-2-thiones and their glycoside analogues. *Egypt. J. Chem.* **2016**, 59, 779-797.
18. Rad M. A., Mokhtary M. Efficient one-pot synthesis of pyrido[2,3-*d*]pyrimidines catalyzed by nanocrystalline MgO in water. *Int. Nano Lett.* **2015**, 5, 109-123.
19. Mamaghani M., Moslemi L., Badrian A. One-pot synthesis of novel derivatives of dithioxopyrido[2,3-*d*:6,5-*d'*]dipyrimidine-4,6-diones using hap-encapsulated γ -Fe₂O₃ supported sulfonic acid nanocatalyst. *Mod. Org. Chem. Res.* **2018**, 3, 1-10.
20. Youssif S., Agili F. Z. One-pot synthesis of fused 2-thiouracils: pyrimidopyrimidines, pyridopyrimidines and imidazolopyrimidines. *Naturforsch.* **2008**, 63b, 860-864.
21. Saraev V. E., Zviagin I. M., Melik-Oganjanyan R. G., Sen'ko Yu.V., Desenko S. M., Chebanov V. A. Green microwave-assisted multicomponent route to the formation of 5,8-dihydropyrido[2,3-*d*]pyrimidine skeleton in aqueous media. *J. Heterocyclic Chem.* **2017**, 54, 318-324.
22. Zviagin I. M., Zhelavskiy O. S., Shishkina S.V., Musatov V. I., Borisov A.V., Chebanov V. A. Synthesis of 1,6-diamino-2-imino-2,3-dihydropyrimidin-4(1*H*)-one and preliminary study of its two- and three-component reactions. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 484-490.
23. Sabegh A. M., Khalafy J., Etivad N. One pot three component synthesis of a series of new bis-pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines in the presence of TPAB under reflux conditions. *J. Heterocyclic Chem.* **2018**, 55, 2610-2618.
24. Dommaraju Y., Borthakur S., Rajesh N., Prajapati D. An efficient catalyst-free chemoselective multicomponent reaction for the synthesis of pyrimidine functionalized pyrrolo-annulated derivatives. *RSC Adv.* **2015**, 5, 24327-24335.
25. Shiri M. Indoles in multicomponent processes. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3508-3549.
26. Maity S., Pathak S., Pramanik A. Synthesis of 1,2-diaryl-1*H*-indol-4-ols and 1,2-diaryl-7-ethoxy-1,5,6,7-tetrahydroindol-4-ones from arylglyoxals and enamines through domino reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2479-2485.

27. Maity S., Pathak S., Pramanik A. Substituted benzo[*a*]carbazoles and indoleacetic acids from arylglyoxals and enamines through domino condensation, thermal cyclization, and aromatization. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4651-4662.
28. Chechina N. V., Zubar V. V., Omelchenko I. V., Kolos, N. N. One-pot synthesis of new derivatives of 3,4-dihydropyrimidinone, and substituted imidazolin-2-ones. *ARKIVOC* **2015**, vii, 293.
29. Chechina N. V., Kolos N. N., Omelchenko I. V., Musatov V. I. Synthesis of functionalized triazol[1,5-*a*]pyrimidine derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 58-62.
30. Kolos N. N., Kibkalo B. V., Zamigaylo L. L., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. One-pot synthesis of imidazo[1,2-*b*]pyrazole derivatives. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, 64, 864-871.
31. Briggs, A.G; Sawbridge, J. E; Tickle, P.; Wilson, J. M. Thermodynamics of dissociation of some barbituric acids in aqueous solution. *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1969**, 802-805.
32. Bordwell, F. G. Structural and solvent effects evaluated from acidities measured in dimethyl sulfoxide and in the gas phase. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 463-469.

Надіслано до редакції 10 квітня 2019 р.

Н.Н. Колос, Н.В. Чечина. Синтез замещенных пирроло[2,3-*d*]пиримидинов и пиридо[2,3-*d*]пиримидинов в одnoreакторной конденсации 2-тио-6-аминоурацила, арилглиокселей и СН-кислот.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина, химический факультет, площадь Свободы, 4, Харьков, 61002, Украина.

Разработаны доступные и эффективные методы синтеза замещенных пирроло[2,3-*d*]пиримидинов и 5,8-дигидропиридо[2,3-*d*]пиримидинов, основанные на трехкомпонентной конденсации 6-амино-2-тиоурацила с арилглиокселями и N,N-диметилбарбитуровой кислотой либо ациклическими β-дикарбонильными соединениями: ацетилацетон (ацетоуксусный эфир). Показано, что оптимальные выходы продуктов удалось получить при кипячении реагентов в уксусной кислоте. Так, синтез пирроло[2,3-*d*]пиримидинов проходил за 15-20 мин., тогда как осадки 5,8-дигидропиридо[2,3-*d*]пиримидинов образовывались только через 2 часа. Предложены возможные механизмы формирования анелированных пиррольного и пиридинового циклов. В обоих случаях реакция включает образование промежуточного α,β-ненасыщенного кетона с участием арилглиокселя и СН-кислоты (N,N-диметилбарбитуровой или ацетилацетона (ацетоуксусного эфира), нуклеофильное присоединение 6-аминотиоурацила по активированной двойной связи, конденсацию карбонильной и аминогрупп. Образование пиридинового цикла проходит исключительно с участием ацетильного фрагмента, тогда как пиррольного - при конденсации ароильного остатка и 6-аминогруппы тиоурацила. Была проведена модификация ряда синтезированных пирроло[2,3-*d*]пиримидинов путем алкилирования. Алкилирование проходит, как и ожидалось, по атому серы, что позволило значительно повысить растворимость полученных продуктов. Реакцию проводили в ДМФА: перемешивание исходных реагентов при 60°C (реакция с метилиодидом) либо их кипячения (алкилирования феноцилбромидом), в результате чего были получены S-метил и S-фенацилпроизводные пирроло[2,3-*d*]пиримидинов. Данные ЯМР ¹H спектров показали, что продукты S-метилирования образуют сольваты с ДМФА состава 1:1. Синтезированные соединения могут стать основой для создания небольших библиотек анелированных пиримидинов с улучшенным профилем противовирусной активности.

Ключевые слова: пирроло[2,3-*d*]пиримидины, пиридо[2,3-*d*]пиримидины, 6-амино-2-тиоурацил, арилглиоксали, N,N-диметилбарбитуровая кислота, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, домино-реакции.

N.N. Kolos, N.V. Chechina. Synthesis of substituted pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines and pyrido[2,3-*d*]pyrimidines in the one-pot condensation of 2-thio-6-aminouracil, arylglyoxals and CH-acids.

V. N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svoboda sq., 61002, Kharkiv, Ukraine

We have developed some available and effective methods for the synthesis of substituted pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines and 5,8-dihydropyrido[2,3-*d*]pyrimidines based on the three-component condensation of 6-amino-2-thiouracil with arylglyoxal hydrates and N,N-dimethylbarbituric acid or acyclic β-dicarbonyl compounds: acetylacetone (acetoacetic ester). It was shown that the optimal product yields were obtained by boiling the reagents in acetic acid. Thus, the synthesis of pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines took 15-20 minutes, while the precipitation of 5,8-dihydropyrido[2,3-*d*]pyrimidines formed only after 2 hours. We proposed possible mechanisms for the formation of anelated pyrrole and pyridine rings. In both cases, the reaction includes the formation of an intermediate of α,β-unsaturated ketone with the participation of arylglyoxal and CH-acid (N,N-dimethylbarbituric or acetylacetone (acetoacetic ester)), nucleophilic addition of 6-aminothiouracil via an activated double bond, condensation of carbonyl and amino groups. The formation of the cycle takes place exclusively with the participation of the acetyl moiety, while the pyrrol one forms during the condensation of the aroyl moiety and the 6-amino group of thiouracil.

A series of synthesized pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines was modified by alkylation. As it was expected, alkylation proceeds at the sulfur atom, that allowed a significant increase in the solubility of the obtained products. The reaction was carried out in DMF by stirring the initial reagents at 60°C (reaction with methyl iodide) or boiling them (alkylation with phenacyl bromide), whereby S-methyl and S-phenacyl derivatives of pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines were obtained. The spectral data of ¹H NMR showed that S-methylation products form solvates with DMF as 1:1. The synthesized compounds can become the basis to create small libraries of anelated pyrimidines with improved antiviral activity profile.

Keywords: pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines, pyrido[2,3-*d*]pyrimidines, 6-amino-2-thiouracil, arylglyoxals, N, N-dimethylbarbituric acid, acetylacetone, acetoacetic ester, domino reaction.

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

ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництв. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE. The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that were never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ. Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагиадом или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагиада или фальсификации результатов статья безоговорочно отклоняется.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. Журнал публікує статті російською, англійською та українською мовами. До публікації приймаються: огляди (за погодженням з редколегією); оригінальні статті, обсяг 6-10 журнальних сторінок; короткі повідомлення, обсяг до 3 журнальних сторінок. Крім звичайного списку літератури, в статті обов'язково повинен бути другий список, всі посилання якого дані латиницею. Правила підготовки цього списку наведені в розділі «Транслітерація» на сайті журналу. Обидва списки повинні бути повністю ідентичні. При рецензуванні статей один з критеріїв - наявність посилань на публікації останніх років. Стаття обов'язково повинна містити резюме російською, українською та англійською мовами. У всіх трьох необхідно вказати назву статті, прізвища авторів і ключові слова. Орієнтовний обсяг резюме - 1800 знаків (без урахування заголовку і ключових слів). Редакція приймає електронний (MS Word) і два роздрукованих (для харків'ян) тексту рукопису. Адреси вказані в розділі «Контакти» на сайті журналу. Супровідний лист до статті, виправленої відповідно до зауважень рецензента, повинен містити відповіді на всі зауваження. Подається електронний і один роздрукований (для харків'ян) варіант. Рукописи, які пройшли рецензування, прийняті до публікації і оформлені відповідно до правил для авторів, приймаються у форматі doc (не docx) електронною поштою (chembull@karazin.ua). Роздрукований варіант не потрібен. Докладніша інформація розміщена на сайті журналу <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

INFORMATION FOR AUTHORS. Papers in Ukrainian, Russian and English are published. These may be invited papers; review papers (require preliminary agreement with Editors); regular papers; brief communications. In preparing the manuscript it is mandatory to keep the statement on the publication ethics and malpractice, which can be found on the web-site and in each issue. The article should contain summaries in English, Russian, and Ukrainian. In all three it is necessary to indicate the title of the article, the names of the authors and the keywords. The approximate volume of summary is 1800 characters (excluding the title and key words). The help in translation is provided by request for foreign authors.. Any style of references is acceptable, but all references within the paper must be given in the same style. In addition, the second, transliterated, list of references is required if at least one original reference is given in Cyrillic. See section "Transliteration" of the web-site for details. Please use papers of previous issues as samples when prepare the manuscript. The MS Word format is used. Standard fonts (Times New Roman, Arial, Symbol) are preferable. Figures and diagrams are required in vector formats. Figure captions are given separately. All figures, tables and equations are numbered. Please use MS Equation Editor or MathType to prepare mathematical equations and ISIS Draw to prepare chemical formulas and equations. The decimal point (not coma) is accepted in the journal. Please avoid any kind of formatting when prepare the manuscript. Manuscripts may be submitted to the Editor-in-Chief via e-mail chembull@karazin.ua. For more detailed information see the journal web-site <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ. Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются: обзоры (по согласованию с редколлегией); оригинальные статьи, объем 6-10 журнальных страниц; краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц. Помимо обычного списка литературы, в статье обязательно должен быть второй список, все ссылки которого даны латиницей. Правила подготовки этого списка приведены в разделе «Транслитерация» на сайте журнала. Оба списка должны быть полностью идентичны. При рецензировании статей один из критериев - наличие ссылок на публикации последних лет. Статья обязательно должна содержать резюме на русском, украинском и английском языках. Во всех трех необходимо указать название статьи, фамилии авторов и ключевые слова. Ориентировочный объем резюме - 1800 знаков (без учета заглавия и ключевых слов). Редакция принимает электронный (MS Word) и два распечатанных (для харьковчан) текста рукописи. Адреса указаны в разделе «Контакты» на сайте журнала. Сопроводительное письмо к статье, исправленной в соответствии с замечаниями рецензента, должно содержать ответы на все замечания. Подается электронный и один распечатанный (для харьковчан) вариант. Прошедшие рецензирование и принятые к публикации рукописи, оформленные в соответствии с правилами для авторов, принимаются в формате doc (не docx) по электронной почте (chembull@karazin.ua). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

Наукове видання

Вісник
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

Серія «Хімія»
Вип. 32 (55)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А.Б. Захаров

Підписано до друку «14» червня 2019. Формат 60x84/8.

Ум.-друк. арк. 8,0 Обл.-вид. арк. 9,3.

Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
Видавництво Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09