

Асимптотични значения на функционални зависимости

Н. Тютюлков

Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация,
кафедра „Физикохимия“, бул. „Дж. Баучър“ 1, 1164 София
Факс: 02-9612438, ел. поща: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg

Увод

При много химични системи физичната величина Q , която характеризира дадено физично свойство на една едномерна система, зависи параметрично от целочислен параметър $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$, $Q(1, 2, 3, \dots, \infty)$:

$$Q(1), Q(2), Q(3), \dots, Q(p). \quad (1)$$

Такива са едномерните полимери с трансляционна симетрия, които са носители на неконвенционални магнитни, оптични и електрични свойства. Те са най-изследваните и субсидирани проекти в „науката за материалите“. Типичен пример са полиметиновите цианини.

Най-дълговълновите електронни преходи $Q(n) = \Delta E_n$ при полиметиновите цианини:



дадени в таблица 1, зависят параметрично от броя n на виниловите групи $(CH = CH)$ [1,2].

В общия случай, при двумерни и тримерни системи, Q зависи от два, съответно от три параметъра, $Q(n, p, q)$. Тъй като метода на Паде се отнася само до едномерни системи, тук само те ще бъдат разгледани.

Асимптотичните стойности на $Q(n \rightarrow \infty)$ представляват не само теоретичен интерес. Високотемпературната свръхпроводимост и молекулният феромагнетизъм са кооперативни свойства [1] и те се проявяват, когато броят на частиците $n \rightarrow \infty$ [3–5].

Метод на Паде

Асимптотичните стойности на $Q(n \rightarrow \infty)$ представляват не само теоретичен интерес. Това е задача на молекулния дизайн – указание за синтеза на полимер с трансляционна симетрия.

Обикновено асимптотичните значения се определят или графично или с помощта на функции, зависещи от n , например, полиноми на Лъожандър или функции от вида:

$$Q = Ae^{am} + Be^{\beta n} + \dots$$

При полиметиновите цианини са познати и емпирични зависимости, например тази на Соренсен [6]:

$$\Delta E_n (A^0) = 655n + 3305.$$

Методът на Паде [7] е единствения метод, който не използва приближени апроксимации, а използва експерименталните или числени значения за ΔE_n .

Теоретично енергиите на молекулните орбитали (МО), съответно стойностите на $Q(n)$, при едномерните полимери с трансляционна симетрия могат да се определят от уравнението, което е екзактно решимо в малък брой случаи:

$$E(k) = E_0 + Ve^{ik} + V^+e^{-ik}, \quad k \in [-\pi, \pi].$$

E_0 е енергетичната матрица на елементарната клетка на полимера, V е матрицата, изразяваща взаимодействието между съседни елементарни клетки, k е вълновият вектор във функциите на Блох.

Методът на Паде е разгледан върху примера на полиметиновите цианини с 5 значения на $n = 1, 2, 3, 4, 5$, но той може непосредствено да бъде обобщен за произволни системи.

Асимптотичната стойност на $Q(n)$ при $n = 5$ (виж таблица 1) се дава с израза:

$$\Delta E_\infty = A/B. \quad (2)$$

Таблица 1. Експериментални енергии на най-дълговълновия преход при полиметиновите цианини (в eV) и екстраполирана стойност при $n = \infty$ с метода на Паде

n	ΔE_n
2	2.98
3	2.39
4	1.98
5	1.69
6*	1.46
...	...
∞	1.06

* 6 = p в уравнение (1)

Таблица 2. Елементи на детерминантите А и В

$\Delta E_2 = 2.98$	$\Delta E_2 = \Delta E_2 - \Delta E_3 = 0.59$
$\Delta E_3 = 2.39$	$\Delta E_3 = \Delta E_4 - \Delta E_3 = 0.41$
$\Delta E_4 = 1.98$	$\Delta E_4 = \Delta E_4 - \Delta E_5 = 0.29$
$\Delta E_5 = 1.69$	$\Delta E_5 = \Delta E_6 - \Delta E_5 = 0.23$
$\Delta E_6 = 1.46$	

Детерминантите А и В са равни съответно на (вж. таблица 2):

$$A = \begin{vmatrix} 0.59 & 0.41 & 2.98 \\ 0.41 & 0.29 & 2.39 \\ 0.29 & 0.23 & 1.98 \end{vmatrix} \quad (2a)$$

$$B = \begin{vmatrix} 0.59 & 0.41 & 1.00 \\ 0.41 & 0.29 & 1.00 \\ 0.29 & 0.23 & 1.00 \end{vmatrix} \quad (2b)$$

$$\Delta E_\infty (\text{полиметинови цианини}) = A/B = -0.003816 / -0.003600 = 1.06 \text{ eV.}$$

Формула на Паде-Айткен

В случаите, когато броят на членовете в уравнение (1) е три ($p = 3$), Паде апроксимацията води до уравнението, познато като формула на Айткен [9]:

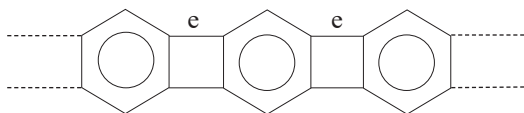
$$E_\infty = (\Delta E_3^2 - \Delta E_2 \Delta E_4) / (2\Delta E_3 - \Delta E_2 - \Delta E_4). \quad (3)$$

В много случаи формулата на Айткен дава резултати, близки или съвпадащи с тези получени с метода на Паде.

За полиметиновите цианини с формула (3) се получава стойността $E_\infty = 1.05 \text{ eV}$, която практически съвпада с определената с метода на Паде.

Поли (пара-нафтилен)

Поли (пара-нафтилените) са разгледани като пример за приложение на апроксимацията на Паде-Айткен. Експерименталните стойности [10] на най-дълговълновите електронни преходи $Q(n) = \Delta E_n$ при поли (пара-нафтилен),



дадени в таблица 3, зависят параметрично от броя n на нафталиновите ядра.

Таблица 3. Експериментални енергии на най-дълговълновия преход, ΔE_n , при поли (пара-нафтилен) и екстраполирана стойност при $n = \infty$ с формулата на Айткен

n	$\Delta E_n, \text{eV}$
2	2.77
3	2.00
4	1.64
∞	1.32

Теоретично определената стойност на ΔE_∞ [11], в зависимост от алтернацията в дължината на връзката, варира в границите:

$$1.16 \text{ eV} < \Delta E_\infty < 1.25 \text{ eV}.$$

Получената с формулата на Паде-Айткен стойност, 1.32 eV (таблица 3), практически съвпада с теоретично определената.

Литература

1. N. Tyutyulkov, J. Fabian, O. E. Polansky, Z. Naturforschung 34a (1979) 1034.
2. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. (1960) 3112.
3. Д. Шриффер, Теория сверхпроводимости, Наука, Москва, 1970.
4. N. Tyutyulkov, F. Dietz, in P. M. Lahti (Ed.), Magnetic Properties of Organic Materials, Ch. 18, Marcel Dekker, New York, 1999, 361.
5. K. Itoh, M. Kinoshita, Molecular Magnetism, Kodansha, Tokyo, 2000.
6. T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5075.
7. R. C. Johnson, in P. R. Graves-Morris (Ed.), Padé Approximants and Their Applications, Academic Press, London, 1973, p. 73.
8. O. E. Polansky, N. Tyutyulkov, MATCH (Commun. Math. Chem.) 3 (1977) 149.
9. M. Abramovits, in I. D. Segun (Ed.), Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1970, p. 18.
10. A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, Angew. Chem. Int. Ed. 29 (1990) 525.
11. N. Tyutyulkov, A. Tadjer, I. Mintcheva, Synth. Met. 38 (1990) 313.

Asymptotic values of functional relations

N. Tyutyulkov

St. Kliment Ohridski University of Sofia, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Physical Chemistry, 1 J. Bourcher Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria
 Fax: +359-2-9612438

E-mail: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg

This review debates the Padé method, which allows the determination of asymptotic values ($n = \infty$) for functional relations of physical quantities that characterise physical properties of chemical systems with parametric relations on integer parameter n ($n = 3, 4, 5, \dots \infty$).