

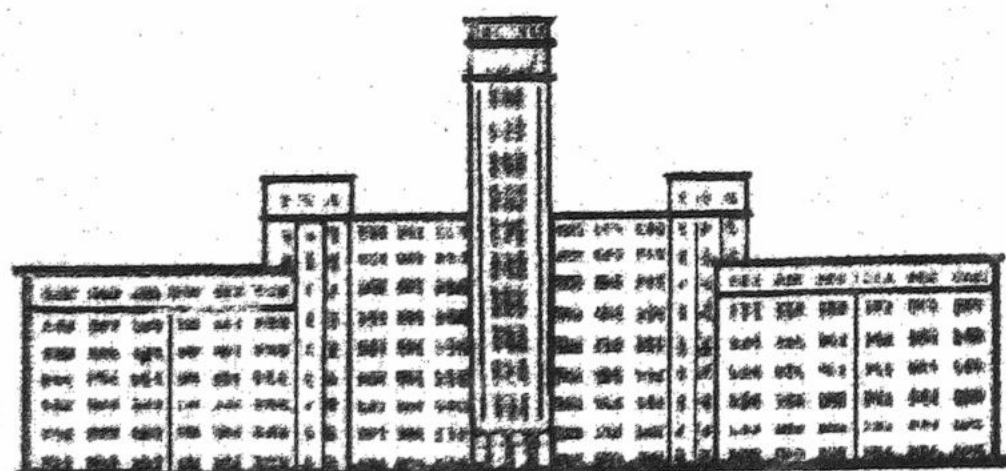
K-14038

ISSN 0453-8048

7327810

Вісник Харківського Національного Університету

№ 477



Харків 2000

ISSN 0453-8048

**Вісник
Харківського
Національного
Університету**

№ 477

ХІМІЯ

Вип.5 (28)

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical series. Issue 5(28).

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

Харків 2000

УДК 543.70

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії і спектроскопії, хімії твердого тіла, хімічного аналізу, органічної хімії та фізико-хімії розчинів.

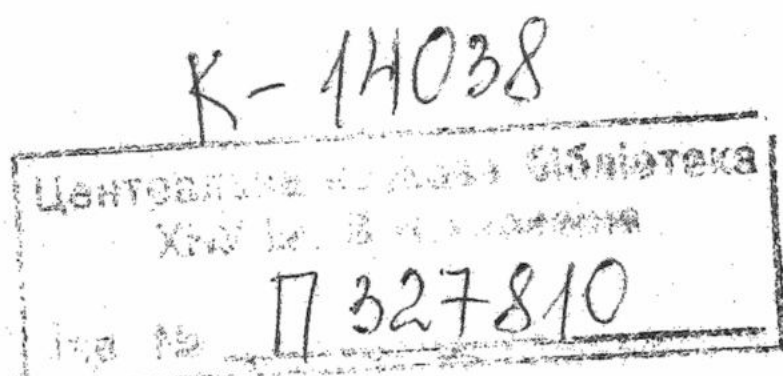
Для науковців і фахівців.

Редакційна колегія:

А.Б.Бланк	Д.Х.Н.	
О.А.Бугаєвський	Д.Х.Н.	
І.М.В'юник	Д.Х.Н.	
В.І.Ларін	Д.Х.Н.	
В.І.Лебідь	Д.Х.Н.	
А.В.Лузанов	Д.Ф.-м.н.	
М.О.Мchedлов-Петросян	Д.Х.Н.	(відповідальний редактор)
В.Д.Орлов	Д.Х.Н.	
Г.П.Радченкова		(відповідальний секретар)
Ю.В.Холін	К.Х.Н.	
С.А.Шаповалов	К.Х.Н.	

Адреса редакційної колегії: Україна, 61077, Харків, пл.Свободи, 4, ХНУ, хімічний факультет; тел. 8-057-2-45-76-60.

E-mail: Yuriy.V.Kholin@univer.kharkov.ua



Затверджено до друку Вченою радою Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна, протокол № 6 від 30 червня 2000 р.
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №4063 від 02.03.2000.

© Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, 2000

ВЫПУСК ПОСВЯЩАЕТСЯ 100-ЛЕТИЮ
СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА Н.П.КОМАРЯ



Николай Петрович Комарь
1900 - 1980

**Этот выпуск журнала издан при частичной финансовой
поддержке Института монокристаллов НАН Украины и
Харьковского бизнес-колледжа**

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

- 9 Premature discovery of C_{60} . *E. Ōsawa*

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 14 Модель заторможенного вращения молекул: приближение Изинга. *Г.Б.Литинский*
- 20 Random Voronoi tessellations: a way of using in kinetic simulations. *A.I.Korobov*
- 25 Singular value decomposition for accelerating gradient iterative methods: application to SCF molecular problems. *A.V.Luzanov, A.D.Bochevarov*
- 29 Влияние альтернирования длин связей на оптические и нелинейно-оптические свойства квазиодномерных сопряженных молекул в методе полного конфигурационного взаимодействия. *Ю.Ф.Педаш, В.В.Иванов, А.Ю.Семенов, О.А.Жикол*

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- 40 Получение высокодисперсного порошка никеля с многосвязной поверхностью и его спекаемость в свободнонасыпанном состоянии. *В.Н.Колесников, Р.И.Попов*
- 45 Модификация теории Лэйчера – Кирстеда для описания РСТ-диаграмм реальных систем "водород - гидридообразующий материал". *М.В.Лотоцкий*

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 54 Обеспечение единства измерений химического состава и "иодная единица". *А.А.Бугаевский, А.Б.Бланк, М.С.Кравченко*
- 61 Влияние добавок органического растворителя на определение сульфит-ионов в природных и сточных водах и неорганических солях кинетическим методом. *Н.Л.Егорова, А.Б.Бланк, И.В.Пуляева*
- 67 Модифицированный алгоритм выбора аналитических длин волн для многокомпонентной спектрометрии. *И.М.Баскир, А.В.Дрозд*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

- 71 Синтез и таутомерия 6,7(4,7)-дигидропиразоло-[1,5-а]пиримидинов. *В.В.Липсон, С.М.Десенко, М.Г.Широбокова, В.В.Бородина, Т.М.Карножицкая, Д.А.Крупчицкий*
- 75 Contribution to the knowledge about colouristic properties of some xan-thene dyes. *A.V.El'tsov, D.V.Samoylov, N.O.Mchedlov-Petrosyan*
- 88 Люминесценция нитрозамещенных Флуоресцеинов. *Д.В.Самойлов, Н.И.Ртищев, А.В.Ельцов*
- 92 Синтез, спектральные свойства и структурная релаксация в возбужденном состоянии оксадиазольных аналогов орто-РОРОР. *А.О.Дорошенко, А.А.Верезубова, Л.М.Птягина*
- 97 Спектрально-люминесцентные свойства и реакция внутримолекулярного фотопереноса протона в молекуле 2-(2'-бензамидофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола. *Е.А.Посохов, А.О.Дорошенко, В.Т.Скрипкина, В.М.Шершуков*

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- 102 Согласованность шкал кислотности, полученных потенциометрическим и индикаторным методами в водном бутаноле-1. *О.Н.Тычина, Т.А.Бережная, В.И.Бороденко, Н.О.Мchedлов-Петросян*
- 107 Температурная зависимость электрической проводимости и ионной ассоциации электролитов в ацетонитриле: I. Перхлорат рубидия, перхлорат цезия, нитрат серебра. *П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач*
- 112 Особенности ассоциации катионных форм пинацианола с противоионами в водном растворе. *С.А.Шаповалов, Я.А.Свищёва*
- 117 Определение размера мицелл додецилсульфата магния вискозиметрическим методом. *Л.П.Логинова, Л.В.Самохина, Е.Н.Глазкова*

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- 121 Закономерности коррозии меди М1 в водно-этиленгликолевых средах. *Н.А.Базелева*
- 132 Влияние природы электролита лужения ниобия на величину критического тока сверхпроводящей фазы интерметаллида Nb_3Sn . *Е.Б.Переверзева, В.Д.Калугин, Н.С.Опалева*
- 136 Исследование механизма ионизации алюминия в водных растворах гидроксида натрия. *Т.С.Лукашук, В.И.Ларин, О.М.Бакуменко*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- 141 5-бромацетил-6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин в синтезе кватернизированных азинов, замещенных индолизина и тиопирана. *Я.Ю.Якунин, В.Д.Дяченко*
- 143 Электрическая проводимость растворов роданида аммония в ацетоне. *П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач, Л.Н.Лымарь*
- 145 Инфракрасные спектры смесей воды с неэлектролитами различной природы в четыреххлористом углероде. *С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Ю.Н.Суров*
- 148 Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах апротонных растворителей в диэтиленгликоле методом ИК-спектроскопии. I. *С.М.Кийко, А.А.Гужва, В.И.Ларин.*

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

- 151 Николай Петрович Комарь. Очерк научной биографии. *А.Б.Бланк*
- 158 Николай Петрович Комарь. *В.С.Черный*
- 160 Он и наш тоже. К 100-летию со дня рождения Н.П.Комаря. *В.М.Иванов*
- 163 Евгений Никитич Гапон. *Н.О.Мchedлов-Петросян*

ХРОНИКА

- 165 Конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения профессора Н.П.Комаря. *А.Б.Бланк*
- 170 Студентська наукова робота у 2000 році. *Ю.В.Холін*

CONTENTS

CHEMISTRY: RESULTS AND PROSPECTS

- 9 Premature discovery of C_{60} . *E. Ōsawa*

THEORETICAL CHEMISTRY

- 14 A model of the hindered molecular rotation: Ising approximation. *G.B.Litinskii*
- 20 Random Voronoi tessellations: a way of using in kinetic simulations. *A.I.Korobov*
- 25 Singular value decomposition for accelerating gradient iterative methods: application to SCF molecular problems. *A.V.Luzanov, A.D.Bochevarov*
- 29 Optical and nonlinear-optical properties of quasi-one-dimensional conjugated molecules: the influence of the alternation of bond lengths in the method of full configuration interaction. *Yu.F.Pedash, V.V.Ivanov, A.Yu.Semenov, O.A.Zhikol*

INORGANIC CHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY

- 40 Preparation of a highly dispersed nickel powder with multilinked surface and its sintering in a freely poured state. *V.N.Kolesnikov, R.I.Popov*
- 45 A modification of the Lacher – Kierstead theory for simulation of PCT-diagrams of real "hydrogen – hydride-forming material" systems. *M.V.Lototsky*

CHEMICAL ANALYSIS

- 54 "Iodine unit" in the unification of measurements of chemical composition. *A.A.Bugayevski, A.B.Blank, M.S.Kravchenko*
- 61 The influence of organic solvents on the sulfite determination in natural waters, wastewaters and inorganic salts by a kinetic method. *N.L.Yegorova, A.B.Blank, I.V.Pulyayeva*
- 67 A modified algorithm of wavelength selection for multi-component spectrometry. *I.M.Baskir, A.V.Drozd*

ORGANIC CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY

- 71 Synthesis and tautomerism of 6,7(4,7)-dihydropyrazolo[1,5-a]pyrimidines. *V.V.Lipson, S.M.Desenko, M.G.Shirobokova, V.V.Borodina, T.M.Karnozhitskaya, D.A.Krupchitsky*
- 75 Contribution to the knowledge about colouristic properties of some xanthene dyes. *A.V.El'tsov, D.V.Samoylov, N.O.Mchedlov-Petrossyan*
- 88 Luminescence of nitrosubstituted Fluoresceins. *D.V.Samoylov, N.I.Rtischev, A.V.El'tsov*
- 92 Synthesis, spectral properties and dynamics of excited state structural relaxation of oxadiazolic analogs of ortho-POPOP. *A.O.Doroshenko, A.A.Verezubova, L.M.Ptyagina*
- 97 Spectral-luminescent properties and excited state intramolecular proton transfer reaction in the molecule of 2-(2'-benzamidophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole. *E.A.Posokhov, A.O.Doroshenko, V.T.Skripkina, V.M.Shershukov*

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- 102 Agreement between the acidity scales obtained by potentiometric and indicator methods in the mixed solvent water-butanol-1. *O.N.Tychina, T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenko, N.O.Mchedlov-Petrosyan*
- 107 Temperature dependence of electrical conductance and ionic association of electrolytes in acetonitrile. I. Rubidium perchlorate, caesium perchlorate, silver nitrate. *P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach*
- 112 The peculiarities of the association between pinacyanol cations and anions in aqueous solution. *S.A.Shapovalov, Y.A.Svishcheva*
- 117 Determination of magnesium dodecyl sulfate micelle size by viscosimetric method. *L.P.Loginova, L.V.Samokhina, E.N.Glazkova*

ELECTROCHEMISTRY

- 121 Regularities of corrosion of copper M1 in aqueous – ethylene glycol mediums. *N.A.Bazeleva*
- 132 Influence of the nature of electrolyte for tinning of niobium on the critical current in superconductivity phase Nb₃Sn. *E.B.Pereverzeva, V.D.Kalugin, N.S.Opaleva*
- 136 Investigation of mechanism of aluminium ionization in water solutions of NaOH. *T.S.Lukaschuk, V.I.Larin, O.M.Bakumenko*

BRIEF REPORTS

- 141 5-Bromoacetyl-6-methyl-2-methylthio-3-cyanopyridine in synthesis of quaternized azines and substituted indolizine and thiopyrane. *Ya.Yu.Yakunin, V.D.Dyachenko*
- 143 Electrical conductance of ammonium thiocyanate in acetone. *P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach, L.N.Lymar*
- 145 The infrared spectra of the mixtures of water with nonelectrolytes of different nature in carbon tetrachloride. *S.M.Kijko, V.V.Urgunseva, E.F.Ivanova, Yu.N.Surov*
- 148 Research of intermolecular interactions in solutions of the aprotic solvents in diethyleneglycol by IR-spectroscopy. I. *S.M.Kijko, A.A.Guzhva, V.I.Larin*

MEMORABLE DATES AND RECOLLECTIONS

- 151 Nikolai Petrovich Komar': Essay on his life and scientific activity. *A.B.Blank*
- 158 Nikolai Petrovich Komar'. *V.S.Cherniy*
- 160 He belongs to us too. To the centenary of N.P.Komar'. *V.M.Ivanov*
- 163 Evgeniy Nikitich Gapon. *N.O.Mchedlov-Petrosyan*

NEW ITEMS

- 165 Conference on analytical chemistry dedicated to the centenary of Professor N.P.Komar'. *A.B.Blank*
- 170 Scientific activities of students in 2000. *Yu.V.Kholin*

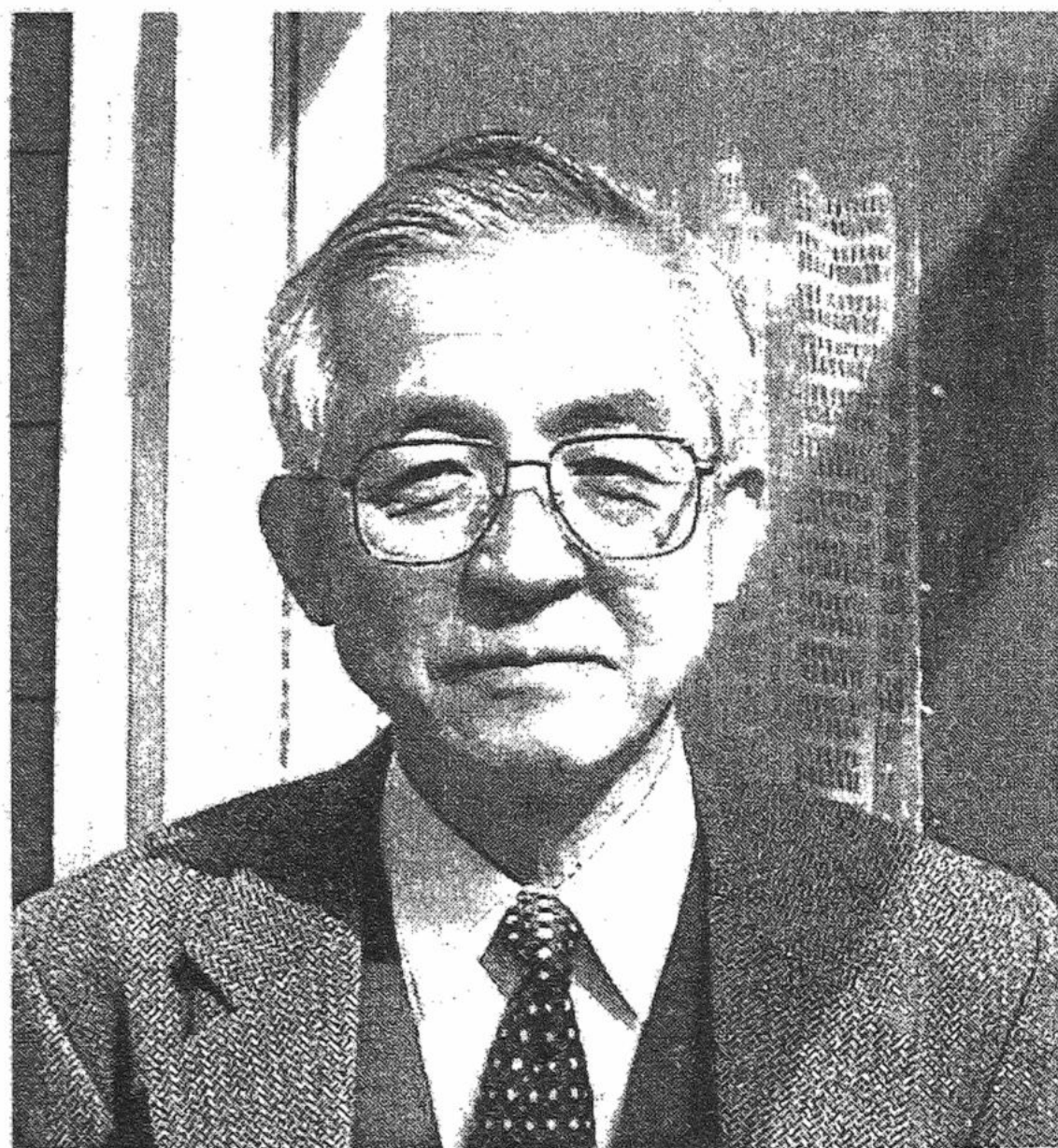
ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

УДК 541.12.038.2+541.051.2

ПРЕЖДЕВРЕМЕННОЕ ОТКРЫТИЕ C_{60}

© 2000 Е.Осава

30 лет назад молодой японский химик Ейджи Осава сделал поразительное предсказание относительно устойчивости полиэдральных молекулярных форм углерода, прежде всего – структуры C_{60} . Теперь, после блестящего подтверждения этой идеи, знаменитого профессора Осава часто просят рассказать об истории своего замечательного открытия.



Публикуемые в настоящей статье воспоминания Е.Осава любезно согласился написать специально для читателей нашего журнала.

PREMATURE DISCOVERY OF C_{60}

© 2000 Eiji Osawa*

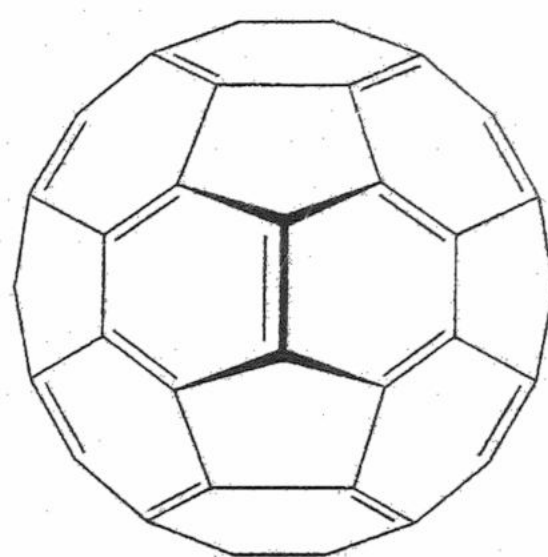
Introduction

I am always amazed whenever I find seemingly simple rules prevail in nature. The structural principle of fullerene carbon is an example: network of any number of hexagons and exactly twelve pentagons forming a closed cage. Once this principle was understood, then so many structural variations were discovered one after the other including carbon nanotubes, carbon nanoparticles, and higher fullerenes in a short period of time, and now we recognize that fullerenes, namely the closed form of graphite having no edge, are of rather general occurrence[1].

No less amazing about fullerenes is that we did not know their existence only until recently, but they were there since ancient times, even before human being appeared on

* Toyohashi, Japan. E-mail address: User86219475_0@aol.com,
osawa@cochem2.tutkie.tut.ac.jp

earth. Perhaps for this reason, people are curious if any scientist made notice of this ubiquitous form of carbon before the seminal discovery of C_{60} (1), the masterpiece of fullerenes, by Kroto and others in 1985 [2]. As it turned out, several people had thought about C_{60} molecule before them. For a notable example, I learned that Professor Schleyer once discussed the possibility of synthesizing this super-cage structure with Professor Chapman, who thereupon invested a few graduate students into this job. Unfortunately, the Chapman route did not work and they never published anything. This took place in 1980s [3]. Earlier, Drs. A. Stankevich and E. Gal'pern performed Hückel molecular orbital calculations of C_{60} to obtain the now-well known characteristics of its frontier orbitals with five-fold degenerate HOMOs, and the three-fold degenerate LUMOs, the latter penetrating deep into bonding energy level, and published the results in a Russian journal [4].



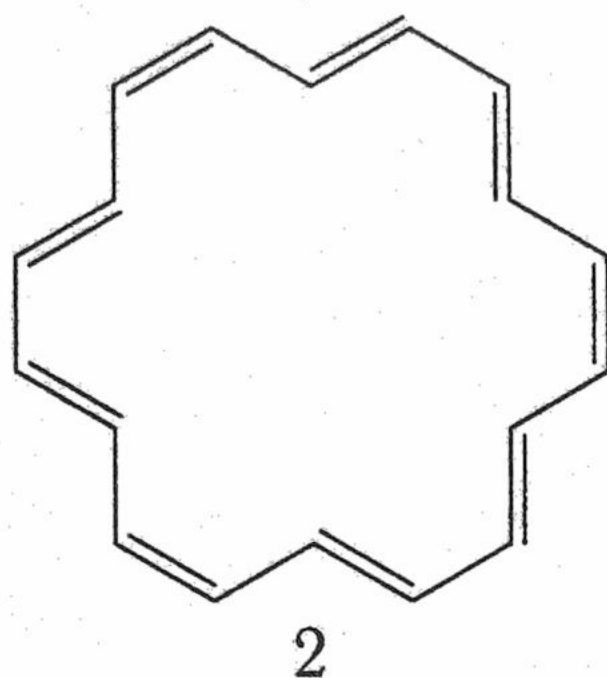
1

Chronologically speaking, I happened to be the first lucky guy. My youthful essay about the prediction on the possible electronic stability of soccer-ball molecule (as I called it at that time) was printed first in 1970 in a local chemical journal [5], then after revision in the following year as the last Chapter of my first book [6]. This book has long been out of print. These two publications can be hardly found in any library outside Japan because both of them are written in Japanese. Nevertheless, after fullerene research became popular, my 1970 journal article was cited more than 120 times as I found while checking Citation Index a few years ago. Apparently most of the authors quoted the work even without reading it. In order to respond to the intense interest in the first description of C_{60} from so many people, I am writing this short article.

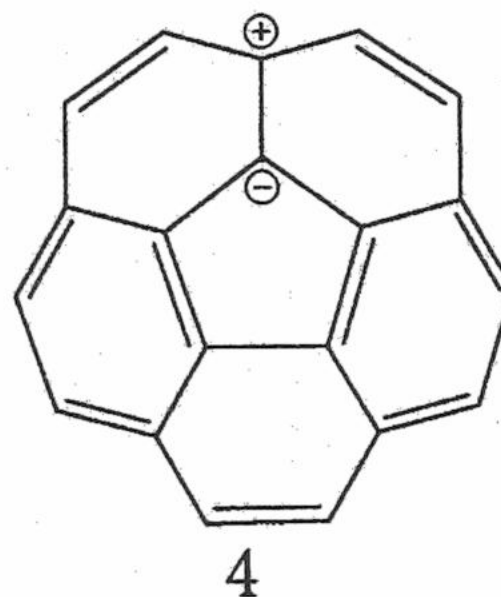
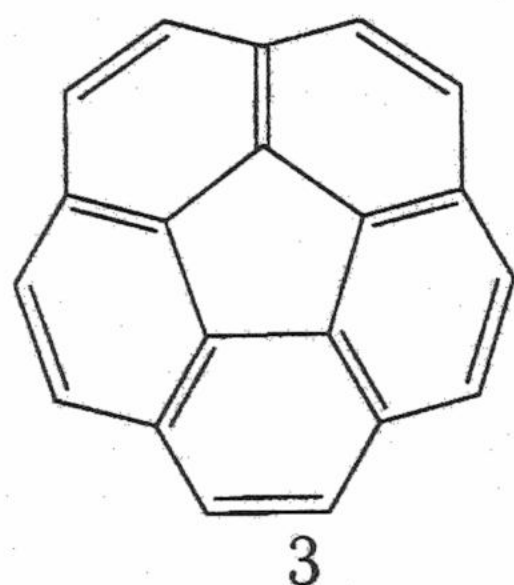
Attempted Extension of Aromaticity

Actually I mentioned about my premature discovery of C_{60} in some detail when I was invited to a Royal Society Meeting organized by Sir Kroto in 1992, and the content of the talk was published in the following year [7]. It would certainly be not appropriate to repeat the content here, but let me briefly reproduce its essence for Russian readers.

When I first thought of C_{60} , I had just come back home from 3 years of post-doctoral stint in the US and took up a post of assistant professor in Hokkaido University. Naturally I was looking for a new project to start my career as an independent researcher. One of the popular topics at that time among organic chemists was the non-benzenoid aromaticity. Although I liked the expansion of the old but vague concept of aromaticity to a wider structural framework with the theoretical prediction by Hückel as the guiding principle, I was too late. The beautiful work of Franz Sondheimer on annulenes, especially the magnificent molecule of [18]annulene (2), soared so high before me like Mt Everest that all subsequent works in this field seemed like an imitation of his style [8]. How can I circumvent the disadvantage of a late comer? After some thoughts I came across an idea of enlarging the dimension. It seemed that no one ever attempted to escape from the dogma of delocalizing conjugated π -electron system over a planar molecule. Why not three-dimensional delocalization which should give much higher aromatic stabilization?



The key molecule I had in mind at that point was corannulene (3). I knew about this molecule since one of the evening seminars of Professor Schleyer's group in Princeton took it up soon after the synthesis by Barth and Lawton in 1968. Interests in the seminar centered around its unknown structure: there were two possibilities, double-looped planar non-benzenoid aromatic (4, inside 4π , outside 14π , both aromatic), and tub-shaped benzenoid. After coming back to Japan, I read the result of X-ray analysis of corannulene single crystal by Lawton [9]. To my surprise, it was a shallow tub, apparently a compromise between the non-benzenoid and benzenoid aromatics. It still took sometime before I could connect the corannulene structure with 3D aromaticity. One day as I was watching my small son playing with a soccer ball, I suddenly saw that soccer ball had the structure of corannulene. Closer look revealed that corannulene constitutes its basic pattern, nicely overlapped with each other to cover spheroidal surface. Instantly I saw that this is an ideal model of 3D-aromaticity! I soon learned that the geometry of soccer ball is one of the Archimedean non-regular solids called truncated icosahedron.



Afterthoughts

The following are the results of my recent analysis on the reason why I stopped to work on C₆₀. For the following few days since I noticed the possibility of constructing a molecule having the geometry of truncated icosahedron from sixty sp²-hybridized carbon atoms, I enjoyed thinking of the molecular ball, but then finally I decided to abandon, a decision later proved to be the greatest mistake I have ever made in my life. The reasons of my abandoning C₆₀ are as follows. First I thought about the possibility of building up C₆₀ step by step by the method of organic synthesis, but it soon became clear that this molecule was too difficult. I was not good at the art of organic synthesis, anyway. I was then concerned about many benzene rings in C₆₀. The known molecular structure of corannulene retaining planar benzene rings seemed to me to indicate the dominance of the aromaticity of benzene, a masterpiece of all aromatic molecules. Typical non-benzenoid aromatic molecules like [18]annulene and cyclopropenium tactfully avoid the inclusion of hexagons, which may disturb extensive delocalization of π -electrons but confine the conjugative delocalization within hexagons.

My memory of C₆₀ was still clear when I saw the *Nature* paper [2] 15 years later that reported the first observation of C₆₀. Evidence of structure the authors presented in that paper was weak, but I wished to believe that this is an experimental proof of the

superaromaticity I had in mind. Then I became uneasy to realize that C_{60} was formed *spontaneously* during laser ablation of graphite and annealing in helium thereafter. Indeed, if C_{60} were truly 3D-aromatic and exceptionally stable, the wisest way to make it must be to let carbon atoms work themselves to form the stable structure spontaneously. Why did I fail to recognize this natural route to obtain C_{60} ? Obviously the formation of such a large cage structure is accompanied by a large loss of entropy, hence must be thermodynamically very unfavorable process. Continued failure in the total synthesis of C_{60} even now attests to this thermodynamic principle. It is now clear that the secret of success by Kroto and others is the use of extremely high temperatures in their experiments, which must have compensated the entropic disadvantage to turn the free energy of formation of C_{60} to a negative value.

Thus, I understood that my task of designing the preparation of C_{60} in 1970 was a very hard one. Chemists generally do not think of temperatures like 20,000 K (temperature at the site of laser ablation), but our maximum reachable temperature is that of flash vacuum pyrolysis, about 1300 K, above which all organic compounds decompose. This was a mental pitfall that appears when an organic chemist thinks of the one-step preparation of entropically unfavorable molecule. There is another reason why we need high temperature to form C_{60} . On the basis of recent computational-theoretical studies, we know that the crucial step to achieve the symmetric pattern of C_{60} , in which all the pentagons are isolated and surrounded only by hexagons, is believed to be an energetically very expensive step called Stone-Wales rearrangement [10].

What about the danger of destructive decomposition of C_{60} at temperatures higher than 1300 K? How C_{60} molecules survive in temperatures of several thousand K after they are formed? Actually C_{60} molecules survived in the experiments of Kroto *et al.*, because, in my opinion, two key factors acted favorably and effectively to avoid thermal decomposition. These factors are rapid cooling and closed structure. At very high temperatures, the fullerene-forming reactions are complete in a split of a second, therefore extremely rapid cooling can be applied, and was actually applied in their experiment. The second factor, closed structure of C_{60} (or in general fullerenes), precludes large vibrational modes. C_{60} has only four very weak vibrational frequencies in the infrared, thus the initial steps of thermal decomposition are strongly suppressed. Hence, all the conditions for C_{60} formation were miraculously satisfied in their experiments.

At this point, I am again impressed to see another manifestation of very simple principle controlling the formation process of fullerenes. The new principle is the 'rigid cage structure'. One of the advantages of having a structure without edge is the absence of dangling bonds. This is well known since Kroto and his coworkers used this idea to propose the closed structure for C_{60} . However, another advantage of the rigid cage has never been well recognized before, which is to protect the molecule from decomposing by suppressing the seed of decomposition, the thermal vibration, as mentioned above.

Final Words

In retrospect, if I were to continue the work on C_{60} in 1970, I had to have enough imagination and drive to foresee and solve all those problems as mentioned above. This task was clearly too hard, and it almost seems natural that I abandoned the project at that time. The bitter oversights notwithstanding, however, I still feel myself as very lucky. I am rejoiced by the fact that a dream came true while I am still alive. I even participated in its research and watched my brainchild growing up quickly to eventually become probably the best studied of all the known molecules in the history of science: more than 20,000 papers on C_{60} have been published by now. All three awardees of 1996 Nobel Prize for Chemistry generously referred my 1970 article at the beginning of their Nobel lectures [11]. At the moment, industrial applications of fullerene carbons are imminent and it is truly exciting to imagine myself watching flat-panel display of a wall TV illuminated by electron beam from carbon nanotubes in not too distant future. I am thankful to the lucky star under which I was born.

References

1. 'Fullerenes and Related Structures', Topics in Current Chemistry Series, No. 199, Hirsch, A. (Ed.), Springer Verlag: Berlin, 1999, pp. 246.

2. 'C₆₀: Buckminsterfullerene,' Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, 1985, *318*, 162.
3. 'Synthetic Approaches toward Molecular and Polymeric Carbon Allotropes,' Diederich, F.; Rubin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1992, *31*, 1101.
4. 'About Hypothetical Systems: Carbododecahedron, s-Icosahedron, and Carbo-s-icosahedron,' Bochvar, D. A.; Galpern, E. G. *Dok. Acad. Nauk SSSR*, 1973, *209*, 610.
5. 'Superaromaticity,' E. Ōsawa, *Kagaku (Chemistry)*, 1970, *25*, 854.
6. 'Aromaticity (in Japanese),' Yoshida, Z.; Ōsawa, E. *Kagaku Dojin*: Kyoto, 1971, pp 191.
7. 'The evolution of the football structure for the C₆₀ molecule: a retrospective', E. Ōsawa, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1993, *343*, 1.
8. 'Aromaticity and Antiaromaticity,' Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y., John Wiley & Sons: New York, 1994, pp. 313.
9. Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, *93*, 1730.
10. "Computational Modelling of the Elemental Catalysis in the Stone-Wales Fullerene Rearrangements," Slanina, Z.; Zhao, X.; Mhlik, F.; Ozawa, M.; Ōsawa, E. *J. Organometal. Chem.* 2000, *6*, 312.
11. 'Dawn of the fullerenes: conjecture and experiment,' Curl, R. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, *36*, 1567; 'Symmetry, space, stars, and C₆₀,' Kroto, H. *idem*, 1579; 'Discovery of the fullerenes,' Smalley, R. E. *idem*, 1595.

Поступила в редакцию 1 мая 2000 г.

УДК 539.196: 536.758

МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ: ПРИБЛИЖЕНИЕ ИЗИНГА

© 2000 Г.Б. Литинский*

Модель заторможенного вращения молекул использована для вычисления термодинамических функций модельной полярной жидкости дипольных твердых сфер (ДТС) с учетом взаимодействия следующих за ближайшими (вторых) соседей. Путем замены точного потенциала взаимодействия диполей ступенчатой функцией (потенциальной ямой) исходный гейзенберговский гамильтониан сводится к одномерной модели Изинга, для которой известны точные аналитические выражения для статистической суммы и термодинамических функций. Особенно простые зависимости получаются в низкотемпературном приближении, для которого предложены эмпирические формулы, учитывающие гладкость потенциала взаимодействия. Эти формулы хорошо согласуются с данными метода Монте-Карло во всем интервале температур и превосходят по точности известную Паде-аппроксиманту термодинамической теории возмущений для свободной энергии жидкости ДТС.

В предыдущих работах [1,2] предложена модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ) для описания диэлектрических и термодинамических свойств простейшей полярной жидкости дипольных твердых сфер (ДТС). Согласно этой модели полярная жидкость может быть представлена полимероподобным клубком (цепочкой) связанных друг с другом дипольными силами молекул – ДТС, для описания свойств которого можно использовать хорошо развитые методы статистической физики макромолекул. Возможность такого представления обусловлена анизотропным характером потенциала диполь-дипольного взаимодействия:

$$\begin{aligned} u_d(\theta_1, \theta_2, \varphi) &= -\frac{\mu^2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) = \\ &= -\frac{\mu^2}{R^3} (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \cos \gamma_{12}) \end{aligned} \quad (1)$$

где: μ – величина дипольного момента молекул; θ_i – углы, образованные диполями с осью, соединяющей центры двух молекул, находящихся на расстоянии R ; φ – двугранный, а γ_{12} – пространственный угол между диполями: $\cos \gamma_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi$.

Параллельному расположению диполей вдоль оси R (конфигурация “голова к хвосту”) соответствует притяжение с энергией взаимодействия $u_d(0, 0, 0) = -2\mu^2/R^3$, в то время как антипараллельному (“голова к голове”) – отталкивание с энергией $u_d(0, \pi, 0) = 2\mu^2/R^3$. Эти энергии и определяют больцмановские вероятности соответствующих ориентаций, делая более предпочтительными *цепочечные* конфигурации диполей в жидкости.

Зафиксируем, как это принято в теории полимеров, произвольную (первую) молекулу вдоль оси R , то есть положим угол $\theta_1 = 0$. Тогда вторая молекула будет находиться в поле с потенциалом

$$u_d(\theta) = -\frac{2\mu^2}{R^3} \cos \theta \quad (2)$$

* Харьковский военный университет

Точно так же третья частица – ближайший сосед второй – будет ориентироваться под углом θ_3 по отношению к оси, соединяющей ее со второй молекулой и так далее.

В приближении взаимодействия ближайших соседей, когда каждая частица чувствует только поле предыдущей, описываемое потенциалом (2), полная энергия жидкости, т.е. цепочки из N дипольных молекул, описывается классическим одномерным гамильтонианом Гейзенберга [3]:

$$H_d = -J \sum \langle i | i+1 \rangle = -J \sum \cos \theta_{i,i+1} \quad (3)$$

где “обменный интеграл” $J = 2\mu^2 / R^3$ – представляет собой параметр диполь-дипольного взаимодействия; $|i\rangle, |i+1\rangle$ – единичные векторы дипольных моментов соседних молекул, а $\theta_{i,i+1}$ – угол между ними.

В жидкости с плотностью $\rho = N/V$ среднее расстояние между ближайшими соседями $R \sim \rho^{-1/3}$, и гамильтониан (3) приводит к конфигурационной статистической сумме для такой цепочки (жидкости), состоящей из N ДТС:

$$Z_d(z) = \left(\int \exp(z \cos \theta) \sin \theta d\theta / 2 \right)^N = (sh(z)/z)^N \quad (4)$$

где: $z = \beta J = 2\beta \mu^2$ – безразмерный параметр дипольного взаимодействия; $\beta = (kT)^{-1}$.

Вклад дипольных взаимодействий в свободную энергию жидкости F_d тогда равен

$$\beta F_d / N = \beta (F - F_{\text{ТС}}) / N = \ln(sh(z)/z) \quad (5)$$

где: F – свободная энергия ДТС; $F_{\text{ТС}}$ – свободная энергия жидкости твердых сфер при данном значении ρ , в качестве которого используется известное выражение Карнагана-Старлинга [4].

Из этого выражения с помощью термодинамических соотношений легко получить вклад дипольных взаимодействий в другие термодинамические функции жидкости [1,2]: внутреннюю энергию

$$\beta U_d / N = z \frac{d(\beta F_d / N)}{dz} = -zL(z), \quad (6)$$

энтропию

$$TS_d = \beta U_d - \beta F_d = -zL(z) + \ln(sh(z)/z) \quad (7)$$

где: $L(z) = cth(z) - 1/z$ – функция Ланжевена, и другие.

Приведенные выше формулы для термодинамических функций флюида ДТС неплохо согласуются с данными метода Монте-Карло (МК) при умеренных значениях параметра взаимодействия $z < 1$ ($\beta \mu^2 / \sigma^3 < 2$) [2,5], однако при низких температурах (или при больших μ) приближения взаимодействия ближайших соседей, на котором основаны вышеприведенные формулы, оказывается уже недостаточно – необходимо учитывать взаимодействия более удаленных по цепи диполей. В рамках гамильтониана Гейзенберга (3) сделать это можно лишь в численном виде [6,7], поэтому в предыдущей работе [8] для учета взаимодействий следующих за ближайшими (вторых) соседей предложено вместо точного потенциала вращения диполей (2) использовать упрощенный – ступенчатый – потенциал:

$$U_d(\theta) = -J, \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2 \\ J, \quad \pi/2 \leq \theta \leq \pi \quad (8)$$

Использование этого потенциала означает замену исходного гейзенберговского гамильтониана (3) гамильтонианом Изинга [3], в котором дипольные моменты (то есть $\cos \theta_{ij}$) принимают всего два значения: ± 1 . Для одномерной модели Изинга в приближении взаимодействия ближайших соседей известны точные аналитические решения [9,10] для статистической суммы и термодинамических функций, и в этой работе мы используем их для описания свойств полярных жидкостей в рамках МЗВМ.

В приближении взаимодействия ближайших соседей конфигурационная статсумма, свободная и внутренняя энергия для модели Изинга (то есть для потенциала (8)) имеют вид:

$$Z_d(z) = (ch(z))^N \quad (9)$$

$$\beta F_d / N = -\ln(ch(z)) \quad (10)$$

$$\beta U_d / N = -zth(z) \quad (11)$$

Для того, чтобы полученные термодинамические функции максимальным образом совпадали с "точными" выражениями (4)-(6), величину барьера вращения J необходимо выбирать из условия равенства площадей потенциальных ям (барьеров) для точного потенциала (2) и его ступенчатого приближения (8), что уменьшает J на величину $\gamma = 2\pi = 0.6364$ [8] так что в формулах (9) – (11) $z = 2\gamma\beta\mu^2 = 1.273\beta\mu^2$.

Расчеты по формулам (5), (6), (10), (11) приведены в таблицах 1-3 (третьи и четвертые столбцы таблиц), где они сравниваются с данными метода Монте-Карло (МК) [11] (вторые столбцы таблиц) для жидкости ДТС с плотностью $\rho^* = N\sigma^3/V = 0.9$.

Таблица 1. Свободная энергия жидкости ДТС

$\frac{\beta\mu^2}{\sigma^3}$	$-\beta F_d(\text{МК})$	$-\beta F_d(5)$	$-\beta F_d(10)$	$-\beta F_d(13)$	$-\beta F_{d2}(15)$	$-\beta F_{d2}(17)$
0.5	0.21	0.13	0.16	0.19	0.25	0.28
1.0	0.68	0.49	0.55	0.70	0.74	0.80
2.0	2.01	1.63	1.61	1.99	2.00	2.24
3.0	3.65	3.02	2.74	3.33	3.33	3.94
4.0	5.38	4.53	3.89	4.66	4.66	5.76

Таблица 2. Внутренняя энергия жидкости ДТС

$\frac{\beta\mu^2}{\sigma^3}$	$-\beta U_d(\text{МК})$	$-\beta U_d(6)$	$-\beta U_d(11)$	$-\beta U_{d2}(14)$	$-\beta U_{d2}(16)$	$-\beta U_{d2}(18)$
0.5	0.37	0.26	0.30	0.38	0.39	0.41
1.0	1.11	0.90	0.94	1.19	1.13	1.21
2.0	2.98	2.61	2.25	2.67	2.64	3.22
3.0	5.0	4.40	3.43	4.02	4.02	5.32
4.0	7.3	6.20	4.58	5.37	5.37	7.43

Таблица 3. Энтропия жидкости ДТС

$\frac{\beta\mu^2}{\sigma^3}$	$-TS_d(\text{МК})$	$-TS_d(6)-(5)$	$-TS_d(11)-(10)$	$-TS_{d2}(14)-(13)$	$-TS_{d2}(16)-(15)$	$-TS_{d2}(18)-(17)$
0.5	0.16	0.13	0.14	0.19	0.16	0.13
1.0	0.43	0.41	0.39	0.49	0.39	0.41
2.0	0.97	0.98	0.64	0.68	0.64	0.98
3.0	1.35	1.38	0.69	0.69	0.69	1.38
4.0	1.92	1.67	0.69	0.69	0.69	1.67

Как видно из таблиц, при низких температурах ($\beta\mu^2/\sigma^3 > 2$) ступенчатое приближение (8) для потенциала взаимодействия – формулы (10)-(11) – оказывается слишком грубым,

особенно для дипольного вклада в энтропию жидкости. Столь же неточными оказываются и другие структурно-чувствительные функции, например, фактор Кирквуда и связанная с ним диэлектрическая проницаемость жидкости.

Интересно, однако, оценить величину вклада *неближайших* соседей в термодинамические функции жидкости ДТС в этой (изинговской) модели взаимодействия частиц.

Гамильтониан Изинга для взаимодействия *первых и вторых соседей* имеет вид:

$$H_d = -J_1 \sum \langle i | i+1 \rangle = -J_2 \sum \langle i | i+2 \rangle = -J_1 \sum \cos \theta_{i,i+1} - J_2 \sum \cos \theta_{i,i+2} \quad (12)$$

где, как и прежде, векторы являются одномерными так, что все косинусы принимают лишь два значения: ± 1 ; J_1 и J_2 представляют собой параметры диполь-дипольного взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседями. Первый из них $J_1 = J$ определен выше (формула (3)), а второй имеет вид: $2\mu^2 / R_2^3$, где R_2 — расстояние между следующими за ближайшими соседями. В плотной жидкости ДТС это расстояние соответствует второму пику парной корреляционной функции $R_2 \approx 1.8\sigma$ [12] так, что

$$J_2 = \alpha J \quad \text{и} \quad \alpha = 1.8^{-3} \approx 0.17.$$

Точное выражение для статсуммы этой модели получено методом трансфер-матрицы [10] и приводит к выражению для свободной энергии:

$$\beta F_{d2} / N = -\ln \left[e^2 (2c^2 - 1) + e^{-2} + 2Bc \right]^{1/2} + \ln 2 \quad (13)$$

где мы для краткости обозначили: $c \equiv ch(z)$, $e \equiv \exp(\alpha z)$, $B \equiv (e^4 (c^2 - 1) + 1)^{1/2}$ и, как и прежде, $z = 2\gamma\beta\mu^2 = 1.273\beta\mu^2$.

Выражение для внутренней энергии жидкости дипольных твердых сфер в этой модели следует из (13) с учетом термодинамического соотношения (6) и имеет вид:

$$\beta U_{d2} / N = -z \frac{e^2 (2sc + \alpha(2c^2 - 1)) - \alpha/e^2 + sB + ce^4 (sc + 2\alpha(c^2 - 1)) / B}{Q} \quad (14)$$

где: $s \equiv sh(z)$, а $Q \equiv e^2 (2c^2 - 1) + e^{-2} + 2Bc$.

В приближении взаимодействия ближайших соседей $\alpha = 1$, $e = 1$ и выражения (13) и (14) переходят в формулы (10) и (11).

В пятых столбцах таблиц приведены свободная и внутренняя энергии, а также энтропия жидкости ДТС, рассчитанные по формулам (13), (14) и из термодинамического соотношения (7).

Как видно из таблиц, учет взаимодействия со вторыми соседями существенно улучшает согласие модели с машинным экспериментом, однако при низких температурах по-прежнему имеются существенные отклонения. Особенно это заметно для энтропии, которая для модели Изинга не может превышать величину $\ln 2 = 0.693$.

В этом *низкотемпературном* пределе ($z \rightarrow \infty$) формулы (13), (14) упрощаются и сводятся к выражениям:

$$\beta F_{d2} / N = -\ln[ch(z) \exp(\alpha z)] \rightarrow \ln 2 - z(1 + \alpha) \quad (15)$$

$$\beta U_{d2} / N = -z[th(z) + \alpha] \rightarrow -z(1 + \alpha) \quad (16)$$

из которых, в частности, и следует предельное значение энтропии $\ln 2$.

Интересно отметить, что формулы (15), (16) в точности совпадают с приведенными ранее [8] приближенными выражениями для термодинамических функций ДТС, полученными путем прямого интегрирования по угловым переменным выражения для статсуммы частицы, находящейся в поле двух ближайших соседей. Точность этого низкотемпературного приближения можно оценить, сравнивая рассчитанные по формулам (15) и (16) термодинамические функции (шестой столбец таблиц) с их точными выражениями (13) и (14) (пятый столбец). Из этого сравнения следует, что простые приближенные формулы (15) и (16) достаточно близки к точным соотношениям (13) и (14) во всем

рассматриваемом диапазоне температур, а при $\beta\mu^2/\sigma^3 \geq 2$ практически полностью совпадают с ними, что позволяет использовать их для количественных расчетов свойств полярных жидкостей.

Еще одна полезная особенность низкотемпературного приближения для статсуммы дипольной частицы (выражение в квадратных скобках в формуле (15)), отмеченная ранее [8] – это ее *факторизация* – представимость в виде произведения двух сомножителей: статсуммы приближения взаимодействия ближайших соседей ($ch(z)$, формула (9)) и экспоненциального множителя $\exp(\alpha z)$, учитывающего взаимодействие со вторыми соседями. Этот факт позволяет получить простые и более точные при низких температурах выражения для статсуммы и термодинамических функций жидкости ДТС. Для этого, следуя [8], необходимо заменить изинговское выражение для статсуммы цепочки со взаимодействием ближайших соседей (9), основанную на ступенчатом приближении для потенциала диполь-дипольного взаимодействия (8), на гейзенберговскую статсумму (4), отвечающую точному потенциалу (2).

Полученные таким образом свободная и внутренняя энергии имеют вид:

$$\beta F_{d2} / N = -\ln \frac{sh(z) \exp(\alpha z)}{z} \quad (17)$$

$$\beta U_{d2} / N = -z(L(z) + \alpha) \quad (18)$$

где, как и в (4), $z = 2\beta\mu^2$.

Расчеты по этим формулам приведены в последних столбцах таблиц 1-3 и демонстрируют хорошее согласие с машинным экспериментом во всем доступном диапазоне температур, превосходя по точности, считающуюся одной из лучших, аппроксиманту Паде термодинамической теории возмущений для свободной энергии жидкости ДТС [8,11]. Использование гейзенберговского выражения для статсуммы (4) позволяет “подправить” термодинамические функции жидкости ДТС именно в низкотемпературной области. При этом взаимодействие ближайших соседей *не влияет*, как это легко видеть из (17) и (18), на энтропию системы так, что она и в этом случае описывается гейзенберговским выражением (7).

Приведенные выше выражения (17) и (18) для термодинамических функций жидкости ДТС, безусловно, являются *эмпирическими*, поскольку основаны на предположении о том, что в низкотемпературном пределе статсумма гейзенберговской системы с взаимодействием вторых соседей является произведением двух сомножителей, как это имеет место в случае изинговской цепочки. Обоснование этой аналогии требует вычисления этой статсуммы и будет рассмотрено в следующих сообщениях, однако, по крайней мере, в предельном случае $z \rightarrow \infty$ выражение для внутренней энергии гейзенберговской цепочки [7] совпадает с последним равенством в (16) что, по-видимому, говорит в пользу такой аналогии.

Литература

1. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 1998. Т.39. №5. С.843-850.
2. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 1999. №437. Химия. Вып.3. С.59-61
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
4. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.
5. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 1999. №454. Вып.4. С.180-182
6. Harada I. J. Phys. Soc. Japan 1984. Vol.53. №5. P.1643-1651.
7. Harada I., Mikeska H.J. Z. Physik. 1988. Vol.B72. №3. P.391-398.
8. Литинский Г.Б. Вестн. военного Ун-та. 2000. (в печати)
9. Dobson J.F. J. Math. Phys. 1969. Vol.10. №1. P.40-45.
10. Theumann W.K., Høye J.S. J. Chem. Phys. 1971. Vol.55. №9. P. 4159-4166.
11. Левек Д., Вейс Ж.-Ж., Ансен Ж.-П. Методы Монте-Карло в статистической физике. / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982. с.58.

12. Бернал Дж., Кинг С. Физика простых жидкостей. Т.1. / Под ред. Г.Темперли, Дж. Роулинсона и Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1971. С.116.

Поступила в редакцию 21 марта 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). G.B. Litinskii. A model of the hindered molecular rotation: Ising approximation.

A new theoretical model of the hindered molecular rotation is used for calculating thermodynamical functions of polar liquids of dipolar hard spheres in the Ising approximation with next-neighbour interactions. In this approximation our model leads to exact analytical formulae for the internal and Helmholtz free energies. In low-temperature limit these formulae have a very simple analytical form and are in a good agreement with Monte-Carlo simulation data, better than one of the best Pade-approximation formula from the thermodynamic perturbation theory.

УДК 544.4

RANDOM VORONOI TESSELLATIONS: A WAY OF USING IN KINETIC SIMULATIONS

© 2000 A.I.Korobov

The objective in this communication is to show that the typical cell of a random Voronoi tessellation may be used for simulating the global kinetics of various nucleation and growth to impingement processes. A particular realization of the typical cell is constructed numerically with the account of detailed statistics of Gabriel and non-Gabriel edges and is shown to be representative in kinetic respect. This expands the scope of using this interesting and efficient tool of simulation and is promising from the angle of kinetic applications.

In a recent book [1] Voronoi diagrams (tessellations) are characterized as "one of a few truly interdisciplinary concepts", and more than twenty fields of application are mentioned among which crystallography and chemistry, astronomy and biology, anthropology and ecology, etc. Also, the dominance of recent references in the bibliography is emphasized in the book as an indication of ever increasing interest to this tool of simulation. Though many interesting and useful results, both analytical and empirical, are known for Voronoi diagrams, still there are some essential questions to be clarified. One of them arises in heterogeneous chemical kinetics in connection with the need to get a keener insight into the structure of rate-time curves [2]. These curves describe formation of some nuclei and their growth to impingements due to chemical transformations [3]. To understand the structure of these curves in more detail, nuclei impingements need to be taken into account explicitly in terms of tessellations (rather than in terms of coverings) [2]. A random tessellation is characterized by its typical cell [1,4]. This leads, in particular, to the general question to what extent the typical cell of a tessellation is representative in kinetic respect.

Note in this connection that currently a static view prevails in the literature on the subject: a random tessellation is treated as a pattern obtained after a nucleation and growth to impingement process has been completed and is used for simulating various properties of eventual cellular structures. The present communication suggests an alternative kinetic view. Briefly it consists in that the growth of each nucleus inside its cell of a tessellation is followed in detail starting from the instant of birth and up to the moment when the cell will be completely filled. Impingements with neighbouring nuclei are simulated in these terms as impingements of a nucleus with the cell edges. Within this approach a random tessellation is treated as a pattern that will be gradually filled with a new phase. And though this approach has one of its roots in computational chemical kinetics, it seems to be of extended interest for those dealing with simulation of various cellular structures in physics of granular media, theory of first-order phase transitions, statistical crystallography, materials characterization, etc.

In the simplest case when all nuclei are formed simultaneously, nucleation and growth to impingement processes are described in terms of Poisson Voronoi tessellations which means that all nuclei are located in space at random according to the homogeneous Poisson point process. The typical Voronoi cell is defined in this case as the random polytope on $(\Gamma, \mathcal{A})$ having Palm measure Q [4], where Γ is the set of polytopes in $\mathbb{R}^d$ equipped with a suitable σ -field $\mathcal{A}$. Main points at issue become explicit in two dimensions, and we will restrict ourselves here to two-dimensional Voronoi tessellations. When the typical cell of a two-dimensional Poisson Voronoi tessellation with the density λ of nucleation points is concerned, it is known that the number N of its edges is 6, its area S is $1/\lambda$, its perimeter length P is $4/\lambda^{1/2}$, the averaged number $\bar{N}$ of edges outgoing from a typical vertex is 3, the averaged total length $\bar{L}$ of edges, outgoing from a typical vertex is $2/\lambda^{1/2}$ [1,4]. This list of characteristics may be continued.

The question of kinetic representativity of the typical cell is largely the question about its particular realizations. Relatively small attention is devoted in the literature to this point. If a

wide variety of realizations may be constructed without suitable classification and/or criteria of comparison, this set most likely will be of limited interest. This seems to be the case for hexagonal cells with given area and perimeter length that are known analytically. To reduce this potential set, a natural further step is to take into consideration the averaged distances d_i of the nearest, second, etc. edges from the nucleation point and also the averaged distances h_i of the nearest, second, etc. vertexes. They are not known analytically but may be estimated numerically, as many other characteristics of random tessellations. Various estimations discussed below were obtained using a random Voronoi tessellation generated in a usual way (as described e.g. by Frost and Thompson [5]). As to the numerical technique, the only peculiarity is that the computer program was adapted for growing a circular nucleus inside each cell of the tessellation as explained below. This step of simulation is time consuming, and because of this the number of cells was restricted to 5000. But even this relatively small sample provides estimations acceptable in the present context. Boundary cells were rejected, and after this the ultimate density of nucleation points λ is 0.93. Averaged distances to edges and vertexes are given in Table 1.

Table 1. Empirical characteristics of the typical cell

Edge number i	1	2	3	4	5	6
Averaged distances to edges d_i	0.279	0.404	0.511	0.603	0.736	0.887
Averaged distances to vertexes h_{i+1}	0.493	0.602	0.682	0.797	0.926	1.019
% of non-Gabriel edges	0	20.3	31.1	36.5	47.3	54.1

But even with these characteristics two points remain ambiguous: (i) we do not know the order in which the nearest, second, etc. edges may be situated; (ii) we do not know either angles between edges or lengths of edges, i.e. how the perimeter length is distributed between edges. When kinetic simulations are concerned, this is a considerable ambiguity. Attempts to clarify these two points via direct numerical simulation failed. One of them was to find out the most frequent mutual situation of edges with respect to their distances from the nucleation point. Computations have shown that practically all possible non-cyclic permutations are present in the tessellation with fairly close frequencies. Another computation concerned edge lengths. Given the distance d of an edge from the nucleation point, the expected length e of this edge is known to be [6]

$$e = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \exp(-\pi\lambda d^2) \quad (1)$$

But the sum of lengths calculated in this way with averaged distances (Table 1) differs considerably from the perimeter length P of the typical cell (3.01 vs 4.15 respectively).

In thinking over this result it comes to mind that edges of a Poisson Voronoi tessellation are of two types. According to [4] two nucleation points V_0 and V_1 are said to be Gabriel neighbours (or full Voronoi neighbours) if their Voronoi cells are neighbours and the straight line V_0V_1 intersects the common edge AB of these cells (Figure 1a). We will term such an edge the Gabriel edge. A non-Gabriel edge is, accordingly, the edge that is not intersected by the line joining two adjacent nucleation points (e.g. edge BC in Figure 1a). The averaged number of Gabriel neighbours χ of the typical Voronoi cell is known to be 4 [4]. Gabriel and non-Gabriel edges determine different kinetic behaviour of a growing nucleus. Accordingly, statistical computations were carried out in which polygons of the tessellation with different number v of edges were treated separately. Results obtained show that polygons of the random tessellation are distributed in the number of non-Gabriel edges in a regular manner.

This clarifies not only point (ii) above but, unexpectedly, also point (i). For simple geometrical considerations the nearest edge cannot be non-Gabriel at all. Also, if there are two adjacent edges, and one of them is Gabriel whereas the other is not, only the more distant edge can be non-Gabriel. It follows that the sequence of edges $\{1,2,3,4,5,6\}$ (where "1" denotes the nearest edge, etc.) is the only sequence that may represent results given in Table 1. Any other permutation will represent a sample with zero percentages of non-Gabriel edges for at least two edges.

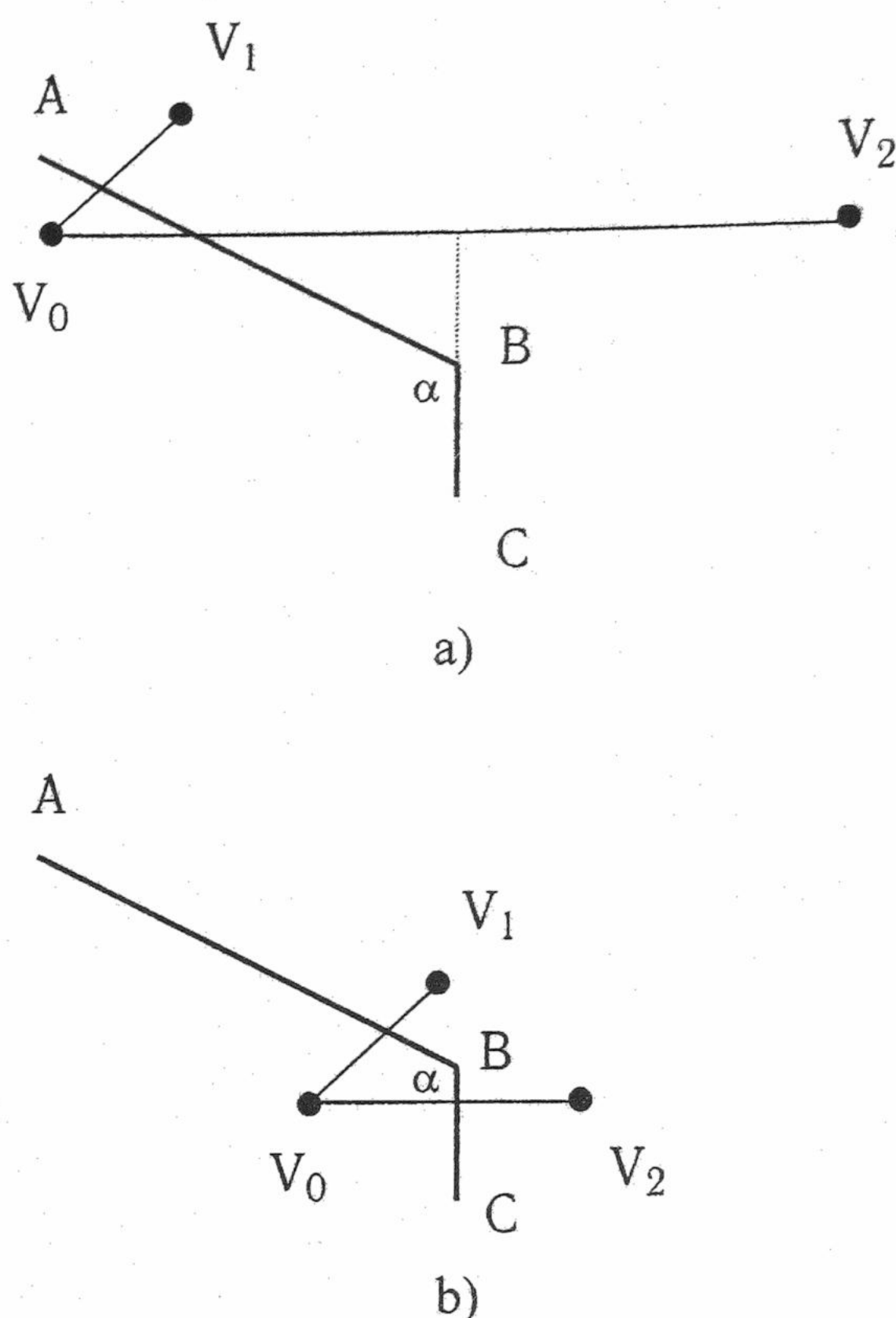


Fig. 1. (a) Two types of edges are possible in a Poisson Voronoi tessellation: Gabriel (AB) and non-Gabriel (BC); (b) both adjacent edges are Gabriel

For this particular sequence of edges it is now possible to calculate angles between them. If both edges i and j are Gabriel (as in Figure 1b) then the angle α_{ij}^0 between them is calculated as

$$\alpha_{ij}^0 = \arcsin\left(\frac{d_i}{h_{ij}}\right) + \arcsin\left(\frac{d_j}{h_{ij}}\right) \quad (2)$$

If the more distant edge j is non-Gabriel (as in Figure 1a) then

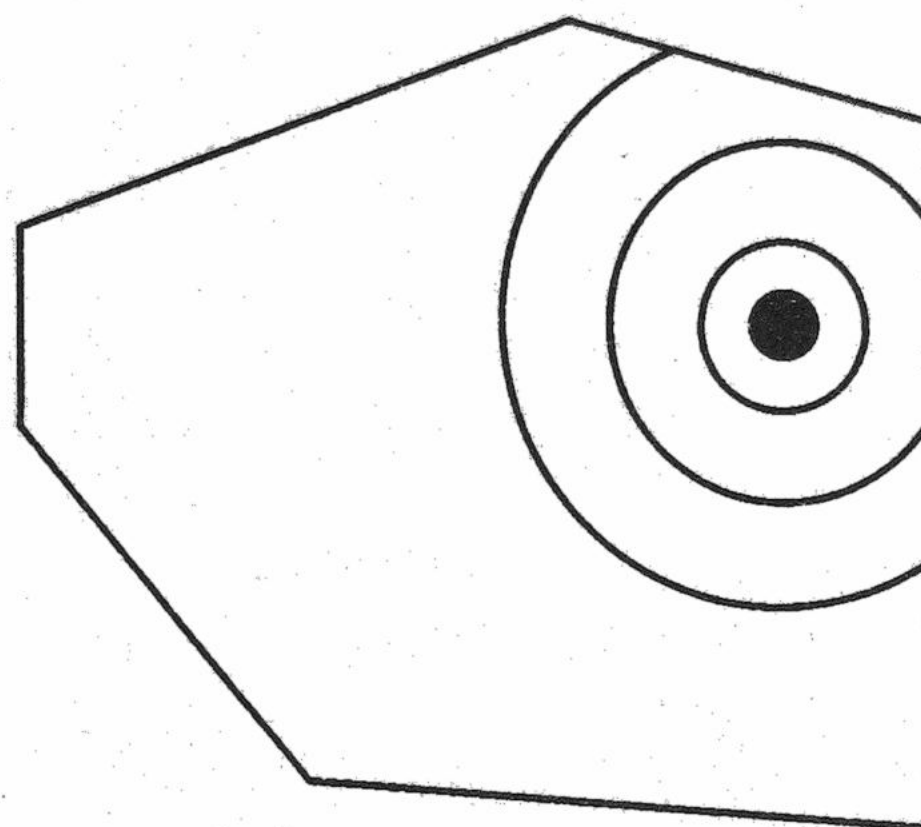
$$\alpha_{ij}^* = \arcsin\left(\frac{d_i}{h_{ij}}\right) + \pi - \arcsin\left(\frac{d_j}{h_{ij}}\right) \quad (3)$$

With the account that all nearest edges of the tessellation are Gabriel and among second edges 20.3 % are non-Gabriel, angle α_{12} between the nearest and second edges of the typical cell is calculated as $\alpha_{12} = 0.8\alpha_{12}^0 + 0.2\alpha_{12}^*$. And in this way the chain of similar calculations leads to a closed convex hexagon shown in Figure 2. This hexagon has the area 1.09 (compare with $S=1/\lambda=1.08$) and the perimeter length 4.18 (compare with $P=4/\lambda^{1/2}=4.15$). Within the above scheme of construction it is unique. And though this does not mean, of course, that only one realization of the typical cell is possible, it seems unlikely that too many realizations may represent all the above averaged characteristics.

Now the capability of this hexagonal typical cell to represent kinetics of nucleation and growth to impingement processes may be shown via direct simulation. Let radius r of a growing nucleus run from 0 to h_v (where h_v is the distance to the most distant vertex of a cell) and a series of concentric circles is constructed for it with the nucleation point of a cell

as the center (an example is shown in Figure 2). For each circle the length l of its part which is within the cell is registered. The result is a function $\Lambda(r)$ for each cell which represents the actual boundary length of a growing circular nucleus with the account of impingements as a function of radius r . It will be termed a primitive kinematic curve.

Fig. 2. A particular realization of the typical Voronoi cell; concentric circles illustrate the growth of a circular nucleus inside this averaged hexagon



The dotted line in Figure 3 was obtained numerically as the sum of $\Lambda(r)$ curves for all cells of the tessellation divided by their number. It provides an integral characteristic of the tessellation in kinetic respect and may be treated as a direct analogue of conventional

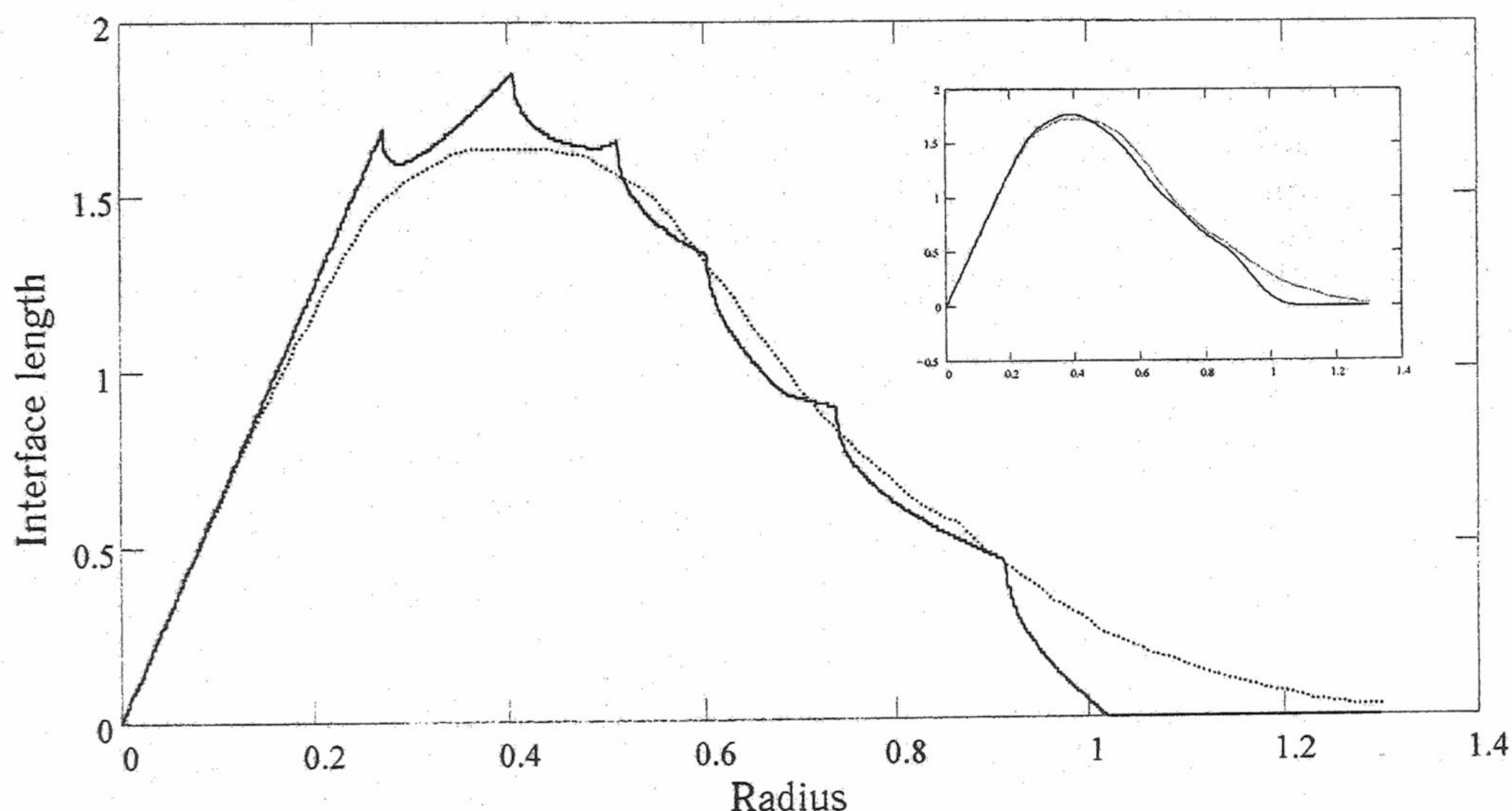


Fig. 3. Primitive kinematic curve for the averaged hexagon (solid) in comparison with the kinematic curve averaged over the whole tessellation (dotted); in the insert the former is smoothed

rate-time curves (if rate is considered to be directly proportional to the boundary length and the increase of radius is linear).

Another curve with cusps in Figure 3 was obtained in the same way by following the growth of one nucleus inside the typical cell shown in Figure 2. And though one of them is smooth whereas another one is not, there are good grounds to say that the latter provides a reasonable representation of the former. The fitting may be further improved by smoothing the typical primitive curve. The result obtained with the use of symmetric k -nearest neighbor linear least square fitting procedure [7] is shown in the insert. But the comparison of curves without smoothing seems to be more informative due to the possibility of subdividing the integral curve into sections according to the situation of cusps on the corresponding typical

primitive curve. In particular, this opens the way for more detailed description and analysis of rate-time curves in heterogeneous chemical kinetics, which is of considerable need and cannot be accomplished within conventional approach [2]. This point will be considered in more detail elsewhere.

The main conclusion is that it is possible to construct a particular realization of the typical cell of a random Poisson Voronoi tessellation, which is capable of representing the global kinetics of nucleation and growth to impingement processes that lead to the formation of this highly correlated construction. In addition to heterogeneous chemical kinetics this may also be useful in simulating the evolution of various space-filling cellular structures, in particular kinetics of first-order phase transitions.

References

1. Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiu S.N. Spatial tessellations: Concepts and applications of Voronoi Diagrams. Wiley. New York, 1999.
2. Korobov A. J. Mat. Chem. 1998. V.24. P.261-290.
3. Young D. Decomposition of Solids. Pergamon Press. Oxford, 1966. 263 p.
4. Møller J. Lectures on random Voronoi tessellations. Lecture Notes in Statistics. Vol. 87. Springer-Verlag. New York, 1994. 134 p.
5. Frost H.J., Thompson C.V. Acta Metal. 1987. V.35, №2. P.529-540.
6. Belen'kiy V.Z. Geometric-probabilistic Models of Crystallization (in Russian). Nauka. Moscow, 1980. 83 p.
7. Kalitkin N. Numerical Methods (in Russian). Nauka. Moscow, 1978. 512 p.

Поступила в редакцию 24 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). А.И.Коробов
Случайные мозаики Вороного: использование в кинетическом моделировании.

Показана возможность использования типичной ячейки случайной мозаики Вороного при моделировании кинетики различных процессов, протекающих по механизму образования и роста зародышей. Реализация типичной ячейки построена численно с учетом детальной статистики габриеловых ребер, и показана кинетическая представительность этой реализации.

УДК 539.19

SINGULAR VALUE DECOMPOSITION FOR ACCELERATING GRADIENT ITERATIVE METHODS: APPLICATION TO SCF MOLECULAR PROBLEMS

© 2000 A.V.Luzanov, A.D.Bochevarov

A computational scheme for realizing nonlinear variational models is improved for the case of quasi-one-electron approach such as antisymmetrized geminal power, extended Hartree-Fock model and other methods using one-electron variational matrices. The technique proposed is specified for the conventional Hartree-Fock model and its efficacy is demonstrated for some non-empirical and semiempirical calculations.

New efficient algorithms that give extremals of nonlinear energy functionals, especially a minimal energy point, are still of particular importance within computational quantum chemistry. In exploring this problem, the Hartree-Fock (HF) energy functional is the generic one, and many useful and rather sophisticated techniques have been developed for accelerating convergency to the self-consistent solution of HF equations. As a deep insight into nonlinear aspects of the HF theory, the original review [1] may be recommended. Though new approaches have been appearing from time to time (see, e.g., [2,3]), there are significant well-known quantum-mechanical models, such as MCSCF, that also necessitate further development in this respect.

The goal of this paper is to propose a rather general and simple computational scheme for seeking a minimum of special energy functionals, that is based upon the so-called covariant representation. We will keep here the terminology used in our previous works [4,5]. The electronic model in question will be called covariant if all its variational parameters can be packed into certain matrices (operators), so that the energy functional may be represented as an invariant (nonlinear in the general case) form of such variational matrices.

The Hartree-Fock energy E^{HF} is the simplest example of this situation due to the covariant variational matrix ρ , usually named the Dirac-Fock density matrix,

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad (1)$$

where $\{\varphi_i\}$ is a set of occupied MO's. Other covariant models, such as the extended HF approach (EHF) or antisymmetrized geminal power model (AGP), have been studied in our works cited above. The algorithm given here can be applied to any covariant many-electron model. Nevertheless, in this work we restrict ourselves to a specific realization of the algorithm for the HF model only.

The general computational scheme

Let us consider the problem of minimizing an arbitrary energy functional $E = E(X)$, where X is a given variational matrix. For simplicity we will consider X as a certain one-electron object $X = X(1)$, but generally this restriction is not necessary for the whole approach.

In the vicinity of point X the expansion of the functional in a series up to second-order terms provides a suitable in the present context approximation:

$$E(X + \Delta X) = E(X) + \underset{(1)}{\text{Sp}} \Delta X(1) g(1) + \frac{1}{2} \underset{(1,2)}{\text{Sp}} \Delta X(1) \Delta X(2) \Lambda(1,2), \quad (2)$$

where the one-electron matrix

$$g(1) \equiv \delta E / \delta X^+(1) \quad (3)$$

is a gradient of $E(X)$ at the point X , and the two-electron matrix

$$\Lambda(1,2) = \delta^2 E / (\delta X^+(1) \delta X^+(2)) \quad (4)$$

plays the role of the Hessian matrix for the functional $E(X)$. For example, in the case of the HF model the corresponding matrix $\Lambda^{HF}(1,2)$ can be recognized as HF stability matrix whose eigenvalues λ_a^{HF} can be treated as effective excitation energies [1]. Evidently, the requirement $\lambda_a^{HF} > 0$ guarantees a local minimum value of $E(X)$ to be found in the vicinity of X .

In the general case, relationship (4) is also identified as a stability matrix, and it will be assumed that it is positive definite:

$$\Lambda(1,2) > 0 \quad (5)$$

Developing relationship (2) further, we can easily write down the optimal correction matrix ΔX by an elementary minimization procedures for (2) as the functional with respect to ΔX :

$$\Delta X = -\Lambda^{-1}(g). \quad (6)$$

This is nothing but the well-known Newton-Raphson approach to updating the starting point X if one takes

$$\tilde{X} = X + \Delta X \quad (7)$$

as a new point for subsequent optimization step.

A crux of realizing these Newtonian steps of optimization is a very large dimension and complicated structure of the $\Lambda(1,2)$ for most of real cases. Our main idea for reducing difficulties of solving (6) is based on the matrix form of the above relations. It is known that for an arbitrary matrix the most compact form is produced by the so-called singular value decomposition [6]. Thus, at the first stage of our modification of the quasi-Newtonian procedure one needs to obtain the singular value decomposition for (3)

$$g(1) = \sum_{a=1}^D g_a |u_a(1)\rangle \langle v_a(1)|. \quad (8)$$

Squared singular values g_a are eigenvalues of both matrix products $g g^+$ and $g^+ g$, and $|u_a\rangle, |v_a\rangle$ are eigenvectors of these matrices. In so doing the singular values are arranged in descending order, and the number D is determined by the condition

$$g_{D+1} \leq \text{Tolerance} \approx 10^{-4} \text{ a.u.} \quad (9)$$

which eliminates unimportant contributions of the decomposition.

The next stage is making an estimation of the correction matrix (6). At this point we suppose ΔX to be of the form

$$\Delta X = \sum_{a=1}^D c_a |u_a\rangle \langle v_a| \quad (10)$$

where c_a are the sought-for coefficients. Strictly speaking, (10) is not the exact solution to (6), but in view of (8) it may be expected to be sufficient for the iteration process. Therefore, one obtains c_a from (6), (8) and (10) as follows

$$c_a = \sum_{b=1}^D \Lambda_{ab}^{-1} g_b, \quad (11)$$

where

$$\Lambda_{ab} = \langle v_a | \hat{\Lambda} (|u_b\rangle \langle v_b|) | u_a \rangle \quad (12)$$

is a reduced stability matrix, and the orthonormality condition for $|u_a\rangle, |v_a\rangle$ has been used when deriving (11). After computing (11), the new matrix

$$\tilde{X} = X + \sum_{a=1}^D c_a |u_a\rangle \langle v_a| \quad (13)$$

is calculated, and all the procedure is repeated up to a desired accuracy. Along with (6), a special technique of the augmented Hessian matrix may be used. But this point is outside the scope of this presentation.

Application to SCF model

The efficiency of the algorithm given above will be examined for the HF model. The HF gradients may be cast in the following matrix form

$$g \equiv g(1) = (I - \rho) f \rho, \quad (14)$$

where $f = f[\rho]$ is the well-known Fock matrix for the current density matrix ρ , and the variational matrix X is connected with ρ in a rather complicated way (see, e.g., [5]). Supposing the guess matrix $\rho^{(0)}$ close to the exact solution, one can take $\Delta X^+ + \Delta X^+$ as a good correction to $\rho^{(0)}$. In so doing, the recovery of idempotency for the improved density matrix

$$\tilde{\rho} = \rho^{(0)} + \Delta X + \Delta X^+ \quad (15)$$

may be made by any technique such as that given by McWeeny [7]. Then, by using (8), one easily gets the corresponding singular value decomposition

$$g = \sum_{a=1}^D g_a \left| \varphi_a^* \right\rangle \left\langle \varphi_a \right| \quad (16)$$

where $\left| \varphi_a \right\rangle$ belongs to the subspace of occupied orbitals and $\left| \varphi_a^* \right\rangle$ belongs to the subspace of unoccupied orbitals. Now the correction matrix (10) assumes the form

$$\Delta X = \sum_{a=1}^D \frac{g_a}{\lambda_a} \left| \varphi_a^* \right\rangle \left\langle \varphi_a \right| \quad (17)$$

with

$$\lambda_a = \left\langle \varphi_a^* \right| f \left| \varphi_a^* \right\rangle - \left\langle \varphi_a \right| f \left| \varphi_a \right\rangle. \quad (18)$$

Actually (17) is a realization of (10) – (12) when the simplification $\Lambda_{ab} = \lambda_a \delta_{ab}$ is used for HF stability matrix. This procedure will be referred to as the simple acceleration. Along with this version, we will implement a more accurate computational scheme (15) by using (10) – (13) with Λ_{ab} calculated as it is prescribed by Mestechkin [1]. This scheme will be named the full acceleration.

Some illustrations of the algorithm presented are given in Tables 1 and 2. For CH₄ and H₂O molecules studied in a certain AO basis set comprising lobe orbitals with the quality of the standard Huzinaga-Dunning basis set, the simple acceleration scheme is examined (table 1).

Table 1. Convergence rate of the simple acceleration SCF procedure for CH₄ and H₂O

Cycle	CH ₄		H ₂ O	
	$g_{\max}$ (a.u.)	ΔE (a.u.)	$g_{\max}$ (a.u.)	ΔE (a.u.)
1	0.49863	0.015389	0.707455	0.064864
2	0.103466	0.000429	0.229414	0.004168
3	0.015517	$4.6 \cdot 10^{-6}$	0.061337	0.000165
4	0.001645	$1.6 \cdot 10^{-7}$	0.009672	$6.6 \cdot 10^{-6}$
5	0.000261	$2.0 \cdot 10^{-9}$	0.002024	$5.4 \cdot 10^{-7}$
6	0.000022	$8.4 \cdot 10^{-11}$	0.000341	$6.3 \cdot 10^{-8}$
7	0.000004	$4.4 \cdot 10^{-12}$	0.000119	$8.0 \cdot 10^{-9}$
8			0.000049	$8.2 \cdot 10^{-10}$
9			0.000017	$8.3 \cdot 10^{-11}$
10			0.000006	$8.2 \cdot 10^{-12}$

From this table one can see a very good convergence of the energy (in Table 1 ($\Delta E = E(\text{cycle}) - E_{\text{exact}}$). The rate of convergence in our case is none the worse than that of algorithms implemented in GAUSSIAN packages. Meanwhile, the method based on (14) – (17) is evidently simpler than the so-called DIIS algorithm incorporated into GAUSSIAN codes.

Certainly, for final conclusions about the efficacy of our approach some additional calculations need to be made. The situation can be partially clarified by investigating molecular systems with a small HOMO-LUMO energy gap. Among these strongly correlated systems nanotubes are of particular interest for theoretical chemistry as a new class of carbon clusters [8,9]. Due to the small HOMO-LUMO gap most of nanotubes turn out to be triplet unstable, so we studied for them the so-called spin-polarized π -states taking the same semiempirical parameters as in [4,5]. Some results given in Table 2 allow to conclude that the full acceleration scheme gives a good convergence rate even in the difficult case.

Table 2. Convergence rate of simple and full acceleration procedure for zigzag [1,0]7 nanotube C_{112}

Cycle	Simple acceleration		Full acceleration	
	g_{max} (a.u.)	ΔE (a.u.)	g_{max} (a.u.)	ΔE (a.u.)
1	0.011101	0.002240	0.011101	0.001567
2	0.003529	0.000610	0.002515	0.000196
3	0.001475	0.00225	0.000671	0.000037
4	0.000658	0.000104	0.000301	0.000008
5	0.000443	0.000055	0.000135	$1.6 \cdot 10^{-6}$
6	0.000322	0.000031	0.000061	$5.4 \cdot 10^{-7}$
7	0.000237	0.000019	0.000033	$1.3 \cdot 10^{-7}$
8	0.000177	0.000011	0.000016	$4.7 \cdot 10^{-8}$
9	0.000133	0.000007	0.000010	$1.4 \cdot 10^{-8}$
10	0.000102	0.000005	0.000005	$4.8 \cdot 10^{-9}$

References

1. Mestechkin M.M. in: Self-consistent field theory and applications. Ed. R. Carbo and M. Klobukowski. Elsevier, Amsterdam, 1990. P.312.
2. Chaban G., Schmidt M.W., Gordon M.S. Theor. Chem. Acc. 1997. V.97. P.88-95.
3. Schmidt M.W., Gordon M.S. Ann. Rev. Phys. Chem. 1998. V.49. P.233-266.
4. Luzanov A.V. Covariant methods and electronic models of molecules. Folio, Kharkov, 1998. 93 p. (in Russian).
5. Luzanov A.V., Pedash Yu.F., V.V. Ivanov, in Electron-Electron Correlation Effects in Low-Dimensional Conductors and Superconductors (Research Reports in Physics). Ukrainski I.I. and Ovchinnikov A.A. (Eds.). Springer, Heidelberg, 1991. P.93.
6. Horn R.A., Johnson C.R., Matrix analysis. Cambridge University Press, NY, 1986
7. McWeeny R., Proc. Roy. Soc. 1956. V.235 A. P.496-509
8. Gal'pern E.G., Pinyaskin V.V., Stankevich I.V., Chernozatonskii L.A., J. Phys. Chem. 1997. V.101. P.707-709.
9. Bulicheva L.A., Okotrub, Romanov D.A., Tomanec D., J. Phys. Chem. 1997. V.102. P.975-981.

Поступила в редакцию 3 июня 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical series. Issue 5(28). A.V.Лузанов, А.Д.Боcheваров. Использование сингулярного разложения для ускорения градиентных итерационных методов: Применение к проблеме самосогласования в молекулярных задачах.

Предложено усовершенствование вычислительной схемы реализации нелинейных вариационных моделей квазиодноэлектронного типа, таких как антисимметризованная степень гемини, расширенный метод Хартри-Фока и другие методы, использующие одноэлектронные вариационные матрицы. Предложенный подход детализирован для стандартной хартри-фоковской модели. Эффективность алгоритма продемонстрирована на примерах неэмпирических и полуэмпирических расчетов.

УДК 539.19

ВЛИЯНИЕ АЛЬТЕРНИРОВАНИЯ ДЛИН СВЯЗЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ В МЕТОДЕ ПОЛНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

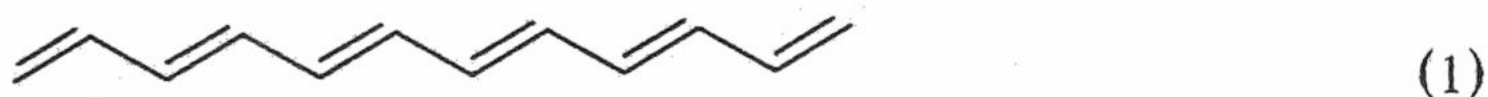
© 2000 Ю.Ф.Педаш, В.В.Иванов, А.Ю.Семенов, О.А.Жикол

На примере 12-атомной сопряженной цепочки в π -электронном приближении с полным учетом всех возбужденных конфигураций выполнены расчеты нижних по энергии электронных термов, дипольной поляризуемости (α) и второй гиперполяризуемости (γ) при различном альтернировании длин связей. Показано, что удлинение концевых связей приводит к увеличению α в 2 раза, а γ — в 7 раз. В равновязанной геометрии длинноволновым является запрещенный переход в состояние той же симметрии, что и основное состояние. Сила осциллятора первого разрешенного перехода сложным образом зависит от порядка альтернирования длин связей и при удлинении концевых связей устремляется к нулю.

Введение

Полисопряженные квазиодномерные молекулярные системы (полиены, кумулены, полиацетилены, полиметилены и др.) обладают целым рядом специфических свойств, обусловленных конфигурацией ядерного остова и кулоновским взаимодействием электронов в их валентных оболочках [1-6]. К таким свойствам относятся оптические характеристики [1,3], электрическая проводимость [3,4], магнитная восприимчивость [3,5], реакционная способность и другие. Основной теоретической моделью протяженных органических сопряженных молекул является одномерная цепочка одинаковых атомов [1,6]. Эта же модель применяется и для исследования электронных свойств твердых тел [1,7,8]. В простейшем случае расстояния между атомами задаются одинаковыми, что соответствует (в терминологии теории твердого тела) трансляционной симметрии с одним атомом в элементарной ячейке. Хорошо известно, что нарушение трансляционной симметрии приводит к возникновению локализованных состояний [7-10]. Если считать концевой атом дефектом, то возникающие локализованные состояния принято называть поверхностными, или шоклиевскими состояниями [8,9]. В молекулах конечной и весьма ограниченной длины аналогичные состояния будем называть квазилокальными.

Далее ограничимся наиболее простым случаем полиеновых молекул. Обычно проблема альтернирования длин связей здесь сводится к так называемой пайерлсовской димеризации, отвечающей чередующемуся расположению двойных и одинарных связей, причем конечные связи оказываются двойными в соответствии со стандартным написанием структурной формулы [1,6,11]:



Однако, особенности строения некоторых молекул таковы, что концевые связи оказываются несколько длиннее, чем следующие за ними, и в сопряженной цепи может быть выделен фрагмент



Как будет показано ниже, в структуре (2), в отличие от структуры (1), возможно возникновение квазилокальных уровней Шокли.

С нашей точки зрения, свойства цепочки (2) исследованы довольно слабо. Это обусловлено недостатками используемой модельной геометрии, применявшимися ранее приближениями в квантово-химических расчетах, неполнотой изученных свойств. Чаще всего системы типа (2) рассматривались в теории нейтральных топологических солитонов, где они возникают в результате двух "сбоев" (кинков) в регулярном чередовании укороченных и удлиненных связей [12,13]. По сути дела, на длинной цепочке моделировался постепенный переход от одной фазы димеризации (1) к другой (2) и область делокализации π -электронов не ограничивалась концевыми одинарными связями. В опубликованных расчетах недостаточно полно учитывались эффекты электронной корреляции, хотя в некото-

рых из них и применялись довольно гибкие модели многоэлектронных волновых функций [14,15]. Известно очень мало работ по вычислению и анализу электрических характеристик обсуждаемых структур — дипольной поляризуемости и гиперполяризуемости [16,17].

Цель настоящей работы состоит в теоретическом анализе различных типов альтернирования длин связей в сопряженных квазиодномерных молекулах с полным учетом кулоновской корреляции валентных электронов и в определении влияния конфигурации ядерного остова на оптические и нелинейно-оптические свойства.

В этой статье мы не стремились дать количественную трактовку сложных природных явлений, а старались получить качественное объяснение взаимосвязи структуры и свойств больших молекул с кратными связями в основной цепи сопряжения.

Модель и метод расчета

В качестве модели используем полиеновую линейную цепочку в π -электронном приближении Попла-Паризера-Парра. Равносвязанный вариант характеризуется одинаковыми резонансными интегралами $\beta_0 = -2.274$ эВ, расстояниями между атомами 1.4 А и кулоновскими интегралами межэлектронного отталкивания на одном центре 11.13 эВ. Межцентровые кулоновские интегралы вычислялись по формуле Оно [18]. Изменение межатомных расстояний моделировалось изменением резонансных интегралов β (в дальнейшем β_1 отвечает концевым связям, β_2 — следующим за ними связям и так далее).

Вычисления проведены максимально точным (при заданном гамильтониане) методом полного конфигурационного взаимодействия в операторной формулировке [19].

Значения электрических характеристик (дипольной поляризуемости и второй гиперполяризуемости) получены методом конечных возмущений численным дифференцированием энергетического функционала по напряженности пробного электрического поля по 7 равноотстоящим точкам [20].

Электронные состояния сопряженных цепочек в методе Хюккеля

Остановимся в начале на простой модели Хюккеля, реализующей простейший случай отсутствия межэлектронного отталкивания.

Рассмотрим цепочку четного числа ($N=2L$) атомов. Резонансные интегралы чередующихся связей удобно выразить через один параметр t : $\beta_1 = \beta_0 \cdot (1+t)$, $\beta_2 = \beta_0 \cdot (1-t)$, который изменяется в пределах $-1 \leq t \leq 1$. Легко видеть, что величина $1/t$ совпадает с обычно используемым параметром делокализации d [21]: $d = (\beta_1 + \beta_2) / (\beta_1 - \beta_2)$. Значению $t = 1$ отвечает система L изолированных этиленовых фрагментов, $t = 0$ — равносвязанная цепочка, $t = -1$ — цепочка $L-1$ изолированных этиленов плюс два отделенных концевых атома. Тем самым моделируется весь допустимый диапазон альтернированного изменения длин связей.

При $t \geq 0$ ($\beta_2/\beta_1 < 1$) и большом L существуют два набора одноэлектронных состояний (занятых и вакантных молекулярных орбиталей (МО)), разделенных "запрещенной" зоной или энергетической щелью ($\Delta\epsilon$). Энергии орбиталей вычисляются по формуле

$$\epsilon_{pi} = \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos \mu}, \quad (3)$$

где "—" отвечает занятым (i) МО, "+" — вакантным (p), а действительное μ (для любого L) находится из решения трансцендентного уравнения:

$$\beta_1 \sin(L+1)\mu + \beta_2 \sin L\mu = 0, \quad (4)$$

имеющего на интервале $[0, \pi]$ ровно L корней. Коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по атомным (с точностью до знака) имеют вид

$$C_{\mu,m} = A \sin\left(\frac{N+1-m}{2}\mu\right), \quad m = 2k-1; \quad C_{\mu,m} = A \sin\left(\frac{m}{2}\mu\right), \quad m = 2k, \quad (5)$$

$$k = 1, 2 \dots N/2.$$

$$A = 1 / \sqrt{\frac{N+1}{2} - \frac{\sin(N+1)\mu}{2\sin\mu}}.$$

Знаки четных и нечетных $C_{i,m}$ определяются следующим образом. У занятых МО:

$$C_{i,m} = \text{sign}(\sin L\mu) C_{\mu,m}, \quad m = 2k-1; \quad C_{i,m} = C_{\mu,m}, \quad m = 2k, \quad (6)$$

а у вакантных — из (6) по теореме парности для альтернантных систем. МО делокализованы по атомам всей цепочки, поэтому, по аналогии с твердым телом, их можно называть объемными.

Если $L \gg 1$, то $\Delta\varepsilon \approx 2|\beta_1 - \beta_2|$.

При $t \leq 0$ ($\beta_2/\beta_1 > 1$) уравнение (4) может иметь комплексный корень. Для $\mu = i\nu + m$ (n — целое) вместо (4) получается

$$\beta_1 \text{sh}(L+1)\nu - \beta_2 \text{sh} L\nu = 0, \quad (7)$$

а выражение для энергий имеет вид:

$$\varepsilon_{p,i}^l = \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 - 2\beta_1\beta_2 \text{ch} \nu}, \quad (8)$$

Коэффициенты разложения МО по атомным орбиталям в этом случае выражаются через гиперболические синусы:

$$C_{v,m}^l = A_l (-1)^{(N+1-m)/2} \text{sh} \frac{N+1-m}{2} \nu, \quad m = 2k-1; \\ C_{v,m}^l = A_l (-1)^{m/2} \text{sh} \frac{m}{2} \nu, \quad m = 2k, \\ k = 1, 2 \dots N/2. \quad (9)$$

$$A_l = 1 / \sqrt{-\frac{N+1}{2} + \frac{\text{sh}(N+1)\nu}{2 \text{sh} \nu}}.$$

Следовательно, орбитали сильно локализованы на концевых атомах цепочки, поэтому могут быть названы квазилокальными или поверхностными. (Для знаков $C_{i,m}^l$ правило несколько отлично от (6). У четных (или нечетных) коэффициентов в занятых МО необходимо изменить знак, если L четно).

Анализ уравнения (7) дает условие существования квазилокальных состояний:

$$0 < \frac{\beta_1}{\beta_2} \leq \frac{L}{L+1} \quad \text{или} \quad -1 < t \leq -\frac{1}{N+1}. \quad (10)$$

Таким образом, смещение t в область отрицательных значений приводит к пороговому отделению двух уровней (по одному от занятых и вакантных состояний) внутрь запрещенной зоны. Дальнейшее (от порога) уменьшение t ведет к “слипанию” квазилокальных состояний. Действительно, вводя обозначение $\lambda = \beta_2/\beta_1$ и преобразовывая уравнение (7) к степенному, получаем довольно хорошую оценку корня

$$\frac{N+1}{N+2} \lambda \leq e^\nu \leq \lambda. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (8), находим для правой границы

$$\varepsilon_{p,i}^l = \pm \beta_1 \frac{\lambda^{L-1}(\lambda^2 - 1)}{\lambda^{2L} - 1}, \quad (12)$$

что подчеркивает стремление к 0 одноэлектронных энергий вакантного и занятого квазилокальных состояний с ростом размера системы при $\lambda > 1$. Левая граница (11) имеет сходную асимптотику, так как отличается от правой всего лишь близким к 1 множителем (если $L \gg 1$). (Отметим, что аналогичные проблемы для сопряженных систем кластеров графита рассматривались ранее [22].) Полученная оценка (11) позволяет также определить зависимость переходного момента (Q) между квазилокальными состояниями и соответствующего вклада в продольную компоненту дипольной поляризуемости (α) от λ :

$$Q = \frac{N\lambda^{N+2}l}{2[\lambda^{N+2} - N(\lambda^2 - 1)]}, \quad \alpha \approx N^2 l^2 \lambda^{N/2} / \beta_1. \quad (13)$$

Здесь l — длина связи. Видно, что при уменьшении t переходный момент Q очень слабо зависит от λ и оказывается пропорциональным N , как и в равновязанных цепочках. Од-

нако вклад в поляризуемость возрастает очень быстро за счет малой величины энергетической щели (12) и является определяющим для всей молекулярной системы.

Отличие электронного строения цепочки (2) от (1) заключается не только в наличии особых квазилокальных состояний, но и в специфике всех объемных энергетических уровней, определяющих в конечном счете интегральные свойства системы: распределение электронной плотности, полную энергию и др.

Слабое альтернирование длин связей затрагивает прежде всего МО с одноэлектронными энергиями вблизи энергетической щели, в чем легко убедиться, записав приближенное решение уравнения (4) в виде

$$\lambda \approx 1: \quad \mu_k = \frac{2k\pi}{N+1} - \frac{1-\lambda}{N+1} \operatorname{tg} \frac{k\pi}{N+1}, \quad (14)$$

$$N \gg 1; \quad r \approx 1;$$

$$k = r: \quad \mu_r = \frac{2r\pi}{N} + \frac{(\lambda-3)r\pi}{N^2}; \quad k = \frac{N-r}{2}: \quad \mu_r = \pi - \frac{2(1-\lambda)}{(r+1)\pi} - \frac{(r+1)\pi}{N}.$$

Поправка к равновязанной модели отличается только знаком в системах (1) и (2).

Сильное альтернирование может быть описано с помощью другого приближенного решения уравнения (4), но уже отдельно для каждой из цепочек:

$$\lambda \ll 1: \quad \mu_k = \frac{k\pi}{L+1} + \frac{\lambda}{L+1} \sin \frac{k\pi}{L+1}, \quad k = 1, 2, \dots, L, \quad (15)$$

$$\lambda \gg 1: \quad \mu_k = \frac{k\pi}{L} + \frac{1}{L\lambda} \sin \frac{k\pi}{L}, \quad k = 1, 2, \dots, L-1. \quad (16)$$

Подстановка (15) и (16) в (3) дает энергии объемных МО:

$$\lambda \ll 1: \quad \epsilon_k = \pm(\beta_1 + \beta_2 \cos \frac{k\pi}{L+1}), \quad (17)$$

$$\lambda \gg 1: \quad \epsilon_k = \pm(\beta_2 + \beta_1 \cos \frac{k\pi}{L}). \quad (18)$$

Сопоставление (17) и (18) показывает, что в обеих системах ширина запрещенной зоны определяется большим по модулю резонансным интегралом связи, а ширины занятой и вакантной зон — меньшим по модулю резонансным интегралом. В целом объемные МО цепочек (1) и (2) очень сходны, однако (как это видно по знаменателям формул (15) - (18)) мы имеем дело с молекулами как бы разной длины, причем эффективная длина (2) на два атома (один этиленовый фрагмент) меньше, чем (1). Действительно, пренебрегая вторыми слагаемыми в (15) и (16) и подставляя эти значения в (5), убеждаемся в равенстве нулю концевых порядков связей цепочки (2). Более того, $C_{k,m}$ первого и N -ного атомов всех объемных МО равны нулю, то есть димеризованная система сокращается на два крайних атома. Окончательно электронный баланс устанавливается за счет дважды заполненного квазилокального уровня.

Полученные оценки (15) - (18) показывают, что делокализованные МО незначительно влияют на электрические характеристики рассматриваемых цепочек при любом способе альтернирования длин связей и здесь вполне применимы надежно установленные ранее рядом авторов закономерности [21].

Таким образом, описанная выше перестройка энергетического спектра сопряженных цепочек при переходе от системы (1) к (2) за счет возникновения квазилокальных состояний существенно сказывается на оптических и нелинейно-оптических свойствах. Энергия длинноволнового перехода с усилением "неправильного" альтернирования длин связей быстро стремится к нулю, а дипольная поляризуемость и, тем более, гиперполяризуемость начинает быстро возрастать. Включение в расчет межэлектронного отталкивания и учет электронной корреляции, как показано ниже, несколько сглаживают этот эффект. Однако характерные детали хюккелевской картины сохраняются.

Альтернирование длин связей в методе полного конфигурационного взаимодействия

В этом разделе приведем результаты расчетов 12-атомной цепочки в методе полного конфигурационного взаимодействия (ПКВ). Из-за огромного количества вариационных параметров здесь трудно ввести простой однозначный критерий локальности состояния. Однако можно уверенно проследить за поведением волновой функции и различными свойствами электронной системы при альтернировании длин связей.

Начнем с основного электронного состояния. В качестве первого примера приведем порядки связей P_{ij} (табл.1).

Таблица 1. Порядки связей 12-атомной цепочки при различных значениях t в методе ПКВ

t	P_{12}	P_{23}	P_{34}	P_{45}	P_{56}	P_{67}
1.00	0.981	0	0.981	0	0.981	0
0.50	0.959	0.126	0.951	0.127	0.951	0.127
0.02	0.847	0.387	0.768	0.423	0.752	0.431
0	0.831	0.412	0.740	0.457	0.719	0.467
-0.02	0.810	0.442	0.705	0.497	0.678	0.510
-0.05	0.766	0.500	0.633	0.575	0.596	0.593
-0.10	0.652	0.624	0.476	0.726	0.432	0.748
-0.20	0.453	0.796	0.288	0.870	0.268	0.878
-0.50	0.191	0.940	0.128	0.951	0.127	0.951
-1.00	0	0.981	0	0.981	0	0.981

Видно, что в области $t \sim -0.1$ происходит резкая перестройка электронной плотности. При переходе от крайнего атома к середине молекулы альтернирование P_{ij} изменяется на обратное по сравнению с равновязанной геометрией. Показательно, что в этой же области в модели Хюккеля отщепляются квазилокальные уровни: $N = 12$; $t = -1/13 = -0.077$, и происходит перестройка делокализованных МО. Следовательно, при одних и тех же значениях t изменяются не только свойства (или тип) одного занятого одноэлектронного состояния, но и многоэлектронное основное состояние в целом.

Второй пример относится к многоэлектронной коллективности (κ) [23]; ее зависимость от параметра альтернирования иллюстрируется рис. 1.

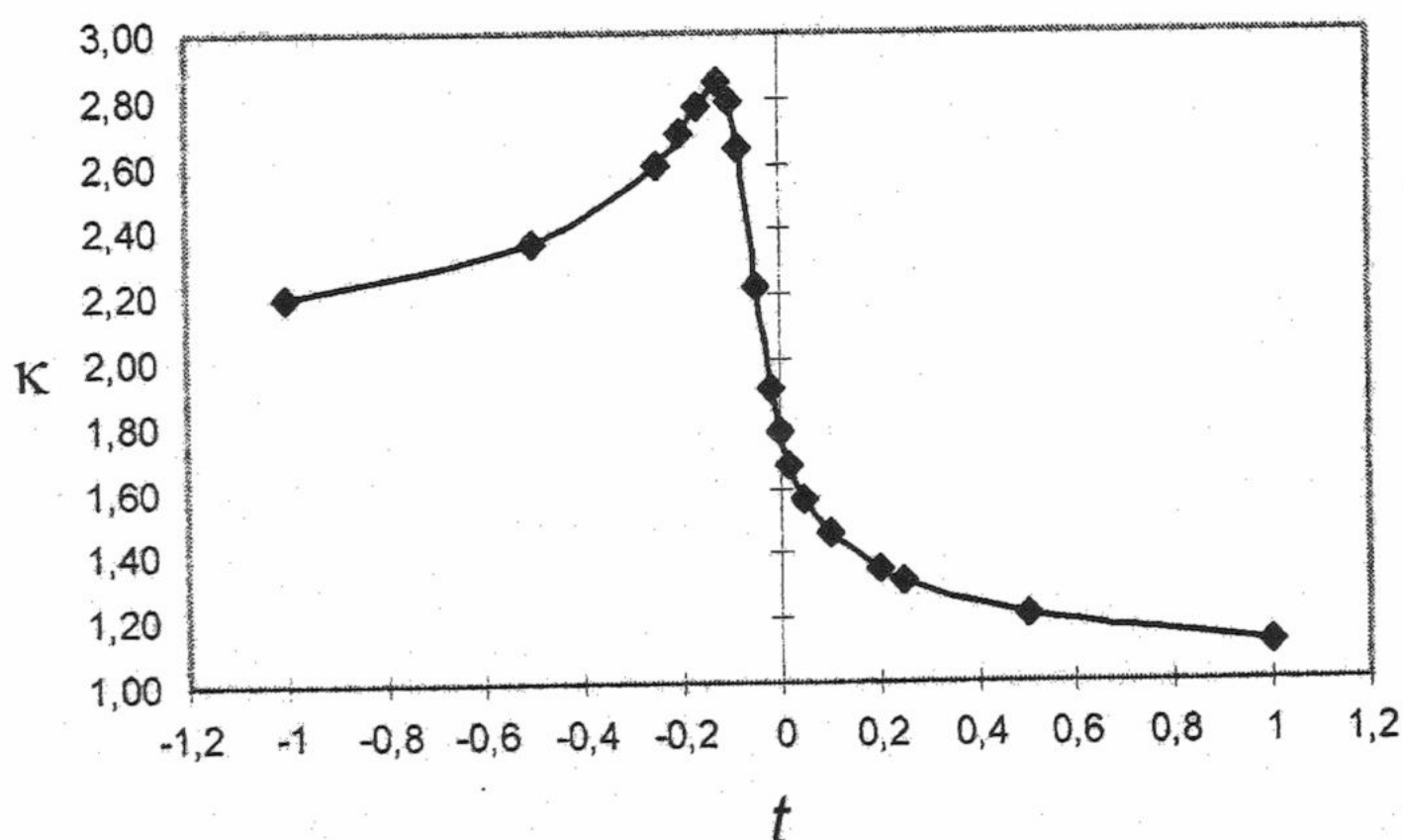


Рис. 1. Зависимость коллективности (κ) основного электронного состояния от параметра альтернирования t .

В области $t \sim -0.1$ наблюдается явная особенность. Кривая $\kappa(t)$ имеет несимметричный вид, причем на интервале $t = -1 \dots -0.5$ коллективность состояния примерно в 2 раза больше, чем на интервале $0.5 \dots 1$. В целом резкое возрастание $\kappa(t)$ при переходе в отрицательную область параметра t характеризует основное электронное состояние как существенно многоконфигурационное. Дальнейшее уменьшение коллективности связано с частичным развалом сопряженной системы. Левая половина рисунка скорее типична для триплетных, чем для синглетных состояний, что указывает на бирадикальную природу "неправильно" альтернированной цепочки. Отметим, что в модели Хюккеля $\kappa(t) = 1$ во всей области изменения t .

Третий пример состоит в анализе весового состава волновой функции ПКВ, проведенного согласно известному методу [23]. Будем исходить из наглядной картины представления волновой функции в виде суперпозиции взаимодействующих валентных схем. Обозначим через W_0 суммарный вес всех ковалентных структур, через W_1 - однократно-ионных структур, через W_2 — двукратно-ионных и т. д. Тогда, по определению: $W_0 + W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6 = 1$ в 12-атомной сопряженной системе. Изменение величин W при варьировании длин связей приведено на рис. 2.

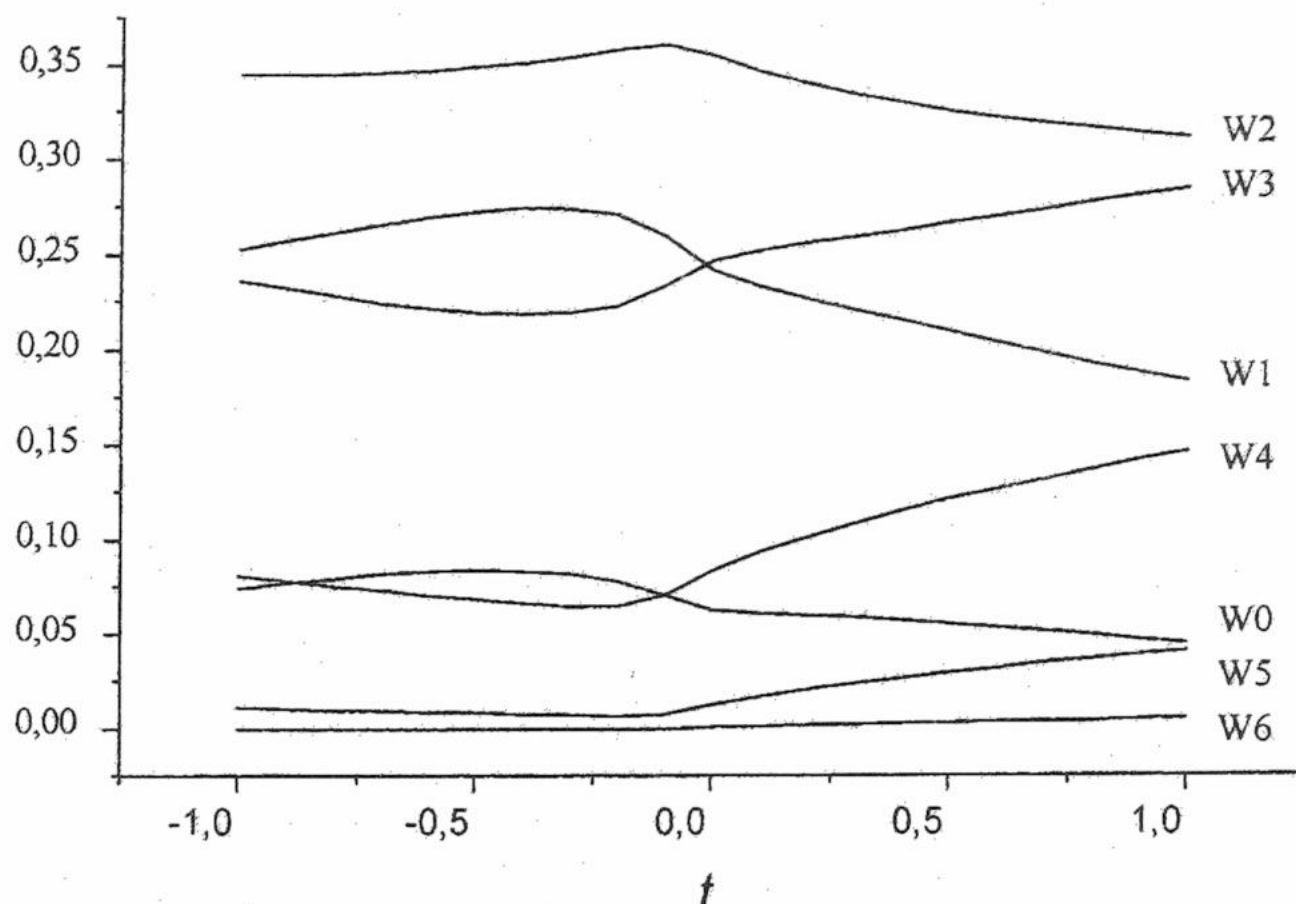


Рис. 2. Зависимость весового состава волновой функции основного состояния от параметра альтернирования t .

Отсюда можно сделать несколько выводов. Во-первых, главный вклад в волновую функцию основного состояния во всем теоретически допустимом диапазоне изменения t вносят двукратно ионные валентные схемы. Во-вторых, вес ковалентных структур оказывается незначительным и не превышает 10%. В-третьих, наблюдается симметрия относительно некоторых средних значений:

$$W_0 \leftrightarrow W_3, W_1 \leftrightarrow W_4, W_2 \leftrightarrow W_5. \quad (19)$$

В-четвертых, общий весовой состав волновой функции слабо зависит от типа и величины альтернирования длин связей. И, наконец, необходимо отметить присутствие всех типов валентных схем в "крайних" точках $t = 1$ и $t = -1$, где резонансные интегралы между этиленовыми фрагментами равны нулю и соответствующие порядки связей также равны нулю. Казалось бы, что здесь все веса, кроме W_0 и W_1 , должны равняться нулю, так как они соответствуют межфрагментному переносу электрона, а сами фрагменты — изолированы. В действительности такой перенос присутствует и осуществляется за счет дальнего действующего кулоновского взаимодействия электронов, а в терминах используемой модели — за счет двухцентровых интегралов межэлектронного отталкивания. Между этиленовыми фрагментами наблюдается дисперсионное взаимодействие, теоретически описываемое эффектами электронной корреляции. Пренебрежение последними, например, в ограниченном по спину методе Хартри-Фока (ОХФ) или в методе Хюккеля, существенно изменяет наблюдаемую картину. В этих методах, в силу свойств одноэлектронной матрицы плотности:

$$q^2 = q, \quad (20)$$

вместо (19) реализуются строгие равенства:

$$W_0 = W_6, W_1 = W_5, W_2 = W_4, \quad (21)$$

которые говорят о явной переоценке ионного вклада в волновую функцию при любом значении t . Например, при $t = 0$ в ОХФ имеем:

$$W_0 = 0.007, W_1 = 0.071, W_2 = 0.242, W_3 = 0.359$$

Отклонение весового состава ПКВ от симметричного (21) можно трактовать как меру влияния корреляционных эффектов на характеристики электронного распределения в сопряженной цепочке.

Перейдем теперь к обсуждению электрических свойств основного состояния. Зависимости средних значений дипольной поляризуемости и второй гиперполяризуемости от

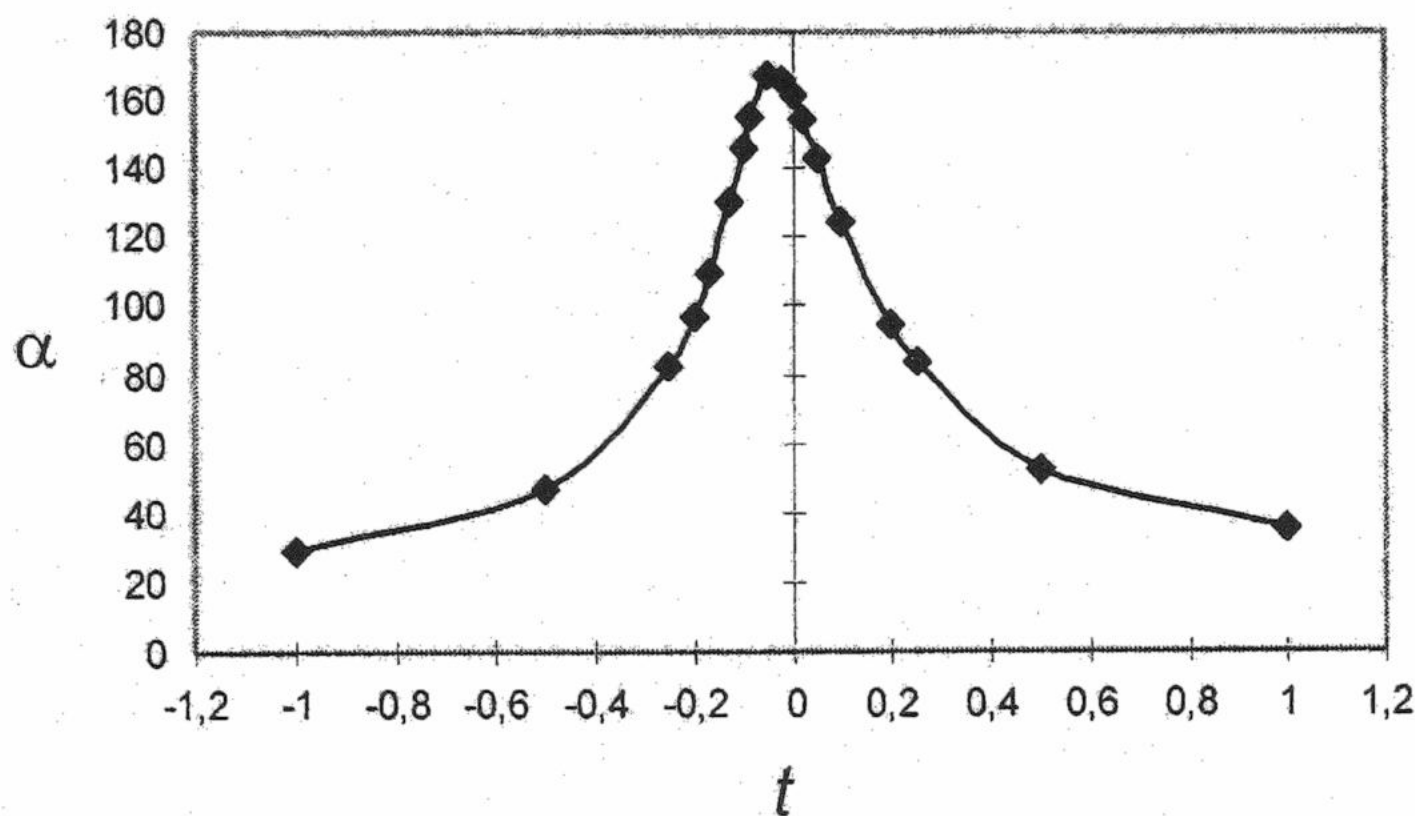


Рис. 3. Зависимость дипольной поляризуемости (ат. ед.) от параметра альтернирования t .

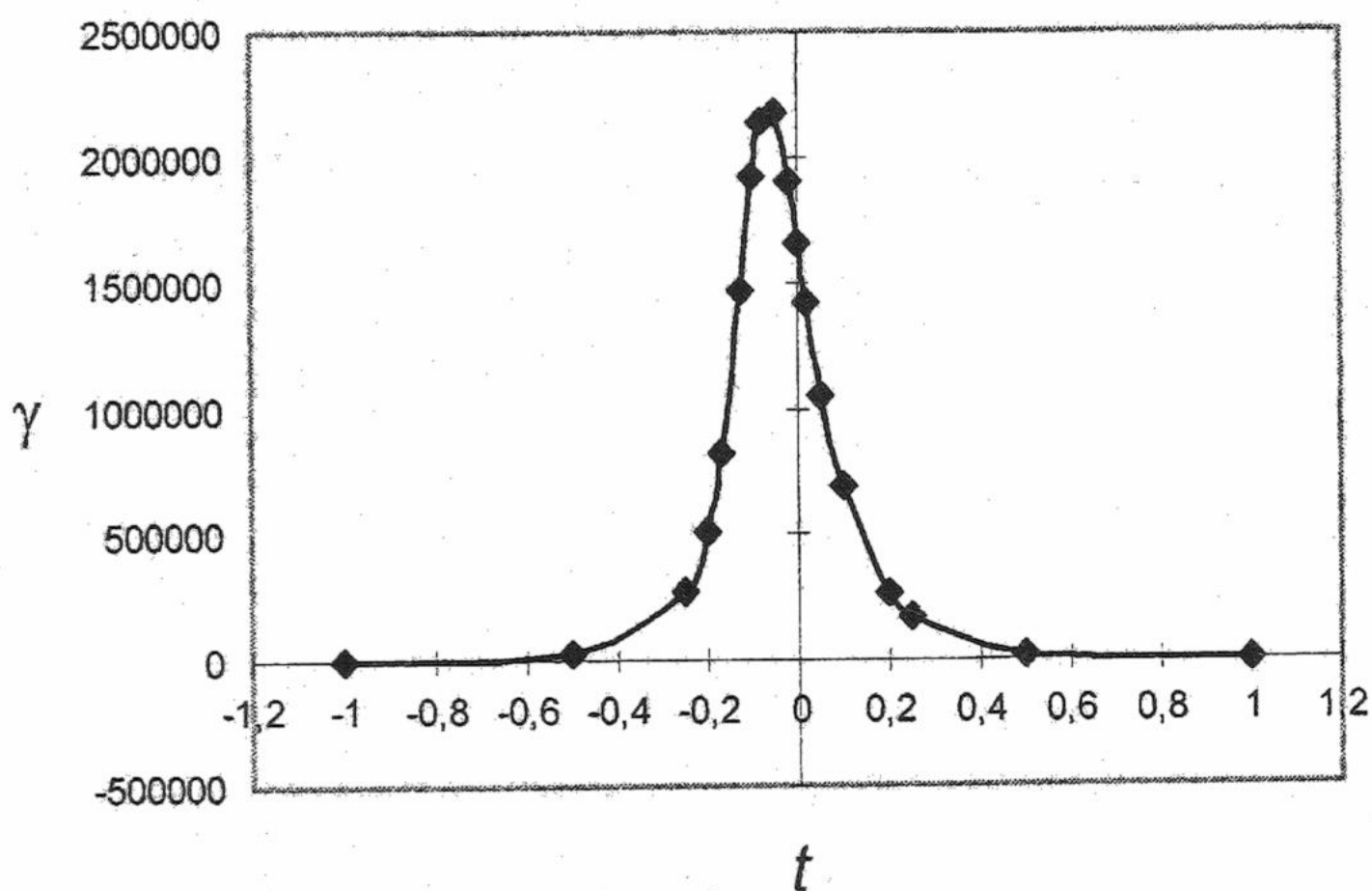


Рис. 4. Зависимость второй гиперполяризуемости (ат. ед.) от параметра альтернирования t .

в анализе структуры и наличии топологических дефектов в полиацетилене.

Особо следует подчеркнуть, что игнорирование межэлектронного отталкивания в модели Хюккеля приводит к неограниченному росту α и γ при $t \rightarrow -1$, а пренебрежение эффектами электронной корреляции сильно завышает расчетные значения α и даже изменяет знак γ в ограниченном по спину методе Хартри - Фока. Примеры приведены в таблице 2.

В этой связи необходимо отметить работу, где ранее была вычислена зависимость величины α полиеновых молекул с поляронным и солитонным дефектами от длины цепи сопряжения [16]. Расчеты были проведены как раз методом ОХФ без учета кулоновской корреляции электронов и только при одном значении t . Поэтому данные из [16] вряд ли могут претендовать на адекватное объяснение физической картины явления.

параметра альтернирования приведены на рис.3 и 4. В обоих случаях графики имеют симметричный вид с немного смещенным влево максимумом. Относительный рост α при уменьшении t от 0.2 к -0.1 достигает двух раз, а γ — семи раз. Эти данные указывают на структурные особенности молекулярных систем, которые могут обладать высокой молекулярной рефракцией и нелинейно-оптической активностью (НЛО). А именно, в условиях существования квазилокальных молекулярных состояний в сопряженных цепочках с удлиненными концевыми связями. Последний вывод можно использовать для рекомендаций по синтезу новых органических веществ с заведомо большими значениями нелинейного отклика на внешнее электрическое поле. Полученные нами данные указывают также на перспективность применения НЛО эффектов

Таблица 2. Электрические характеристики α (ат.ед.) и $\gamma \cdot 10^{-6}$ (ат.ед.) 12-атомной цепочки в ограниченном по спину методе Хартри - Фока

t	α	γ
0.050	240	0.99
0.020	278	1.27
0.000	308	1.48
-0.020	343	1.67
-0.050	407	1.88
-0.100	549	1.34
-0.125	639	0.12
-0.167	809	-4.31
-0.200	932	-8.35

Особый интерес с точки зрения приложений имеют спектральные характеристики сопряженных цепочек [1,3,6,15,21,24,25]. Результаты выполненных по известной методике [26] расчетов энергий длинноволновых переходов $1A_g^- \rightarrow 2A_g^-$, $1A_g^- \rightarrow 1B_u^+$, $1A_g^- \rightarrow 2B_u^+$ приведены на рис. 5. На рис. 6 показаны зависимости сил осцилляторов f от параметра альтернирования t . Видно, что обычным образом альтернированная цепочка имеет последовательность возбужденных термов $1B_u^+$, $2A_g^-$, $2B_u^+$ со значительной силой осциллятора $1A_g^- \rightarrow 1B_u^+$ перехода. При $t \approx 0.2$ нижним по энергии оказывается терм той же симметрии, что и основное состояние. Положение в спектре и электронная природа $2A_g^-$ терма обусловлены эффектами межэлектронного взаимодействия и кулоновской корреляции [15,24,25]. Видимо, это состояние и является ответственным за слабое поглощение внутри энергетической щели ($\Delta\epsilon$) в длинных полиеновых молекулах и транс-полиацетилене. Действительно, экспериментально установленное альтернирование длин связей δR примерно равно 0.08 Å, что при обычной аппроксимации $\beta(R) = \beta_0 + \beta' \cdot \delta R$ и стандартных значениях полуэмпирических параметров ($\beta_0 = -2.274$ эВ; $\beta' \approx 2.2...3.5$ эВ/Å) [15] приводит к $t \approx 0.08...0.12$. В этой области наши данные не противоречат экспериментальным: для 12-атомной цепочки величина $\Delta\epsilon$ составляет 3.65 эВ, а энергия уровня $2A_g^-$ равна 2.73 эВ [25].

Из рис.5 видно, что в области $t \approx -0.1$ энергии всех трех рассчитанных состояний имеют минимум и дальнейшее уменьшение t сопровождается возрастанием энергий с одновременным "обменом" интенсивностями между переходами $1A_g^- \rightarrow 1B_u^+$, $1A_g^- \rightarrow 2B_u^+$. Этот эффект целиком обусловлен межэлектронным взаимодействием, так как модель Хюккеля приводит к уменьшению энергий состояний $2A_g^-$, $1B_u^+$ до нуля. В пренебрежении межэлектронным взаимодействием терм $1B_u^+$ описывается однократно-возбужденной конфигурацией, соответствующей переходу электрона с верхней занятой МО на нижнюю вакантную, то есть соответствует переходу между квазилокальными уровнями. Терм $2A_g^-$ отличается от $1B_u^+$ тем, что вместо одного электрона происходит переход двух электронов между теми же МО [15]. Если распространить найденную выше из экспериментальных данных оценку для t на цепочку (2), то можно считать, что в интервале физически оправданных значений полуэмпирических параметров энергии термов $2A_g^-$, $1B_u^+$ практически линейно уменьшаются при уменьшении t и вряд ли в этом интервале проходят через минимум. Приведенные данные позволяют предположить, что объяснение внутрищелевого поглощения по механизму образования нейтральных солитонов с переходом $1A_g^- \rightarrow 1B_u^+$

[3,12,15] вряд ли является удачным из-за малой подвижности $1B_u^+$ терма при деформации ядерного остова (сдвиг ϵ 3.9 $\rightarrow$ 3.3 эВ при изменении t от 0.1 до -0.1). Скорее всего, поглощение обусловлено переходом $1A_g^- \rightarrow 2A_g^-$, разрешенным вибронным и межмолекулярным взаимодействиями (сдвиг ϵ $2A_g^-$ терма 3.2 $\rightarrow$ 1.3 эВ при изменении t от 0.1 до -0.1).

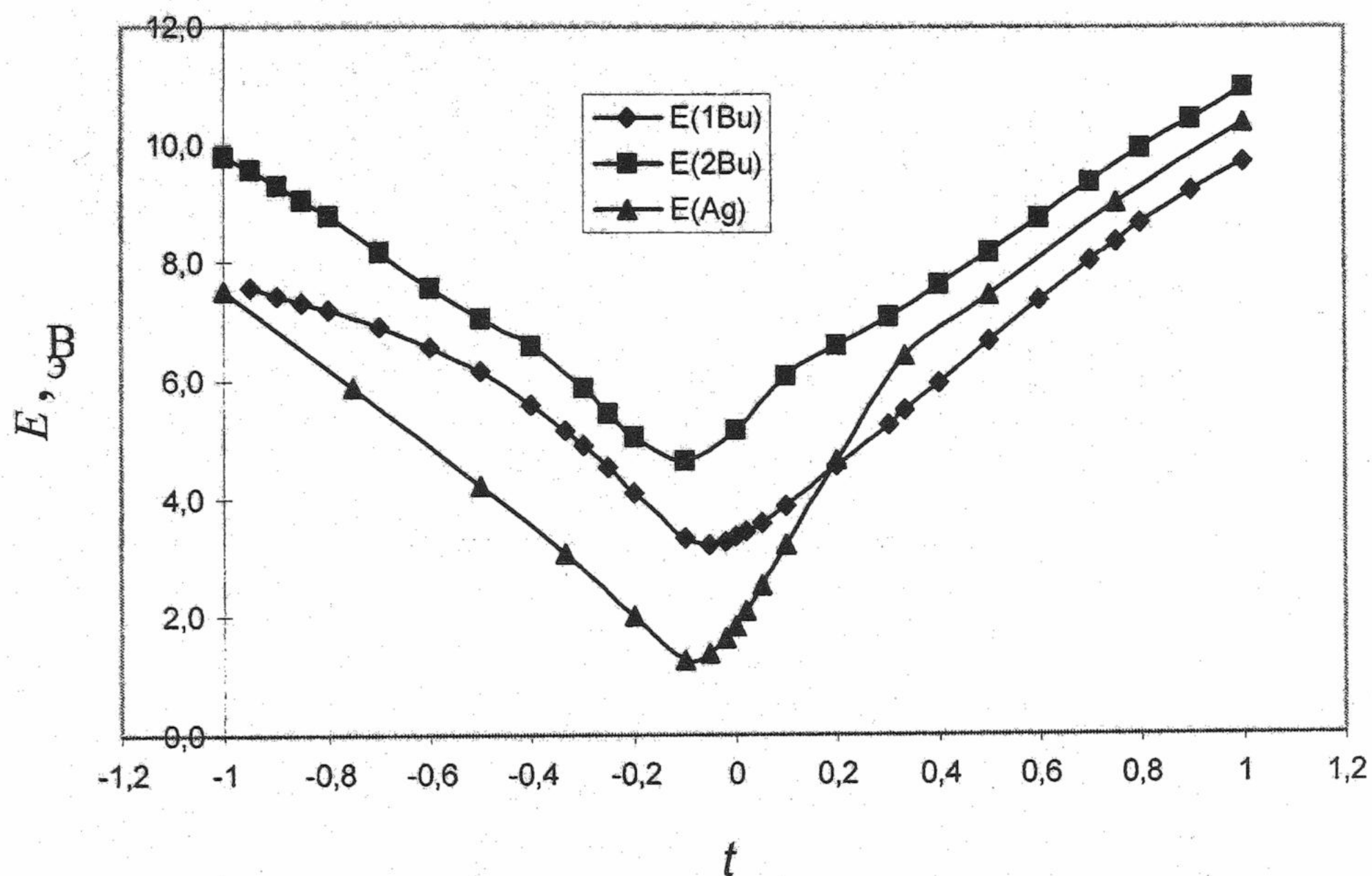


Рис. 5. Зависимость энергий электронных переходов от параметра альтернирования t .

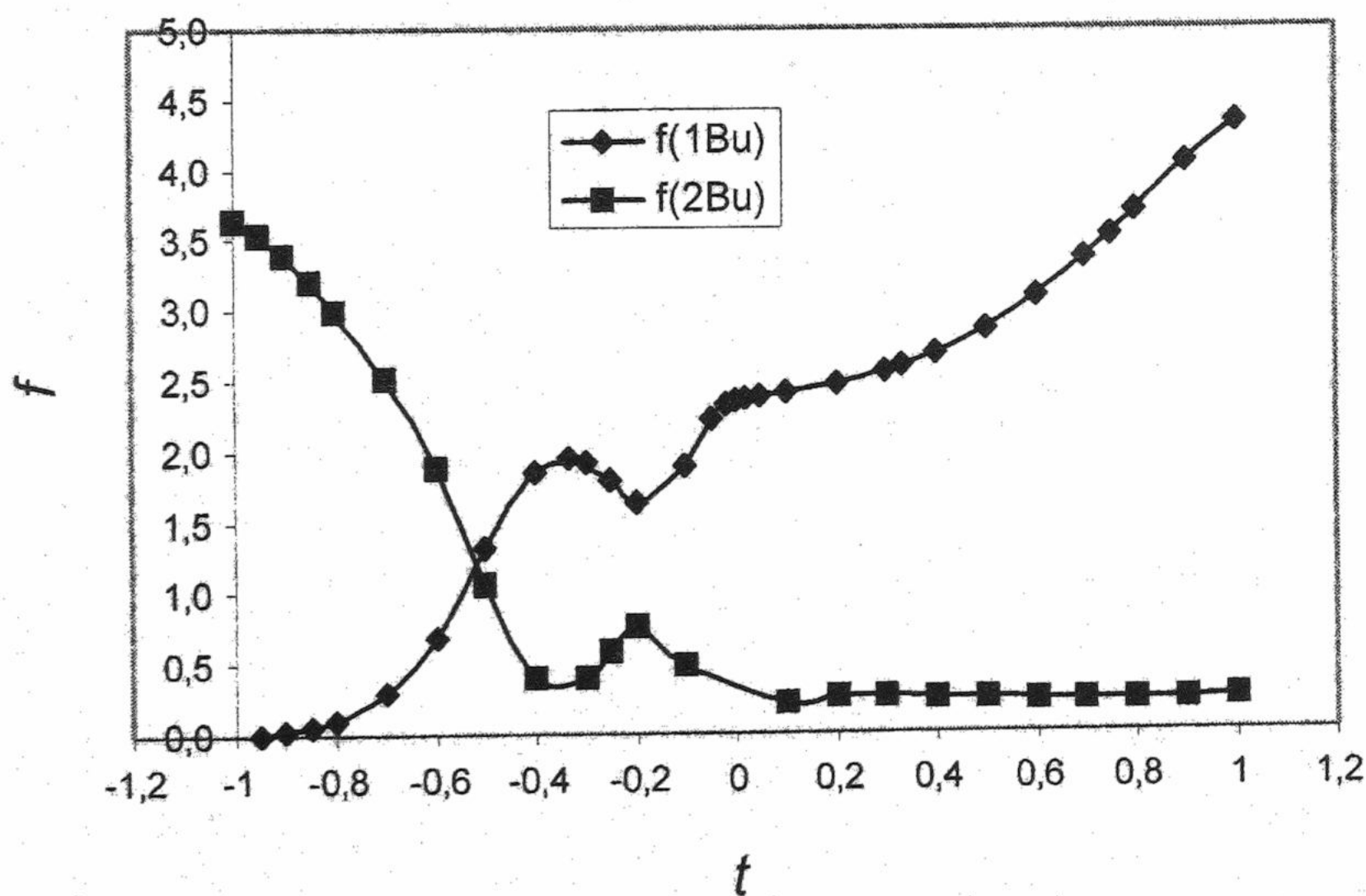


Рис. 6. Зависимость силы осцилляторов оптически разрешенных переходов от параметра альтернирования t .

Располагая данными об энергиях и силах осцилляторов двух разрешенных электронных переходов, легко оценить α как сумму по состояниям. Неожиданно такая оценка показывает, что практически вся величина поляризуемости заключена в двух нижних переходах во всем интервале изменения t . В табл. 3 приведены отдельные вклады: $\alpha(I)$ - первого и $\alpha(II)$ - второго переходов, их сумма и точное значение α .

Таблица 3. Вклады в дипольную поляризуемость (ат.ед.) отдельных переходов

t	$\alpha(I)$	$\alpha(II)$	$\alpha(I)+\alpha(II)$	α
1.0	33.99	1.47	35.46	35.63
0.5	47.32	2.68	50.00	52.97
0.1	118.24	4.21	122.45	124.37
-0.1	125.64	16.65	142.29	145.62
-0.5	25.79	15.76	41.55	46.93
-0.7	4.60	27.74	32.34	36.00
-1.0	0	28.15	28.15	29.21

Совпадение (в пределах нескольких процентов) значений $\alpha(I)+\alpha(II)$ с точным значением α во всем диапазоне изменения t указывает на то обстоятельство, что в полном спектре линейных сопряженных цепочек отсутствуют другие, помимо исследованных, интенсивные электронные переходы. Следовательно, для квазиодномерных полисопряженных систем может быть оправдан метод расчета дипольной поляризуемости как ограниченной суммы по состояниям.

Литература

1. Овчинников А.А., Украинский И.И., Квенцель Г.Ф. Успехи физических наук. 1972. Т.108, №1. С.81-111.
2. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Успехи химии. 1977. Т. 46, №10. С.1835-1870.
3. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.
4. Мисуркин И.А. Физика многочастичных систем. 1989. №16. С.44-53.
5. Мисуркин И.А., Фролов А.П. Журн. физ. хим. 1990. Т.64, №8. С.2203-2208.
6. Шусторович Е.М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М.: Наука, 1967. 109 с.
7. Волькенштейн Ф. Ф. Электропроводность полупроводников. М.-Л.: ОГИЗ, 1947. 352 с.
8. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
9. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973. 232 с.
10. Левин А.А. Журн. физ. хим. 1985. Т.59. №5. С.1167-1179.
11. Украинский И.И. ЖЭТФ. 1979. Т.76. №2. С.760-769.
12. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Phys. Rev. B. 1980. V. 22. №4. P.2099-2111.
13. Украинский И.И. Физика многочастичных систем. 1988. №13. С.89-97.
14. Куприевич В.А. ТЭХ. 1986. Т.22, №3. С.263-270.
15. Куприевич В.А. ТЭХ. 1986. Т.22, №4. С.385-393.
16. Villesuzanne A., Hoarau J., Ducasse L., Olmedo L., Hourquebie P. J. Chem. Phys. 1992. V.96. №1. P.495-503.
17. Bredas J.L. et. al. Chem. Rev. 1994. V.94. P.243-278.
18. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. М.: Химия. 1986. 248 с.
19. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Иванов В.В. Журн. структ. химии. 1989. Т.30, №5. С.3-11.
20. Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю. Теор. и эксперим. химия. 1993. Т.29, №4. С.338-342.
21. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов: В 2-х томах. Т.2./ Под ред. Д. Шемлы, Ж. Зисса. М.: Мир. 1989. 248 с.

22. Белый А.А., Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Теор. и эксперим. химия. 1977. Т.13. №2. С.157-164.
23. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Мохамад С. Теор. и эксперим. химия. 1990. Т.26. №5. С.513-525.
24. Orlandi G., Zerbetto F., Zgierski Z. Chem. Rev. 1991. V.91. P.867-891.
24. Soos Z.G., Ramasesha S. Phys. Rev. B. 1984. V. 29, №10. P.5410-5421.
25. Лузанов А.В., Иванов В.В. Журн. структ. химии. 1997. Т.38, №6. С.1029-1037.

Поступила в редакцию 14 марта 2000

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical series. Issue 5(28). Yu.F.Pedash, V.V.Ivanov, A.Yu.Semenov, O.A.Zhikol. Optical and nonlinear-optical properties of quasi-one-dimensional conjugated molecules: the influence of the alternation of bond lengths in the method of full configuration interaction.

The low energy electron terms, dipolar polarizability (α) and second hyperpolarizability (γ) have been calculated in the π -electronic approximation with full account of all excited configurations for a 12-atom conjugated chain with different alternation of bond lengths. The lengthening of end bonds is shown to result in the increase of α (2 times) and γ (7 times). For equibound geometry the long-wave transition is the forbidden transition into a state with the same symmetry as the ground state. The oscillator strength of the first allowed transition depends on the alternation of bond lengths in a complicated manner and tends to zero with the lengthening of the end bonds.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 541.124+621.762

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ С МНОГОСВЯЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ЕГО СПЕКАЕМОСТЬ В СВОБОДНОНАСЫПАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2000 В.Н.Колесников, Р.И.Попов

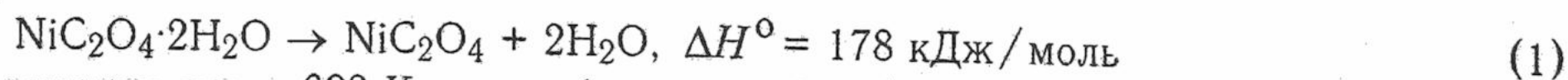
Высокодисперсные порошки никеля, полученные термическим разложением оксалата и формиата металла, в свободном состоянии представляют собой бидисперсную систему с большой активностью к спеканию. Обсуждается механизм формирования пористых частиц порошка никеля с многосвязной поверхностью и особенности спекания, которое сопровождается большой линейной (до 55%) и объемной (до 90%) усадкой при высокой остаточной пористости.

Существует несколько способов получения высокодисперсных порошков никеля с различной величиной, морфологией и структурным состоянием частиц, а также различной степенью их агрегации в свободном состоянии [1-3]. Влияние способа получения на кинетику спекания и свойства спеченных образцов рассмотрено в ряде работ [1-6]. Установлено, что для ультрадисперсных порошков металла спекаемость имеет особенности кинетики и механизма переноса массы, обусловленные малым размером частиц порошка (10-100 нм). Это проявляется в высокой активности к спеканию даже при низких температурах, проходящему с участием таких механизмов переноса, как коалесценция и зернограничное скольжение [5, 6].

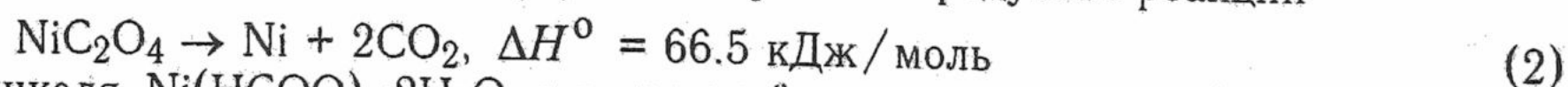
Отмеченные особенности присущи порошку никеля, представляющему собой компактные частицы с топологически односвязной поверхностью, например, карбонильного происхождения или полученному конденсацией паров металла. Представляет интерес исследование спекаемости высокодисперсного порошка никеля, состоящего из пористых частиц с большой удельной поверхностью, которая является топологически многосвязной. Такие частицы, имеющие сквозную пористость, образуются при термоллизе кристаллогидратов некоторых солей никеля. В данной работе рассмотрена спекаемость порошков никеля, полученных при термическом разложении оксалата и формиата никеля.

Методика получения порошка металла включает синтез соли и ее термоллиз.

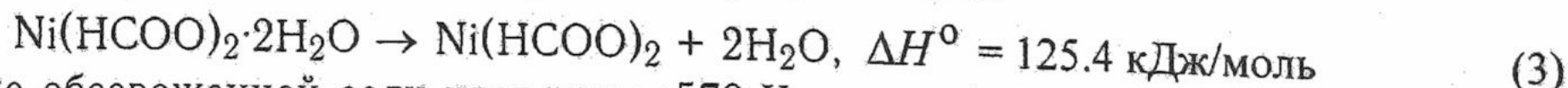
1. Порошок оксалата никеля $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с величиной кристаллов 1-5 мкм был получен осаждением из водного раствора щавелевокислого натрия при добавлении раствора азотнокислого никеля. Термоллиз соли проходит в две стадии: сначала дегидратация при $T \approx 530 \text{ K}$



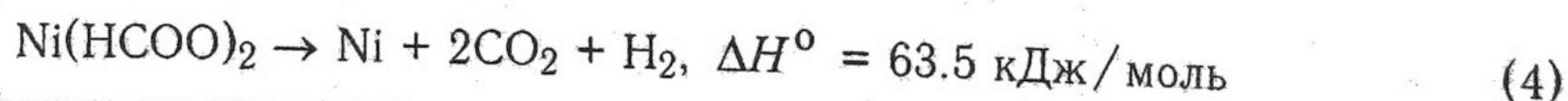
а затем разложение при $\approx 603 \text{ K}$ в атмосфере газообразных продуктов реакции



2. Формиат никеля $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с величиной кристаллов 1-10 мкм был получен приливанием концентрированной муравьиной кислоты к свежеполученному основному карбонату никеля. Дегидратация соли проходит при $T \approx 440 \text{ K}$.



Разложение обезвоженной соли идет при $\approx 570 \text{ K}$ в атмосфере газообразных продуктов реакции



Формирование фазы металла при термоллизе кристаллогидратов карбоксилатов никеля

Рассмотрим, что происходит при нагревании кристалла соли на всех этапах превращения исходного кристаллогидрата в конечный продукт — частицу порошка никеля. Состояние отдельной порошинки определяется не только условиями термоллиза, но и генезисом исходного кристаллического вещества. Структурные изменения в кристаллогидрате соли,

происходящие при дегидратации, оказывают влияние на микроструктуру частиц порошка никеля, формирующихся при последующем разложении обезвоженной соли.

В структуре кристаллогидратов оксалата никеля и формиата никеля молекулы воды входят в координационную сферу атомов металла. В оксалате никеля атомы кислорода двух молекул воды находятся в аксиальном положении кислородного октаэдра вокруг каждого атома никеля, а слой из лент $-M-C_2O_4-M-C_2O_4-$ связаны водородными связями [7] и чередуются со слоями молекул воды. В формиате имеется два типа атомов никеля. У одного октаэдрическое окружение состоит из шести атомов кислорода шести формиат-ионов, а у другого — из двух формиат-ионов и четырех молекул воды [8]. При дегидратации структура претерпевает существенные изменения. Наряду с фрагментацией блоков мозаики, сдвигом лент и слоев структурного мотива, идет формирование микропор на месте удалившейся воды. Эти изменения частично прослеживаются при анализе дебаеграмм [9] и, кроме того, подтверждаются значительным возрастанием удельной поверхности порошка соли вследствие образования микропор.

В табл. 1 приведены наши данные по адсорбции азота (метод БЭТ, 77 К), показывающие возрастание более чем на порядок удельной поверхности порошка оксалата никеля при его дегидратации и изменение ее при последующем разложении соли и спекании образовавшегося порошка металла.

Таблица 1. Изменение удельной поверхности S (m^2/g) в процессе разложения оксалата никеля при 603 К и последующем прогреве образовавшегося порошка никеля. Исходный порошок соли имел $S = 5.1 m^2/g$. В скобках указана доля разложившегося порошка

После дегидратации соли при 533 К	После прогрева соли и полученного порошка никеля в течение минут			
	5 (0.1)	15 (0.4)	30 (0.8)	60 (1.0)
69.5	76.9	83.6	81.3	15.0

По мере развития реакции (2) и (4) кристалл соли и образующаяся фаза металла претерпевают химическое диспергирование вследствие нескольких причин. Образованию ультрадисперсных кристаллов никеля способствует множественность центров разложения в объеме кристалла соли, которыми являются дефекты структуры и поверхность микропор, возникших при дегидратации. Как отмечается во многих работах, например, [2, 10], разложение соли может начинаться не только на внешней поверхности кристалла, но и в объеме на дефектах структуры. Механические напряжения в таких ядрах реакции могут приводить к диспергированию вследствие растрескивания кристалла. Еще одной причиной диспергирования является значительный отрицательный объемный эффект ($\Delta V/V \approx 70\%$), обусловленный различием плотности соли и металла (2.3 и 8.9 г/см³ соответственно).

Одновременно, по мере соприкосновения образовавшихся ультрадисперсных кристаллов металла, идет их взаимное припекание по механизму пластического течения и поверхностной диффузии [4, 6], приводящее к образованию пористого сростка — агломерата. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что каждая образовавшаяся поршинка представляет собой сросток взаимноприпеченных микрокристаллов никеля величиной 20-100 нм [9, 11], имеющий фрактальную структуру с разветвленной системой каналов и пустот. Величина сростков, в среднем, соответствует величине исходного кристалла соли, а степень агрегирования микрокристаллов зависит от условий разложения, увеличиваясь, как правило, с повышением температуры и длительности нагрева. На рис. 1 приведены кристаллы соли и образовавшиеся из них частицы порошка никеля. Микропоры, возникшие при дегидратации, в процессе дальнейшего разложения соли преобразуются в макропоры, хорошо видные на рис. 1. Сквозные поры, пронизывающие частицу порошка, определяют многосвязность поверхности, которая топологически гомеоморфна сфере с l ручками, где каждая из l ручек соответствует сквозной поре [12]. По мере формирования сростков взаимное припекание микрокристаллов сопровождается уменьшением удельной поверхности S . Площадь поверхности сначала возрастает при дегидратации и разложении соли, а затем уменьшается в результате спекания (табл.1).

Спекание свободнасыпанного порошка

Полученный порошок металла представляет собой бидисперсную систему из частиц величиной 20-100 нм, агрегированных в пористые сrostки величиной 1-5 мкм, имеющие шероховатую поверхность. Пористость такого свободнасыпанного порошка после утряски достигает величины $\theta_0 = 90\%$. Известным из литературы крупнодисперсным аналогом такого порошка может служить порошок, получаемый из двухкомпонентной системы при удалении летучего компонента-порообразователя [4]. Эффективное давление всестороннего сжатия P , определяемое капиллярными силами, должно при нагреве приводить к уплотнению как отдельных порошинок-сrostков, так и порошка в целом, $P = \sigma(1 - \theta)/l$, где σ — удельная поверхностная энергия, θ — пористость, l — величина частиц [4, 6]. На начальной стадии спекания при столь большой начальной пористости θ_0 должна идти более компактная укладка частиц порошка с помощью поворотов и смещений их как целое относительно друг друга [5, 6]. При этом капиллярные и гравитационные силы придают этим множественным перемещениям характер стягивания порошка в более компактную систему. Кроме того, усадка самих сrostков, уменьшающая их величину, также способствует смещению порошинок как целого [4, 11]. Все эти механизмы в совокупности обеспечивают весьма значительный реологический эффект объемной усадки на начальной стадии спекания.

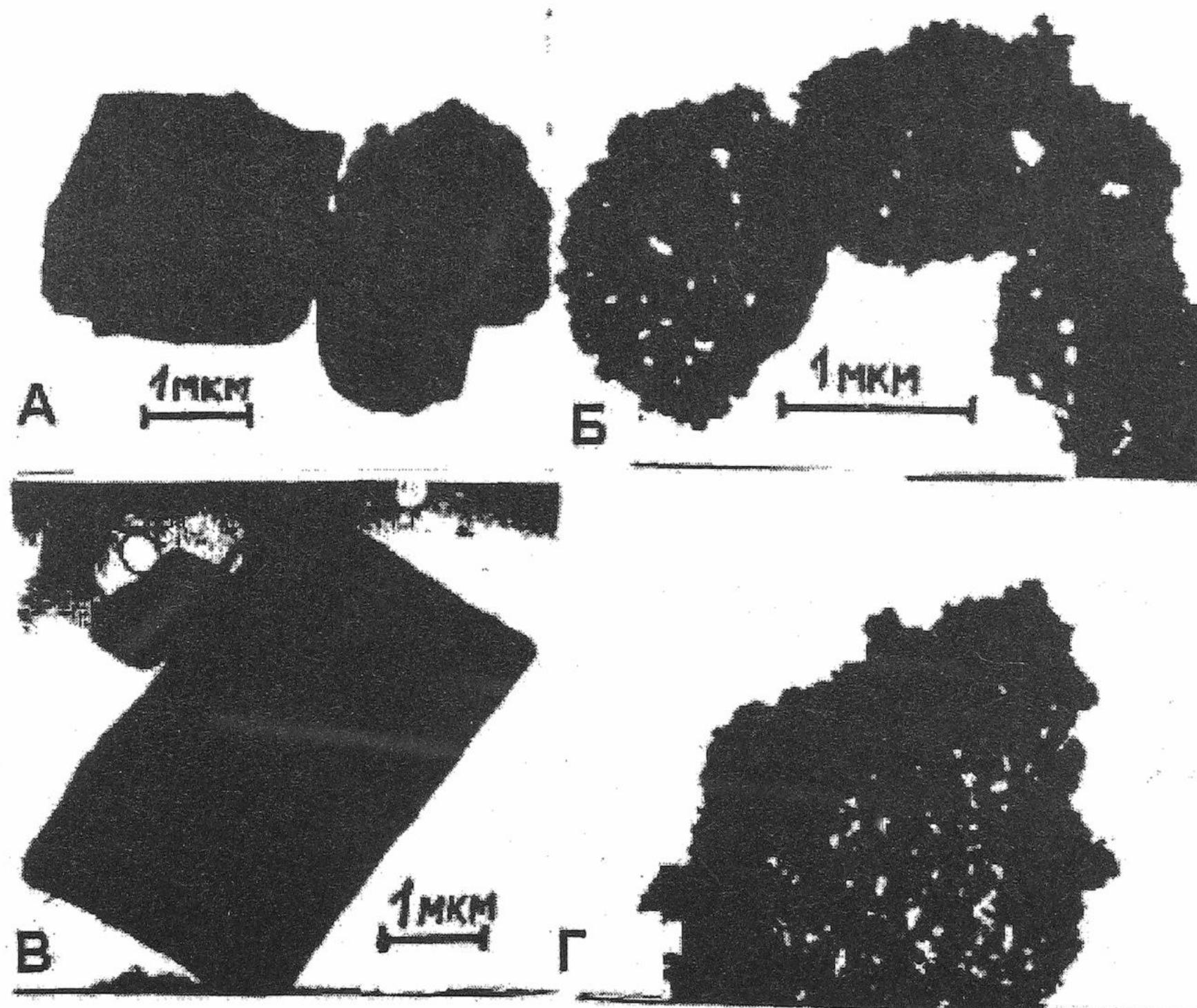


Рис. 1. Кристаллы солей и полученные из них частицы порошка никеля: а — оксалат никеля; б — пористый сrostок микрокристаллов никеля, образовавшийся из одного кристалла соли; в — кристалл формиата никеля и г — полученный из кристалла формиата пористый сrostок микрокристаллов никеля.

На рис. 2 приведена зависимость относительной объемной усадки $\Delta V/V$ от длительности спекания при различных температурах. Видно, что основная усадка (до 80%) осуществляется в первые 1-5 минут нагрева. Спекание порошков проводилось в атмосфере водорода с прерыванием для измерения линейных размеров. Образцы подготавливались насыпкой порошка в кварцевые трубочки с утряской до насыпного веса 0.5 — 0.6 г/см³, имели форму цилиндра диаметром 6 мм и высотой 30 мм и помещались в заранее нагрет-

тую печь. Интенсивное спекание позволяло получить механически прочные образцы уже после 1 минуты спекания. В табл. 2 представлены результаты спекания порошков оксидного и формиатного происхождения в течение 1 часа. При спекании порошков с многосвязной поверхностью обращает на себя внимание несколько особенностей по сравнению с обычными порошками примерно такой же дисперсности [4 -6].

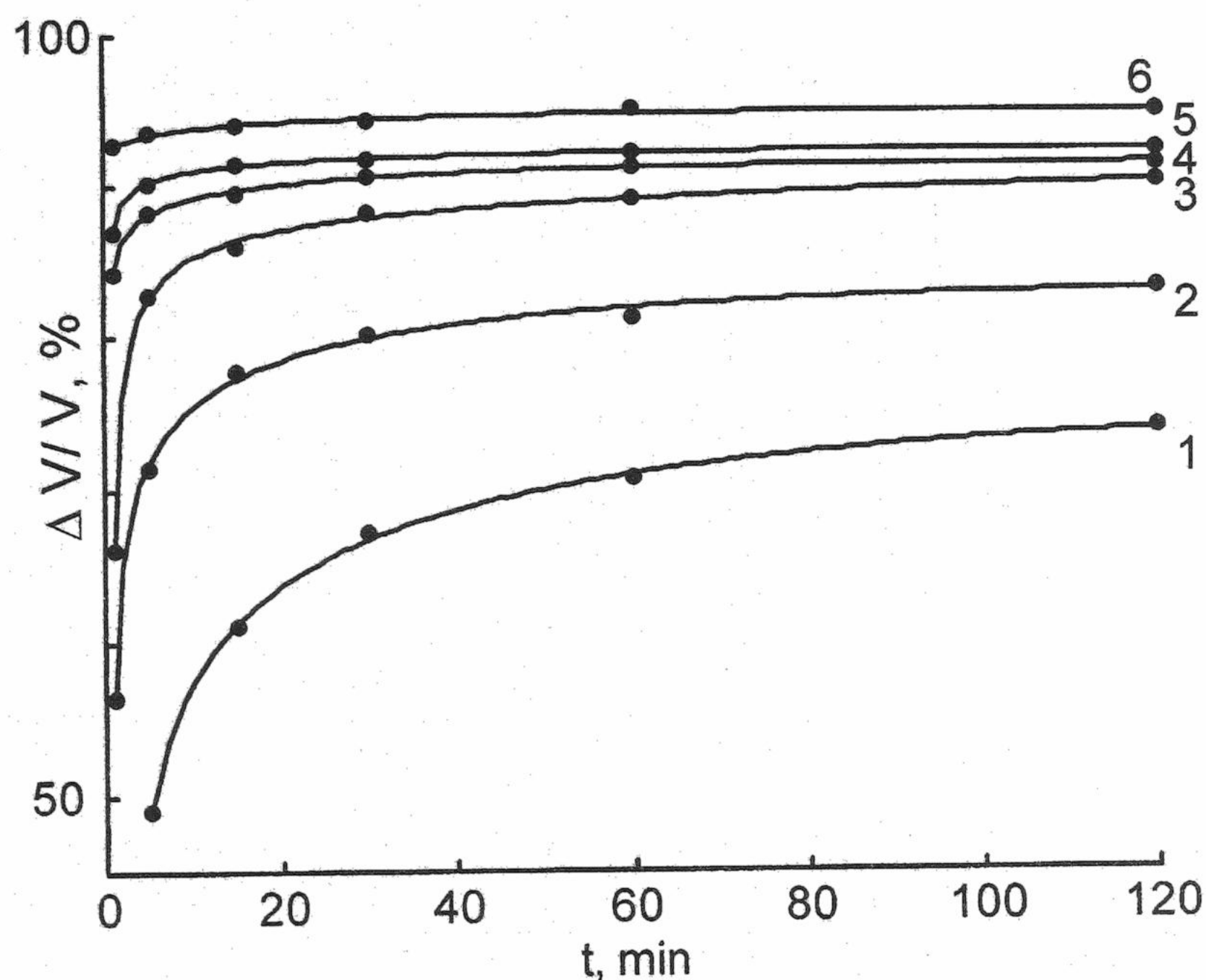


Рис. 2. Зависимость относительной объемной усадки от продолжительности спекания для порошка никеля из оксалата никеля: 1 – 673 К, 2 – 773 К, 3 – 873 К, 4 – 973 К, 5 – 1073 К, 6 – 1173 К.

Таблица 2. Данные по спеканию свободнонасыпанного порошка никеля в течение 1 часа в атмосфере водорода

Т, К	$\Delta l/l$, %	$\Delta V/V$, %	d_o , г/см ³	θ_o	d_c , г/см ³	θ_c	K
Для порошка из оксалата никеля							
693	34.5	70.8	0.527	0.941	1.81	0.797	0.246
773	43.4	82.3	0.535	0.940	3.02	0.661	0.125
873	51.0	89.2	0.478	0.946	4.47	0.498	0.056
973	53.7	91.3	0.455	0.949	6.25	0.410	0.038
1073	55.5	92.2	0.476	0.947	6.16	0.306	0.025
Для порошка из формиата никеля							
593	18.3	39.8	0.855	0.904	1.42	0.840	0.560
693	31.8	62.6	0.687	0.923	1.83	0.797	0.323
773	34.3	73.8	0.745	0.916	2.79	0.686	0.200
873	39.4	77.0	0.750	0.916	3.26	0.634	0.159
973	41.7	79.8	0.850	0.905	3.94	0.558	0.133
1073	42.0	80.0	0.833	0.907	4.12	0.538	0.120
1173	44.2	80.5	0.838	0.906	4.27	0.520	0.113

Имеют место очень высокие значения линейной (до 55%) и объемной (до 90%) усадки, достигаемые, в основном, в процессе нагрева и в первые минуты изотермической выдержки.

Сравнительно низкие температуры спекания с большой усадкой (573-673 К).

Большие изменения с ростом температуры (в 5-10 раз) коэффициента активности к спеканию $K = V_c / V_o$, где V_o , V_c – объем пор до и после спекания.

Малый насыпной вес порошка, большие значения начальной пористости θ_o (до 95%) и после спекания ($\theta_c \approx 30-50\%$).

Порошок оксалатного происхождения имеет большую активность к спеканию по сравнению с формиатным. Отметим также замедление спекаемости при 1073-1173 К.

Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что при нагреве до более высокой температуры увеличивается вероятность образования газонаполненных пор, оказывающих тормозящее действие усадке. Это же фактор, по-видимому, искажает характер зависимости $\ln(\Delta V / V)$ от $1/T$, которая прямолинейна при $T \leq 873$ К, с уменьшением наклона при более высокой температуре. По-видимому, это отклонение обусловлено не сменой механизма переноса, а тормозящим действием образующихся газонаполненных пор. Эффективная энергия активации усадки, найденная по наклону прямолинейного участка при $T < 873$ К, составляет ≈ 20 кДж/моль.

Обобщающий вывод состоит в том, что пористые порошки никеля оксалатного и формиатного происхождения, имеющие фрактальную структуру с многосвязной поверхностью, проявляют самую высокую из известных в литературе активность к спеканию в свободно насыпанном состоянии с сохранением большой остаточной пористости.

Литература.

1. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1969. 540 с.
2. Химченко Ю.И., Василенко В.Н., Радкевич Л.С. и др. Порошк. металлургия. 1977. №5. С.7-12.
3. Скороход В.В., Солонин С.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наук. думка, 1990. 248 с.
4. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. М.: Металлургия, 1984. 159 с.
5. Новиков В.И., Трусев Л.И., Лаповок В.П., Гелейшвили Т.П. Порошк. металлургия. 1983. №7. С.39-46.
6. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 309 с.
7. Lagier J., Pezerat H. C. R. Acad. Sci. 1967. С.264. №6. 496-499.
8. Krogmann K., Mattes R. Zeitschrift für Kristallographie. 1963. Bd.118. S.291-902.
9. Колесников В.Н. Вісник Харк. Ун-ту. 1999. №437. Хімія. Вип. 3. С.64-76.
10. Браун М., Доллимор Д., Гарвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 359 с.
11. Колесников В.Н. Порошк. металлургия. 1992. №7. С.30-34.
12. Фоменко А.Т. Наглядная геометрия и топология: математические образы в реальном мире. М.: Изд-во Моск. ун-та, изд. ЧеРо, 1998. 416 с.

Поступила в редакцию 20 марта 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical series. Issue 5(28). V.N.Kolesnikov, R.I.Popov. Preparation of a highly dispersed nickel powder with multilinked surface and its sintering in a freely poured state.

Highly dispersed nickel powders prepared by thermal decomposition of metal oxalate and metal formate in a freely poured state are a bidispersed system with a great activity to sintering. A mechanism of formation of porous particles of nickel powder with a multilinked surface and peculiarities of sintering which is accompanied by linear (up to 55%) and volume (up to 90%) shrinkage at high residual porosity are discussed.