

Tadeusz Luty

**DICHOIZM KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH
W BLISKIEJ PODCZERWIEŃ**

**Praca wykonana w Katedrze
Chimii Fizycznej Politechniki Wrocławskiej
i przedłożona Radzie Wydziału Chemicznego
w celu uzyskania stopnia doktora
 nauk technicznych.**

Promotor: Doc.dr Józef W. Rohleder

Wrocław 1968

S P I S T R E Ś C I :

I. W S T Ą P	str. 1
1. Oscylator harmoniczny i anharmoniczny	" 1
2. Spektroskopia cząsteczki wieloatomowej	" 10
3. Spektroskopia cząsteczki w stanie krystalicznym..	" 25
4. Natężenie pasma absorpcyjnego	" 32
5. Własności optyczne kryształów	" 36
6. Model "gazu zorientowanego" i dotychczasowe poglądy na dichroizm kryształu molekularnego	" 42
II. W Y N I K I P R A C W Ł A S N Y C H	
1. Cel pracy	" 49
2. Wpływ orientacji indyktrysy na natężenie pasma absorpcyjnego. Teoria kąta ζ	" 49
3. Uogólnienie teorii dichroizmu	" 54
4. Wyznaczanie natężeń pasm absorpcyjnych	" 60
5. Przygotowanie substancji i hodowanie monokrysz- tałów	" 62
6. Określanie orientacji płytek	" 64
7. Aparatura i pomiary spektrofotometryczne	" 67
8. Pomiary kąta ζ	" 69
9. Wyniki doświadczalne i ich konfrontacja z prze- widzwaniami teoretycznymi	" 70
9.1. Wprowadzenie	" 70
9.2. Cząsteczki o płaskim momencie przejścia ...	" 72
9.2.1. Acetanilid	" 72
9.2.2. 1,2,4,5-Czterometylobenzen /duren/..	" 78
9.2.3. Kwas benzoowy	" 84
9.2.4. Amid kwasu benzoowego /benzamid/..	" 91
9.3. Cząsteczki o liniowym momencie przejścia ..	" 97
9.3.1. Naftalen	" 97
9.3.2. Antracen	" 104
10. Wnioski	" 110
III. L I T E R A T U R A C Y T O W A N A	" 114
IV. S T R E S Z C Z E N I E	" 118

I. W S T P

1. OSCYLATOR HARMONICZNY I ANIHARMONICZNY

Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z układem atomów jest przede wszystkim oddziaływaniem wektora elektrycznego $\vec{E}$ z elektrycznym momentem dipolowym $\vec{\mu}$ układu. Wprowadzając do ogólnego równania Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_k^2} \right) + V \cdot \Psi = i \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad /I.1/$$

jako energię potencjalną, energię oddziaływania $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ można pisać [1], że prawdopodobieństwo przejścia między dwoma stanami n i m jest proporcjonalne do kwadratu wektora $\vec{\mu}^{nm}$ swanego spektroskopowym momentem przejścia, którego składowa /np. na oś x / jest równa:

$$\mu_x^{nm} = \int \Psi_n^* \cdot \hat{\mu}_x \cdot \Psi_m d\tau \quad /I.2/$$

Funkcje falowe Ψ_n i Ψ_m są funkcjami własnymi operatora energii dla stanów n i m , przy czym całkowanie odbywa się po przestrzeni konfiguracyjnej $3N$ współrzędnych. Jeżeli element macierzowy μ^{nm} jest różny od zera dla stanów n i m , to zachodzi emisja lub absorpcja promieniowania.

Dla znalezienia prawdopodobieństwa przejścia między dwoma stanami energetycznymi konieczna jest więc znajomość spektroskopowych momentów przejścia; te zaś zależą od funkcji

falowych. Funkcje te można otrzymać przez rozwiązanie równania Schrödingera niezależnego od czasu, dla założonej funkcji energii potencjalnej układu atomów.

Najprostszym przybliżeniem formy drgań w cząsteczce dwuatomowej jest przybliżenie oscylatora harmonicznego. Oscylator harmoniczny w mechanice definiuje się jako punkt masowy związany w położeniu równowagi siłą quasi-sprężystą F_q , która jest proporcjonalna do wychylenia. Możemy to zapisać w formie:

$$F_q = -kx = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \quad /1.3/$$

gdzie:

k - współczynnik proporcjonalności nazywany współczynnikiem siły quasi-sprężystej, a w spektroskopii stałą siłową,

x - odległość punktu od położenia równowagi

Rozwiązaniem równanie /1.3/ jest:

$$x = x_0 \cdot \sin /2\pi \nu_0 \cdot t + \varphi / \quad /1.4/$$

gdzie:

ν_0 - częstość drgań :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad /1.5/$$

Ponieważ siła $/-kx/$ jest pochodną energii potencjalnej $/V/$ ze znakiem ujemnym, zatem dla oscylatora harmonicznego znajdujemy, że:

$$V = \frac{1}{2} k \cdot x^2 = 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2 \quad /1.6/$$

Możemy zatem cząsteczkę uważać za oscylator harmoniczny, jeżeli jej energia potencjalna jest wprost proporcjonalna do kwadratu odległości atomów od położenia równowagi:

$$V = \frac{1}{2} k / r - r_0 / ^2 \quad /1.7/$$

gdzie:

r_0 - odległość między jądrami w stanie równowagi.

Podstawiając związek /1.7/ do "amplitudowego" równania Schrödingera:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} /E - V/ \psi = 0 \quad /1.8/$$

znajdujemy rozwiązania, które są całkowalne z kwadratem jedynie dla pewnych dyskretnych wartości energii:

$$E/v/ = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot /v + \frac{1}{2}/ = h \nu_0 (v + 1/2) \quad /1.9/$$

v jest kwantową liczbą oscylacji i może przyjmować jedynie wartości 0, 1, 2, Dla wartości termów wyznaczonych w cm^{-1} otrzymamy:

$$G/v/ = \frac{E/v/}{hc} = \frac{\nu_0}{c} (v + 1/2) = \omega (v + \frac{1}{2}) \quad /1.10/$$

gdzie ω jest częstością drgania w cm^{-1} .

Funkcje własne równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego są iloczynem czynnika normalizacyjnego, N_v , czynnika wykładniczego oraz wielomianu Hermite'a, H_v :

$$\psi_v = N_v \cdot e^{-\frac{1}{2} \alpha x^2} \cdot H_v / \sqrt{\alpha} \cdot x / \quad /1.11/$$

gdzie:

$$\alpha = \frac{2\pi}{h} \cdot \sqrt{\mu \cdot k}$$

zaś $\mu_v / \sqrt{\alpha} \cdot x /$ jest wielomianem stopnia v .

Aby znaleźć reguły wyboru oscylatora harmonicznego musimy obliczyć składowe wektora $\vec{R}^{nm}$ [2]. Założymy, że oscylator zorientowany jest wzdłuż osi x t.j. $R_x^{nm} \neq 0$, $R_y^{nm} = 0$, $R_z^{nm} = 0$, oraz, że moment dipolowy $\vec{M}$ oscylatora zmienia się liniowo z odległością między jądrami cząsteczki:

$$M = M_0 + M_1 \cdot x \quad /I.12/$$

M_0 jest momentem dipolowym w stanie równowagi oscylatora, zaś M_1 pochodną momentu dipolowego względem odległości w pobliżu położenia równowagi. Wartość spektroskopowego momentu przejścia między stanami v' i v'' będzie wówczas:

$$\vec{R}^{v'v''} = M_0 \int \psi_{v'}^* \cdot \psi_{v''} dx + M_1 \int x \cdot \psi_{v'}^* \cdot \psi_{v''} dx \quad /I.13/$$

Pierwszy wyraz prawej strony znika dla $v' \neq v''$ z uwagi na ortogonalność funkcji falowych. Znajdąc funkcje falowe i korzystając z ortogonalności wielomianów Hermite'a otrzymujemy reguły wyboru dla oscylatora harmonicznego. Mianowicie element $R_x^{v'v''}$ jest wtedy i tylko wtedy różny od zera, jeżeli:

$$|v' - v''| = \Delta v = \pm 1 \quad /I.14/$$

Z równania /I.13/ wynika, że warunkiem wystąpienia widma oscylacyjnego jest, aby M_1 w równaniu /I.12/ było różne od zera t.j. aby w czasie drgania następowała zmiana momentu dipolowego.

Według równania /I.7/ krzywa energii potencjalnej oscylatora harmonicznego jest parabolą /krzywa "a" na rys.1/.

Energia takiego oscylatora wzrasta nieograniczenie ze wzrostem odległości między jądrami. W rzeczywistości, kiedy atomy są w dużej odległości od siebie i siła przyciągania jest równa zeru, energia potencjalna ma wartość stałą. Oscylator o krzywej energii potencjalnej typu "c" lub "b" na rys.1 nazywany jest oscylatorem anharmonicznym. Krzywa energii potencjalnej dla cząsteczki rzeczywistej ma formę krzywej "b", bowiem dla każdej cząsteczki związku chemicznego istnieje pewna wartość energii powodująca dysocjację.

Jako pierwsze przybliżenie do rzeczywistej funkcji energii potencjalnej cząsteczki, dodamy do funkcji /I.7/ wyraz 3-go stopnia:

$$V = f/r-r_e/2^2 - g/r-r_e/3^3 \quad /I.15/$$

przy czym g jest dużo mniejsze od f . Funkcję taką obrazuje na rys.1 krzywa "c". Przez wstawienie wyrażenia /I.15/ do /I.8/ otrzymuje się przy małej anharmoniczności / $g \ll f$ / następujące wyrażenie na energię oscylatora anharmonicznego:

$$E_v = h\nu \omega_e/v + \frac{1}{2} - h\nu \omega_e x_e/v + \frac{1}{2}^3 + h\nu \omega_e y_e/v + \frac{1}{2}^3 + \dots \quad /I.16/$$

lub dla wartości termów:

$$G/v/ = \omega_e/v + \frac{1}{2} - \omega_e x_e/v + \frac{1}{2}^3 + \omega_e y_e/v + \frac{1}{2}^3 + \dots \quad /I.17/$$

gdzie ω_e jest częstością /wyrażoną w jednostkach cm^{-1} / drgania oscylatora anharmonicznego dla nieskończenie małej amplitudy [2], a x_e , y_e są liczbami bezwymiarowymi i noszą nazwę współczynników anharmoniczności.

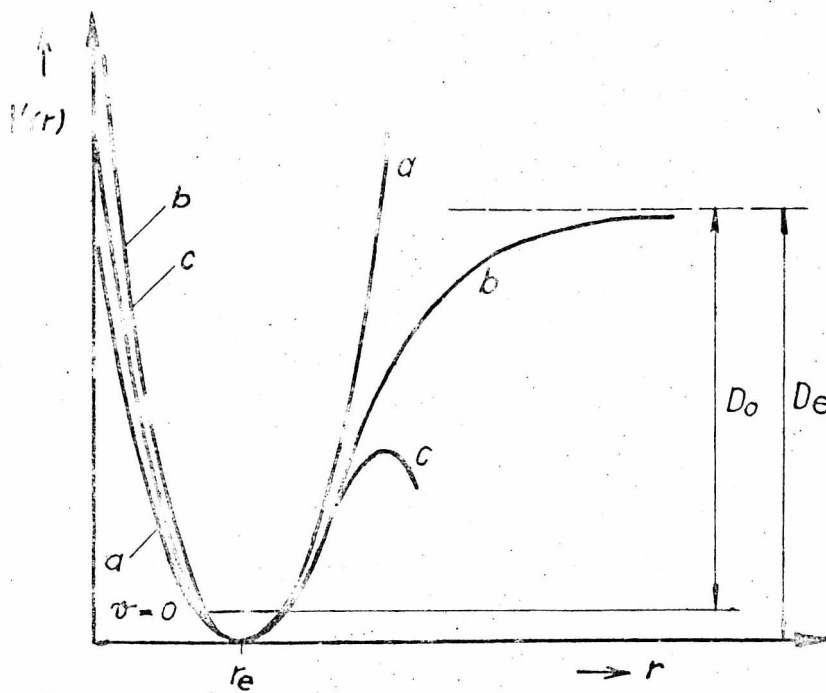


Fig. 1.

Z równania /I.17/ wynika, że poziomy energetyczne oscylatora anharmonicznego nie są w równych odległościach, jak oscylatora harmonicznego /I.9/ i /I.10/, lecz ich odstępy zmniejszają się ze wzrostem liczby kwantowej v . Dla takiego oscylatora możliwe są przejścia $0 \rightarrow v$. Przejściu z poziomu zerowego / $v = 0$ / na poziom o liczbie kwantowej v' towarzyszy absorpcja promieniowania o liczbie falowej:

$$\tilde{\nu} = G/v' - G/0 =$$

$$= \omega_0 v - \omega_0 x_0 / v^2 + v + \omega_0 y_0 / v^3 + \frac{3}{2} v^2 + \frac{1}{4} v + \dots \quad /I.19/$$

Szczegółowe dane dla cząsteczki HCl wskazują, że

$\omega_0 y_0 \ll \omega_0 x_0$ [2], wobec czego zwykle $\omega_0 y_0$ można zaniedbać. Wyraz $\omega_0 x_0$ jest miarą anharmoniczności mechanicznej oscylatora.

W przypadku oscylatora anharmonicznego moment dipolowy nie jest ściśle liniową funkcją odległości między jądrami w cząsteczce dwuatomowej /anharmoniczność elektryczna lub elektrooptyczna [3] / i może być przedstawiony wielomianem:

$$M = M_0 + M_1 \cdot x + M_2 \cdot x^2 + \dots \quad /I.19/$$

Wstawiając tę zależność oraz funkcje falowe dla oscylatora harmonicznego do wzorów /I.4/ otrzymuje się na spektroskopowy moment przejścia między stanami v' i v'' wartości nieszerowe dla

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad /I.20/$$

Otrzymujemy w ten sposób reguły wyboru dla przejść oscylatora

anharmonicznego. Częstości odpowiadające $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ noszą nazwę nadtonów, zaś $\Delta v = \pm 1$ częstości podstawowych. Występowanie anharmoniczności elektrycznej jest warunkiem koniecznym aby w widmie emisyjnym lub absorpcyjnym pojawiły się nadtony. Ogólnie biorąc, anharmoniczność mechaniczna wpływa na częstość nadtonu a anharmoniczność elektryczna na jego natężenie. Stan, w którym energia oscylatora anharmonicznego przekracza wartość odpowiadającą asymptocie / D_0 na Rys.1/, odpowiada zupełnemu oddaleniu od siebie atomów, czyli dysocjacji. D_0 nosi nazwę energii dysocjacji. Dostarczenie układowi atomów energii większej niż D_0 powoduje, że fragmenty cząsteczki uzyskują po dysocjacji energię kinetyczną ruchu postępowego, która nie jest kwantowana. W rezultacie dla częstości $\omega > D_0$ otrzymujemy tzw. widmo ciągłe.

Z Rys.1 widać, że funkcja /I.15/ przedstawia energię potencjalną cząsteczki dwuatomowej jedynie w pobliżu położenia równowagi. Wyrażenie matematyczne najlepiej reprezentujące rzeczywistą krzywą energii potencjalnej podał Morse:

$$V/x/ = D_0 \left(1 - e^{-\beta x} \right)^2 \quad /I.21/$$

Wstawiając to wyrażenie do równania /I.8/ otrzymuje się następujące wartości termów:

$$G/v/ = \beta \cdot \sqrt{\frac{D_0 \cdot h}{2 \pi^2 c \mu}} \cdot /v + \frac{1}{2}/ - \frac{h \beta^2}{8 \pi^2 \mu} /v + \frac{1}{2}/^2 + \dots /I.22/$$

gdzie D_0 jest energią dysocjacji liczoną od minimum krzywej energii potencjalnej /Rys.1/. Porównując współczynnik przy

$\nu + \frac{1}{2} / \approx \omega_0$ Zgodnie z równaniem /1.17// znajdujemy, że:

$$\beta = \sqrt{\frac{2 \pi^2 c \mu}{D_e \cdot h}} \cdot \omega_0 \quad /1.23/$$

Z porównania współczynników przy $\nu + \frac{1}{2} /^2$ otrzymujemy, że:

$$x_0 = \frac{h \beta^2}{c 8 \pi^2 \mu \cdot \omega_0} = \frac{\omega_0}{4 \cdot D_e} \quad /1.24/$$

Funkcja Morse'a jest najlepszym znanym przybliżeniem rzeczywistej krzywej energii potencjalnej.

Na zakończenie warto nadmienić, że w spektroskopii molekularnej terminem "Przejścia dozwolone" obejmuje się przejścia, których prawdopodobieństwo jest dość duże / 0,01 - 1 /. Niezwykle prawdopodobieństwa przejść można otrzymać również rozważając oddziaływanie promieniowania z magnetycznym momentem dipolowym lub kwadrupolowym. Jednakże obliczenia wskazują, że prawdopodobieństwa tych przejść są niezwykle małe [2] / rzędu 10^{-6} /. Dlatego też nazywamy je "przejściami zabronionymi".

2. SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKI WIELOATOMOWEJ

Aby opisać ruch N jąder w cząsteczce wieloatomowej potrzeba $3N$ współrzędnych; każdemu jądru przyporządkowujemy trzy współrzędne kartezjańskie. Ponieważ interesują nas jedynie ruchy oscylacyjne jąder, od tych $3N$ współrzędnych trzeba odjąć 3 współrzędne związane z ruchami translacyjnymi i 3 związane z ruchami rotacyjnymi cząsteczki jako całości. Pozostałe $3N-6$, lub dla cząsteczek liniowych $3N-5$, współrzędne, są niezbędne do opisania względnych ruchów jąder przy ustalonej orientacji cząsteczki, czyli do opisania ruchów oscylacyjnych jąder. Mówimy o $3N-6$ lub $3N-5$ oscylacyjnych stopniach swobody.

Rozważmy ruch punktu masowego wychylonego z punktu równowagi w kierunku osi x . Założymy, że punkt ten będzie porusza się ruchem harmonicznym z częstotliwością:

$$\nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_x}{m}} \quad /1.25/$$

gdzie k_x jest stałą siłową w kierunku x . Podobnie w kierunkach y i z . Jeżeli teraz wytrącimy ten punkt z położenia równowagi w dowolnym kierunku przestrzeni, to będzie on wykonywał skomplikowany ruch drgający, nazywany ruchem Lissajous. Składowe tego ruchu na osie x , y i z będą prostymi ruchami harmonicznymi. Zatem skomplikowany ruch Lissajous można traktować jako nałożenie się trzech prostych ruchów harmonicznymi / z różnymi w ogólności częstotliwościami / prostopadłych do siebie. Te proste ruchy na które może być rozłożony bardziej skomplikowany ruch, nazywany drganiami normalnymi.

W ostatecznej związku chemicznego atomy są ze sobą powiązane i wprowadzenie w ruch jednego atomu, spowoduje ruch pozostałych. W rezultacie powstanie skomplikowany ruch, który można rozłożyć na pewną liczbę drgań normalnych [4].

Liczba możliwych drgań normalnych odpowiada liczbie oscylacyjnych stopni swobody. W spektroskopii drganiach normalnych nazywa się takie drganie, w którym wszystkie atomy wykonują proste ruchy harmoniczne i drgają względem siebie w fazie i z tą samą częstotliwością.

Dla atomu "i" wykonującego ruch harmoniczny według osi x z częstotliwością ν_i równanie ruchu Newtona ma postać:

$$F_x^i = m_i \cdot a_i = -4 \pi^2 \nu_i^2 m_i x_i = -k_x^i \cdot x_i \quad /1.26/$$

Kiedy atom "i" znajduje się w częstotliwości N atomowej, składowa na oś x siły quasi-sprężystej działającej na ten atom będzie równa:

$$F_x^i = -k_{xx}^{ii} x_i - k_{xy}^{ii} y_i - \dots - k_{xN}^{iN} z_N \quad /1.27/$$

i podobnie dla innych składowych i dla pozostałych atomów.

Współczynnik k_{xy}^{ii} wskazuje, jak składowa x siły działającej na i-ty atom zależy od składowej y przesunięcia i-tego atomu.

W rezultacie otrzymamy 3N liniowych i jednorodnych równań ze względu na współrzędne atomów: $x_1, y_1, z_1, \dots, z_N$. Układ tych równań posiada rozwiązanie niezerowe tylko wtedy, kiedy wyznacznik układu jest równy zero. Stałe siłowe są symetryczne względem wskaźników górnych i dolnych:

$$k_{xy}^{ii} = k_{yx}^{ii} \quad /1.28/$$

Ponieważ stałe siłowe ruchów translacyjnych cząsteczki w kierunkach x , y i z oraz ruchów rotacyjnych dookoła tych osi są równe zero, wyznacznik $3N$ -tego stopnia posiada 6 /lub 3 dla cząsteczek liniowych/ pierwiastków o zerowych częstościach. Odpowiadają one tzw. drganiom o częstościach zerowych. Pozostałe $3N-6$ lub $3N-3$ pierwiastki odpowiadają częstościom drgań normalnych. Może się zdarzyć, że wśród pierwiastków dwa lub więcej są sobie równe. Znaczy to, że dwa lub więcej drgań normalnie mają tę samą częstość. Mówimy wtedy o drganiach podwójnie lub więcej zdegenerowanych.

Wprowadzamy do równania Schrödingera dla układu $3N$ atomowego współrzędne normalne:

$$\xi_1 = \xi_1^0 \sin/2\pi \cdot \nu_1 \cdot t + \varphi_1/, \quad 1 = 1, 2, \dots \quad /1.29/$$

i przyjmijmy, że całkowita energia układu jest równa sumie energii poszczególnych atomów:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_i \quad /1.30/$$

Ponieważ funkcja falowa całego układu będzie wówczas iloczynem funkcji falowych każdej współrzędnej normalnej:

$$\Psi_1 = \prod_{i=1}^{3N} \psi_i / \xi_i / \quad /1.31/$$

otrzymujemy $3N$ równań typu:

$$\frac{1}{\psi_1} \cdot \frac{d^2 \psi_1}{d \xi_1^2} + \frac{3\pi^2}{n^2} / \nu_1^2 - \frac{1}{2} \lambda_1^2 / \xi_1^2 = 0 \quad /1.32/$$

W równaniach tych

$$\lambda_1 = 4 \cdot \pi^2 \cdot \nu_1^2 \quad /1.33/$$

zad:

$$E_1 = h \cdot \nu_1 / \nu_1 + \frac{1}{2} \quad /1.34/$$

są wartościami energii poziomów energetycznych o liczbach kwantowych oscylacji ν_1 .

Stąd możemy otrzymać wyrażenie na wartość termu dla stanu podstawowego:

$$G / 0, 0, \dots / = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \omega_i \quad /1.35/$$

oraz dla stanów wzbudzonych:

$$G / \nu_1, \nu_2, \dots / = \sum_{i=1}^{3N} \omega_i / \nu_i + \frac{1}{2} \quad /1.36/$$

Jeżeli częstotliwość wykonuje drganie podwójnie zdegenerowane, ten, częstotliwości drgań odpowiadający dwóm współzależnym normalnym są sobie równe / np. $\omega_a = \omega_b$ /, wyrażenie na wartość termu dla dowolnego wzbudzonego stanu cząsteczki można zapisać:

$$G / \nu_1, \nu_2, \dots / = \omega_a / \nu_a + \frac{1}{2} + \omega_b / \nu_b + \frac{1}{2} + \dots + \omega_i / \nu_i + \frac{1}{2} + \dots \quad /1.37/$$

gdzie: $\omega_1 = \omega_a = \omega_b$ oraz $\nu_1 = \nu_a + \nu_b$. Ogólnie:

$$G / \nu_1, \nu_2, \dots / = \sum_{i=1}^{3N} \omega_i / \nu_i + \frac{d_i}{2} \quad /1.38/$$

gdzie d_i jest stopniem degeneracji drgania ω_i . Do stanu $\nu_1 = 1$ drganie zdegenerowane może być wzbudzone w dwojaki sposób: $\nu_a = 0, \nu_b = 1$ lub $\nu_a = 1, \nu_b = 0$. Jest to podwójna degeneracja. Wzbudzając drganie zdegenerowane na poziom $\nu_1 = 2$

będziemy mieli trzy możliwe przypadki, czyli trzykrotną degenerację. Ogólnie, stopień degeneracji jest równy $v_1 + 1$, gdzie v_1 jest numerem poziomu na który drganie zostało wzbudzone. Liczba możliwych przypadków dla dowolnego v_1 określa nam liczbę drgań cząsteczki o tej samej wartości energii. Powyższe stwierdzenie jest słuszne, przy założeniu, że atomy wykonują ruchy ściśle harmoniczne. Anharmoniczność drgania, jak będzie o tym mowa, powoduje częściowe unicestwienie degeneracji drgania ujawniające się jako rozszczepienie zdegenerowanego poziomu energetycznego cząsteczki.

Dla drgania podwójnie zdegenerowanego oscylacyjna funkcja własna może być zapisana w postaci:

$$\Psi_1 = N_{v_1} \cdot e^{-(\alpha_1/2)(\xi_a^2 + \xi_b^2)} \cdot H_{v_a}(\sqrt{\alpha_1} \xi_a) H_{v_b}(\sqrt{\alpha_1} \xi_b) \quad /I.39/$$

gdzie, podobnie jak poprzednio $v_1 = v_a + v_b$.

Przedstawienie tej funkcji jako liniowej kombinacji odpowiednio dobranych dwóch funkcji falowych, prowadzi do wniosku, że w drganiu podwójnie zdegenerowanym również i moment pędu przyjmuje dyskretne wartości charakteryzujące się liczbą kwantową l_1 . Liczba ta może przyjmować wartości: $v_1, v_1 - 2, v_1 - 4, \dots$ i lub 0, w zależności od tego czy v_1 jest nieparzyste czy parzyste. Dla przykładu, dla drgania podwójnie zdegenerowanego wzbudzonego na poziom o $v_1 = 3$, l_1 może przyjmować wartości 1 i 3.

Funkcje własne równania /I.32/ dla cząsteczki wieloatomowej podobnie jak dla cząsteczki dwiatomowej są iloczynami trzech czynników /I.11/. Omówimy zachowanie się tych funkcji

w zależności od zmiany znaku współrzędnej normalnej ξ_1 .

Okazuje się, że funkcje Ψ_1 / ξ_1 są parzystymi lub nieparzystymi funkcjami ξ_1 w zależności od tego, czy liczba kwantowa v_1 jest parzysta czy nieparzysta. Znaczy to, że jeżeli w miejsce ξ_1 w wyrażeniu na Ψ_1 / ξ_1 wstawimy $-\xi_1$, funkcja ta nie zmieni znaku dla parzystych v_1 lub zmieni znak na przeciwny dla nieparzystych v_1 . Wynika to z własności wielomianów Hermite'a. Dla parzystych v_1 wielomian Hermite'a zawiera tylko wyrazy ξ_1 o potęgach parzystych, dla nieparzystych zaś v_1 tylko nieparzyste wyrazy ξ_1 .

W przypadku, kiedy cząsteczka jest w jakimś stopniu symetryczna, jej funkcje falowe i drgania normalne wykazują również pewne własności symetrii. Symetria cząsteczki jest opisana przy pomocy elementów symetrii jakie posiada ona w swej konfiguracji równowagowej. Rozróżniamy następujące elementy symetrii: identyczność E , płaszczyzna symetrii σ , centrum symetrii i , p -krotna oś symetrii C_p i inwersyjna oś symetrii p -krotna S_p . Z każdym elementem symetrii związana jest operacja symetrii czyli przekształcenie cząsteczki względem danego elementu symetrii. Zbiór operacji symetrii dozwolonych przez symetrię cząsteczki w konfiguracji równowagowej stanowi grupę, nazywaną w spektroskopii grupą punktową cząsteczki.

Jeżeli wykonamy na cząsteczce operację symetrii dozwoloną przez jej grupę punktową i w ten sposób przekształcimy ją w konfigurację niczym nie różniącą się od początkowej, to energia potencjalna tej cząsteczki pozostanie niezmienną. Ponieważ energia potencjalna cząsteczki jest równa:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} k_i \xi_i^2 \quad /I.40/$$

i nie może ulec zmianie wskutek operacji symetrii, współrzędne normalne $\{ \}$ drgania niezdegenerowanego mogą pozostać niezmiennicze lub zmienić znak na przeciwny wskutek wykonania na cząsteczce operacji symetrii. Współrzędne zdegenerowanego drgania normalnego pod wpływem pewnych operacji symetrii zmieniają swoją wartość. Okazuje się dalej, że współrzędne normalne powstające po dokonaniu takiej operacji symetrii mogą być przedstawione jako liniowa kombinacja poprzednich współrzędnych normalnych /przed wykonaniem operacji symetrii/. W szczególności występuje drganie zdegenerowane, jeżeli posiada ono p -krotną oś symetrii $/C_p/$ gdzie $p \geq 3$.

Rozważymy teraz zachowanie się oscylacyjnych funkcji falowych ze względu na operacje symetrii. Ponieważ funkcje te zależą od współrzędnych normalnych, zachowanie się funkcji względem operacji symetrii będzie zależało od zachowania się współrzędnych normalnych. W myśl poczynionych uwag, jeżeli dana operacja symetrii zmienia znak współrzędnej normalnej, funkcja jest antysymetryczna dla nieparzystych v_k . Całkowita funkcja falowa jest symetryczna względem tej operacji symetrii, jeżeli $\sum v_k$ dla wszystkich drgań normalnych, które są antysymetryczne względem tej operacji symetrii jest parzystą. Jeżeli analogiczna suma jest nieparzystą, całkowita funkcja falowa jest antysymetryczna. Funkcje falowe drgań zdegenerowanych można, podobnie jak współrzędne normalne tych drgań, przedstawić jako liniową kombinację i w ten sposób symetria całkowitej funkcji falowej dla cząsteczki z drganiami zdegenerowanymi będzie znowu zależała od symetrii funkcji składowych.

Należy zaznaczyć, że ponieważ operacja symetrii nie może zmienić energii potencjalnej cząsteczki, zatem symetria współrzędnych normalnych będzie taka sama dla drgań ściśle harmonicznych jak i anharmonicznych.

Funkcja falowa całej cząsteczki może być dla danego drgania symetryczna względem jednej operacji a antysymetryczna względem drugiej. W pierwszym przypadku zaznaczymy to przy pomocy symbolu +1, w drugim -1. Symbole te nazywane są w teorii grup charakterami. Zbiór charakterów danego drgania normalnego dla wszystkich możliwych operacji symetrii danej grupy punktowej nazywa się w teorii grup reprezentacją nieprzywiedlną. W każdej reprezentacji nieprzywiedlonej, w spektroskopii przypisuje się typ /rodzaj/ symetrii.

T a b e l a 1

D_{2h}	E	$\sigma/KL/$	$\sigma/KM/$	$\sigma/LM/$	I	$C_2/W/$	$C_2/L/$	$C_2/K/$	
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	
A_u	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	D_M
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	T_M
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R_L
B_{2u}	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	T_L
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R_K
B_{3u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	T_K

Zbiór charakterów danej grupy punktowej dla wszystkich możliwych typów symetrii nazywa się tabelą charakterów. Powyżej przedstawiono przykładowo tabelę charakterów grupy punktowej D_{2h} . Układ osi K, L, M cząsteczki jest dobrany w ten sposób, że osie K i L leżą w płaszczyźnie cząsteczki natomiast M jest prostopadła. W ostatniej kolumnie tej tabeli podaje się zasady drgania o zerowej częstości tzn. translacje w kierunku K, L, M / T_K, T_L, T_M / oraz rotacje dookoła tych kierunków / R_K, R_L, R_M / cząsteczki jako całości. Dla przykładu rotacja cząsteczki o symetrii D_{2h} dookoła osi M jest symetryczna /funkcja falowa nie zmienia znaku/ względem: operacji inwersji, obrotu dookoła osi dwukrotnej C_2/M oraz odbicia w płaszczyźnie symetrii /KL/, co odpowiada zbiorowi charakterów dla typu B_{1g} . W każdej cząsteczce istnieją drgania i odpowiadająca mu funkcja falowa symetryczna względem wszystkich operacji symetrii dozwolonych w grupie punktowej. Drgania takie nazywane są pełnosymetrycznymi i oznaczone są przez symbole A, A_1 lub A' w odpowiednich grupach punktowych/. Drgania antysymetryczne względem głównej osi symetrii oznaczone są przez literę B. Do symboli tych dodaje się jeszcze indeksy "u" lub "g" w zależności od tego czy drganie jest antysymetryczne czy symetryczne odpowiednio względem centrum symetrii. Drgania podwójnie zdegenerowane oznaczają się przez E, a trzykrotnie zdegenerowane przez F.

Posługując się tabelami charakterów i stosując odpowiednio wzory teorii grup można znaleźć liczbę normalnych drgań różnych typów symetrii, aktywnych w podczerwieni dla danej cząsteczki. Tabele te wskazują ponadto, jakich typów drgania mogą wystąpić w podczerwieni i jaki będzie kierunek momentu przejścia

takiego drgania. Jednakże już w tym miejscu należy podkreślić, że informacje to odnoszą się jedynie do cząsteczki swobodnej.

Z rozważań nad symetrią funkcji falowych wynika, że oscylacyjna funkcja falowa stanu wzbudzonego należy do jednego z typów symetrii danej grupy punktowej. Zatem funkcje falowe stanów w których kilka drgań normalnych wzbudzonych jest jednocześnie, muszą również należeć do jednego z możliwych typów symetrii. Określenie wypadkowego typu symetrii jest szczególnie proste dla przypadku drgań niezdegenerowanych. Charaktery wypadkowego typu symetrii możemy wprost otrzymać z tabeli charakterów danej grupy punktowej. Dla przykładu, kiedy drganie A_u /np. naitalenu- D_{2h} / jest wzbudzone na poziom $v = 2$ i jednocześnie B_{3u} - na $v = 1$, charakter typu wypadkowego będą równo:

$$\chi = \chi_{A_u}^2 \cdot \chi_{B_{3u}}$$

a stąd reprezentacja drgania wypadkowego Γ jest równa:

$$+1 \quad +1 \quad +1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad +1$$

Reprezentacja ta odpowiada typowi B_{3u} . Wypadkowy typ symetrii będzie zatem B_{3u} . Symbolicznie zapisuje się to następująco:

$$/a_u^2 \cdot /b_{3u}/ = B_{3u}$$

W tym przypadku małymi literami oznacza się typy symetrii drgań składowych, a dużymi symetrię wypadkową. Mówiąc językiem teorii grup, typ symetrii drgania wypadkowego otrzymamy z iloczynu prostego charakterów typów składowych. Wynika stąd, że oscylacyjna funkcja falowa dla poziomu energetycznego w którym niezdegenerowane drgania wzbudzone są na poziom z liczbą v parzystą, jest całkowicie symetryczna.

Jeżeli jednocześnie wzbudzone jest pojedynczo /t.j. z $v = 1$, drganie niezdegenerowane i zdegenerowane, to drganie wypadkowe będzie miało ten sam stopień degeneracji co drganie składowe zdegenerowane. Jeżeli drganie niezdegenerowane będzie całkowicie symetryczne, drganie wypadkowe będzie miało ten sam typ symetrii co zdegenerowane składowe. W tym przypadku typ drgania wypadkowego otrzymuje się w sposób podany jak w przypadku kombinacji organ niezdegenerowanych.

W przypadku, gdy drganie zdegenerowane k jest wzbudzone przy $v_k > 1$, wtedy w tak prosty sposób nie otrzymamy typu symetrii drgania wypadkowego. Problem ten został szczegółowo przedyskutowany w pracy Tiszy [5]. Tisza pokazał, że taki wyżej zdegenerowany stan wypadkowy może być traktowany jako suma kilku stanów zdegenerowanych i niezdegenerowanych różnych typów możliwych dla danej grupy punktowej. Dla przykładu rozważmy przypadek drgania zdegenerowanego w grupie punktowej C_{3v} [4]. Jeżeli drganie typu E jest wzbudzone z $v = 2$, wtedy stan wypadkowy, trzykrotnie zdegenerowany można rozłożyć na jeden stan z $l = 0$ i jeden z $l = 2$. Ponieważ w tym przypadku degeneracja jest spowodowana obecnością osi C_3 , zatem stanowi $l = 2$ równoważny jest stan $l = 1$. Pochodzi to stąd, że obrót cząsteczki dookoła osi C_3 o 240° w prawo jest równoważny obrotowi o 120° w lewo. Stanowi $l = 1$ odpowiada drganie zdegenerowane E, stanowi $l = 0$ drganie niezdegenerowane A_1 . Wynik tych rozważań można zapisać następująco:

$$/e/2 = A_1 + E$$

Używając terminów stosowanych w teorii grup, reprezentacja redukowalna odpowiadająca $/e/2$ /rzędu 3/ może być rozbita na dwie reprezentacje nieredukowalne A_1 i E [6]. Anharmoniczność drgania

która zawsze występuje, spowoduje, że poziomom $l = 1$ i $l = 0$ będą odpowiadały różne energie.

Jeżeli wzbudzone zostają równocześnie dwa różne drgania podwójnie zdegenerowane, otrzymujemy:

$$/e \cdot e/ = A_1 + A_2 + E ,$$

ponieważ rząd reprezentacji redukowalnej odpowiadającej $/e \cdot e/$ jest równy 4 .

Koncepcję drgań normalnych oparte na założeniu nieskończenie małych amplitud ruchów atomów, dzięki czemu w równaniu na energię potencjalną wystarczyło uwzględnić wyraz 2-go stopnia. Amplitudy rzeczywistych oscylatorów nie są nieskończenie małe i dlatego w wyrażeniu na energię potencjalną winny być uwzględniane wyrazy 3-go a może i wyższego stopnia.

W cząsteczce wieloatomowej może się zdarzyć, że dwa poziomy oscylacyjnie ψ_n, ψ_i należące do różnych drgań mogą mieć prawie takie same energie /różnica rzędu kilku cm^{-1} /. W tym przypadku mówimy o degeneracji przypadkowej. Jeżeli W będzie funkcją zaburzenia, energia oddziaływania między stanami "n" i "i" będzie zależna od elementów macierzowych W_{ni} :

$$W_{ni} = \int \psi_n \cdot W \cdot \psi_i d\tau \quad /I.41/$$

Ponieważ funkcja W jest pełnosymetryczna [4], W_{ni} będzie przyjmował wartości niezerowe, jeżeli ψ_n i ψ_i będą miały ten sam typ symetrii. Mówimy wtedy o rezonansie Fermiego.

Według reguł wyboru drgania normalne cząsteczki wieloatomowej aktywne w podczerwieni związane są ze zmianą momentu dipolowego. W cząsteczkach niesymetrycznych każde drganie normalne jest aktywne w podczerwieni. Jedyne w symetrycznych cząsteczkach mogą być drgania podczas których nie zmienia się moment dipolowy i dlatego też nie są aktywne w podczerwieni.

Założmy, że M_x , M_y i M_z są trzema składowymi momentu dipolowego M cząsteczki w kierunku osi współrzędnych, a M_x^0 , M_y^0 , M_z^0 składowymi momentu dipolowego $\vec{M}^0$ odpowiadającego konfiguracji równowagowej cząsteczki. Wprowadzając dalej współrzędne $\xi_1, \xi_2, \dots$ możemy napisać:

$$M_x = M_x^0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_x}{\partial \xi_i} \right)_0 \cdot \xi_i + \dots \quad /1.42/$$

Ponieważ:

$$\xi_1 = \xi_1^0 \sin / 2 \pi \cdot \nu_1 \cdot t + \varphi_1 /$$

moment dipolowy cząsteczki w drganiu normalnym ξ_1 będzie się zmieniał z częstotliwością ν_1 wtedy gdy co najmniej jedna z pochodnych:

$$\left(\frac{\partial M_x}{\partial \xi_1} \right)_0, \quad \left(\frac{\partial M_y}{\partial \xi_1} \right)_0, \quad \left(\frac{\partial M_z}{\partial \xi_1} \right)_0$$

będzie różna od zera. Wtedy częstota ν_1 będzie aktywna w podczerwieni a natężenie tego pasma będzie proporcjonalne do kwadratu spektroskopowego momentu przejścia. Jeżeli anharmoniczność nie może być zaniedbana, w /1.42/ należy wstawić wyrażenie na współrzędną normalną dla drgania anharmonicznego.

Wtedy moment dipolowy będzie mógł oscylować również z częstotliwościami $2\nu_1, 3\nu_1, \nu_1 \pm \nu_k, \dots$. Anharmoniczność mechaniczna spowoduje zatem wystąpienia w widmie absorpcyjnym pasm nadtonów o częstotliwościach $2\nu_1, 3\nu_1, \dots$ i pasm kombinacyjnych o częstotliwościach $\nu_1 \pm \nu_k, \nu_1 \pm 2\nu_k, \dots$, ze znacznie mniejszymi natężeniami niż pasma drgań podstawowych.

Niezależnie od anharmoniczności mechanicznej, również anharmoniczność elektryczna może spowodować wystąpienie nadtonów i kombinacji. Ze względu na to, że zależność momentu dipolowego od odległości między jądrami / Rys.2 / nie jest ściśle liniowa dla dużych amplitud / dużych x /, w wyrażeniu /1.42/ muszą być uwzględnione człony:

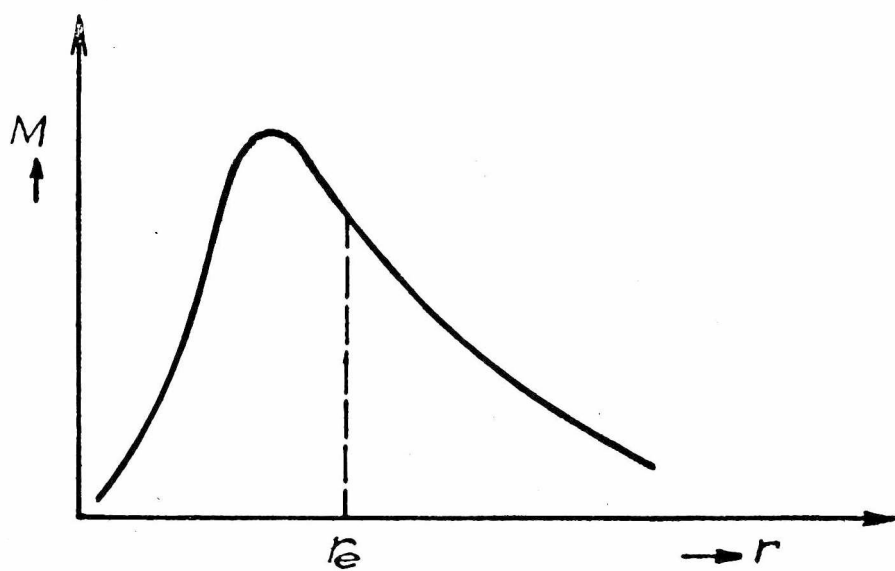
$$\sum_{1,k} \left(\frac{\partial^2 M_{1k}}{\partial \xi_1 \partial \xi_k} \right)_0 \cdot \xi_1 \xi_k + \dots \quad /1.43/$$

Odstąpienia od liniowej zależności $M = f(x)$ występują nawet wtedy, kiedy drgania są ściśle harmoniczne /nie występuje anharmoniczność mechaniczna/. Po podstawieniu wyrażenia /1.38/ w /1.43/ okazuje się, że możliwe będą wtedy zmiany momentu dipolowego z częstotliwościami $2\nu_1$ lub $\nu_1 \pm \nu_k$. Jeżeli uwzględni się wyższe człony wyrażenia /1.43/, możliwe będą oscylacje momentu dipolowego z częstotliwościami $3\nu_1, 4\nu_1, \nu_1 \pm 2\nu_k$. Zatem wystąpienie jedynie nieharmoniczności elektrycznej spowoduje, że pojawią się pasma nadtonowe i kombinacyjne.

Prawdopodobieństwo przejścia między dwoma stanami v' i v'' jest proporcjonalne do kwadratu spektroskopowego momentu przejścia /1.2/. Całko takie będzie różne od zera tylko wtedy, kiedy co najmniej jedna z wielkości:

$$\Psi_{v'} M_x \Psi_{v''}^* ; \Psi_{v'} M_y \Psi_{v''}^* ; \Psi_{v'} M_z \Psi_{v''}^*$$

będzie symetryczna względem każdej operacji symetrii wykonanej niezależnie w jej konfiguracji równowagowej. Jest to ogólna reguła wyboru dla przejść w obszarze podczuwienia.



Rys.2.

Moment dipolowy cząsteczki jest wektorem ze składowymi:

$$M_x = \sum e_i x_i ; \quad M_y = \sum e_i y_i ; \quad M_z = \sum e_i z_i \quad /1.44/$$

Z definicji tych widać, że składowe momentu dipolowego zachowują się względem operacji symetrii tak samo jak translacje T_x , T_y , T_z . Dlatego też spotyka się często tabele charakterów w których w ostatniej kolumnie w miejscu T_x , T_y , T_z podaje się M_x , M_y , M_z . Znaczy to dla przykładu, że drganiu typu B_{1u} w naftalencie, towarzyszy zmiana momentu dipolowego w kierunku osi $M = z$ cząsteczki. Według tego kierunku zatem skierowany jest spektroskopowy moment przejścia w swobodnej cząsteczce naftalenu.

Uogólniając można powiedzieć, że drganie będzie aktywne w podczerwieni tylko wtedy, kiedy jego zachowanie się względem wszystkich operacji symetrii danej grupy punktowej będzie takie samo jak co najmniej jednej ze składowych momentu dipolowego. Ponieważ niższy stan energetyczny jest z reguły stanem podstawowym, funkcja falowa tego stanu jest całkowicie symetryczna; dla drgania aktywnego w podczerwieni, funkcja falowa stanu wyższego musi mieć ten sam typ symetrii co jedna ze składowych momentu dipolowego.

Wszystkie omówione powyżej reguły wyboru odnoszą się do cząsteczki swobodnej. Jeżeli cząsteczka znajduje się w kryształach, wówczas reguły wyboru ulegają zmianie.

3. SPECTROSKOPIA CZĄSTECZKI W STANIE KRYSZTAŁICZNYM

Struktura sieci krystalicznej musi mieć symetrię jednej z 32 grup przestrzennych. Grupa przestrzenna składa się z operacji symetrii, które przekształcają cząsteczkę na cząsteczkę identyczną w obrębie komórki elementarnej oraz translacji, które generują sieć krystaliczną w trzech kierunkach przestrzeni. Komórka elementarna jest najmniejszą jednostką, w której położenie cząsteczek nie są sobie równoważne ze względu na operację translacji. Jeżeli uznamy operacje translacji, które przeprowadzają cząsteczkę z jednej komórki elementarnej w równoważną cząsteczkę w innej komórce elementarnej jako operację identity, z grupy przestrzennej otrzymamy grupę skończoną t.j. zawierającą skończoną liczbę operacji. Taka podgrupa opisuje symetrię komórki elementarnej; zbiór operacji symetrii grupy przestrzennej z wyłączeniem translacji, będziemy nazywali grupą komórki elementarnej [7]. Grupa ta jest izomorficzna z jedną z 32 grup punktowych znanych w krytalografii. Z definicji grupy komórki elementarnej $/U/$ wynika, że każda reprezentacja nieredukowalna tej grupy, Γ^U , która jest całkowicie symetryczna względem translacji jest równocześnie reprezentacją nieredukowalną grupy przestrzennej $/S/$, Γ^S :

$$\Gamma^S = \Gamma^U$$

Atomy, z których składa się cząsteczka mogą leżeć w kryształach na pewnych elementach symetrii komórki elementarnej. Zbiór operacji związanych z tymi położeniami będzie grupą, którą Halford [8] nazywa grupą węzła. Niggli podał tabelę wszystkich

możliwych grup węzła dla każdej z 32 grup komórki elementarnej przypisując każdemu atomowi cząsteczki odpowiednią symetrię lokalną. Halford natomiast traktuje całą cząsteczkę jako punkt i cząsteczce w kryształzie przypisuje odpowiednią dla danej grupy przestrzennej i zajmowanego położenia symetrię lokalną. Grupy węzła, opisujące symetrię lokalną są podgrupami grupy komórki elementarnej. W związku z tym, zbiór operacji symetrii należących do grupy komórki elementarnej może być otrzymany ze zbioru wszystkich możliwych iloczynów operacji zawartych we wszystkich możliwych grupach węzłów, przy czym operacje translacji traktujemy jako tożsamość. Zdarma się często, że dwie różne cząsteczki zawarte w tej samej komórce elementarnej posiadają różne symetrie lokalne / np. Ca^{++} ..., CO_3^{2-} ... /. Możliwe są do napisania liniowe korelacje pomiędzy grupą węzła a grupą komórki elementarnej, o których będzie mowa poniżej.

Aby otrzymać reguły wyboru przejść oscylacyjnych dla cząsteczki w kryształzie, należy rozpatrzyć elementy macierzowe operatora momentu przejścia:

$$R_{ij} = \int \psi_i^* \hat{M} \psi_j d\tau \quad /I.46/$$

gdzie $\hat{M}$ jest operatorem momentu dipolowego. Przejście między stanami "i" i "j" może wystąpić wtedy, kiedy taka całka jest różna od zera, czyli wtedy, gdy w reprezentacji redukowalnej tej całki zawarta jest całkowicie symetryczna reprezentacja grupy komórki elementarnej. Żądany zatem, aby:

$$\text{w } \Gamma^U/M/ \text{ zawarta była } \Gamma^U/\psi_i^* \cdot \Gamma^U/\psi_j/ \quad /I.47/$$

bo iloczyn dwóch identycznych reprezentacji nieredukowalnych

daje reprezentację pełnosymetryczną. Znaczący to, że tylko takie organia podstawowe kryształu są aktywne w podzerwieni, których typ symetrii jest taki jak $\Gamma^U/M/$ czyli organie to musi być dozwolone przez grupę komórki elementarnej.

Rozpatrzmy teraz zależności pomiędzy reprezentacjami nieredukowalnymi grupy symetrii cząsteczki, grupy węzła i grupy komórki elementarnej. Przedstawiając reprezentacje nieredukowalne grupy komórki elementarnej $/U/$, przy pomocy reprezentacji nieredukowalnych Γ_1^r , r-tej grupy węzła L^r , napiszemy:

$$\Gamma_k^U = \sum_i n_{ki}^{r/} \cdot \Gamma_i^r \quad /I.48/$$

gdzie:

$$n_{ki}^{r/} = \frac{1}{h^{r/}} \cdot \Gamma_k^U \cdot \Gamma_i^r \quad /I.49/$$

ze względu na ortogonalność reprezentacji Γ^r , $n^{r/}$ jest rzędem grupy węzła. Równanie /I.48/ jest analitycznym przedstawieniem korelacji pomiędzy grupą komórki elementarnej a grupą węzła. Z równości tej wynika, że każde organie cząsteczki w kryształach, dozwolone przez U musi być również dozwolone przez grupę węzła.

Ponieważ grupa węzła jest w ogólności podgrupą grupy symetrii cząsteczki /choć może być z nią nieraz identyczna/, możliwa jest do napisania analogiczna do /I.48/ zależność, będąca znowu analitycznym wyrażeniem korelacji pomiędzy tymi dwiema grupami. Jeżeli reprezentacja redukowalna grupy punktowej cząsteczki, znajdującej się w węźle o symetrii $L^r/$ jest $\Gamma^{r/M^r/}$ to liczba różnych typów drgań tej cząsteczki występujących w Γ_1^r jest dana przez: [7]

$$n_1^{\Gamma} = \frac{1}{h^{\Gamma}} \Gamma^{\Gamma}/h^{\Gamma}/\Gamma_1^{\Gamma} \quad /I.50/$$

Częstości te mogą być aktywne w podczuwieni, jeżeli reprezentacja redukowalna momentu dipolowego zawiera Γ_1^{Γ} . Według Hafforda reguły wyboru dla kryształu otrzymamy, jeżeli napiszemy równanie /I.50/ dla każdego rodzaju cząsteczek zawartych w komórce elementarnej.

Przy pomocy /I.49/ oblicza się ile razy reprezentacja Γ_1^{Γ} wystąpi w Γ_k^U . Całkowita liczba różnych typów drgań zawartych w Γ_k^U dla cząsteczek znajdujących się w węźle o symetrii L^{Γ} jest równa:

$$n_k^U = \sum_i n_i^{\Gamma} \cdot h_{k1}^{\Gamma} \quad /I.51/$$

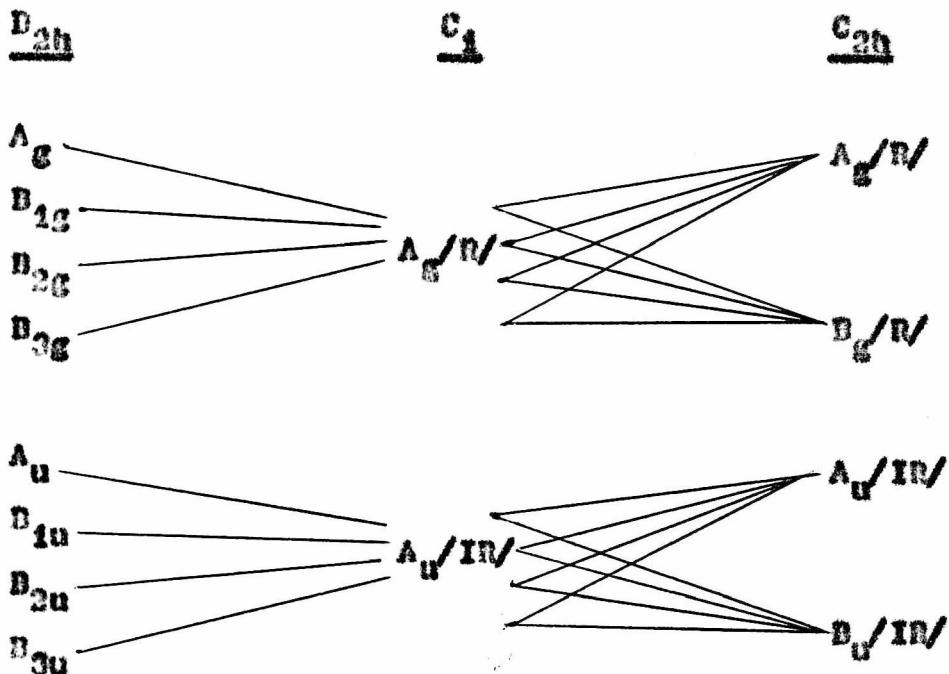
Ponieważ grupa L^{Γ} jest podgrupą U , reprezentacja redukowalna grupy komórki elementarnej nie może zawierać redukowalnej reprezentacji grupy L^{Γ} . W konsekwencji, drganie niezdegenerowane, dopuszczone przez symetrię lokalną /grupe węzła/ może być rozszczepione na tyle drgań dopuszczonych przez grupę komórki elementarnej ile wynosi rząd reprezentacji redukowalnej L^{Γ} /dla drgań niezdegenerowanych/. Ponieważ rząd tej reprezentacji jest równy $h^U/h^{\Gamma} = z$, czyli równy jest liczbie cząsteczek w komórce elementarnej możemy powiedzieć, że każde drganie niezdegenerowane cząsteczki swobodnej będącej w kryształ rozszczepione na tyle drgań składowych ile jest translacyjnie nierównoważnych cząsteczek w komórce elementarnej. Dla przykładu w tabeli 3 pokazano diagram korelacyjny dla kryształu naftalenu.

T a b e l a 2

Grupa punktowa
cząsteczki

Grupa węzła

Grupa komórki
elementarnej



Z przytoczonej Tabeli widoczne, że każde drganie normalne cząsteczki naftalenu, dozwolone w podczerwieni będzie rozszczepione na dwie składowe o przeciwnych polaryzacjach A_u i B_u /komórka elementarna kryształu naftalenu zawiera dwie cząsteczki/. Składowa A_u będzie miała polaryzację równoległą do osi b kryształu, składowa B_u prostopadłą do b, w myśl zasady, że symbolem A oznacza się w spektroskopii drganie symetryczne względem głównego elementu symetrii /w tym przypadku głównym elementem symetrii kryształu naftalenu jest oś b/. W powyższej Tabeli /R/ oznacza, że drganie jest aktywne w widmie rozpraszania ramanowskiego, /IR/ w podczerwieni.

Diagram korelacyjny nie określa wielkości rozszczepienia. Aby pokazać od czego zależy ta wielkość, rozważymy energię potencjalną kryształu. W przybliżeniu harmonicznym energia potencjalna komórki elementarnej jest równa:

$$V = V_S + \sum_r \sum_j V_j^r + V_{mm} + V_{ms} \quad /1.52/$$

gdzie V_S jest energią potencjalną sieci krystalicznej, jeżeli brak jest oddziaływań między drganiami wewnętrznymi różnych cząsteczek. Drugi wyraz jest sumą energii potencjalnych cząsteczek izolowanych, przy czym sumowanie rozciąga się na wszystkie rodzaje cząsteczek w komórce elementarnej /indeks r / i na wszystkie drgania normalne /indeks j /. V_{mm} przedstawia energię potencjalną oddziaływań drgań wewnętrznych różnych cząsteczek a V_{ms} energię potencjalną oddziaływań drgań sieci krystalicznej z drganiami cząsteczek. Ostatnie dwa wyrazy są w ogólności małe w porównaniu z poprzednimi.

Jeżeli w równaniu /1.52/ zaniedbamy te dwa wyrazy, problem uprości się do zagadnienia takiego samego jak dla cząsteczki swobodnej z tą jedynie różnicą, że Hamiltonian:

$$H^r = T^r + V^r \quad /1.53/$$

musi mieć symetrię rotacji. T przedstawia energię kinetyczną, a V^r w tym przypadku jest równe:

$$V^r = V_S + \sum_r \sum_j V_j^r \quad /1.54/$$

W tym przybliżeniu widać, że V^r będzie różnić się od energii potencjalnej cząsteczki swobodnej jedynie o wartość V_S .

Ponieważ V_g jest dość małe w porównaniu z energią potencjalną cząsteczki swobodnej, częstości drgań cząsteczki w kryształach będą zwykle bliskie częstościom dla fazy gazowej. W kryształach naftalenu np. przesunięcie to wynosi średnio $2,5 \text{ cm}^{-1}$ [9]. W obszarze około 6000 cm^{-1} , gdzie występują nadtony i kombinacje drgań, przesunięcie pasm spowodowane energią potencjalną sieci krystalicznej będzie niewidoczne ze względu na mniejszą rozdzielczość aparatury w tym zakresie.

Zaniedbany przez nas w poprzednich rozważaniach wyraz V_{mm} decyduje o wielkości rozszczepienia w kryształach drgań wewnętrznego cząsteczki. Rozszczepienie to będzie tym większe im większe będą oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach /oddziaływania w stanie wzbudzonym cząsteczek/. Z kolei oddziaływania te zależą od wielkości momentów przejść i w ogólności od geometrii rozkładu oscylatorów w komórce elementarnej.

W przypadku kiedy wyrazy: V_g , V_{mm} , V_{ms} równania /1.52/ można zaniedbać, widmo cząsteczki w kryształach będzie identyczne z widmem cząsteczki swobodnej, jeśli chodzi o położenia pasm absorpcyjnych. Wtedy kryształ można traktować jako "gaz zorientowany". Z powyższych rozważań zaś wynika, że im większa energia potencjalna cząsteczki w stanie wzbudzonym, tym mniejszy jest udział pominiętych czynników w ogólnej energii potencjalnej komórki elementarnej. Można stąd przypuszczać, że stosowność modelu "gazu zorientowanego" winna być tym lepsza im więcej drgań normalnych cząsteczki jest wzbudzonych jednocześnie, czyli winna być lepsza w nadtonach niż w częstościach podstawowych.

Jeżeli uwzględni się wpływ anharmoniczności w kryształach wtedy wg Horniga [7] problem będzie taki sam jak w przybliżeniu harmonicznym tak długo jak interesują nas drgania wewnętrzne cząsteczek. Na skutek anharmoniczności mogą natomiast wystąpić pasma kombinacyjne między drganiami cząsteczek i drganiami sieci. Ponieważ częstotliwości sieci są niskie, pasma kombinacyjne nie występują w widmie absorpcyjnym oddzielnie lecz poszerzają i zwiększają intensywność pasma pochodzącego od drgania wewnętrznego cząsteczki. Intensywność tych pasm będzie dość znacznie zależała od temperatury. W przypadku kiedy drganie cząsteczki jest zabronione ale jego kombinacja z drganiami sieci jest dozwolona, wówczas w widmie pojawi się nowe i niezbyt intensywne pasmo o częstotliwości zbliżonej do drgania zabronionego w cząsteczce.

Zastosowanie modelu "gazu rozrzedzonego" do interpretacji widm kryształów molekularnych w świetle spolaryzowanym umożliwia nie tylko jakościową interpretację tych widm /przypisania pasm absorpcyjnych/ lecz również ilościową.

Interpretacja ilościowa opiera się na obliczeniu dichroizmu z pomiarów natężeń pasma.

4. NATĘŻENIE PASMA ABSORPCYJNEGO

W celu obliczenia dichroizmu wybranego pasma absorpcyjnego trzeba znać wartości integralnych natężeń pasma ponieważ, jak wiadomo, całka absorpcyjna jest najdokładniejszą miarą natężenia pasma. Wielkość ta równa jest powierzchni zawartej pod krzywą absorpcyjną, wyrażonej w odpowiednich jednostkach.

W praktyce natężenie integralne pasma uzyskuje się w takich

Jego parametrów jak wysokość pasma $E_{\max}$ oraz jego szerokości w połowie wysokości H , przy czym musi być również znana analityczna postać funkcji opisującej kontur /obwiednię/ pasma.

Kontur pasma absorpcyjnego zależy od szeregu czynników, między innymi od stanu skupienia próbki, temperatury itp.. W literaturze nie znana jest dotychczas postać funkcji, która opisywałaby kontur pasma absorpcyjnego z wystarczającą dokładnością. Dlatego też w spektroskopii ilościowej stosuje się metody przybliżone określenia integralnych natężeń. Obwiednię pasma absorpcyjnego przybliża się najczęściej jedną z dwóch funkcji a mianowicie funkcją Lorentza:

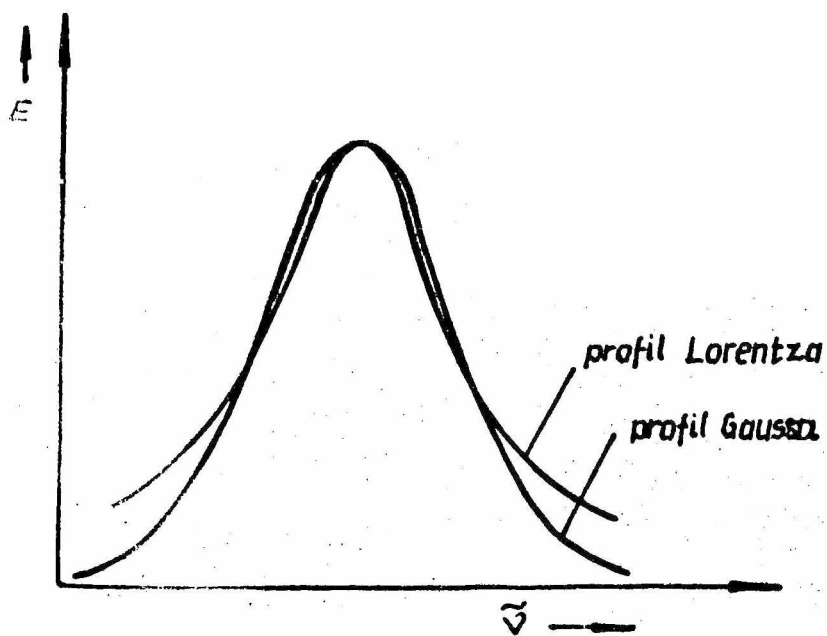
$$E_{\nu} = \frac{a}{1 + \nu^2 / \nu_0^2 + b^2} \quad /I.55/$$

lub funkcją Gaussa:

$$E_{\nu} = E_{\nu_0} \cdot e^{-\frac{\ln 2}{H \cdot \nu_0^2} (\nu - \nu_0)^2} \quad /I.56/$$

We wzorach tych E_{ν_0} oznacza ekstynkcję w maksimum pasma, E_{ν} ekstynkcję przy częstotliwości ν , ν_0 częstotłość przy której leży maksimum pasma absorpcyjnego, H szerokość połowowa pasma, zaś a i b są stałymi. Na rys.3 przedstawiono wykres obu krzywych.

Na podstawie analizy dużej ilości prac eksperymentalnych Dous [10] dochodzi do wniosku, że pasma absorpcyjne roztworów rozcieńczonych lepiej opisuje krzywa Lorentza. Obwiednię pasma absorpcyjnego kryształu natomiast opisuje lepiej krzywa Gaussa, przy czym zgodność jest tym lepsza im w niższej temperaturze wykonano pomiary.



Rys. 3

Pomiary ekstynkcyj próbek kryształowych wykonane w spektrofotometrze obarczone są dwójakiego rodzaju błędami:

Błędem wynikającym z tzw. czynnika aparaturowego oraz błędem wynikającym ze straty natężenia wiązki padającej na odbicie od powierzchni kryształu. Omówimy obecnie metody pozwalające na częściowe wyeliminowanie tych błędów.

Szczeliny układów monochromatyzujących posiadają skończoną szerokość spektralną a szerokość ta może być niekiedy porównywalna z szerokością połówkową pasma. W związku z tym promieniowanie padające na płytkę kryształową nie jest ściśle monochromatyczne. Powoduje to zniekształcenie pasma absorpcyjnego, w wyniku czego mierzona jego wysokość $E^{(a)}$ jest wysokością pozorną, podobnie jak jego szerokość połówkowa $H^{(a)}$. Rzeczywiste wartości tych parametrów $E^{(t)}$ oraz $H^{(t)}$ można otrzymać przez ekstrapolację do szczeliny nieskończenie wąskiej. Można postąpić w sposób następujący: wykonać pomiary natężenia pasma dla różnych szerokości szczeliny, s , a następnie przez graficzną ekstrapolację do wartości $s = 0$, odczytać rzeczywiste natężenie pasma. Jest to jednak metoda bardzo uciążliwa i długotrwała, dlatego też w praktyce częściej korzysta się z pracy Ramsay'a [11]. Podane przez Ramsay'a w formie tabel zależności: $E^{(t)}/E^{(a)} = f/E^{(a)}$, $s/H^{(a)}$ oraz $H^{(a)}/H^{(t)} = f/s$, $s/H^{(a)}$ pozwalają na znalezienia w prosty sposób rzeczywistych parametrów pasma $E^{(t)}$ oraz $H^{(t)}$.

Pośród podanych przez Ramsay'a trzech metod obliczania integralnych natężeń pasma omówię tylko jedną /stosowaną w niniejszej pracy/, która wydaje się szczególnie prosta w zastosowaniu praktycznym i wystarczająco dokładna.

Wstawiając do wzoru na całkę absorpcyjną:

$$A = \frac{1}{c \cdot I} \int E_{\nu} d\nu \quad /1.57/$$

funkcję Lorentza i całkując w granicach od minus do plus nieskończoności, otrzymujemy:

$$A = \frac{1}{c \cdot I} \cdot \frac{\pi \cdot a}{b} \quad /1.58/$$

Podstawiając $\nu = \nu_0$ /środek pasma/ do /1.55/ otrzymujemy:

$$E^{(t)} = \frac{a}{b^2} \quad /1.59/$$

Z drugiej strony, podstawienie: $E_{\nu} = \frac{1}{2} E^{(t)}_{\nu_0} = \frac{a}{2b^2}$ w /1.58/ prowadzi do:

$$\nu - \nu_0 = b \quad \text{stad} \quad H^{(t)} = 2b \quad /1.60/$$

Z /1.59/, /1.60/ i /1.58/ otrzymujemy:

$$A^{(t)} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{c \cdot I} \cdot E^{(t)} \cdot H^{(t)} \quad /1.61/$$

Rzeczywistą całkę absorpcyjną możemy również wyrazić przy pomocy wzoru równoważnego /1.61/:

$$A^{(t)} = \frac{k}{c \cdot I} \cdot E^{(a)} \cdot H^{(a)} \quad /1.62/$$

gdzie k jest współczynnikiem zależnym od $E^{(a)}$ i $a/H^{(a)}$.

Ramsay podaje również tabelę wartości k w zależności od $E^{(a)}$ i $a/H^{(a)}$.

Istnieje szereg innych metod wyznaczania integralnego natężenia pasma, lecz metoda wyżej opisana wydaje się być najprostszą w zastosowaniu. Inne metody zostały szczegółowo opisane w [12, 13].

Jak już wspomniano drugim źródłem błędów w pomiarach natężeń pasma absorpcyjnego kryształu jest strata promieniowania przez odbicie od powierzchni kryształu. Przy pomiarach widna w świetle spolaryzowanym strata ta zależy od orientacji wektora $\vec{E}$ względem kierunków głównych płytki. Wpływ odbicia można wyeliminować przez umieszczenie w spektrofotometrze na drodze wiązki odniesienia drugiej płytki, tak samo zorientowanej, lecz o znacznie mniejszej grubości. Metodę tą można stosować w obszarze nadtonów i częstości kombinacyjnych / 5000 - 10000 cm^{-1} /, gdzie absorpcja jest znacznie mniejsza niż w obszarze częstości podstawowych. Trudność polega jednak na tym, że często nie można otrzymać płytki dostatecznie cienkiej.

8. WŁASNOŚCI OPTYCZNE KRYSZTAŁÓW

Dyskusja równań Maxwella dla ośrodka nieprzewodzącego prowadzi do bardzo ważnych zależności [14] pomiędzy podstawowymi wektorami, charakteryzującymi pole elektromagnetyczne: $\vec{E}$ /wektor natężenia pola elektrycznego/, $\vec{D}$ /wektor indukcji magnetycznej/, $\vec{B}$ /wektor indukcji elektrostatycznej/, $\vec{H}$ /wektor natężenia pola magnetycznego/, oraz dwoma wektorami jednostkowymi $\vec{e}$ i $\vec{f}$.

Wektory podstawowe są powiązane tzw. równaniami materiałowymi:

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad /1.63/$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad /1.64/$$

gdzie ϵ - stała dielektryczna zaś μ - przenikalność magne-

tyczna ośrodku. Jednostkowy wektor $\vec{s}$ wskazuje kierunek normalnej do czoła fali elektromagnetycznej. Wektor $\vec{t}$ jest wektorem jednostkowym wektora Poyntinga $\vec{S} / S = |\vec{t}|$. Wektor ten, zdefiniowany przez:

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} / \vec{E} \times \vec{H} / \quad /1.35/$$

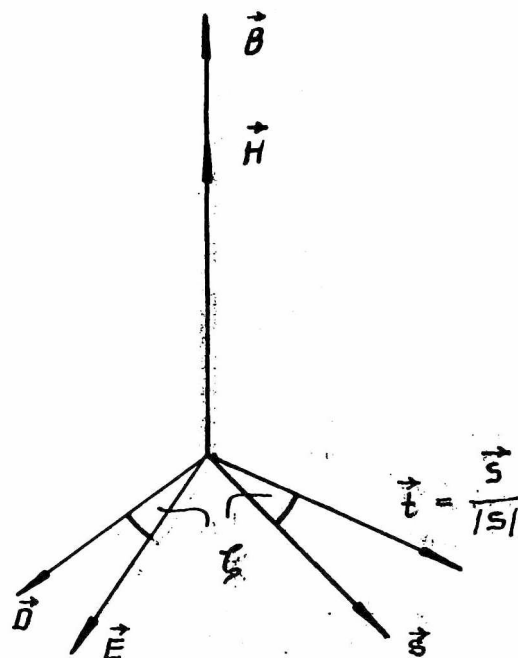
przedstawia strumień energii przechodzący w ciągu sekundy przez jednostkę powierzchni normalnie do płaszczyzny $\vec{E}$, $\vec{H}$, $\vec{S}$ jest zatem prostopadły do $\vec{E}$ i $\vec{H}$, co powoduje, że wektory $\vec{E}$, $\vec{H}$ i $\vec{t}$ tworzą ortogonalny triplet, podobnie jak wektory $\vec{D}$, $\vec{B}$ i $\vec{S}$. Przyjmując dalej, że kryształ jest ośrodkiem niemagnetycznym, zatem kierunek wektora $\vec{B}$ jest zgodny z kierunkiem wektora $\vec{H}$, otrzymamy układ wektorów przedstawiony na rysunku 4. Widzimy, że kąt ϵ między wektorami $\vec{H}$ i $\vec{D}$ jest taki sam jak pomiędzy wektorami $\vec{S}$ i $\vec{t}$.

Z rozważań tych wynika, że w kryształach anizotropowych kierunek rozchodzenia się energii - kierunek promienia - nie pokrywa się w ogólności z kierunkiem normalnej do czoła fali / wektor $\vec{S}$ /. Stąd rozróżnia się w optyce dwie prędkości: prędkość fazową /np. w kierunku wektora $\vec{S}$ /, której wielkość jest równa:

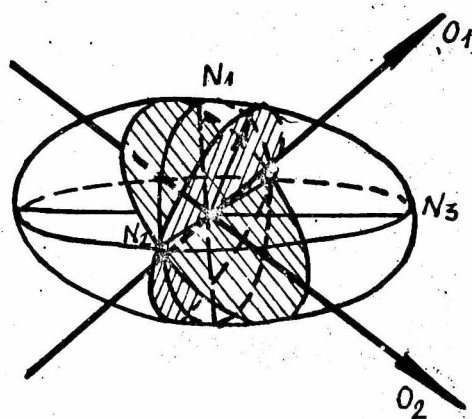
$$V_p = \frac{c}{n} \quad /1.66/$$

oraz prędkość promienia V_r /w kierunku wektora Poyntinga lub jednostkowego wektora $\vec{t}$ /, związaną z prędkością fazową następującą zależnością:

$$V_p = V_r \cdot \cos \epsilon \quad /1.67/$$



Rys. 4



Rys. 5

Prędkość fazowa jest więc razem z prędkością promienia na kierunku normalnej do czoła fali.

Pomocnym do zilustrowania własności optycznych kryształów jest wprowadzenie pewnej konstrukcji geometrycznej. Oznaczając przez x_1, x_2, x_3 układ osi głównych tensora stałej dielektrycznej, możemy napisać równanie:

$$\frac{x_1^2}{\varepsilon_1} + \frac{x_2^2}{\varepsilon_2} + \frac{x_3^2}{\varepsilon_3} = 1 \quad /1.68/$$

reprezentujące elipsoidę, której półosie są równe pierwiastkom kwadratowym głównych stałych dielektrycznych. Jest to elipsoida normalnych do czoła fali, zwana często indykatrycą.

Jeżeli indykatrysa jest elipsoidą obrotową, wśród wszystkich możliwych przekrojów centralnych istnieje tylko jeden przekrój kołowy, a mianowicie prostopadły do osi obrotu indykatrysy. Fala biegnąca w kierunku tej osi przejdzie przez kryształ jak przez ciało izotropowe. Kierunek ten nazywamy osią optyczną kryształu, zaś kryształ jednoosiowym.

Dla kryształów, których indykatrysa jest elipsoidą trójosiową, istnieją dwa symetryczne przekroje kołowe, czyli dwa kierunki fali w kryształ, dla których współczynnik załamania światła nie zależy od kierunku drgań wektora $\vec{E}$ fali. Kierunki te nazywamy osiami optycznymi normalnymi lub binormalnymi [15] zaś kryształy - dwuosiowymi. Przekroje kołowe indykatrysy kryształów dwuosiowych oraz osie optyczne pokazano na rys.5. Każdy inny przekrój centralny prostopadły do kierunku wektora $\vec{s}$ jest elipsą, której półosie wyznaczają dwa możliwe kierunki drgań wektora indukcji elektrostatycznej $/\vec{D}' \text{ i } \vec{D}''/$.

Elipsoidę promieni można przedstawić w postaci:

$$\varepsilon_1 x_1^2 + \varepsilon_2 x_2^2 + \varepsilon_3 x_3^2 = 1 \quad /1.69/$$

Normalne do dwóch przekrojów kołowych tej elipsoidy noszą nazwę osi optycznych promieni lub biradialnych. Analogicznie jak dla elipsoidy normalnych, centralny przekrój elipsoidy promieni prostopadły do wektora $\vec{t}$ jest elipsą z półosiami o długościach proporcjonalnych do odpowiednich prędkości promieni, drgających w dwóch możliwych kierunkach $\vec{E}'$ i $\vec{E}''$ wektora elektrycznego. Zatem wektory $\vec{t}$, $\vec{E}'$ i $\vec{E}''$ tworzą również ortogonalny triplet.

Płaszczyznę zawierającą osie optyczne normalnych fal, biradialne oraz dwa kierunki główne, nazywamy płaszczyzną optyczną, a normalną do tej płaszczyzny normalną optyczną. Ośiami głównymi indyktrycy są więc: dwusieczna kąta ostrego między binormalnymi, a jednocześnie biradialnymi /pierwsza dwusieczna/, dwusieczna kąta rozwartego /druga dwusieczna/ oraz normalna optyczna.

Kąt β , jaki tworzy jedna z binormalnych z pierwszą dwusieczną oraz kąt γ , utworzony między jedną z biradialnych a pierwszą dwusieczną, zależą od wartości trzech głównych stałych dielektrycznych i związane są ze sobą następującym wzorem [16]:

$$\cos \gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \cdot \frac{|\varepsilon_2 - \varepsilon_1|}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}} \cdot \cos \beta \quad /1.70/$$

W przypadku kiedy kąt 2β jest większy od $\pi/2$, kryształ nazywany dodatnim, kiedy jest mniejszy od $\pi/2$ - ujemnym.

W kryształach optycznie dodatnich pierwszą dwusieczną jest oś x_3 , w ujemnych oś x_1 .

Przedstawienie własności optycznych za pomocą indyktrydy pozwala na bezpośrednie powiązanie własności optycznych kryształów z zasadą Neumanna. Zasada ta orzeka, że żadna własność fizyczna kryształu dająca się przedstawić za pomocą tensora drugiego rzędu nie może być mniej symetryczna niż sam kryształ i stanowi fundamentalny postulat fizyki kryształów. Oznaczając przez G_r grupę elementów symetrii, która należy do własności fizycznej F kryształu, a przez G_p - zbiór operacji symetrii grupy komórki elementarnej kryształu, zasadę Neumanna można zapisać w formie:

$$G_p \subset G_r$$

Zastosowanie tej zasady do własności optycznych kryształu prowadzi do ważnych wniosków odnośnie symetrii indyktrydy:

- 1° w kryształach układu regularnego indyktryda jest kulą,
- 2° w kryształach układów: heksagonalnego, trygonalnego i tetragonalnego indyktryda jest elipsoidą obrotową z jednym przekrojem kołowym. Stąd nazwa dla tych kryształów - kryształy jednoosiowe,
- 3° w kryształach układów: rombowego, jednoskośnego i trójskośnego elipsoida normalnych fali jest elipsoidą trójosiową z dwoma centralnymi przekrojami kołowymi. Kryształy to nazywamy dwuosiowymi.

Jeżeli dla każdego kierunku wektora jednostkowego $\vec{u}$, wykreślić dwa wektory: $\vec{A} = v_p^2 \cdot \vec{u}$ i $\vec{K} = v_p^2 \cdot \vec{u}$, to końce wektorów $\vec{A}$ i $\vec{K}$ dla wszystkich możliwych orientacji $\vec{u}$, zależą dopóki nie znana powierzchnia znana jako powierzchnia normalnych fali. Rozpatrując, przez analogię wektory:

$\vec{C} = \vec{v}_F' \cdot \vec{t}$ i $\vec{L} = \vec{v}_F'' \cdot \vec{t}$ otrzymamy również dwupowłokową powierzchnię, tzw. powierzchnię promieni. Powierzchnia falowa zaburzeń w kryształach dwuosiowych otrzymana w ten sposób nie jest elipsoidą, czy kombinacją dwóch elipsoid, lecz stanowi skomplikowaną powierzchnię. Dyskusja własności tej powierzchni prowadzi do ważnego wniosku, że w przypadkach gdy płaszczyzna padania fali elektromagnetycznej pokrywa się z jedną z płaszczyzn współrzędnych, jeden z promieni ma prędkość stałą, zatem zachowuje się jak promień zwykły.

Rozważmy obecnie wzajemną orientację wektorów $\vec{D}$ i $\vec{E}$. Równanie elipsoidy normalnych fali [1.68] wyprowadza się z równania na gęstość energii elektrycznej [14]:

$$w_e = \frac{1}{8\pi} (\epsilon_1 E_1^2 + \epsilon_2 E_2^2 + \epsilon_3 E_3^2) \\ = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{D_1^2}{\epsilon_1} + \frac{D_2^2}{\epsilon_2} + \frac{D_3^2}{\epsilon_3} \right) \quad [1.71]$$

Z równań tych wynika, że wektory $\vec{D}$ i $\vec{E}$ mają na ogół kierunki różne. Równoległość $\vec{D}$ i $\vec{E}$ zachodzi wtedy, gdy kierunek $\vec{E}$ pokrywa się z jedną z osi głównych indyktrycy lub gdy wszystkie główne stałe dielektryczne są sobie równe. Wniosek ten jest bardzo ważny i stanowi jedną z głównych podstaw części teoretycznej niniejszej pracy.

Na zakończenie pierwszej części rozprawy omówimy ważniejsze prace jakie ukazały się w literaturze, traktujące o modelu "gazu sorbentowanego" i jego zastosowaniu do problemów spektroskopii stanu krystalicznego w podczerwieni.

6. MODEL "GAZU ZORIENTOWANEGO" I DOTYCHCZASOWE POGLĄDY NA DICHOIZM KRYSTALU MOLEKULARNEGO.

Z poprzednich rozważań na temat spektroskopii cząsteczek w stanie krystalicznym wynika, że oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach powodują rozszczepienie pasm absorpcyjnych. W praktyce dość rzadko spotyka się kryształy molekularne, w których rozszczepienia pasm wynoszą około 20 cm^{-1} i więcej [17]. W przypadku kiedy pasma absorpcyjne kryształu nie są rozdzielone, wiążąc kryształ możemy interpretować bez użycia diagramu korelacyjnego. W myśl poprzednich rozważań /punkt 3 części I/ reguły wyboru określone są w tym przypadku przez symetrię cząsteczki. Możemy zatem traktować kryształ jako "gaz zorientowany", którego cząsteczki praktycznie nie oddziałują ze sobą [9, 18]. Cząsteczki zorientowane są w przestrzeni tak jak w kryształach. Przyjęcie takiego modelu kryształu umożliwia ilościową interpretację widm kryształu. W tym celu wykonuje się pomiary widm absorpcyjnych w świetle spolaryzowanym i znajduje się wartości dichroizmu pasm. Wielkość ta zdefiniowana jest jako stosunek natężeń pasm absorpcyjnych dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków kryształu. W modelu "gazu zorientowanego" dichroizm pasm^{ab} absorpcyjnego o częstotliwości ν będzie zależny od rozkładu oscylatorów wzbudzanych tą częstotliwością. Każda cząsteczka kryształu traktowanego jako "gaz zorientowany" będzie absorbowała przy częstotliwościach przesuniętych nieco względem częstotliwości charakterystycznych dla fazy gazowej z intensywnością proporcjonalną do kwadratu iloczynu skalarnego wektora momentu przejścia i wektora natężenia pola elektrycznego

padającego promieniowania. Pimentel w swoich pracach zwraca uwagę na fakt, że własności optyczne kryształu mogą mieć wpływ na wartości dichroizmu przewidziane na podstawie tego modelu.

Model "gazu zorientowanego", jak pokazano poprzednio, oparty jest na przybliżeniach i może być zastosowany po uzyskaniu oceny wielkości wyrazów: V_S , V_{mm} , V_{ms} w równaniu /1.52/. Do tego celu wystarczy porównanie widma absorpcyjnego danego związku w fazie gazowej /lub w roztworze z rozpuszczalnikiem nieoddziaływującym/ z widmem monokryształu.

Stosując omówiony wyżej model, dla kryształów naftalenu i naftalenu - d_8 [9,10,21] uzyskano jedynie jakościową zgodność, tzn. typy symetrii pasm absorpcyjnych kryształu przewidziane na podstawie obliczonych wartości dichroizmu zgodne były z typami otrzymanymi z analizy konturów pasm w fazie gazowej. Wystąpiły natomiast niezgodności co do liczbowej wartości dichroizmu przewidzianego na podstawie struktury /rozkład osy-latorów w komórce elementarnej/, a wartościami eksperymentalnymi. Podobne niezgodności wystąpiły dla kryształów mieszanych: naftalenu w antracenie [20] gdzie oddziaływania między cząsteczkami naftalenu są znacznie mniejsze niż w kryształach czystego naftalenu. Wynika stąd wniosek, że niezgodności między wartościami dichroizmu przewidzianymi na podstawie modelu a eksperymentalnymi są spowodowane innymi czynnikami, niż wpływem oddziaływań międzycząsteczkowych.

Korzystając z wartości dichroizmu pasm absorpcyjnych w obszarze podczerwieni można wyznaczyć kierunki spektroskopowych momentów przejść absorpcyjnych w kryształach [22], którego struktura jest znana. Według Mathieu

[23] jedynie dichroizm pasm absorpcyjnych przy padaniu promieniowania normalnie do płytki krystalicznej jest poprawną wartością doświadczalną, nadającą się do wyznaczenia przy interpretacji widma monokromatiku, ewentualnie przy rozważaniach strukturalnych. Problemami wyznaczania kierunków spektroskopowych momentów przejść absorpcyjnych zajmowało się wielu autorów, sprawdzając jednocześnie stosowność modelu "gazu sorientowanego" na wielu kryształach związków organicznych. Przy definiującym założeniu stosowności modelu otrzymuje się z reguły wnioszek, że wektor momentu przejścia tworzy pewien kąt z kierunkiem wiązania chemicznego. Wartości tych kątów zależą od rodzaju grupy funkcyjnej oraz typu drgania tej grupy /drgania rozciągające itp./ [23,24,25]. Dexter [26] pokazał na przykładzie kryształu jodoformu /układ heksagonalny/, że lepszą metodą wyznaczania kierunku wektora momentu przejścia jest analiza pełnej anizotropii absorpcji w kierunku normalnym do osi C_6 kryształu. Stosując podobną metodę pomiarów pełnej anizotropii optycznej stwierdzono istnienie nieliniowego mostka wodorowego w kryształach metastabilnej odmiany p-nitrofenolu [27].

We wszystkich cytowanych wyżej pracach, autorzy przewidywali wartości dichroizmu poszczególnych typów drgań jedynie na podstawie geometrycznego rozkładu oscylatorów. Nie uwzględniali natomiast własności optycznych kryształów, na co zwrócili uwagę Pinmentel i Mathieu, nie podając jednakże sposobu w jaki należy ten czynnik uwzględnić w obliczeniach dichroizmu. Dopiero Ward [28] w opublikowanej w roku 1955 pracy na temat dichroizmu pasm absorpcyjnych w obszarze ultrafioletu wypro- wadził na podstawie ogólnej teorii rozchodzenia się fali elek-

trósmagnetycznej w kryształach - wzór, uwzględniający wartości głównych stałych dielektrycznych kryształu $/\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3/$. Według Worda dichroizm pasm absorpcyjnego dla przypadku jednego oscylatora w dwuwymiarowej komórce elementarnej jest równy:

$$R_{x_2/x_1} = \cot^2 \phi \cdot / \frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} /^{1/2} \quad /I.72/$$

gdzie ϕ jest kątem pomiędzy wektorem momentu przejścia a kierunkiem x_2 /kierunek jednej z głównych osi elipsoidy stałej dielektrycznej/. Dla przypadku "2" oscylatorów w trójwymiarowej komórce elementarnej wyraz $\cot^2 \phi$ trzeba zastąpić bardziej złożonym wyrażeniem [29] zależnym od geometrii rozkładu oscylatorów. Otrzymuje się następujący wzór na dichroizm [30]:

$$R_{x_2/x_1} = \frac{\sum_{n=1}^2 \cos^2 / \vec{\mu}_n^{(1)}, \vec{E}_{x_2} /}{\sum_{n=1}^2 \cos^2 / \vec{\mu}_n^{(1)}, \vec{E}_{x_1} /} \cdot \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{1/2} \quad /I.73/$$

W tym wzorze $\vec{\mu}_n^{(1)}$ jest wektorem momentu przejścia dla drgania "1"; $\vec{E}_{x_1}, \vec{E}_{x_2}$ są wektorami natężenia pola elektrycznego padającego na kryształ fali elektromagnetycznej, nad ϵ iloczyna częstotliwości w komórce elementarnej.

Bruhn i Mecke [29], używając tylko pierwszego członu wyrażenia /I.72/ tan. nie uwzględniając wartości stałych dielektrycznych, zastosowali model "gazu zorientowanego" do kryształów antracenu. Wartości dichroizmu wykorzystali jako kryterium przypisania pasm absorpcyjnych i - podobnie jak inni autorzy - otrzymali jedynie zgodność jakościową. Wykonano przez nich zależności wartości dichroizmu od kąta przechylenia kryształu

w stosunku do wiązki padającej nie są poprawne z punktu widzenia optyki kryształów anizotropowych. Dlatego też niemożliwa jest szczegółowa dyskusja wyników przez nich otrzymanych.

Susi [31] zaniedbując w wyrażeniu /I.72/ wartości stałych dielektrycznych brał pod uwagę zmianę położenia osi indyktrycy ze zmianą długości fali padającego promieniowania.

Z pomiarów pełnej anizotropii optycznej kilku pasm absorpcyjnych kryształu kwasu adypinowego, wyznaczył kierunki momentów przejść absorpcyjnych. Ponieważ w płaszczyźnie płytki krystalicznej na którą normalnie padało promieniowanie leżą dwa kierunki główne /płaszczyzna optyczna/ pomiary były poprawne. Niewielkie stosunkowo niezgodności z przewidywaniami modelu "gazu zorientowanego" należy wytłumaczyć tym, że dla używanych przezeń w badaniach warstw ϵ_3 jest bliskie ϵ_1 /stosunek $(\epsilon_3 / \epsilon_1)^{1/2}$ dla kwasu adypinowego jest równy 1,12/.

Na podstawie badań kryształów trans-azobenzenu Daach [32] uważa, że widma absorpcyjne monokryształów w temperaturach pokojowych lepiej jest interpretować z punktu widzenia modelu "gazu zorientowanego" niż przy użyciu diagramu korelacyjnego. Ta ostatnia metoda jest natomiast bardziej pomocna przy interpretacji widm w niskich temperaturach, gdzie wyraźniej widać wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych /rozszerzenie pasm/.

W zakończeniu należy stwierdzić, że wszyscy autorzy sprawdzający model "gazu zorientowanego" różnymi metodami eksperymentalnymi [33], między innymi metodą refleksyjną [34] i na różnych związkach chemicznych, wskazują, że istnieją pewne ilościowe niezgodności pomiędzy przewidywanymi na podstawie modelu wartościami dichroizmu a wartościami eksperymentalnymi.

Niezgodności te występują nawet wtedy, gdy uwzględnia się wartości stałych dielektrycznych. Co więcej, odstępstwa od przewidzianych wartości dichroizmu są, jak pisał Hexter [26], dla jednego typu drgania zawsze takie same, a w każdym razie występują zawsze w tę samą stronę /dichroizm obliczony zawsze za mały albo zawsze za duży/. Próbowano to wytłumaczyć wpływem libracji [35] cząsteczek kryształu dookoła osi prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki. Tłumaczenie to nie jest jednakże przekonujące, ponieważ niezgodności w wartościach dichroizmu otrzymuje się również w obzearze bliskiej podoszwieni, gdzie wpływ libracji cząsteczek na intensywność pasm jest raczej mały.

II. W Y N I K I P R A C W Ł A S N Y C H

1. CEL PRACY

Badanie widm absorpcyjnych monokryształów za pomocą liniowo spolaryzowanego promieniowania podczerwonego może dać cenne informacje uzupełniające przy ustalaniu struktury kryształów metodą rentgenowską. W szczególności metodą spektroskopową można z dużą dokładnością określić położenia atomów wodoru w cząsteczce, podczas gdy dokładność metody rentgenowskiej w tej materii jest bardzo mała. Z drugiej strony zastosowanie promieniowania III spolaryzowanego liniowo ułatwia bardzo przyporządkowanie drgań w przypadku znanej budowy kryształu. Ilościowa interpretacja widma kryształu w świetle spolaryzowanym możliwa jest tylko wtedy, gdy kryształ badany spełnia wymagania modelu "gazu zorientowanego". Jednym z najważniejszych kryteriów czy kryształ stosuje się do modelu czy nie, jest dichroizm pasma absorpcyjnego. W ostatnich kilkunastu latach problemowi temu poświęcono szereg prac eksperymentalnych, z których wynika, że model "gazu zorientowanego" nie stosuje się do kryształów molekularnych w sensie ilościowym. W szczególności wartości dichroizmu obliczone i doświadczalne bardzo często znacznie się różnią.

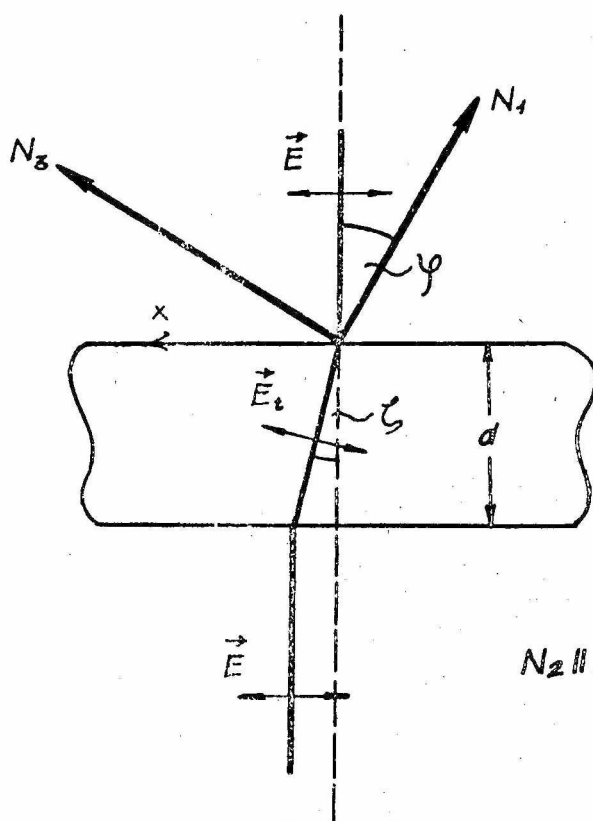
W związku z tym podjęto próbę uwzględnienia w obliczeniach dichroizmu własności optycznych, przede wszystkim zaś orientacji osi indyktrysy względem osi kryształu. Interesującym również problemem wydawało się rozszerzenie teorii dichroizmu

nu na organia podwójnie zdegenerowane oraz takie, dla których wektor momentu przejścia nie ma określonego kierunku; leży w płaszczyźnie. Przedstawione w niniejszej rozprawie rozważania teoretyczne sprawdzone na przykładzie kryształów sześciu różnych związków organicznych, dla których wykonano pomiary widm absorpcyjnych w świetle spolaryzowanym w bliskiej podczerwieni oraz badania ich własności optycznych.

2. WPLIW ORIENTACJI INDYKATRYSY NA NATEŻENIE PASMA ABSORPCYJNEGO. TEORIA KĄTA ϵ .

Przez x , y , z oznaczmy prostokątny układ osi współrzędnych, związany z próbką /płytką krystaliczną/, przy czym osie x i y leżą w płaszczyźnie płytki. Przyjmieśmy, że kierunki wektora $\vec{E}$ spolaryzowanego promieniowania padającego normalnie na płytkę pokrywają się z kierunkiem osi x lub y . Jeżeli w płaszczyźnie płytki krystalicznej leżą dwa kierunki główne, to osie x i y wybierzemy tak, by pokrywały się z tymi kierunkami. W tym przypadku wektory $\vec{E} \parallel x$ i $\vec{E} \parallel y$ mają taki sam kierunek w kryształach jak w powietrzu, a więc /1.73/ daje poprawno wartości dichroizmu.

Rozbieżności między przewidywaniami teorii a doświadczeniem w wartościach dichroizmu pojawiają się wówczas, kiedy w płaszczyźnie płytki krystalicznej leży tylko jedna oś główna tensora stałej dielektrycznej. Przypadek taki przedstawiono na rys.6.



N_2 jest prostopadłe do płaszczyzny rysunku.

Rys. 6

Promieniowanie, którego wektor $\vec{E}$ jest równoległy do osi x , po wejściu do kryształu zmienia swój kierunek, zachowując jednakże płaszczyznę polaryzacji. W rezultacie mamy do czynienia z dwoma efektami, zaniedbywanymi dotychczas w obliczeniach dichroizmu:

- 1° droga promienia którego $\vec{E} \parallel x$ w kryształ o grubości d jest $d/\cos \varphi$,
- 2° kierunek wektora $\vec{E}$ w kryształ jest inny niż wektora $\vec{E}$ w powietrzu. Zatem kąty między $\vec{E}$ a $\vec{M}^{(n)}$ /wektor momentu przejścia drgania n / zmieniają się do kątów między $\vec{E}_e$ a $\vec{M}^{(n)}$.

Wpływ tych efektów, w szczególności zaś drugiego, na natężenie passa jest, jak się okazuje dość duży. Aby możliwe było uwzględnienie tych efektów w obliczeniach dichroizmu, zajmiemy się obecnie bardziej szczegółowo teorią kąta φ .

Należy zaznaczyć, że zdecydowana większość kryształów molekularnych należy do grupy kryształów dwuosiowych, przy czym najczęściej kryształy te należą do układu jednoskośnego. W myśl zasady Neumanna, w kryształach jednoskośnych jedna z osi elipsoidy stałej dielektrycznej /np. ϵ_2 / jest równoległa do osi b , pozostałe ϵ_1 i ϵ_3 zajmują położenia dowolne względem osi a i c kryształu. Dla przypadku, kiedy płaszczyzną łupliwości jest płaszczyzna (100) , (001) lub (101) , osi b leży w płaszczyźnie płytki kryształu. Pomiaru widm absorpcyjnych w świetle spolaryzowanym polegają w tym przypadku na tym, że wektor elektryczny $\vec{E}$ promieniowania padającego normalnie do płytki kryształowej orientowany jest raz

równoległe do osi b , raz prostopadłe do osi b . W pierwszym przypadku wektory $\vec{D}$ i $\vec{E}$ pokrywają się, zatem energia takiej fali rozchodzi się w kierunku normalnej do czoła fali. Kierunek wektora $\vec{E}$ w kryształach jest taki sam jak w powietrzu.

W drugim przypadku, gdy wektor $\vec{E}$ promienia padającego na kryształ jest prostopadły do osi b / prostopadły do ϵ_z / orientacje wektorów $\vec{D}$ i $\vec{E}$ w kryształach nie są zgodne, ponieważ kierunek wektora $\vec{E}$ nie pokrywa się z żadną z głównych osi indyktrysy. Wektor $\vec{E}$ w kryształach ma zatem inny kierunek niż w powietrzu. W kryształach rozchodzi się fala nadzwyczajna, kierunek rozchodzenia się energii /promienia/ tworzy z kierunkiem normalnej kąt φ . Taki sam kąt tworzą wektory $\vec{D}$ i $\vec{E}_t$ w kryształach /rysunek 6/. Chcąc znaleźć orientację wektora $\vec{E}_t$ w kryształach musimy znać wartość kąta φ . Rozważania te dotyczą wszystkich przypadków dla których tylko jedna z osi indyktrysy /dowolna/ leży w płaszczyźnie płytki krystalicznej.

Powyższe wywody potwierdza doświadczenie. Umieszczając na stoliku mikroskopu polaryzacyjnego folię cynową z bardzo małym otworkiem, na której położony jest dość gruby kryształ anizotropowy i oświetlając światłem równoległym, obserwuje się w polu widzenia dwie jasne plamki. Jedna odpowiada promieniowi zwyczajnemu, ponieważ przy obrocie stolika zmienia się tylko jej natężenie a położenie pozostaje niezmienione. Druga plamka odpowiada promieniowi nadzwyczajnemu t.j. w czasie obrotu stolika zmienia się jej natężenie, a położenie zakreśla okrąg.

Aby znaleźć wyrażenie pozwalające obliczyć kąt φ dla kryształów jednoskośnych, dwuskośnych, dla przypadku fali płaskiej spolaryzowanej prostopadłe do kierunku osi indyktrysy

leżącej w płaszczyźnie płytki, rozważmy płaszczyznę zawierającą pozostałe dwie główne osie indyktrycy ϵ_1 i ϵ_3 /rys.7/.

W powietrzu kierunek normalnej fali jest zgodny z kierunkiem promienia, tj. wg oznaczeń przyjętych w części I, pkt 5,

wektor $\vec{s}$ pokrywa się z wektorem $\vec{t}$. W kryształcie kierunki wektorów $\vec{s}$ i $\vec{t}$ tworzą między sobą kąt φ . Taki sam kąt tworzą wektory $\vec{D}$ i $\vec{E}_t$:

$$\vec{E}_t \cdot \vec{D} = |\vec{E}_t| \cdot |\vec{D}| \cdot \cos \varphi \quad /II.1/$$

Składowe wektora $\vec{D}$ w układzie osi $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ są następujące:

$$\vec{D} [|\vec{D}| \cos /90 - \varphi/, 0, |\vec{D}| \sin /90 - \varphi/]$$

lub:

$$\vec{D} [|\vec{D}| \sin \varphi, 0, |\vec{D}| \cos \varphi] \quad /II.2/$$

Składowe zaś wektora $\vec{E}_t$ są:

$$\vec{E}_t \left[\frac{1}{\epsilon_1} |\vec{D}| \sin \varphi, 0, \frac{1}{\epsilon_3} |\vec{D}| \cos \varphi \right] \quad /II.3/$$

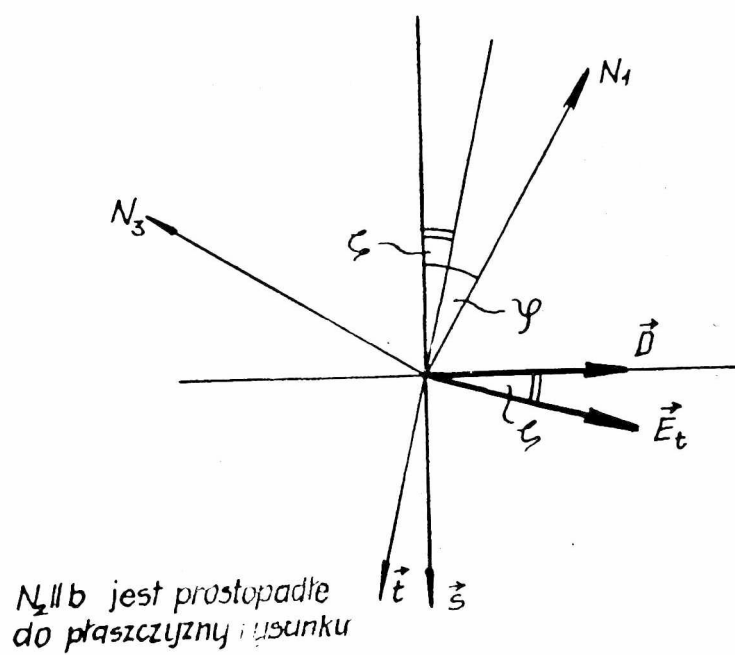
φ jest kątem jaki tworzy oś ϵ_1 indyktrycy kryształu z normalną do płytki.

Przez wstawienie /II.2/ i /II.3/ do /II.1/ otrzymujemy:

$$\cos = \frac{1/\epsilon_3 \cos^2 \varphi + 1/\epsilon_1 \sin^2 \varphi}{\sqrt{1/\epsilon_1 \sin^2 \varphi + 1/\epsilon_3 \cos^2 \varphi}} \quad /II.4/$$

Z powyższego wzoru widać, że kąt φ jest równy zero w dwóch przypadkach:

1^o jeżeli $\epsilon_3 = \epsilon_1$, czyli gdy mamy przekrój kołowy indyktrycy,



Rys. 7

2° jeżeli $\varphi = 0$, czyli wtedy kiedy kierunek normalnej do płytki zgodny jest z kierunkiem jednej z osi indyktrysy /kierunek drugiego wektora $\vec{E}$ jest wówczas zgodny z jedną z osi głównych/.

Dotarliśmy zatem do wniosków identycznych z wnioskami wypływającymi z dyskusji równania /I.71/ w części I.

Przekształcenia wzoru /II.4/ prowadzą do ważniejszego dla naszych celów wyrażenia na tangens kąta ξ :

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{\left(\frac{1}{\varepsilon_3} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) \sin 2\varphi}{\left(\frac{1}{\varepsilon_3} + \frac{1}{\varepsilon_1} \right) + \left(\frac{1}{\varepsilon_3} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) \cos 2\varphi} \quad \text{/II.5/}$$

Warto zauważyć, że kąt ξ może przyjmować zarówno wartości dodatnie jak i ujemne. Kąt 2φ będziemy uważać zawsze za kąt dodatni i, że φ będzie kątem między normalną do płaszczyzny płytki a osią indyktrysy najbliższą normalnej /na rys.7 ε_1 / . Będąc kąt 2φ będzie zawsze mniejszy od $\pi/2$. Jeżeli osią tą będzie ε_3 /najdłuższa oś elipsoidy/, kąt ξ przyjmie wartość dodatnią, jeżeli ε_1 . kąt ξ przyjmie wartość ujemną. Znak ma dość znaczny wpływ na wartości dichroizmu.

Jak wiadomo w zależności od długości fali światła, w kryształach dwuosiowych zmienia się:

- 1° wartości stałych dielektrycznych,
- 2° kąt między osiami optycznymi,
- 3° orientacja tych osi indyktrysy, które nie pokrywają się z osiami symetrii kryształu /w układach: jednoskośnym i trójskośnym/.

Ponieważ wartości stałej dielektrycznej jak również ich położenie ulegają zmianie ze zmianą długości fali światła, kąt ξ jest funkcją długości fali. Wpływ dyspersji jest jednak nie-duży i wartości kąta ξ znajduwane i obliczone dla obszaru widzialnego mogą być stosowane do obliczeń dichroizmu w obszarze bliskiej podczerwieni. Jest to pewne przybliżenie, lecz nie ma większego wpływu na dokładność wyników.

Kąt ξ odchylenia promienia w kryształach od swego kierunku pierwotnego /rys. 6/ może być obliczony zatem ze wzoru /II.5/. Z drugiej strony bezwzględną wartość kąta ξ można wyznaczyć z obserwacji mikroskopowych, o których była wyżej mowa.

3. UOGÓLNIENIE TEORII DICHROIZMU

Pod pojęciem dichroizmu pasma absorpcyjnego rozumiemy będziemy stosunek natężeń pasma mierzonych dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków krystalograficznych przy czym promieniowanie pada normalnie do płytki. Oznaczając przez x i y owe dwa kierunki do których jest równoległy sektor $\vec{E}$ w dwóch kolejnych pomiarach, a przez $A_x^{(t)}$ i $A_y^{(t)}$ uzyskane wartości natężeń integralnych pasma /całek absorpcyjnych/ piszemy definicję dichroizmu w postaci:

$$R_{x/y} = \frac{A_x^{(t)}}{A_y^{(t)}} \quad \text{/II.6/}$$

Z teorii absorpcji promieniowania elektromagnetycznego [1] wiadomo, że cała absorpcyjna pasma jest równa:

$$\Lambda = \frac{8 \pi^2 N}{3 h c 1000} \cdot \gamma^{(n)} \cdot |\vec{M}^{(n)}|^2 \quad /II.7/$$

$\vec{M}^{(n)}$ jest wektorem momentu przejścia n-tego drgania normalnego częstotliwości, zaś $\gamma^{(n)}$ odpowiadającą mu częstotliwością. Wstawiając /II.7/ do /II.6/ otrzymamy:

$$R_{x/y} = \frac{|\vec{M}_x^{(n)}|^2}{|\vec{M}_y^{(n)}|^2} \quad /II.8/$$

gdzie: $M_x^{(n)}$ i $M_y^{(n)}$ są składowymi wektora $\vec{M}^{(n)}$ na osie x i y. Składowe wektora $\vec{M}^{(n)}$ na osie x i y będą wprost kosinusami kątów jakie $\vec{M}^{(n)}$ tworzy z osiami x i y, ponieważ długości wektora $\vec{M}^{(n)}$ upraszczają się. Dla kryształu, którego komórka elementarna zawiera n cząsteczek otrzymamy zgodnie z [28] następujące wyrażenie na dichroizm:

$$R_{x/y} = \frac{\sum_{i=1}^n \cos^2 /M_i^{(n)}, x/}{\sum_{i=1}^n \cos^2 /M_i^{(n)}, y/} \cdot \left(\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \right)^{1/2} \quad /II.9/$$

$\vec{M}_i^{(n)}$ jest wektorem momentu przejścia i-tej cząsteczki w komórce elementarnej, odpowiadający n-temu drganiu normalnemu,

ϵ_x, ϵ_y - stałe dielektryczne w kierunkach y i x kryształu. $(\epsilon_y/\epsilon_x)^{1/2}$ jest poprawką wprowadzoną przez Warda [28].

W tym sformułowaniu problem obliczenia dichroizmu sprowadza się zatem do znajomości kątów jakie tworzy wektor $\vec{M}^{(n)}$ z osiami x i y oraz stałych optycznych kryształu. Dla każdego drgania niezdegenerowanego, dozwolonego w podzawiciu, kierunki wektora momentu przejścia określają tabele charakterów grup punktowych /z wyjątkiem niskosymetrycznych grup C_2 , C_s , C_1 /. Dla przykładu wektor momentu przejścia drgania D_{2u} w cząsteczce o symetrii D_{2h} na kierunku osi L cząsteczki /tabela 1/. Zatem:

$$\cos /M^{D_{2u}}, x/ = \cos /K, x/ \quad /II.10/$$

Znając położenie atomów w kryształach możemy obliczyć wartości wszystkich kosinusów kierunkowych. Najczęściej w pracach strukturalnych podaje się już obliczone kosinusy kierunkowe osi K , L , M cząsteczki w układzie osi krytalograficznych np. dla układu jednoskośnego a, b, c^H /układ ortogonalny osi, t.j. $c^H \perp a, b$ / w postaci tabelki:

	K	L	M
a			
b			
c^H			

W przypadku zatem, kiedy wektor momentu przejścia danego drgania posiada kierunek jednej z osi cząsteczki i znana jest pełna struktura kryształu danego związku, problem obliczenia dichroizmu ^{wg. 16.9/} nie przedstawia specjalnych trudności.

Sprawa komplikuje się dość znacznie, kiedy interesujemy się drganiem dla którego wektor momentu przejścia nie leży wzdłuż określonej osi cząsteczki lecz w płaszczyźnie. Tego rodzaju sytuacja ma miejsce dla drgań płaskich typu A' grupy punktowej C_{2v} , typu A grupy C_{2v} oraz dla drgań podwójnie zdegenerowanych typu E . Dla tych typów drgań tabele charakterów określają nam jedynie płaszczyznę w której leży wektor momentu przejścia. W tej sytuacji kąt, jaki tworzy moment przejścia omawianych typów drgań z osiami x i y kryształu będzie równy kątowi między płaszczyzną π , w której leży moment przejścia a osiami x i y :

$$\begin{aligned} \cos /M^{(n)}, x/ &= \cos / \pi, x/ \\ \cos /M^{(n)}, y/ &= \cos / \pi, y/ \end{aligned} \quad /II.11/$$

Kosinusy kątów jakie tworzy płaszczyzna z osiami x i y są równe sinusom kątów utworzonych przez normalną do płaszczyzny $/P/$ z osiami x i y z przeciwnymi znakami [30]:

$$\cos / \pi, x / = - \sin / P, x / \quad /II.12/$$

Wyrażenie $/II.12/$ umożliwia rozszerzenie ilościowej interpretacji widma kryształu również na drgania, których moment przejścia leży w płaszczyźnie. Według mojego rozważania problem taki nie był dotychczas rozważany.

W przypadku drgania potrójnie zdegenerowanego F , moment przejścia nie ma w ogóle określonego kierunku. Niemożliwością staje się obliczenie dichroizmu takiego drgania.

Przejdziemy teraz do uwzględnienia efektów związanych ze zmianą kierunku wektora $\vec{E}$ w kryształ. Przyjmijmy, że oś y pokrywa się z osią $b = \epsilon_2$, zaś prostopadła do niej oś x

leży w płaszczyźnie próbki i nie pokrywa się z żadną z osi indyktrysy. Wyrażenia na całki absorpcyjne dla obu kierunków będą następujące, dla kierunku y :

$$A_y = \frac{k}{\varepsilon_y^{1/2} \cdot d} \cdot \sum \cos^2 /M_1^{(n)}, y/ \quad /II.13/$$

oraz dla kierunku x :

$$A_x = \frac{k \cdot \cos \xi}{\varepsilon_x^{1/2} \cdot d} \cdot \sum \cos^2 /M_1^{(n)}, E_t/ \quad /II.14/$$

k jest współczynnikiem zawierającym wszystkie parametry niezależne od kierunku, d - grubość kryształu. Ponieważ dla kryształów nieprzewodzących i nie magnetycznych $\sigma = 0$, $\mu = 1$, $\varepsilon = N^2$, w miejsce $\varepsilon^{1/2}$ we wzorach powyższych możemy wstawić wartości współczynników załamania światła, N .

Wektory $\vec{E}_t$ oraz $\vec{M}_1^{(n)}$ tworzą z osiami x, y, z kąty których kosinusy kierunkowe zebrano w tabeli 3.

T a b e l a 3

	x	y	z
$\vec{M}_1^{(n)}$	$\cos /M_1^{(n)}, x/$	$\cos /M_1^{(n)}, y/$	$\cos /M_1^{(n)}, z/$
$\vec{E}_t$	$\cos \xi$	0	$\pm \sin \xi$

Na podstawie tej tabeli można obliczyć np. kosinus kąta między $\vec{M}_1^{(n)}$ i $\vec{E}_t$:

$$\cos /M_1^{(n)}, E_t/ = \cos /M_1^{(n)}, x/ \cdot \cos \xi \pm \cos /M_1^{(n)}, z/ \sin \xi \quad /II.15/$$

Uwzględnienie poprawek związanych z drogą promieniowania w kryształach i orientacją wektora $\vec{E}$ w kryształach, prowadzi zatem do następującego wyrażenia na dichroizm:

$$R_{x/y} = \frac{\cos^2 \xi \cdot N_y \cdot \sum_{i=1}^n [\cos^2/M_1^{(n)}, x / \cos^2 \xi + \cos^2/M_1^{(n)}, x / \sin^2 \xi]^2}{N_x \cdot \sum_{i=1}^n \cos^2/M_1^{(n)}, y /} \quad /II.16/$$

przy czym $N_y = N_z$. W zależności od typu drgania "n", $\cos^2/M_1^{(n)}, x /$ zastępujemy np. $\cos^2/K, x /$ dla drgania niezdegenerowanego, którego wektor momentu przejścia skierowany jest wzdłuż osi K cząsteczki. Podobnie dla pozostałych osi L i M. Dla drgania, którego wektor momentu przejścia leży w płaszczyźnie π , zaś P jest normalną do tej płaszczyzny, $\cos^2/M_1^{(n)}, x /$ zastępujemy $-\sin^2/P, x /$. N_x jest współczynnikiem załamania światła w kierunku osi x kryształu i jest równy:

$$\frac{1}{N_x^2} = \frac{1}{N_1^2} \cos^2 \varphi + \frac{1}{N_3^2} \sin^2 \varphi, 1/2 \quad /II.17/$$

Jak widać z wzorów /II.4/ i /II.5/ jedynie w przypadkach kiedy $\varphi = 0$ lub gdy $N_1 = N_3$ mamy $\tan \xi = 0$ i wyrażenie /II.16/ upraszcza się do wzoru /II.9/.

W przypadku najogólniejszym, żadna z osi indyktrysy może nie leżeć w płaszczyźnie płytki krystalicznej. Przypadek ten nie nadaje się jednakże do badań, ponieważ nie istnieje wówczas taki przekrój główny indyktrysy, który byłby prostopadły do powierzchni płytki krystalicznej. W tej sytuacji, przy każdej orientacji wektora $\vec{E}$ wiązka promieniowania musi ulec rozszczepieniu na dwa promienie.

4. WYZNACZANIE NATĘŻEŃ PASM ABSORPCYJNYCH

W części I omówiono jedną z metod pozwalających zmniejszyć błędy w wartościach ekstynkcyjnych wynikające ze strat promieniowania na powierzchni kryształu. W pracy stosowałem metodę kreślenia "linii zerowej". Na tej podstawie odczytywałem parametry pasm. Oczywiście istnieje pewna dowolność w określeniu "linii zerowej", wobec czego jako kryterium poprawności przyjętej "linii zerowej" stosowano prawo Lamberta. Przyjmowano taką linię, dla której rozrzut punktów na wykresie $E^{(t)} = I/I_0$ był najmniejszy, przy czym d jest grubością kryształu.

Śród szeregu trudności na które napotyka się przy pomiarach natężeń pasm wymienić należy jeszcze jedną, często najważniejszą. W obszarze częstości nadtonowych i kombinacyjnych, gdzie ilość pasm absorpcyjnych jest mniejsza niż w obszarze częstości podstawowych, do rzadkości należą przypadki, kiedy pasma są izolowane. Z reguły występują pasma złożone, tj. na wybrane pasmo nakłada się blisko leżące drugie a nieraz i więcej pasm. Jeżeli natężenie pasm nakładających się jest znacznie mniejsze niż natężenie pasma wybranego, wpływ nakładania się można zaniedbać. Sprawa się komplikuje jeżeli intensywności tych pasm są porównywalne. Aby znaleźć natężenia tych pasm należy je rozdzielić. Można to zrobić mniej dokładnie metodą graficzną, lub dokładniej metodą analityczną.

Metoda analityczna polega na obliczeniu /przy zadanych parametrach pasm/ wartości ekstynkcyjnej jako funkcji długości fali dla każdego pasma osobno, na podstawie przyjętej funkcji

opisującej kontur pasma. Rozdziału pona dokonano metodą analityczną na maszynie cyfrowej typu "Miliott". Przyjęto, że najlepszą funkcją dla opisu obwiedniej pasma absorpcyjnego będzie iloczyn funkcji Lorentza i Gaussa:

$$E_{\nu} = x_1 \left[1 + \frac{x_2^2}{\nu - x_3} \right]^{-1} \cdot \exp \left[-\frac{x_4^2}{\nu - x_3} \right] \quad /II.18/$$

gdzie: E_{ν} - ekstynkcja pasma przy częstotliwości ν ,

x_1 - ekstynkcja w maksimum pasma,

x_2 - częstotliwość przy której znajduje się maksimum pasma,

x_3 i x_4 - parametry zależne od wzajemnego udziału odpowiednich funkcji Lorentza i Gaussa w krzywej opisującej kontur pasma. W szczególności dla czysto lorentzowskiego profilu pasma:

$$x_2 = \frac{1}{b} \quad /II.19/$$

gdzie: $2b = \Pi^{(b)}$ - szerokość połonkowa pasma, zaś dla czysto gaussowskiego konturu pasma:

$$x_4 = \sqrt{\frac{\ln 2}{b}} \quad /II.20/$$

Znając parametry x_2 i x_4 można obliczyć udziały poszczególnych funkcji w funkcji iloczynowej, przy czym udział profilu lorentzowskiego w obwiedniej pasma jest równy:

$$\frac{x_2}{x_2 + x_4}$$

Przy zastosowaniu samej funkcji Gaussa ($x_2 = 0$) otrzymuje się duże rozbieżności, tj. różnica między wartościami doświadczalnymi a obliczonymi jest około 10 razy większa niż przy zasto-

W/
Autor składa serdeczne podziękowanie mgr P. Hawrankowi za przeprowadzone obliczenia na maszynie cyfrowej.

rowaniu funkcji iloczynowej. W tym ostatnim przypadku różnice nie przekraczają nigdzie 3-6 wartości doświadczalnych, przy czym błąd ten odnosi się do ekstynkcyj. Ponieważ odstępstwa były zarówno dodatnie jak i ujemne, błędy w obliczeniach absorpcyjnych są jeszcze mniejsze.

Jako dane wejściowe do maszyny cyfrowej wprowadzono wartości doświadczalne ekstynkcyj otrzymane po uwzględnieniu linii zerowej. Przy pomocy obliczonych wartości ekstynkcyj dla każdego z nakładających się pasm wykonywano wykresy i odczytywano $E^{(a)}$ i $H^{(a)}$. Po odczytaniu wartości $E^{(t)}$ i $H^{(t)}$ z tablic znajdowano wartości całek absorpcyjnych przy użyciu wzorów /I.61/ i /I.62/. Wartości integralnych natężeń liczone wg obu wzorów były prawie identyczne. Obliczony ze stosunku całek absorpcyjnych dichroizm posma odpowiadającego drganiu normalnemu o znanej symetrii porównywano z wartościami dichroizmu obliczonymi ze wzorów /II.9/ lub /II.10/.

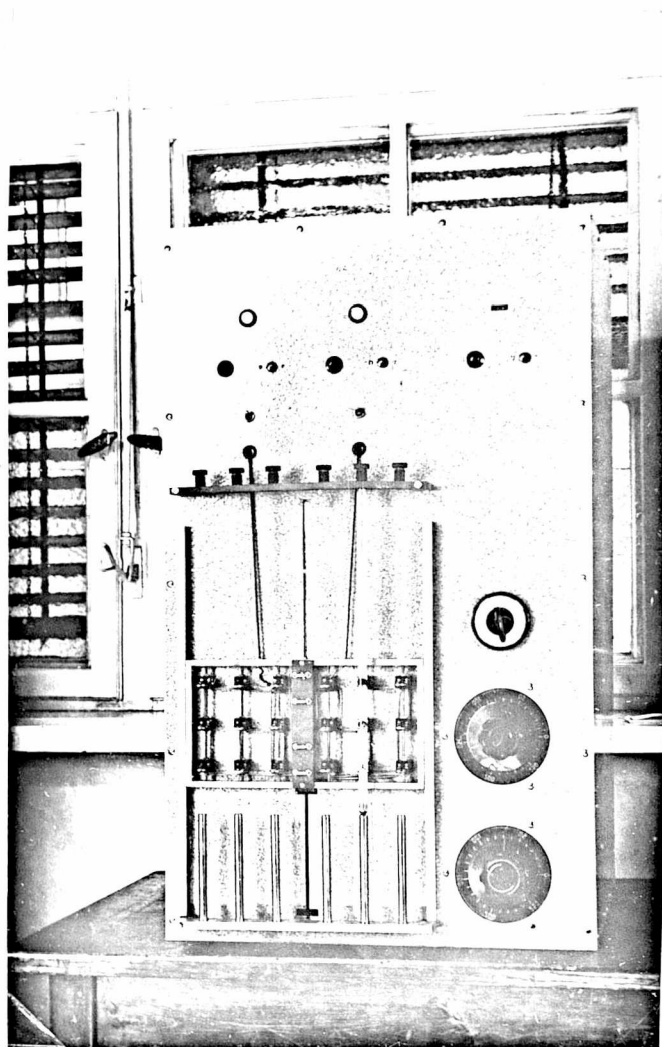
5. PRZYGOTOWANIE SUBSTANCJI I WODROWANIE MONOKRYSTALÓW

W niniejszej pracy badano kryształy następujących związków organicznych: 1,2,4,5-czterometylobenzenu /duren/, kwas benzoesowy, naftalen, antracen, acetanilid ^{m/} i benzamid ^{m/}.

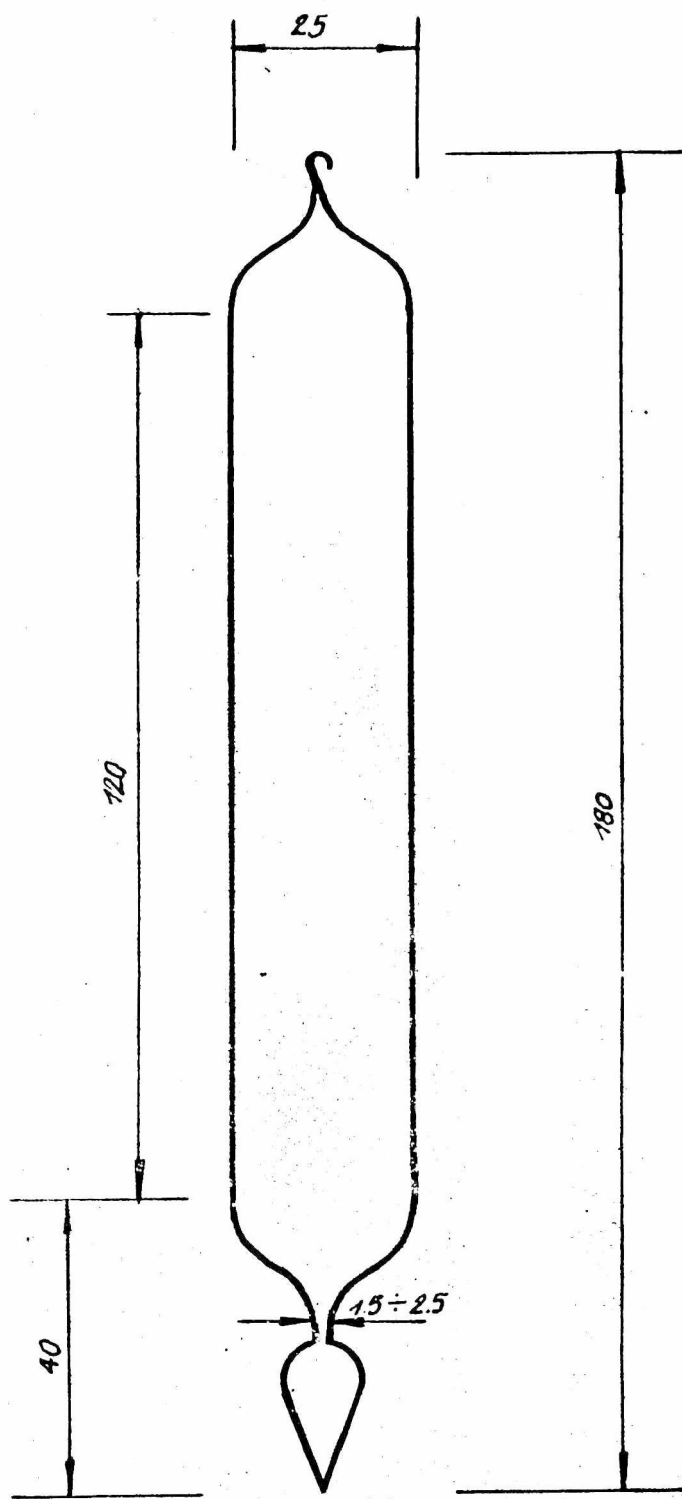
Wstępne oczyszczenie związków za pomocą sublimacji w próżni stosowano jedynie dla antracenu. Kryształizacji nie stosowano, ponieważ antracen kryształizowany zawiera bardzo dużo zaadsor-

^{m/} Autor składa serdeczne podziękowanie dr H. Chojnackiemu za udostępnienie monokryształów benzamidu i acetanilidu.

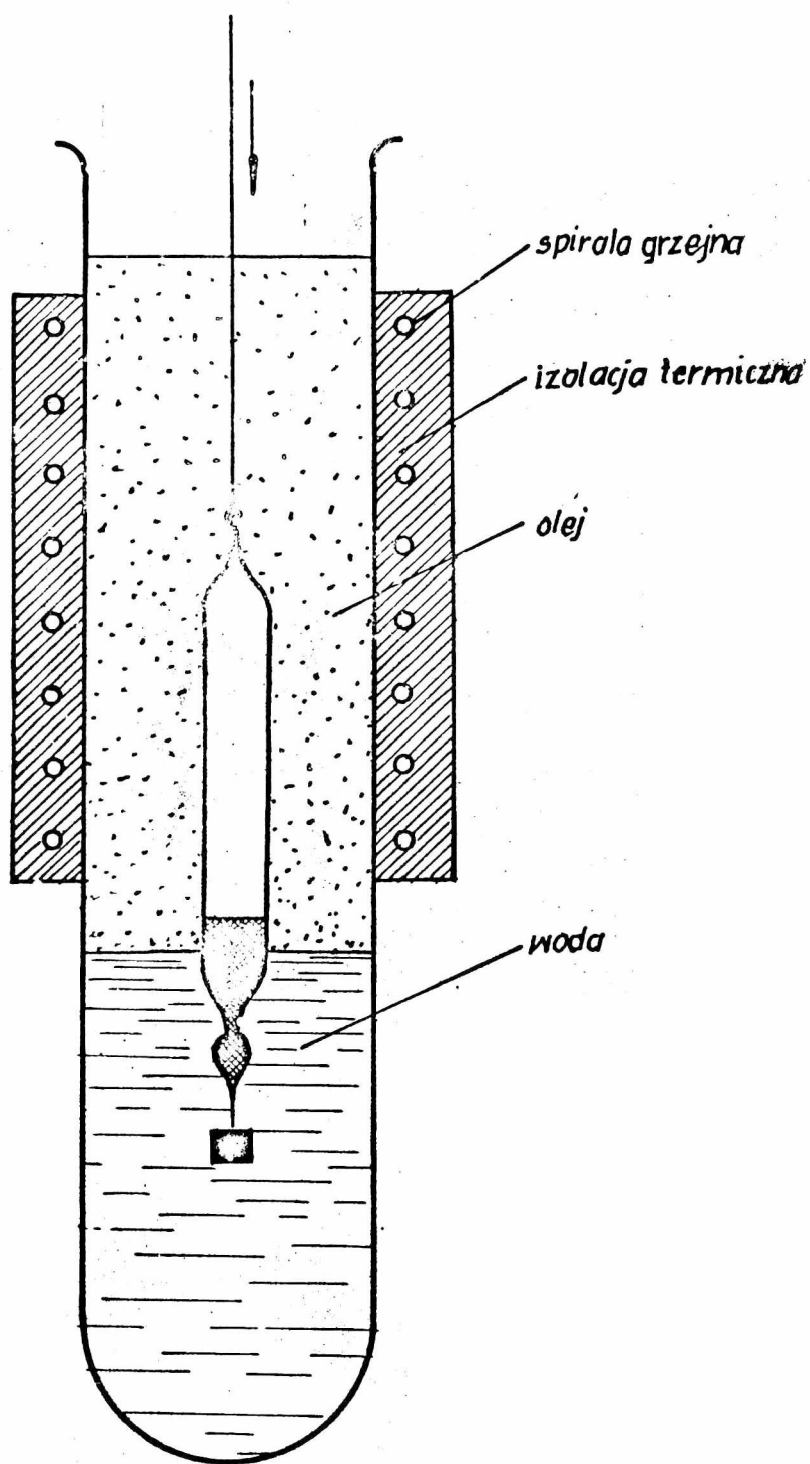
bowanego rozpuszczalnika. Fakt ten pogarsza znacznie efektywność czyszczenia strefowego. Przesublimowany antracen, natomiast pozostałe substancje bez uprzedniego czyszczenia, umieszczano w szklanych rurach o średnicy około 12 mm, z jednej strony zatopionych. Rury wypełniono przetopioną substancją do wysokości około 25 cm. Jedynie antracen topiono dopiero po zamknięciu rury ze względu na łatwość utleniania. Przygotowane rury z antracenenem łączono z pompą rotacyjną, usuwano powietrze, następnie wprowadzano azot i zamykano. Rury z poszczególnymi związkami zatapiano pod zmniejszonym ciśnieniem, osiąganym przy pomocy ssącej pompki wodnej. Substancje w zatopionych rurach poddawano procesowi czyszczenia strefowego w aparaturze przedstawionej na rys.9. Urządzenie to umożliwia jednocześnie czyszczenie 3 rur dwóch różnych związków. Przez rurę przechodziły trzy strefy grzejno umiarkowane, w odległości około 6 cm od siebie, z szybkością 3 cm/godz.. Zanieczyszczenia zbierały się z zasady w dolnej części rury. Po przejściu około 30 stref rurę otwierano, z materiału odrzucano górną i dolną część, środkową zaś poddawano ponownie czyszczeniu strefowemu. Po trzech takich operacjach substancja była wystarczająco czysta do hodowania monokryształów. Monokryształy otrzymywano metodą Bridgmana, stosując bomby o kształcie i wymiarach podanych na rys.3. Monokryształy wszystkich związków prócz antracenu hodowano w aparacie przedstawionym schematycznie na rys.10. Wykorzystywano gradient temperatury na granicy fazy: ogrzewany olej - woda. Użytkiwany w ten sposób ostry gradient temperatury stworzył optymalne warunki do wzrostu monokrysz-



Rys. 8.



Rys. 9



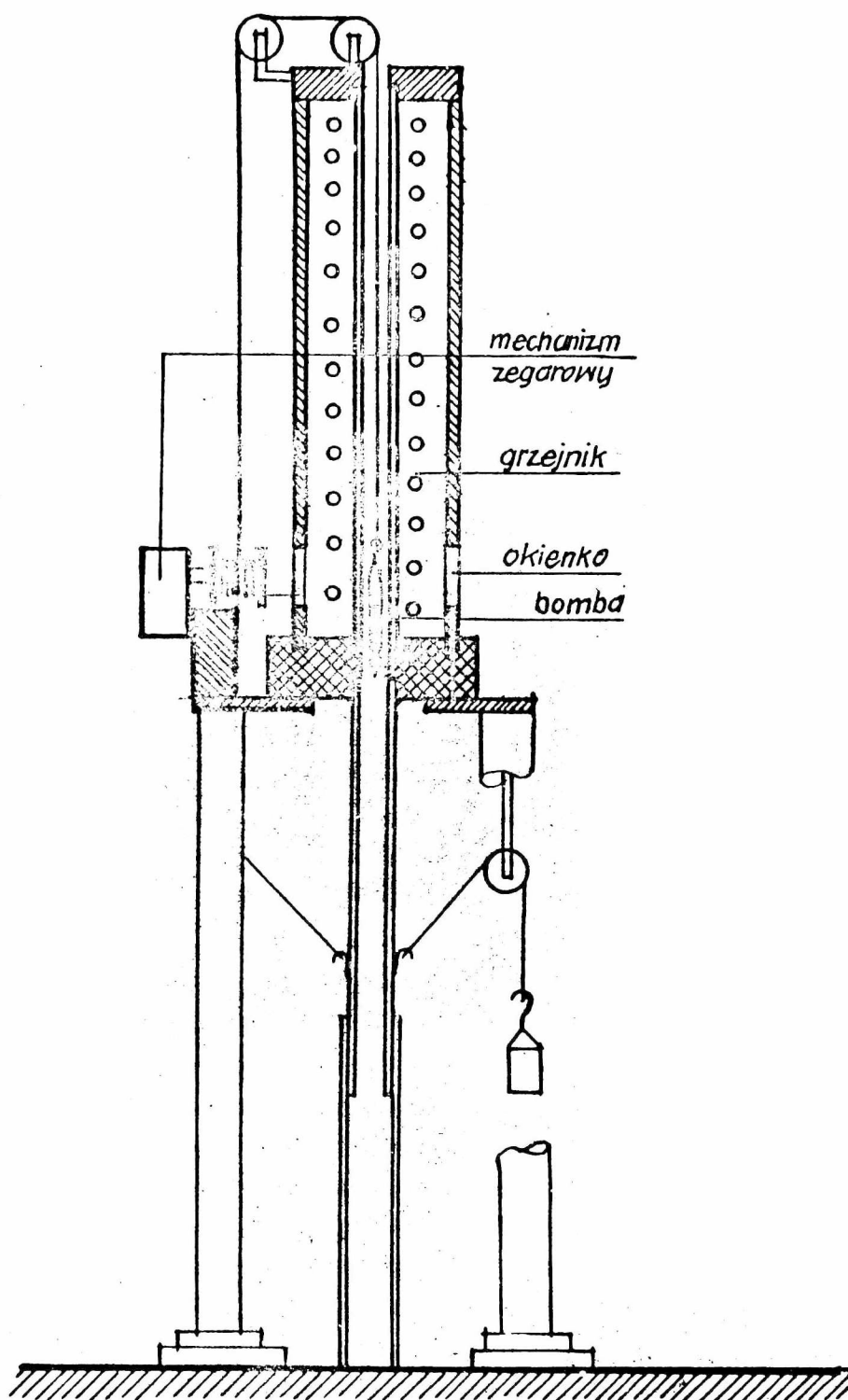
Rys. 10

tałów, Bomby z substancją obciążano ciężarkiem i zawieszano na stalowej nitce przynocowanej do tarczy sprężonej z odpowiednią prędkością trybową. Szybkość przesuwania ampulki w dół wynosiła 5 mm/godz., zasadniczą zaletą tego typu urządzenia jest, że znajdujące się w nim cieczne spełniają rolę amortyzatorów, dzięki czemu zapewnione są dobre warunki do wzrostu kryształu. Niedogodnością jest natomiast, że w aparacie tym można otrzymywać monokryształy związków topiących się poniżej 150°C . Dlatego też kryształy entracenu otrzymywane w piecu przedstawionym na rys.11.

Otrzymany blok był najczęściej wzrostem dwóch a niekiedy i większej ilości monokryształów. Blok lupano według płaszczyzny łupliwości kryształu w celu otrzymania płytek o grubości 1-2 mm. Do pomiarów spektrofotometrycznych używano płytek o powierzchni co najmniej 1 cm^2 .

6. OKREŚLENIE ORIENTACJI PŁYTEK KRYSTALICZNYCH

Przy wykonywaniu pracy posługiwano się mikroskopem polaryzacyjnym MP-7 produkcji ZSSR. Przy użyciu mikroskopu rozstrzygano przede wszystkim czy płytka kryształowa jest monokryształem czy też wzrostem monokryształów. Umieszczając płytkę na stoliku mikroskopu między skrzyżowanymi nikolami w świetle równoległym, obserwuje się w czasie obrotu stolika rozjaśnienia i zaciemnienia pola widzenia. W sytuacji kiedy kierunek osi indyktrycy leżącej w płaszczyźnie płytki /lub kierunek do niego prostopadły/ jest równoległy do płaszczyzny polaryzacji



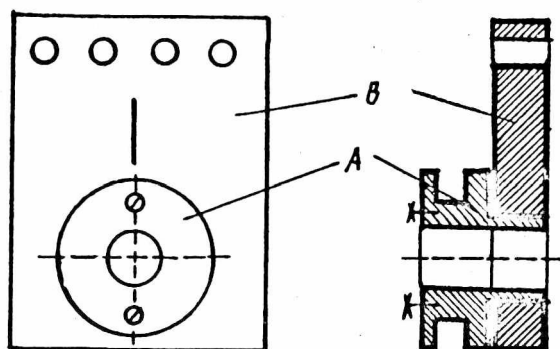
Rys. 11

nikoli, obserwuje się największe zaciemnienie pola widzenia. Jest to tzw. położenie ekstynkcji. Jeżeli płytka jest zrostem monokryształów, nie otrzymuje się jednorodnego zaciemnienia pola widzenia /monokryształy różnie zorientowane względem siebie/

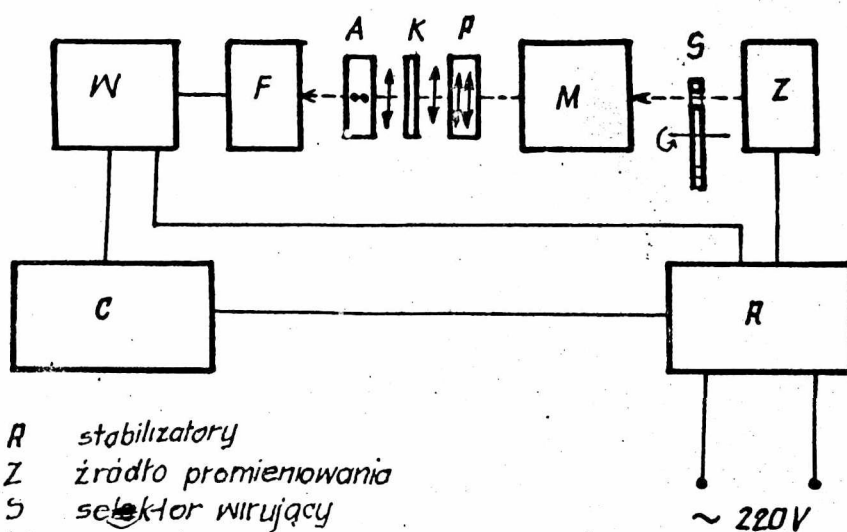
Dokonywano również obserwacji w świetle zbiteżnym.

W świetle monochromatycznym /np. lampy sodowej/ otrzymuje się w obrazie konoskopowym bardzo cieniokich płytek układ prążków interferencyjnych w postaci rodziny hiperbol. Asymptotami tych hiperbol są ślady przecięcia dwóch płaszczyzn symetrii optycznej z płaszczyzną płytki. Rozważane orientacje dotyczą kryształów jednoskośnych i ortorombowych, bowiem takimi kryształami zajmowałem się w pracy. Z podanych w literaturze wskaźników płaszczyzny optycznej można dość prosto wyznaczyć kierunki osi krystalograficznych w płytce. W przypadku, kiedy z danych optycznych nie można było jednoznacznie określić kierunków osi leżących w płytce, stosowano metody rentgenowskie. W szczególności, wyznaczano periody identyczności /dla kierunków leżących w płaszczyźnie płytki/ ze zdjęć obracanego kryształu.

Niezwykle ważną sprawą w pomiarach widma absorpcyjnego kryształu w świetle spolaryzowanym jest, aby jeden z kierunków ekstynkcji płytki krystalicznej był ściśle równoległy do wektora $\vec{E}$ podającego promieniowanie. Orientację płytek krystalicznych dokonywano w sposób następujący. Kryształy przymocowywano do specjalnego uchwytu /rys.12/ i stawiano na stoliku mikroskopu. Obserwacji dokonywano przy skrzyżowanych nikolach w świetle równoległym. Stolik i część B uchwytu były nieruchome. Część A wraz z monokryształem obrac



Rys. 12



- R* stabilizatory
Z źródło promieniowania
S selektor wirujący
M monochromator
P polaryzator
A analizator
K kryształ
F fotokomórka PbS
W wzmacniacz
C kompensator

Rys. 13

cano do momentu uzyskania maksymalnego zaciemnienia pola widzenia. Płaszczyzny polaryzacji nikoli pokrywały się ściśle z niemi pajęczym okularu. Po ustawieniu kryształu w położeniu ekstynkcyj, przesuwało cały uchwyt /na nieruchomym stoliku/ tak, by zaobserwować oświetloną z boku rysę na uchwycie. Rysa ta była ściśle równoległa do szczeliny wyjściowej monochromatora i płaszczyzny polaryzacji polaryzatora w spektrofotometrze. Kiedy widoczna w polu widzenia rysa była ściśle równoległa do jednej z nici pajęczych, próbka była zorientowana poprawnie. W przypadku gdy w płaszczyźnie próbki leżał jeden z kierunków głównych, ten właśnie kierunek lub kierunek do niego prostopadły ustawiano równoległe do płaszczyzny polaryzacji polaryzatora. Po wstawieniu uchwytu z kryształem do spektrofotometru sprawdzano jeszcze raz ustawienie płytki. Próbkę była poprawnie zorientowana, kiedy przy skrzyżowanych nikolach nie było żadnego sygnału. Następnie usuwano ze spektrofotometru analizator i dokonywano pomiarów. Po obróceniu płytki o kąt 90° i sprawdzeniu ustawienia dokonywano pomiarów widma absorpcyjnego dla orientacji wektora $\vec{E}$ prostopadłej do poprzedniej.

7. APARATURA I POMIARY SPEKTROFOTOMETRYCZNE

Widma absorpcyjne kryształów mierzone w świetle spolaryzowanym w zakresie $5700-8300\text{ cm}^{-1}$. Do tego celu używano aparatury spektrofotometrycznej zestawionej w oparciu o części uniwersalnego spektrofotometru firmy C. Zeiss-Jena. Na rys.13 przedstawiono schemat blokowy aparatury. Promieniowanie emitowane przez lampę wolframową, skupiane przez układ soczewek przechodziło przez sektor wirujący i padało na szczelinę wejściową monochromatora zwierciadlanego. Monochromatyczne promieniowanie otrzymane przy pomocy pryzmatu LiF było polaryzowane przy pomocy polaryzatora /pryzmat Glazebrooka/. Za polaryzatorem umieszczano zorientowane płytki krystaliczne a następnie analizator. Detektorem promieniowania była fotokomórka PbS /chłodzona stałym CO_2 /. Sygnał fotokomórki wzmacniany był przy pomocy wzmacniacza selektywnego. W celu otrzymania maksymalnego stosunku sygnał/szum, częstość wzmacniacza dostrajana była do częstości sektora wirującego /około 440 Hz/. Próbkę fotometrowano względem pustego okienka ze względu na trudności w otrzymaniu dostatecznie cienkich płytek jako próbek odniesienia. Napięcie z wzmacniacza mierzone było po wyprostowaniu przy pomocy kompensatora firmy C. Zeiss-Jena. Cechowanie monochromatora, tzn. sporządzanie zależności odczytu śruby mikrometrycznej /TT/ od liczby faliowej / λ / przeprowadzano dwiema metodami:

- 1° Wykorzystywano położenia charakterystycznych prążków absorpcyjnych benzenu i trójkloroetyleny o znanej liczbie faliowej [37]. Mając szereg takich prążków wykreślano krzywą

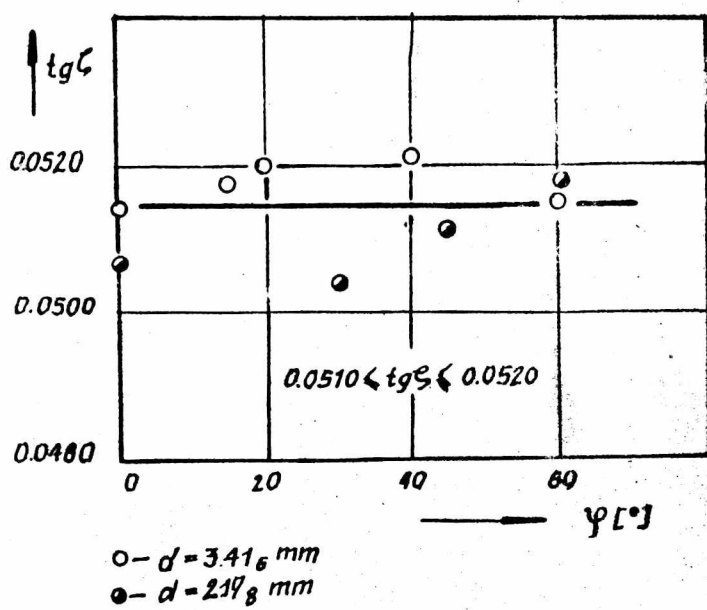
dyspersyjną t.j. $TT = f / \sqrt{}$.

2^o W drugiej metodzie wykorzystywano zjawisko interferencji w cienkich płytkach krystalicznych. W kryształach dwój-
 łomnych, światło spolaryzowane rozchodzi się w postaci
 dwóch wiązek spolaryzowanych liniowo w płaszczyznach wz-
 ajemnie prostopadłych. Wobec tego, że prędkość rozchodzenia
 się światła w obu wiązkach jest różna, powstaje różnica
 dróg równa $d/(n_1 - n_2)$, gdzie n_1 i n_2 są odpowiednimi
 współczynnikami załamania światła a d grubością krysz-
 tału. Kiedy różnica dróg jest całkowitą wielokrotnością
 długości fali padającej, następuje dodawanie amplitud wią-
 zek interferujących, t.j. uzyskujemy prążek jasny. Inter-
 ferencję otrzymuje się przez umieszczenie płytki krysta-
 licznej między skrzyżowanymi nikolami, przy czym kierunki
 główne płytki winny tworzyć z płaszczyznami polaryzacji
 nikoli kąt 45°. Otrzymane w ten sposób prążki są równo
 oddalone od siebie w skali liczb falowych, jeżeli w tym
 obszarze różnica $/n_1 - n_2/$ nie wykazuje dyspersji. Następnie
 wykreślono zależność liczby porządkowej prążka od TT
 kreski będąca w interesującym nas obszarze spektralnym
 Przypisując wartości liczb falowych dla dwóch dowolnych
 prążków, najlepiej skrajnych, można znaleźć wartości $\Delta \lambda$
 między dwoma sąsiednimi prążkami. Na tej drodze można było
 uzupełnić zależność $TT = f / \sqrt{}$.

8. POMIARY KĄTA φ .

W pomiarach kąta φ wykorzystano zjawisko uprzednio opisane /cz.II, pkt 2/. Zasadniczym elementem mikroskopu używanego do tych pomiarów był okular Huygensa. Okular ten posiada nie przesuwaną przy pomocy śruby mikrometrycznej umieszczoną z boku okularu. Na stoliku mikroskopu umieszczano szkiełko przykryte folią cynową z bardzo małym otworkiem. Na folię kładziono badany, dość gruby kryształ. W polu widzenia obserwowano dwie plamki, jeżeli kąt φ wynosił co najmniej 1° / przy mniejszych kątach plamek nie można było rozdzielić/. Przy pomocy okularu Huygensa mierzono odstęp l między plamkami. Przy użyciu obiektywu 8^H odległości $0,01$ mm odpowiadało przesunięciu nici okularu o $18,2$ kroki. Grubość kryształu mierzono śrubą mikrometryczną. Z grubości kryształu d , i odstęp między plamkami l , obliczano wartości $\operatorname{tg} \varphi = l/d$, a stąd wartości φ .

Na rys.14 przedstawiono dla przykładu zależność $\operatorname{tg} \varphi = f/\varphi$ dla kryształów kwasu benzoosowego, gdzie φ jest kątem obrotu płytki liczącym względem położenia wyjściowego. Pomiarzy to wskazują zgodnie z oczekiwaniem, że kąt φ nie zależy od orientacji wektora $\vec{E}$ promieniowania padającego względem osi indyktrysy leżącej w płycie. Tak więc φ jest istotnie parametrem optycznym, charakterystycznym dla danego materiału i orientacji płytki.



Rys. 14

9. WYNIKI DOŚWIADCZALNE I ICH KONFRONTACJA Z PRZEWIDYWANIAMI TEORETYCZNYMI

9.1. Wprowadzenie

Przed przystąpieniem do szczegółowego omawiania otrzymanych wyników doświadczalnych, chciałbym poświęcić chwilę uwagi wyborowi materiału do eksperymentu. Kryteria jakie musiał spełniać dany związek można ująć w następujących punktach:

- 1° odpowiednia temperatura topnienia,
 - 2° łatwość krystalizacji,
 - 3° brak przemiany fazowej w stanie stałym,
 - 4° dobra płaszczyzna łupliwości,
 - 5° układ krystalograficzny: jednoskośny lub ortorombowy,
 - 6° w płaszczyźnie łupliwości kryształu winien leżeć co najmniej jeden kierunek główny kryształu,
 - 7° znane własności optyczne kryształu,
 - 8° dokładnie znana struktura kryształu /współrzędne atomów/,
 - 9° widno w badanym obszarze spektralnym /6500-8500 cm^{-1} /
- o dobrze oddzielonych pasmach absorpcyjnych.

Temperatura topnienia odgrywa bardzo dużą rolę w procesie oczyszczenia strefowego. Nie może być ona za niska ani też za wysoka. Optymalnie, winna się mieścić w granicach: 80-200°C. Substancja zanieczyszczona swoimi homologami, praktycznie nie daje się oczyścić do takiego stopnia, aby możliwe było wyhodowanie monokryształu. Fakt, że substancja posiada przemianę fazową w stanie stałym absolutnie uniemożliwia otrzymanie monokryształu metodą Bridgmana, którą w pracy stosowano.

Niesłychanie ważną rzeczą w pomiarach optycznych jest, aby płytka krystaliczna używana do pomiarów była ściśle płasko-korównoległa. Płytki przygotowywane przez szlifowanie nie spełniają tego warunku w takim stopniu jak płytki wylupane z bloku monokrystalicznego. Prócz tego, w tym ostatnim przypadku, płaszczyzna płytki jest dokładnie zdefiniowana.

Jak już kilkakrotnie wspomniano wzór /II.16/ został wprowadzony dla przypadku, gdy w płaszczyźnie badanej płytki monokrystalicznej leży jedna oś główna elipsoidy stałej dielektrycznej kryształu. Większość badanych kryształów musiała spełniać ten warunek, aby możliwe było bezpośrednie porównanie wyników teoretycznych z doświadczalnymi. Należało jednakże zbadać również takie płytki krystaliczne, które zawierały w płaszczyźnie łupliwości dwa kierunki główne. Pragnąłem bowiem pokazać, że w tym przypadku słuszny jest wzór /II.9/. Dlatego do pomiarów należało wybrać kryształy układu jednoskośnego i ortorombowego aby spełnić oba te warunki. Płaszczyzną płytki na którą normalnie padało promieniowanie elektromagnetyczne była płaszczyzna łupliwości.

Dla obliczenia wartości dichroizmu wybranego typu drgania muszą być znane własności optyczne kryształu oraz dokładna jego struktura. W szczególności do obliczenia kosinusów kierunkowych potrzebne są współrzędne atomów.

Wśród wybranych substancji są również takie kryształy, których cząsteczki /lub grupy funkcyjne cząsteczki/ posiadają symetrię C_2 lub C_{2v} . Na tych przykładach można pokazać, że ilościową interpretację widma absorpcyjnego kryształu przy pomocy dichroizmu można rozszerzyć na drgania, których wektor

momentu przejścia nie ma określonego kierunku; leży w płaszczyźnie. Biorąc pod uwagę wymienione wyżej warunki wybrano 6 związków: acetanilid, duren, kwas benzoowy, benzamid, naf-talen i antracen, które omówimy szczegółowo.

9.2. Cząsteczki o płaskim momencie przejścia

9.2.1. Acetanilid

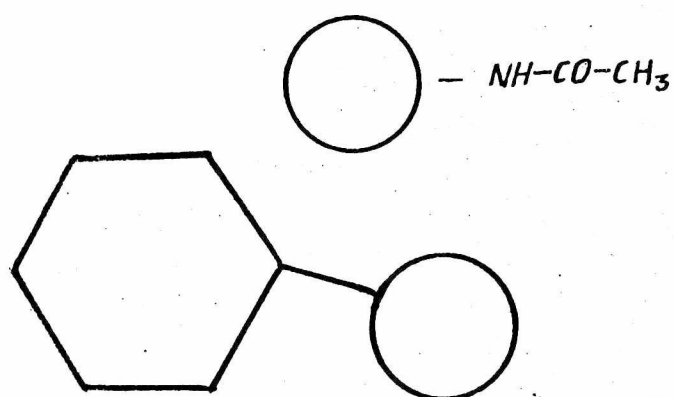
Badaniami spektroskopowymi acetanilidu, szczególnie w ob-szarze podczerwieni, zajmowało się wielu badaczy. Początkowo traktowano acetanilid jako modelową substancję dla polipepty-dów; okazało się jednak, że roli tej nie spełnia zadowalająco. Bardzo wiele prac spektroskopowych na temat acetanilidu po-chodzi z okresu kiedy intensywnie rozwijała się fizykochemia polipeptydów. Mimo tego, spektroskopii krystalicznego acetani-lidu poświęcono naledwie kilka prac [38-41,25]. Podstawowym problemem rozpracowywanym w tych pracach była wzajemna orien-tacja grupy NH i karbonylowej. Dlatego też badania ograniczały się z zasady do obszaru częstości podstawowych. Pewnych do-datkowych informacji dostarczyły badania w obszarze $4500 - 5000\text{ cm}^{-1}$ [25], gdzie występują drgania kombinacyjno grupy NH. Problem o którym mowa jest jednak bardzo skomplikowany, po-nieważ w krystalicznym acetanilidzie między grupami NH i CO występuje międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe typowe dla polipeptydów.

Próby ilościowej interpretacji widma monokryształu [25] przy pomocy dichroizmu dały w przypadku drgań grupy NH i CO

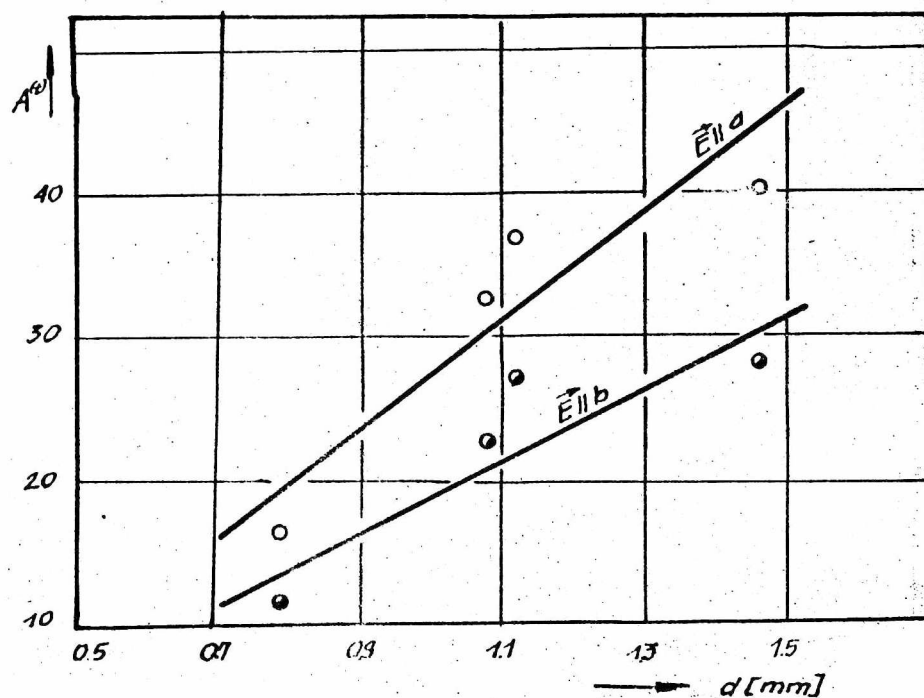
zaskakujące rezultaty. Stwierdzono mianowicie, że kierunek spektroskopowego momentu przejścia dla drgania rozciągającego grupy karbonylowej $/1600\text{ cm}^{-1}/$ tworzy z kierunkiem wiązania $\text{C}=\text{O}$ kąt $20-24^\circ$. Wynik ten wydaje się jednak mało prawdopodobny. Na skutek występowania wiązania wodorowego niedopuszczalne jest stosowanie modelu "gazu zorientowanego" dla drgań tych grup funkcyjnych, które są protonodorowymi i traktowania ich jako grup izolowanych /w tym przypadku dla grupy NH . Przy analizie drgań niepłaskich pierścienia benzenowego $/\delta_{\text{C-H}}/$, okazało się, że znaleziony doświadczalnie kierunek spektroskopowego momentu przejścia dla tych drgań tworzy z normalną do pierścienia kąt 2° . Jeżeli uwzględnić w obliczeniach dichroizmu wartości współczynników załamania światła /wszór II.9//czego autorzy pracy [25] nie czynią / kąt ten zmniejsza się do $0^\circ 30'$, a to z pewnością mieści się w granicach błędu doświadczalnego. Stąd wniosek, że model "gazu zorientowanego" zastosowany do drgań zginających pierścienia benzenowego daje bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem.

W pracy interesowałem się drganiami płaskimi pierścienia benzenowego. Traktując układ grup funkcyjnych acetonilidu $/-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3/$ jako jeden podstawnik leżący w płaszczyźnie pierścienia można przedstawić cząsteczkę acetonilidu jak na rys.15.

Swobodnej cząsteczce acetonilidu przypiszemy zatem symetrię C_s /jodynym elementem symetrii jest płaszczyzna symetrii, identyczna z płaszczyzną cząsteczki/. Tabela 4 jest tabelą charakterów grupy punktowej C_s , przy czym układ osi cząsteczki K,L,M przyjęto w ten sposób, że osie K i L leżą



Rys. 15



Rys. 17

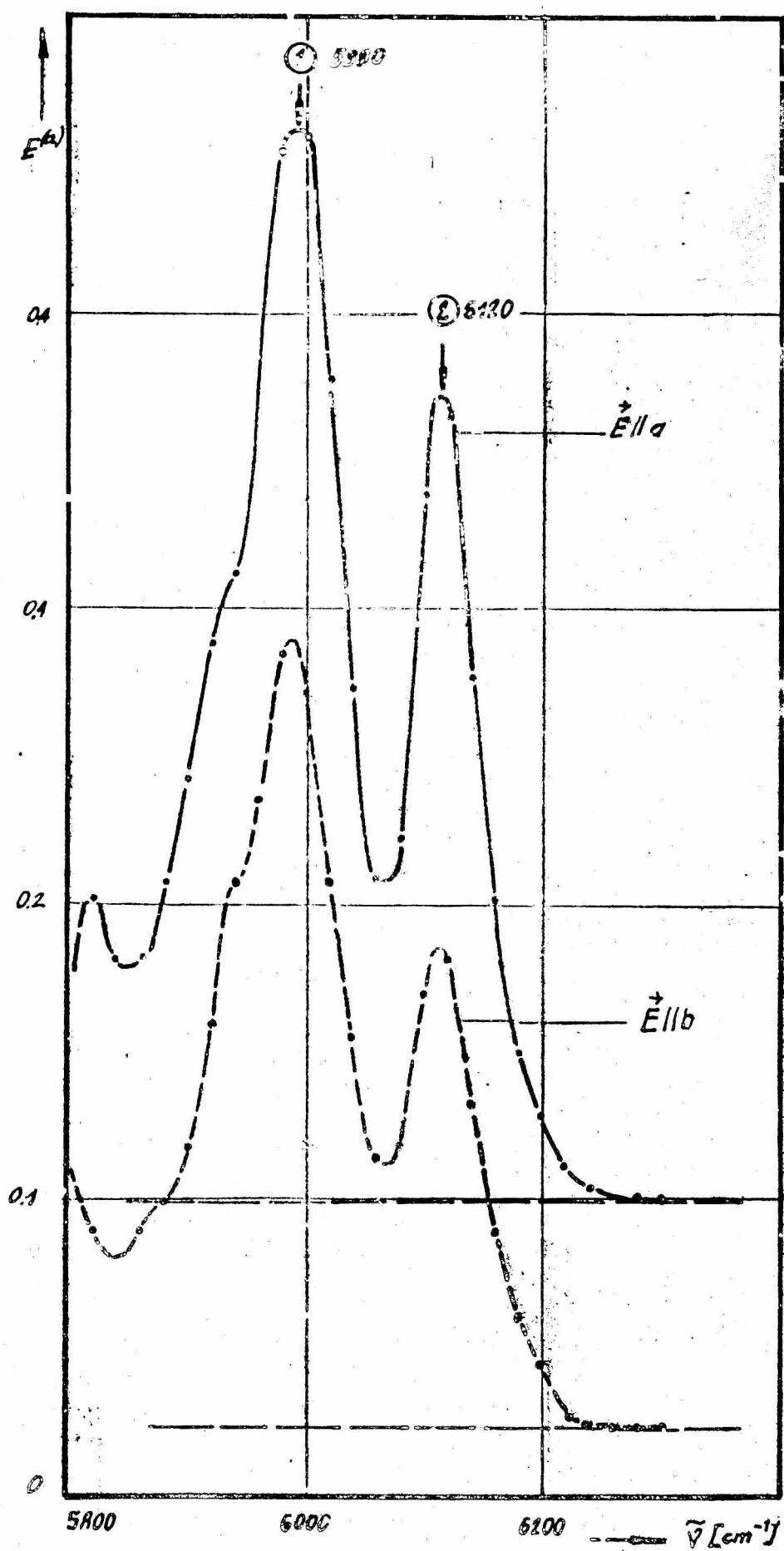
w płaszczyźnie cząsteczki a oś M jest do niej prostopadła.

T a b e l a 4

C_s	E	/K, L/	
A'	+1	+1	$T_K + T_L + R_M$
A''	+1	-1	$T_M + T_K + R_L$

Z powyższej tabeli otrzymujemy, że dla cząsteczki acetonilidu możliwe są dwa typy drgań: A' i A'' . Typ symetrii A'' odpowiada drganiu zginającemu atomów pierścienia /kierunek momentu przejścia wzdłuż osi M cząsteczki, czyli normalny do płaszczyzny pierścienia/. Drgania walencyjne /rozciągające/ pierścienia będą miały symetrię A' . Moment przejścia drgania A' , jak wynika z tabeli charakterów, będzie leżał w płaszczyźnie pierścienia /płaszczyzna K, L/.

Na rys.16 przedstawione jest widmo absorpcyjne monokryształu acetonilidu w świetle spolaryzowanym. W obszarze częstości 5800-6300 cm^{-1} /rys.16/ obserwuje się dwa intensywne pasma absorpcyjne o częstościach: 5980 i 6120 cm^{-1} . Pasma 1 / 5980 / odpowiada drganiom walencyjnym pierścienia, na co wskazuje duża intensywność oraz położenie pasma. Pasma 2 / 6120 / nie zostało zidentyfikowane. Częstość wskazywałaby na drganie kombinacyjne: $\sqrt{C-H_{arom}} + \sqrt{N-H}$. Dla obliczenia dichroizmu pasma 1 należy poprowadzić "linię zerową". Prawo Lamberta /rys.17/ spełnione jest najlepiej przy przyjęciu "linii zerowej" oznaczonej na rys.16. W celu znalezienia dokładnych wartości para-

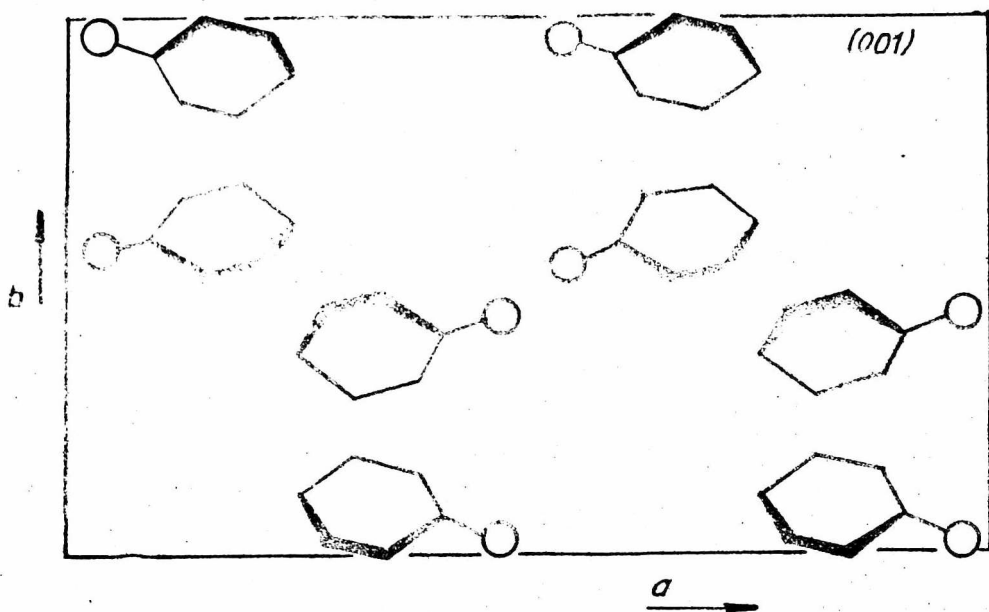


metrów pasma 1, obwódnią pasma w zakresie 5850-6300 cm^{-1} rozłożono analitycznie przy pomocy maszyny cyfrowej na trzy pasma, zakładając, że kontury pasm absorpcyjnych najlepiej przybliżyć funkcją iloczynowa /II.12/. W tabeli 5 zestawiono następujące parametry pasma 1 dla czterech płytek acetonilidu o różnej grubości i dla dwóch kierunków polaryzacji światła: pozorną ekstynkcję $E^{(a)}$, pozorną szerokość połowkową $H^{(a)}$ /oba te parametry uzyskano z obliczeń na maszynie cyfrowej/, rzeczywistą ekstynkcję $E^{(t)}$ rzeczywistą szerokość połowkową $H^{(t)}$ oraz rzeczywiste, integralne natężenia pasma $A^{(t)}$. W ostatniej kolumnie tej tabeli podano wartości doświadczalnie dichroizmu $\frac{A^{(a)} - A^{(t)}}{A^{(a)}}$ obliczone z wartości całek absorpcyjnych.

Kryształ acetonilidu jest kryształem ortorombowym, grupa przestrzenna P_{ba} [42]. Komórka elementarna zawiera 8 cząstelek. Acetonilid posiada dwie płaszczyzny łupliwości, przy czym jedną bardzo dobrą - (001) [43]. Rysunek 18 przedstawia rzut struktury na płaszczyznę (001).

Cząsteczki acetonilidu powiązane są wiązaniami wodorowymi, typu $H - H \dots O$ równoległymi do osi b kryształu. W celu obliczenia dichroizmu drgania typu A' pierścienia benzenowego konieczna jest znajomość kosinusów kierunkowych płaszczyzny pierścienia z osiami a, b, c. Kosinusy te otrzymane z równania normalnego płaszczyzny /czyli kosinusów kierunkowych normalnej do tej płaszczyzny/ korzystając ze wzoru /II.12/.

Tabela 6 podaje wartości kosinusów kierunkowych normalnej i płaszczyzny pierścienia.



Rys. 18

T a b e l a 5

Parametry i dichroizm doświadczalny posma o symetrii A' acetonilidu.

Próbka	Grubość kryształu d , cm	Orientacja wektora $\vec{E}$	$\epsilon^{(a)}$	$\eta^{(a)}$ /cm ⁻¹	$\epsilon^{(t)}$	$\eta^{(t)}$ /cm ⁻¹	$A^{(t)}$, $\sqrt{2} \cdot \eta^{(t)}$ /cm ⁻¹ /°	$R_{a/b}$
A	0,79 ₆	a	0,172	65	0,215	48,5	16,4	1,44
		b	0,121	70	0,130	56,0	11,4	
B	1,08 ₂	a	0,276	30	0,312	66,8	32,7	1,43
		b	0,193	30	0,216	67,2	22,8	
C	1,12 ₀	a	0,310	30	0,350	67,8	37,2	1,37
		b	0,229	30	0,258	67,2	27,2	
D	1,46 ₇	a	0,360	75	0,407	63,6	40,6	1,46
		b	0,250	75	0,282	62,0	27,9	

W/ są to nietypowe jednostki peaki absorpcyjnej otrzymane na skutek opuszczenia we wzorze na $A^{(t)}$ wyrazu $1/c$. Podobna uwaga odnosi się do tabel 9, 11, 16, 20, 25.

$$\bar{R}_{a/b} = 1,42 \pm 0,02$$

T a b e l a 6

	a	b	c
normalna	+ 0,2040	- 0,5102	- 0,2106
plaszczyna	- 0,9739	+ 0,8364	+ 0,3853

W kryształach acetonilidu /ortorombowym/ osie główne indyktrysy pokrywają się z osiami krystalograficznymi; w płaszczyźnie płytki (CO₂) leżą dwie osie główne. W takim przypadku dichroizm obliczamy ze wzoru /II.9/. Wartości współczynników załamania światła wzdłuż osi a, b, c kryształów acetonilidu, dla długości fali 587,6 mμ, są odpowiednie równe [43]:

$n_1 = 1,510$; $n_2 = 1,030$; $n_3 = 1,730$. Dichroizm pasma o symetrii A' będzie równy:

$$n_{c/b}^{A'} = \frac{(-0,9739)^2}{+ 0,8364^2} \cdot \frac{1,030}{1,510} = 1,36 \cdot 1,07 = 1,46$$

W tym przypadku w obliczeniach dichroizmu wystarczy uwzględnić tylko jedną cząsteczkę, ponieważ dla pozostałych cząsteczek kosinusy kierunkowe różnić się będą jedynie znakami /wysoka symetria komórki elementarnej, wszystkie osie krystalograficzne są osiami symetrii/.

Bardzo dobra zgodność pomiędzy wartościami dichroizmu doświadczalnego / $1,42 \pm 0,02$ / i obliczonego /1,46/ świadczy o tym, że dla drgań pierścienia benzenowego z powodzeniem można stosować model "gazu zorientowanego". Prócz tego słuszną okazuje się metoda obliczania dichroizmu dla drgań typu A^g grupy punktowej C_{2v} przy pomocy kosinusów kierunkowych płaszczyzny.

9.3.2. 1,2,4,5-Czterometylobenzen /duren/

Duren w stanie krystalicznym badany był szczegółowo w obszarze częstotliwości podstawowych podczerwieni w pracach [44,45], przy czym interesowano się, ogólnie biorąc dwoma problemami: 1^o wpływem oddziaływań międzycząsteczkowych na widmo absorpcyjne kryształu, 2^o konformacją grupy metylowej. Okazuje się, że poza bardzo małymi różnicami, widmo absorpcyjne kryształu durenu jest analogiczne do widma absorpcyjnego roztworu. Tym niemniej w celu szczegółowego przypisania pasm w widmie kryształu w obszarze podstawowym posługiwano się diagramem korelacyjnym [44].

Przed przystąpieniem do analizy widma absorpcyjnego kryształu durenu w obszarze bliskiej podczerwieni należy rozważyć ważną z punktu widzenia spektroskopii kwestię, czy drgania wewnętrzne grup $-CH_3$ można uważać za niezależne, czy też należy przyjąć ich sprzężenie w obrębie cząsteczki. W ostatnim przypadku należałoby im przypisać typy drgań należące do grupy punktowej D_{2h} /grupa punktowa swobodnej cząsteczki duren/. Oscylatory C-H grup metylowych przedzielone są od oscylatorów C-H_{arom} wiązaniami $C_{alif} - C_{arom}$ i nie jest pewne czy występują między nimi sprzężenia. Kwestia ta nie znalazła dotychczas ogólnego rozwiązania, choć istnieją przesłanki z zakresu drgań deformacyjnych grup metylowych na podstawie których dyskutuje się sprzężenie sąsiednich grup $-CH_3$ w obrębie cząsteczki duren [45].

Dokładne badania widm absorpcyjnych szeregu metylowych pochodnych benzenu w zakresie nadtonów wskazują, że wysokość

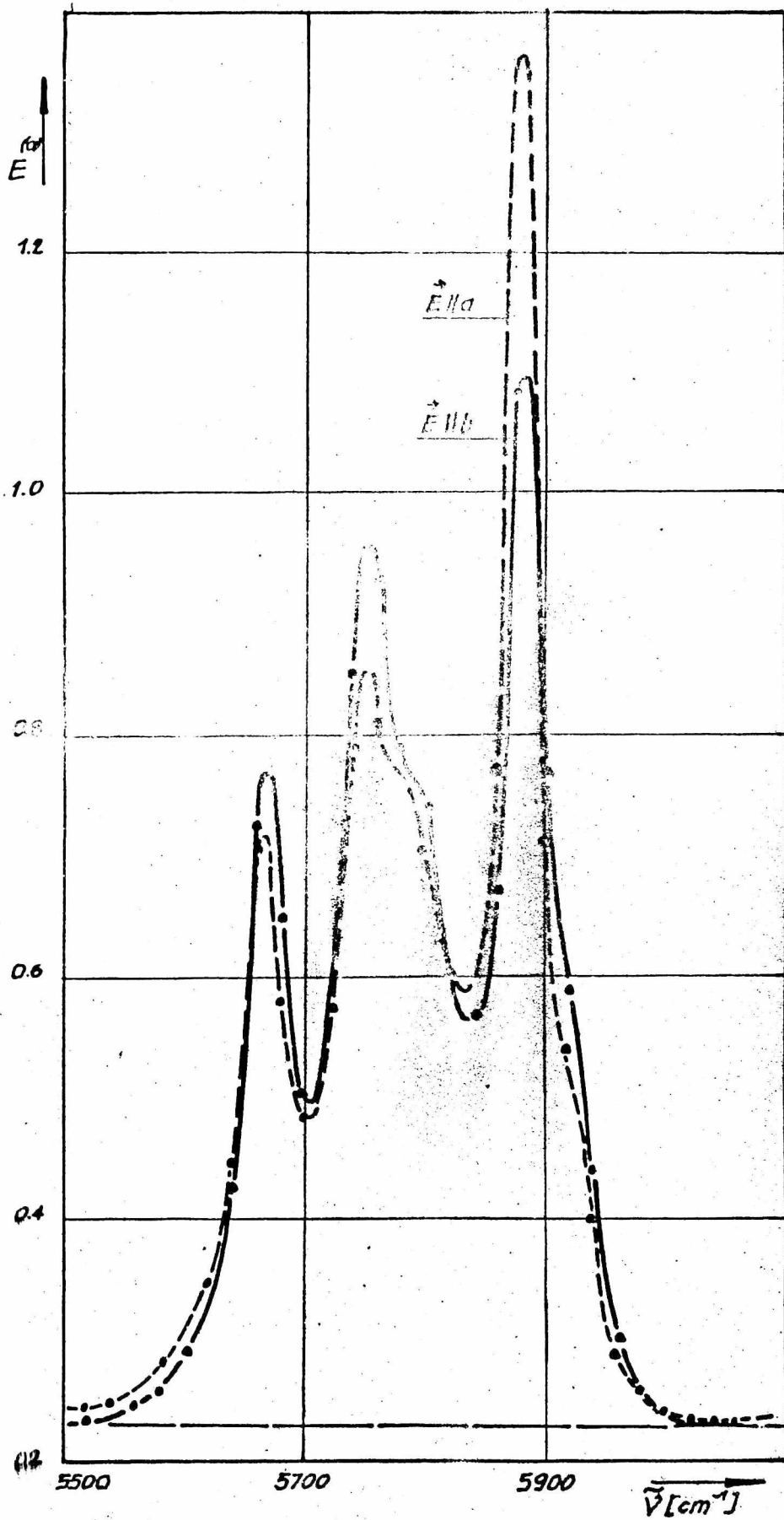
jednego z pasm, pochodzącego od drgań grupy $-\text{CH}_3$, jest proporcjonalna do liczby grup metylowych w cząsteczce [46]. Nie znaleziono natomiast zależności między grupą punktową cząsteczki a widmem absorpcyjnym. Przyjęto zatem, że drgania grup metylowych następują niezależnie od siebie w obrębie cząsteczki durenu [30]. Do analogicznego wniosku doszedł Tomczak [44] na podstawie badań widma durenu w obszarze podstawowym. Obszar drgań walencyjnych grupy $-\text{CH}_3$ w widmie kryształu durenu w bliskiej IR można więc traktować z punktu widzenia modelu "gazu zorientowanego". "Cząsteczkami" tego "gazu" są grupy metylowe rozmieszczone regularnie w sieci przestrzennej.

Na rys.19 przedstawiono widmo absorpcyjne kryształu durenu w świetle spolaryzowanym w obszarze nadtonów. Widmo to było szczegółowo dyskutowane w pracy [30], gdzie przedstawiono przypisanie obserwowanych pasm absorpcyjnych. Drganiom grupy metylowej przypisano typy symetrii charakterystyczne dla grupy punktowej C_{3v} /symetria grupy metylowej/.

Tabela 7 zawiera zbiory charakterów tej grupy punktowej. Układ osi K, L, M związany jest z grupą $-\text{CH}_3$ w ten sposób, że oś M pokrywa się z trzykrotną osią symetrii tej grupy, pozostałe osie L i K leżą w płaszczyźnie atomów wodoru /rys.22/.

T a b e l a 7

C_{3v}	E	$2C_3/M$	$3C_2/K$	
A_1	+1	+1	+1	T_M
A_2	+1	+1	-1	R_M
E	+2	-1	0	T_K, T_L, R_K, R_L



Rys. 19

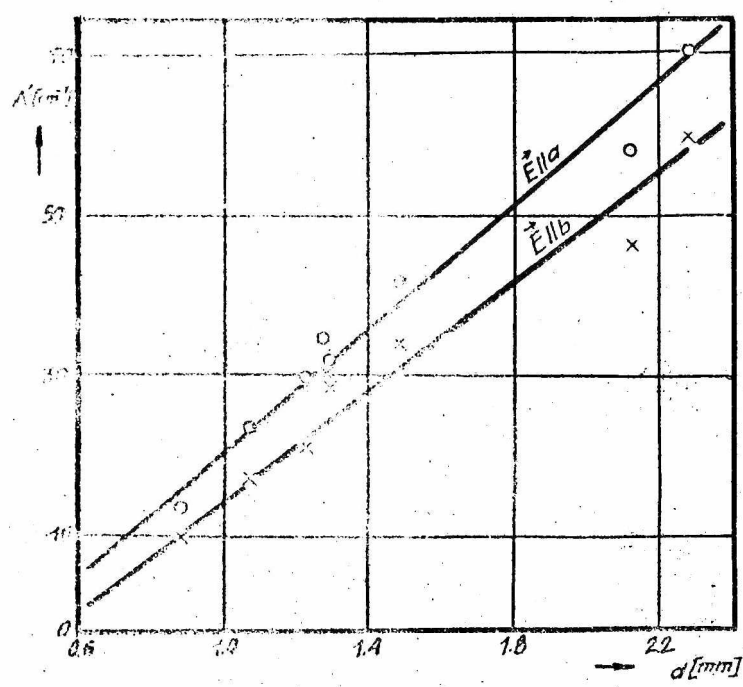
Pasmo przy 5670 cm^{-1} /rys.19/, dobrze izolowane, najlepiej nadawało się do pomiarów dichroizmu. Pasma to przypisano kombinacji antysymetrycznego drgania rozciągającego $\sqrt{2} \nu_{\text{CH}_3}^a$ / z nadtonem antysymetrycznego drgania zginającego $2 \delta_{\text{CH}_3}^a$ /. Jest to zatem pasmo o symetrii E /podwójnie zdegenerowane/.

Na rys.19 zaznaczone "linie zerowe" względem których mierzono parametry pasma 5670 cm^{-1} . Rysunek 20 ilustruje zależność rzeczywistego integralnego natężenia pasma $/A(t)/$ od grubości d kryształu dla dwóch kierunków polaryzacji światła. Parametry pasma, pozorne i rzeczywiste oraz wartości rzeczywistych całek absorpcyjnych dla ośmiu płytek krystalicznych zebrano w tabeli 8. Tabela podaje ponadto wartości doświadczalne dichroizmu obliczone wg wzoru /II.6/.

Struktura kryształu i cząsteczki durenenu badana była przez Robertsona [47] a następnie opisana przez Kitaigorodskiego [48]. Kryształ należy do układu jednoskośnego, klasa pryzmatyczna, grupa punktowa C_{2h}^6 . Komórka elementarna o parametrach:

$$a = 11,57 ; \quad b = 5,77 ; \quad c = 7,03 \text{ \AA} ; \quad \beta = 113,3^\circ$$

zawiera dwie cząsteczki. Swobodna cząsteczka durenenu posiada symetrię odpowiadającą grupie punktowej D_{2h} przy zaniedbaniu atomów wodoru grup metylowych lub przyjęciu swobodnej rotacji grup CH_3 dookoła osi C_3 . Kryształy durenenu otrzymywane ze stopu wykazują dobrą kłupliwość. Według Winchell'a [43] płaszczyzną kłupliwości jest płaszczyzna (100). Przy przyjęciu takiej płaszczyzny kłupliwości niemożliwe staje się zinterpretowanie widma kryształu w świetle spolaryzowanym, w szczególności obserwowanych polaryzacji pasm.



Rys. 20

T a b e l a 8

Parametry i dichroizm pasma o symetrii E w durenie /szerokość spektralna szczeliny $s = 31,8 \text{ cm}^{-1}$ /

Próbka	Grubość kryształu d , mm	Orientacja wektora $\vec{E}$	$E^{(a)}$	$H^{(a)}$ /cm ⁻¹ /	$E^{(t)}$	$H^{(t)}$ /cm ⁻¹ /	$A^{(t)} = \sqrt{2} \cdot E^{(t)} \cdot H^{(t)}$ /cm ⁻¹ /	$\bar{n}_{\text{dośw}}$ a/b
A	1,28 ₁	a	0,545	45	0,756	29	34,9	1,09
		b	0,480	57	0,629	32	32,0	
B	0,68 ₆	a	0,270	43	0,396	24	14,6	1,29
		b	0,213	40	0,323	22	11,3	
C	1,48 ₁	a	0,603	49	0,799	34	41,7	1,31
		b	0,510	47	0,678	32	34,4	
D	1,06 ₆	a	0,430	43	0,619	26	24,9	1,38
		b	0,343	40	0,528	22	18,0	
E	1,23 ₀	a	0,540	40	0,826	23	30,2	1,37
		b	0,425	40	0,655	21	22,0	
F	2,12 ₅	a	0,870	45	1,200	30	57,3	1,24
		b	0,760	43	1,087	27	46,2	
G	2,29 ₀	a	1,080	43	1,598	28	70,1	1,17
		b	0,975	42	1,511	25	59,8	
O	1,28 ₅	a	0,600	38	0,972	31	31,9	1,05
		b	0,545	40	0,845	23	30,4	

$$\bar{n}_{\text{dośw}} \frac{a}{b} = 1,22 \pm 0,04$$

W tej sytuacji kierunek płaszczyzny lupliwości sprawdzono dodatkowo przy pomocy zdjęć rentgenowskich obracanego kryształu. Osiami obrotu były dwa kierunki ekstynkcji widoczne w mikroskopie polaryzacyjnym. Otrzymane wartości periodów identyczności względem tych kierunków były następujące:

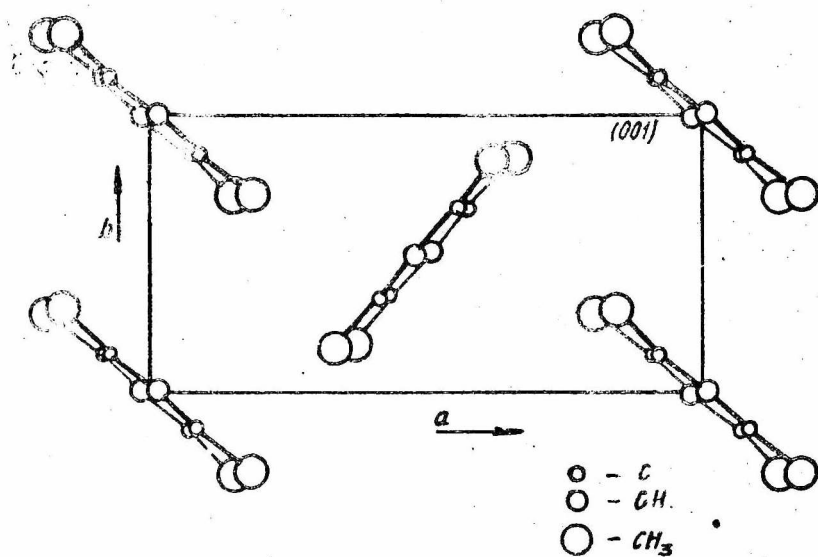
$$a^* = 11,50 \text{ \AA} \quad \text{oraz} \quad b^* = 5,73 \text{ \AA}$$

i odpowiadały krystalograficznym osiom a i b . Płaszczyzną lupliwości kryształów duranu jest zatem płaszczyzna (001) . Na rysunku 21 przedstawiono rzut struktury duranu na płaszczyznę (001) zgodnie z danymi Robertsona [47]. Cząsteczki ustawione są prawie prostopadle do (001) ; kąt między krótszą osią cząsteczki a ortogonalną osią $c^* \perp a, b$ wynosi 7° . Tabela 9 podaje wartości kosinusów kierunkowych osi K, L, M związanych z cząsteczką duranu, względem osi kryształu a, b, c^* .

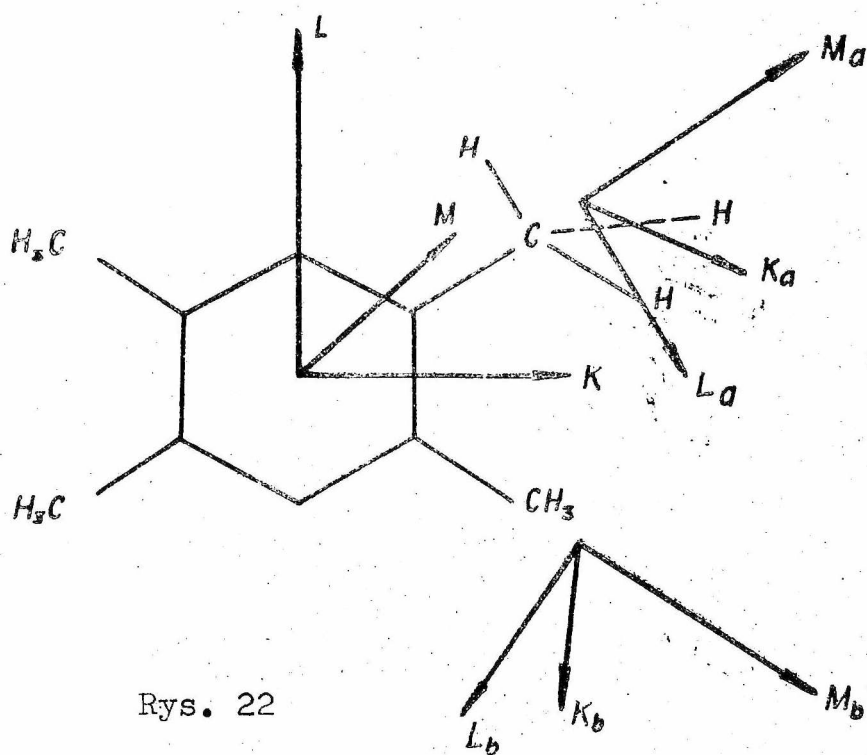
T a b e l e 9

	a	b	c^*
K	+ 0,655	+ 0,750	+ 0,007
L	- 0,118	- 0,021	+ 0,993
M	+ 0,746	-0,661	+ 0,067

Na rysunku 22 przedstawiono schemat cząsteczki duranu wraz z zaznaczonymi układami osi: K, L, M - cząsteczki, K_a, L_a, M_a oraz K_b, L_b, M_b dwóch sąsiadujących ze sobą grup metylowych.



Rys. 21



Rys. 22

Z tabeli charakterów grupy punktowej C_{3v} wynika, że moment przejścia drgania CH_3 typu E leży w płaszczyźnie prostopadłej do osi $C_3 = M_a$ lub M_b grupy metylowej. W celu obliczenia dichroizmu konieczna jest znajomość kosinusów kierunkowych płaszczyzn: K_a, L_a i K_b, L_b . W tym celu znaleziono najpierw wartości kosinusów kierunkowych osi M_a i M_b a następnie płaszczyzn K_a, L_a i K_b, L_b . Wyniki te zostały zebrane w tabeli 10.

T a b e l a 10

	a	b	a *
M_a	0,485	0,017	0,022
M_b	0,613	0,640	0,459
K_a, L_a	-0,874	-0,786	-0,784
K_b, L_b	-0,700	-0,768	-0,887

Znając wartości współczynników załamania światła $N_1 \parallel a$ oraz $N_2 \parallel b$:

$$N_1 = 1,584 \quad N_2 = 1,619$$

obliczamy dichroizm pasma typu E ze wzoru /II.9/:

$$R_{a/b} = \frac{(-0,874)^2 + (-0,700)^2}{(-0,786)^2 + (-0,768)^2} \cdot \frac{1,619}{1,584} = 1,14 \cdot 1,02 = 1,17$$

Ponieważ kryształ durenu należy do układu jednoskośnego jedynie oś b pokrywa się z osią główną indyktrycy N_2 . Oś N_1 tworzy z osią a kąt $0^\circ 54'$ [43]. Według notacji przyjętej

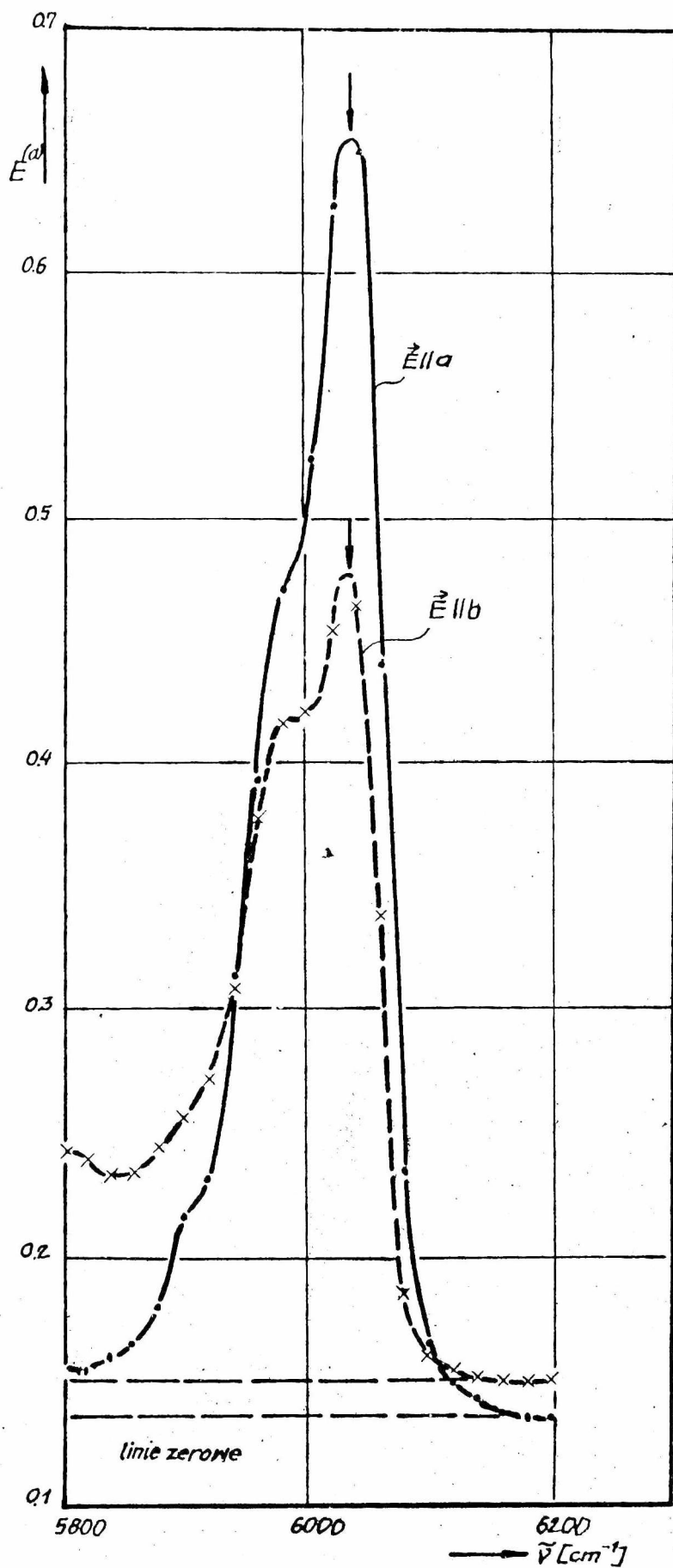
w punkcie 2 tej części pracy jest to kąt φ .

Ze względu na bardzo małą wartość φ oraz małą różnicę we współczynnikach załamania światła, ze wzoru /II.5/ wynika, że kąt φ będzie rzędu kilku sekund. Kryształ durenu posiada zatem własności optyczne podobne do kryształów ortorombowych. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają ten wniosek. W związku z tym mimo, iż kryształ durenu należy do układu jednoskośnego, wzór /II.9/ daje poprawne wartości dichroizmu. Wskazuje na to porównanie wartości dichroizmu doświadczalnego / $1,22 \pm 0,04$ / z wartością obliczoną wg wzoru /II.9/ /1,17/.

9.2.3. Kwas benzoowy

W kryształach cząsteczki kwasu benzoowego tworzą dimery połączone wiązaniami wodorowymi. Wskutek tego widmo absorpcyjne kryształu w obszarze częstoteli podstawowych drgań walencyjnych C-H, jest bardzo skomplikowane [49]. Na pasma pochodzące od osłabienia C-H pierścienia benzenowego nakładają się szerokie i intensywne pasmo pochodzące od drgań grupy OH związanej w mostek wodorowy.

W pracy zajmowałem się badaniem drgań rozciągających C-H pierścienia benzenowego. Podobnie jak dla acetonilidu przyjęto, że w kryształach nie ma oddziaływań między pierścieniami benzenowymi sąsiadnich cząsteczek. Świadczyć o tym może brak jakichkolwiek różnic pomiędzy widmem roztworu / w CCl_4 / a widmem kryształu w obszarze występowania nadtonu drgań walencyjnych C-H, t.j. około 6000 cm^{-1} . W widmie kryształu kwasu benzoowego w tym obszarze /rys.23/ obserwujemy dwa nakładające się



Rys. 23

pasma absorpcyjnego. Najbardziej intensywne pasmo, leżące przy częstotliwości 6030 cm^{-1} odpowiada nadtonowi drgań walencyjnych pierścienia benzenowego. Od strony niższych częstotliwości widno jest dość skomplikowane, ponieważ ^{poniżej} 6000 cm^{-1} rozpoczyna się pasmo pochodzące od wzniesienia wodorowego. Do ilościowych obliczeń natężenia pasma 6030 cm^{-1} przyjęto "linię zerową" zaznaczoną na rys.23. Na podstawie doświadczalnych wartości ekstynkcyj, liczonych względem przyjętej "linii zerowej" dokonano analitycznego rozdzielenia pasm przy użyciu funkcji iloczynowej /II.18/. Uzyskano z obliczeń pierwsze i rzeczywiste parametry pasma zebrane w tabeli 11. Zależność rzeczywistych całek absorpcyjnych $\int A^{(t)}$ od grubości d kryształu dla dwóch kierunków polaryzacji światła ilustruje rys.24. Podobnie jak poprzednio w ostatniej kolumnie tabeli 11 podano uzyskane z eksperymentu wartości dichroizmu $\int \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{\lambda^2} /$.

Z kolei należy rozważyć typ symetrii pasma 6030 cm^{-1} . Problem ten można rozważać z punktu widzenia symetrii swobodnojędzącej lub z punktu widzenia symetrii dimeru. Częstotliwość swobodna kwasu benzenowego posiada symetrię C_{6h} , ponieważ grupa karboksylowa leży w płaszczyźnie pierścienia benzenowego. Stąd też wszystkim drganiom walencyjnym pierścienia odpowiada typ symetrii A^g grupy C_{6h} /tabela 4/. Wektor momentu przejścia drgania typu A^g leży w płaszczyźnie pierścienia. W związku z tym dichroizm pasma 6030 cm^{-1} należałoby obliczać za pośrednictwem kosinusów kierunkowych płaszczyzny, czyli w sposób analogiczny jak dla kryształu acetonilidu.

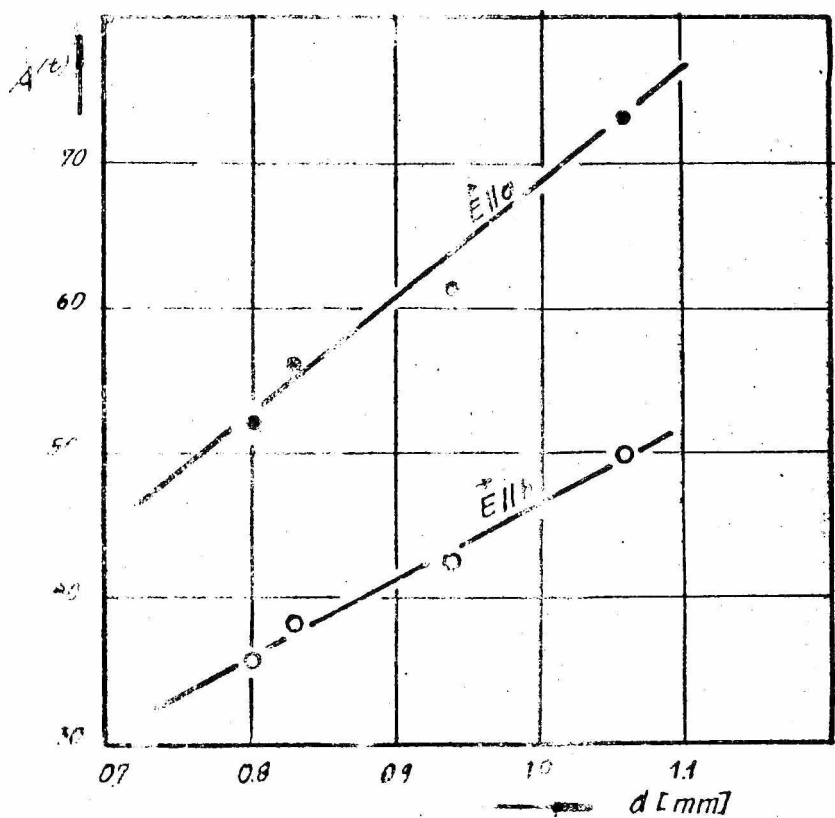
Według danych strukturalnych dimer kwasu benzenowego jest płaski i posiada symetrię C_{2h} , t.j. posiada następujące ele-

Tabela 11

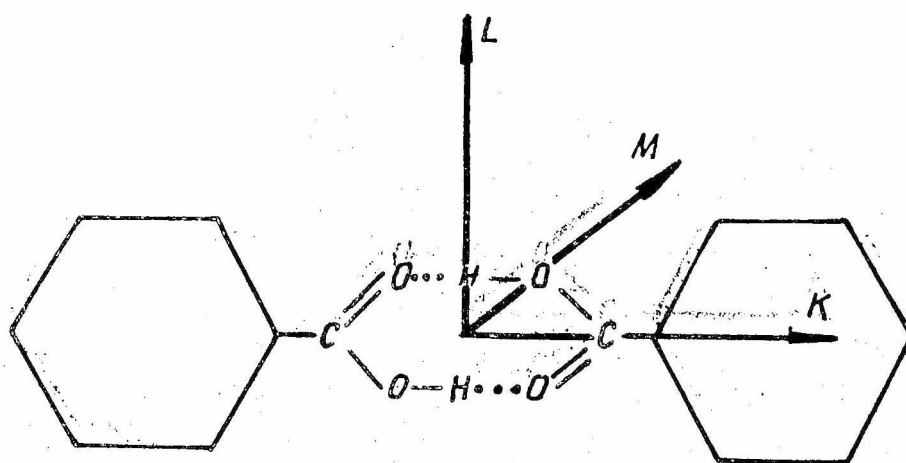
Parametry i dichroizm pasma o symetrii A' w kwasie benzenowym.

Próbka	Grubość kryształu d , mm	Orientacja wektora $\vec{E}$	$E^{(a)}$	$H^{(a)}$ / cm^{-1} /	$E^{(t)}$	$H^{(t)}$ / cm^{-1} /	$A^{(t)} = \sqrt{2} \cdot \epsilon^{(t)} \cdot d$ / cm^{-1} /	$R_{c/b}^{(t)}$
A	0,32 ₇	a	0,585	65	0,725	49,3	56,6	1,49
		b	0,400	65	0,492	49,3	38,2	
B	0,34 ₁	a	0,525	75	0,605	64,2	61,0	1,44
		b	0,373	75	0,424	63,6	42,4	
C	1,06 ₂	a	0,750	65	0,930	50,0	73,1	1,47
		b	0,517	65	0,641	49,4	49,9	
D	0,90 ₁	a	0,500	70	0,585	50,7	52,2	1,48
		b	0,305	90	0,334	67,4	35,4	

$$\bar{R}_{c/b}^{(t)} = 1,47 \pm 0,01$$



Rys. 24



Rys. 25

monty symetrii: poziomą płaszczyznę symetrii, od dwukrotną prostopadłą do tej płaszczyzny oraz centrum inwersji. Rysunek 25 przedstawia schemat dimeru oraz układ osi K, L, M związany z cząsteczką. Rozpatrując widno kryształu kwasu benzooesowego z punktu widzenia symetrii dimeru, pasma 6030 cm^{-1} przypisany typ symetrii grupy punktowej C_{2h} , odpowiadający płaskim drganiom pierścienia. Z tabeli charakterów grupy punktowej C_{2h} /tabela 12/ widać, że będzie to typ symetrii B_u /typ A_u odpowiada drganiom niepłaskim pierścienia/. Z tabeli 12 wynika również, że wektor momentu przejścia dla drgania typu B_u będzie leżał w płaszczyźnie dimeru, która jest identyczna z płaszczyzną pierścienia benzenowego. Zatem również z punktu widzenia symetrii C_{2h} dimeru dichroizm pasma 6030 cm^{-1} należy obliczać przy pomocy kosinusów kierunkowych płaszczyzny pierścienia benzenowego.

T a b e l a 12

C_{2h}	E	$C_2/M/$	$\sigma/K,L/$	i	
A_g	+1	+1	+1	+1	R_M
A_u	+1	+1	-1	-1	T_M
B_g	+1	-1	-1	+1	R_K, R_L
B_u	+1	-1	+1	-1	T_K, T_L

Należy tutaj zaznaczyć, że Maler [50] analizował widno kryształu kwasu benzooesowego z punktu widzenia grupy punktowej D_{2h} ; taką właśnie symetrię przypisał bowiem dimerowi.

Byłoby to uzasadnione jedynie w tym przypadku, gdyby wiązania wodorowe w dimerze były symetryczne i liniowe.

Jest mało prawdopodobne aby sprzężenia między organiami płaskimi pierścieni w obrębie dimeru były znaczne. Sprzężenia C-H...O są zbyt słabe nawet z punktu widzenia własności magnetycznych [51], by miały jakieś znaczenie dla sprzężenia organów C-H obu pierścieni dimeru. Z punktu widzenia spektroskopii organów płaskich pierścienia benzenowego najbardziej uzasadnione wydaje się zatem rozważanie typów symetrii charakterystycznych dla grupy punktowej C_2 . Pasmu 6030 cm^{-1} przypiszemy typ symetrii A' .

Kryształ kwasu benzenowego należy do układu jednoskośnego, grupa przestrzenna C_{2h}^5 [52]. Komórka elementarna o parametrach:

$$a = 5,52 ; \quad b = 5,14 ; \quad c = 21,00 \text{ \AA} ; \quad \beta = 97^\circ$$

zawiera cztery cząsteczki. W kryształach cząsteczki powiązane są w dimery, tak, że komórka elementarna zawiera dwa dimery. W tabeli 13 podane wartości kosinusów kierunkowych normalnej do płaszczyzny pierścienia /oś M cząsteczki/ oraz kosinusy kierunkowe płaszczyzny.

T a b e l a 13

	a	b	c^M
oś M	0,5276	-0,6546	0,5420
płaszczyzna	-0,8493	0,7560	-0,8404

Kryształy kwasu benzooesowego wykazują dobrą łupliwość według płaszczyzny (001) [43]. Rysunek 26 przedstawia rzut struktury na płaszczyznę łupliwości. Wartości współczynników załamania światła według trzech głównych osi indyktrysy, dla długości fali $\lambda = 546 \text{ nm}$ są następujące [53] :

$$N_1 = 1,5890 \quad N_2 = 1,6174 \quad N_3 = 1,6980$$

Oś N_2 indyktrysy jest równoległa do osi b kryształu, a oś N_3 tworzy z osią c^H kąt $\varphi = 28^\circ 30'$ [43]. Płaszczyzną optyczną kryształu jest (010), przy czym jedna z osi optycznych tworzy niewielki kąt z kierunkiem normalnej do płytki c^H i widoczna jest w obrazie konoskopowym blisko środka pola widzenia.

Na rys.27 pokazano orientację osi N_1 , N_2 , osi optycznych oraz osi kryształu a i c^H na płaszczyźnie (010).

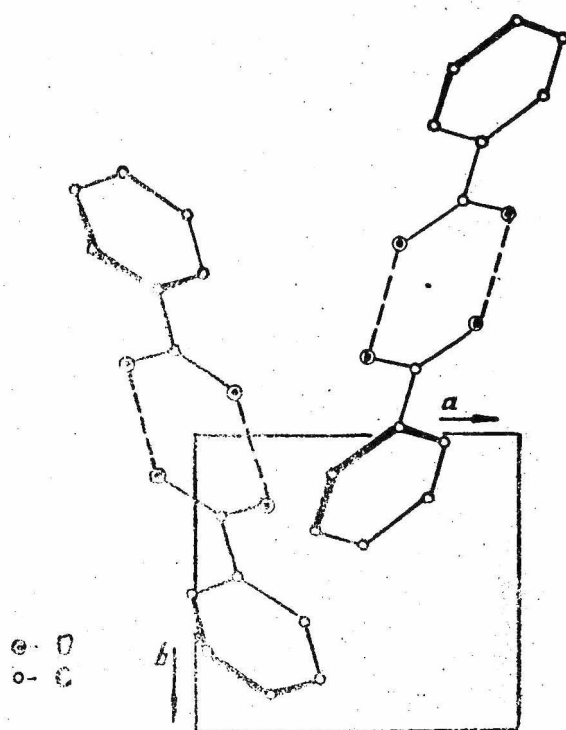
Zo znajomości współczynników załamania światła N_1 i N_3 oraz φ obliczono wartość współczynnika załamania światła według osi a kryształu. Wartość ta wynosi :

$$N_a = 1,6500$$

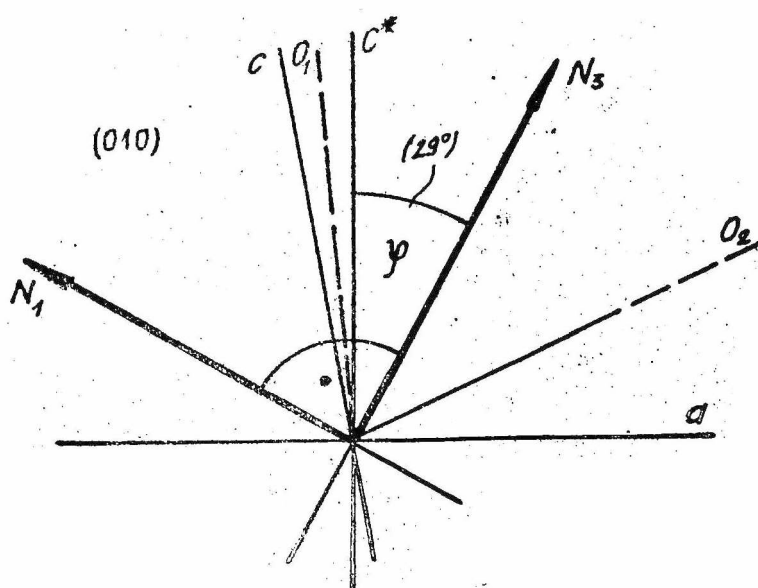
Według wzoru /II.9/ dichroizm pasma 6030 cm^{-1} o symetrii A' będzie równy:

$$R_{a/b} = \frac{(0,8495)^2}{(0,7500)^2} \cdot \frac{1,6174}{1,6500} = 1,26 \cdot 0,97 = 1,23$$

Jednakże zgodnie z przedstawioną tu teorią, należy w obliczeniach dichroizmu uwzględnić orientację wektora $\vec{E}$ w kryształach. W tym celu ze wzoru /II.5/ obliczamy kąt ψ przyjmując uprzednio podane wartości N_1 , N_3 i φ . Kąt ψ jest dodatni i wynosi $3^\circ 42'$. Podstawiając pomiar dla trzech płytek kryształowych



Rys. 26



Rys. 27

o różnych grubościach dają wyniki zebrane w tabeli 14.

T a b e l a 14

Grubość kryształu d , w mm	Kąt ξ
2,76 ₄	2°54'
2,39 ₂	2°59'
3,11 ₆	3°08'

$$\bar{\xi} = 3^{\circ}00' \pm 0,2'$$

Jak widać otrzymuje się bardzo dobrą zgodność między obliczoną i zmierzoną wartością kąta ξ . Przyjmując do dalszych obliczeń $\xi = 3^{\circ}00'$ otrzymuje się^{na} dichroizm drgania o symetrii A' wg wzoru /II.16/ wartość: $R_{a/b} = 1,40$. W tabeli 15 zebrano dla porównania otrzymane trzy wyniki, t.j. wartości dichroizmu doświadczalnego, obliczonego wg wzorów: /II.9/ i /II.16/.

T a b e l a 15

$R_{a/b}$		
doświadczalny	wg /II.9/	wg /II.16/
1,47 $\pm$ 0,01	1,23	1,40

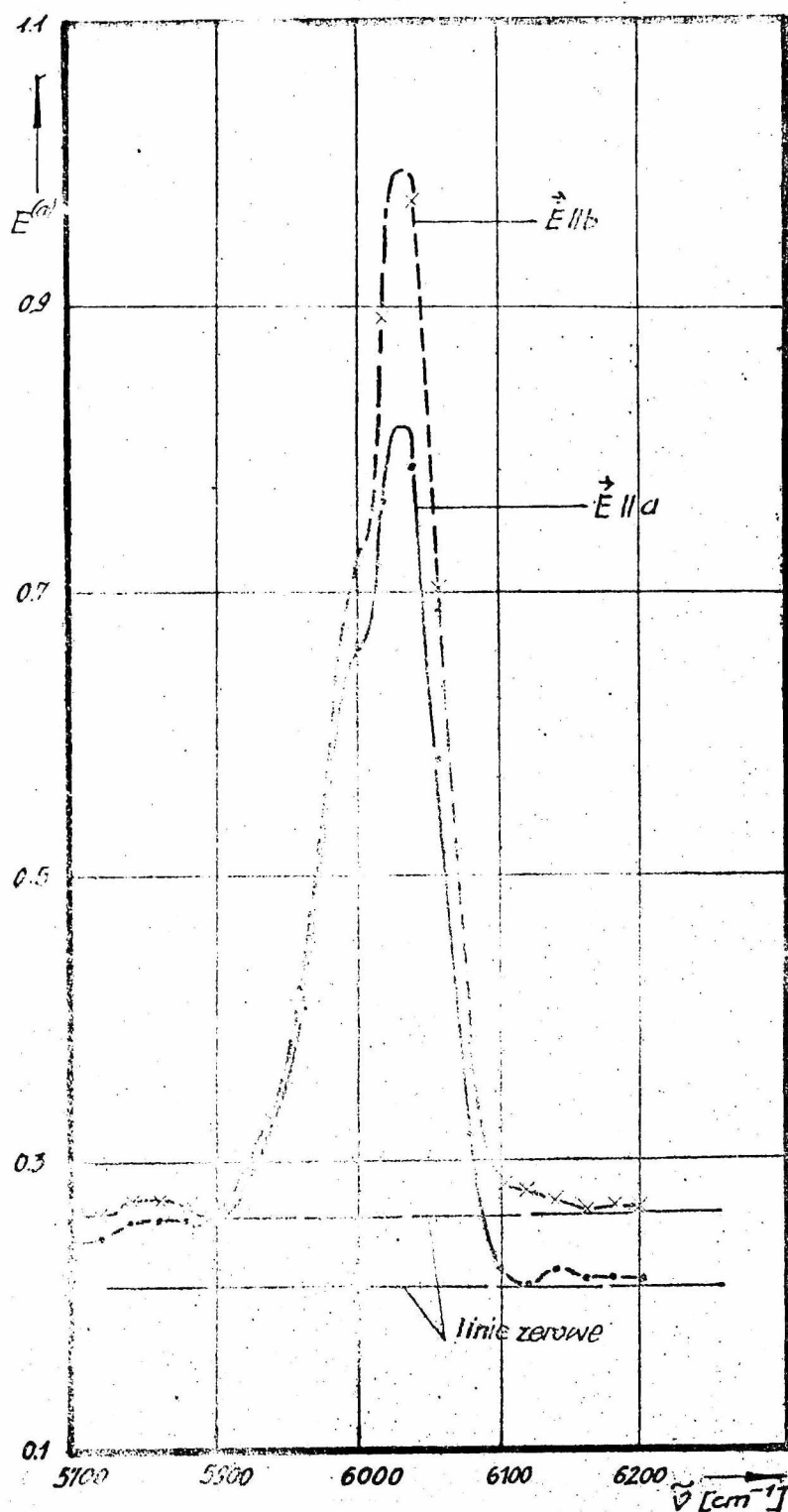
Z porównania tych wartości widać, że dopiero po uwzględnieniu własności optycznych i orientacji wektora $\vec{E}$ w kryształach kwasu benzoosowego otrzymuje się dobrą zgodność teorii z doświadczeniem.

9.2.4. Amid kwasu benzoosowego /Benzamid/

W widmie absorpcyjnym roztworu benzamidu w obozarze $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się cztery pasma absorpcyjne [54,55]. Według autorów pracy [55], pasmo pochodzące od drgań płaskich pierścienia benzenowego leży przy częstotliwości 3000 cm^{-1} . Widmo monokryształu [39] w okolicy 3000 cm^{-1} niezym nie różni się od widma roztworu. W szczególności w widmie kryształu obserwuje się również tylko jedno pasmo pochodzące od drgań płaskich pierścienia benzenowego. Drobné różnice między widmem monokryształu i roztworu występują w obszarze wyższych częstotliwości, gdzie pojawiają się szerokie pasma przypisywane dwójakiego rodzaju wiązanom wodorowym, występującym w kryształach benzamidu.

Porównanie widma roztworu z widmem kryształu usasadnia interpretację drgań płaskich pierścienia w cząsteczce benzamidu z punktu widzenia modelu "gazu zorientowanego". Interpretacja winna się opierać na symetrii cząsteczki swobodnej, przy czym sytuacja jest tu analogiczna jak w przypadku kryształu acetonidu.

Na rys.28 przedstawiono widmo absorpcyjne monokryształu benzamidu w świetle spolaryzowanym w obszarze $5000-6150\text{ cm}^{-1}$. W obszarze tym obserwujemy dwa pasma absorpcyjne. Pasma 2 o częstotliwości 6035 cm^{-1} jest niewątpliwie nadtonem drgań walencyjnych pierścienia. Przemawia za tym częstotliwość oraz stosunkowo duża jego intensywność. To właśnie pasmo analizowałem ilościowo. Jak wynika z danych strukturalnych cząsteczka benzamidu nie jest ściśle płaska, dlatego przypisanie jej symetrii C_8 jest przybliżeniem. W naszym przypadku, gdy interesujemy się jedynie



Rys. 28

organiami płaskimi pierścienia benzenowego, przybliżenie to wydaje się być słuszne. Organii płaskiemu pierścienia przypisujemy zatem symetrię A' , a stąd natężenie pasma 6035 cm^{-1} będzie proporcjonalne do kwadratu momentu przejścia, którego wektor leży w płaszczyźnie pierścienia benzenowego.

W celu znalezienia dokładnych parametrów pasma 6035 cm^{-1} , widno w zakresie $5900-6150\text{ cm}^{-1}$ rozkładano analitycznie na pasma składowe, przyjmując wstępne parametry odczytane przy użyciu "linii zerowej" /rys.28/. Uzyskane z obliczeń parametry pozorne pasma 2, były przeliczane przy pomocy metody Ramsay'a na wartości rzeczywiste. Tabela 16 podaje zestawienie wyników z obliczonymi rzeczywistymi całkami absorpcyjnymi.

W ostatniej kolumnie tabeli 16 podano doświadczalne wartości dichroizmu. Korzystając z tabeli 16 wykreślono zależność rzeczywistej całki absorpcyjnej od grubości kryształu dla dwóch kierunków polaryzacji padającego promieniowania /rys.29/.

W tym miejscu należy zauważyć, że w przypadku benzamidu /podobnie jak dla kwasu benzoowego/ obserwacje w mikroskopie polaryzacyjnym pozwalały na jednoznaczną identyfikację kierunków osi krystalograficznych leżących w płycie. W obrazie konoskopowym kryształu benzamidu widoczna jest jedna z osi optycznych. Znajomość wskaźników płaszczyzny łupliwości oraz płaszczyzny optycznej pozwala określić kierunki osi krystalograficznych w płycie. Obserwacji takich dokonywano dla każdej mierzonej płytki krystalicznej.

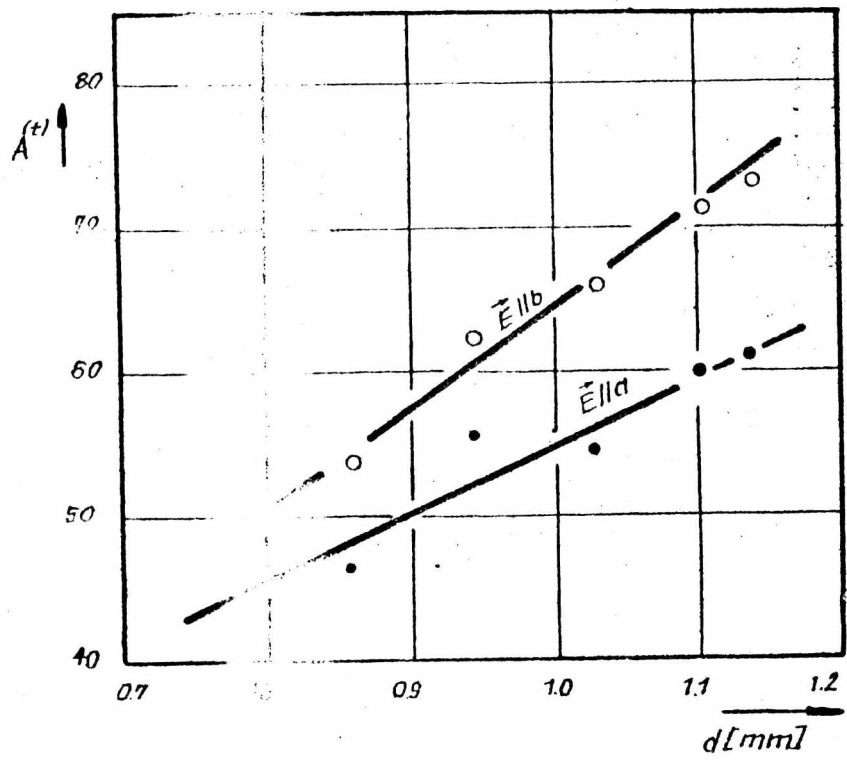
Benzamid krystalizuje w dwóch różnych odmianach fazowych [55]. Odmiana I jest stabilna w temperaturze pokojowej i dla tej formy znana jest struktura krystalograficzna [56]. Benzamid /forma I/ krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przes-

T a b e l a 16

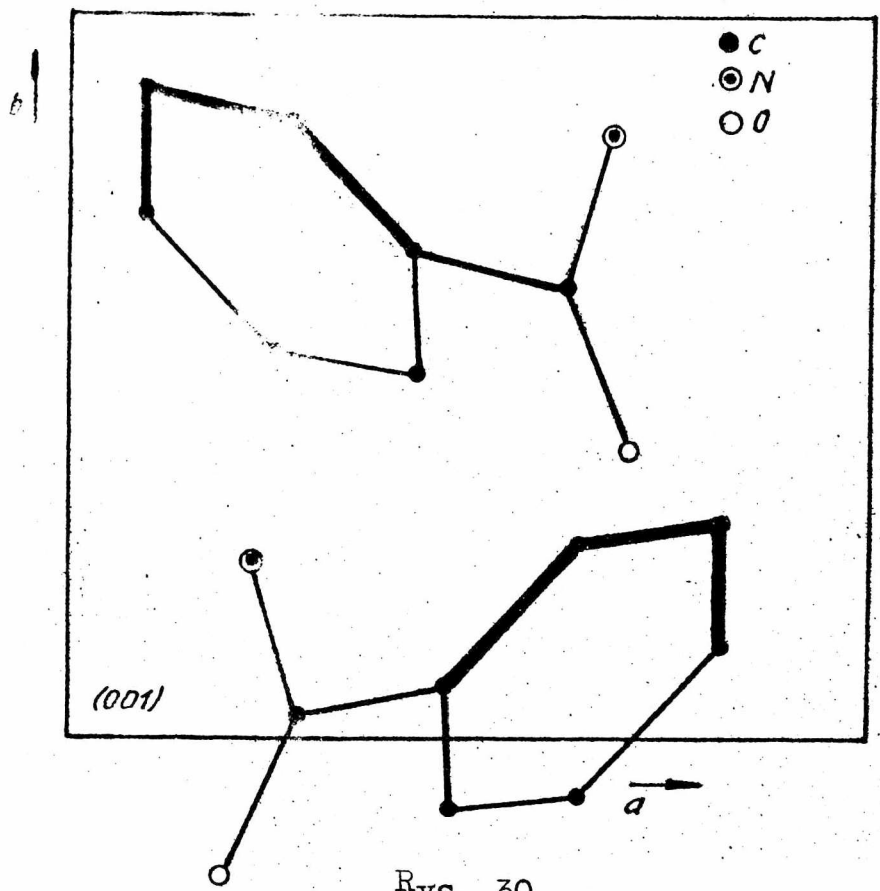
Parametry i dichroizm pasma c synotetli A^o w benzonidzie.

Próbka	Grubość kryształu d, mm	Orientacja wektora $\vec{E}$	$E^{(a)}$	$H^{(a)}$ $/\text{cm}^{-1}/$	$E^{(z)}$	$H^{(z)}$ $/\text{cm}^{-1}/$	$A^{(z)}$	$\pi/2 \cdot E^{(z)} \cdot H^{(z)}$ $/\text{cm}^{-1}/$	$n_{\text{dodw}}^{a/b}$
A	1,10 ₂	$\parallel a$	0,623	65	0,762	48,6		39,8	0,84
		$\parallel b$	0,650	70	0,793	50,9		71,1	
B	1,03 ₃	$\parallel a$	0,570	65	0,706	40,6		34,8	0,83
		$\parallel b$	0,650	70	0,737	50,9		65,8	
C	0,36 ₁	$\parallel a$	0,430	65	0,508	52,4		40,5	0,96
		$\parallel b$	0,515	70	0,603	50,9		54,0	
D	1,14 ₀	$\parallel a$	0,730	60	0,916	42,6		91,2	0,84
		$\parallel b$	0,750	65	0,939	50,0		73,0	
E	0,94 ₆	$\parallel a$	0,510	65	0,719	40,6		55,9	0,89
		$\parallel b$	0,720	60	0,963	48,2		62,5	

$$n_{\text{dodw}}^{a/b} = 0,85 \pm 0,01$$



Rys. 29



Rys. 30

trzcenna C_{2h}^5 . Komórka elementarna o parametrach:

$$a = 5,59 \quad b = 5,01 \quad c = 21,93 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ 45'$$

zawiera cztery cząsteczki. W kryształcie cząsteczki powiązane są dwójakiego rodzaju wiązaniami wodorowymi typu $N - H \cdots O$. Pierwsze o długości $2,96 \text{ \AA}$ tworzy dimery posiadające centrum symetrii a drugie o długości $2,91 \text{ \AA}$ jest równoległe do osi b kryształu. Informacji o strukturze formy II w literaturze brak.

W celu stwierdzenia której formy kryształy otrzymuje się ze stopu, wykonano rentgenowskie zdjęcia obracanego kryształu benzamidu. Płytkę wylupano z bloku monokrystalicznego wzdłuż płaszczyzny łupliwości. Znalezione periody identyczności dla dwóch osi obrotu leżących w płycie były następujące:

$$a' = 5,62 \quad b' = 5,04 \text{ \AA}$$

Pomiary te wykazują, że otrzymywane kryształy były formą I benzamidu, a płaszczyzną łupliwości była płaszczyzna (001).

Rysunek 30 przedstawia rzut struktury benzamidu na (001).

W tabeli 17 podano wartości kosinusów kierunkowych normalnej do płaszczyzny pierścienia benzenowego oraz kosinusy kierunkowe płaszczyzny. W tabeli tej podano jedynie wartości dla dwóch cząsteczek, ponieważ kosinusy kierunkowe dla pozostałych cząsteczek różnią się jedynie znakami w drugiej kolumnie tabeli. Fakt ten nie wpływa na liczbowy wynik w obliczeniach dichroizmu.

T a b e l a 17

	a	b	c^H
normalna	0,5933	-0,6336	-0,4963
płaszczyzna	-0,6050	0,7737	0,8682

Płaszczyzna optyczna kryształu benzamidu jest prostopadła do płaszczyzny płytki [43]. Według [43] oś N_3 indyktrycy tworzy z osią c kryształu kąt -40° . Ponieważ Winchell oznacza znakiem ujemnym kąty liczone w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek na tarczy zegara, kąt φ jaki tworzy oś N_3 z osią c jest równy $39^\circ 15'$. Rysunek 31 przedstawia orientację osi na płaszczyźnie optycznej (010). Z wartości współczynników załamania światła w trzech głównych kierunkach indyktrycy

$$N_1 = 1,541 \quad N_2 = 1,666 \quad N_3 = 1,639$$

oraz kąta φ obliczony współczynnik załamania światła wzdłuż osi a kryształu. Ze wzoru /II.17/ otrzymuje się

$$N_1' = 1,639$$

Dichroizm pasma o symetrii A' obliczony wg wzoru /II.9/ będzie równy:

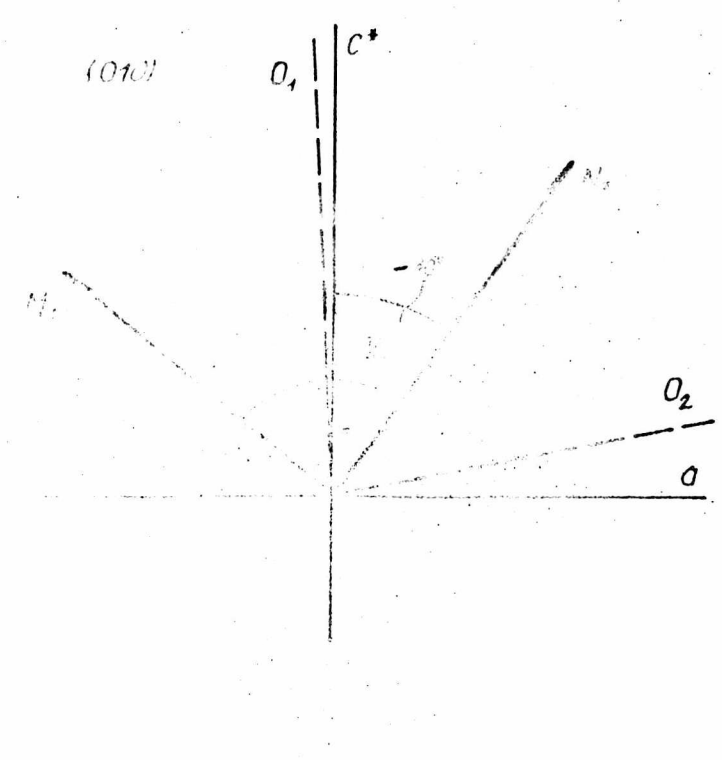
$$n_{a/b} = \frac{1,666^2}{1,639^2} \cdot \frac{1,666}{1,639} = 1,08 \cdot 1,02 = 1,10$$

Obliczony wg wzoru /II.5/ kąt ξ wynosi $+9^\circ 16'$. W tabeli 18 podano kąt ξ otrzymany doświadczalnie.

T a b e l a 18

Grubość kryształu d , w mm	Kąt ξ
1,00 ₈	$8^\circ 38'$
1,05 ₁	$8^\circ 40'$
2,06 ₇	$8^\circ 37'$

$$\xi = 8^\circ 35' \pm 02'$$



Rys. 31

Do obliczeń dichroizmu wg wzoru / II. 16 / przyjęto $\xi = 8^{\circ}35'$. Obliczony stąd dichroizm jest równy: $R_{a/b} \approx 0,78$. W tabeli 17 zebrane uzyskane wartości dichroizmu: doświadczalną, obliczoną wg wzoru /II.9/ oraz wg /II.16/. Z porównania danych wynika, że uwzględnienie orientacji osi indyktrycy względem osi kryształu prowadzi do pełnej zgodności z doświadczeniem. Na tym przykładzie

T a b e l a 19

Dichroizm pasma o symetrii $A' - R_{a/b}$		
doświadczalny	wg /II.9/	wg /II.16/
$0,85 \pm 0,01$	1,10	0,78

bowiem widać, że dotychczasowe teorie dichroizmu prowadzą do fałszywych wniosków natury jakościowej. Polaryzacja pasma jest jednym z zasadniczych kryteriów poprawności przypisania pasm pochodzących od absorpcji oscylatorów takich cząsteczek czy grup funkcyjnych dla których można stosować model "gazu sorientowanego".

9.3. CZĄSTECZKI O LINIOWYM MOMENCIE PRZĘJŚCIA

9.3.1. Naftalen

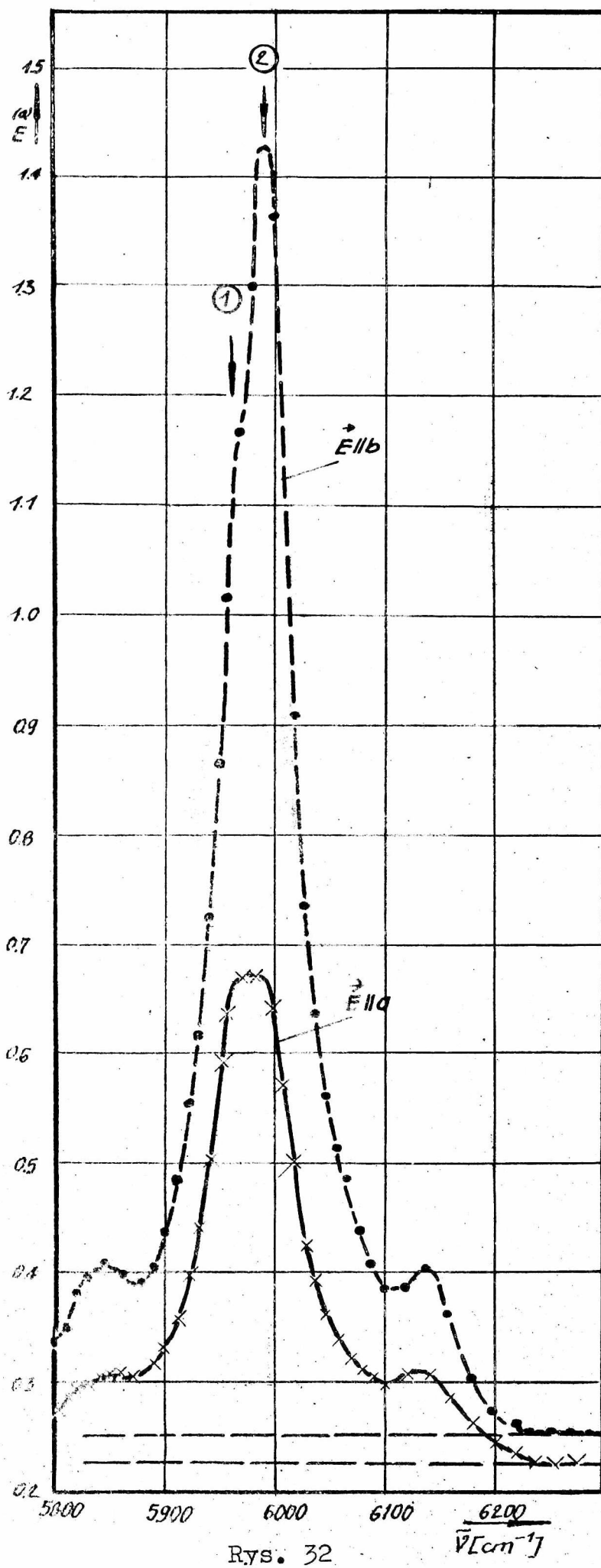
Naftalen był pierwszym związkien, na którym sprawdzono stosowalność modelu "gazu zorientowanego". Stąd też został bardzo szczegółowo przebadany w obszarze częstości podstawowych. Omówię tutaj jedynie podstawowe prace z tej dziedziny.

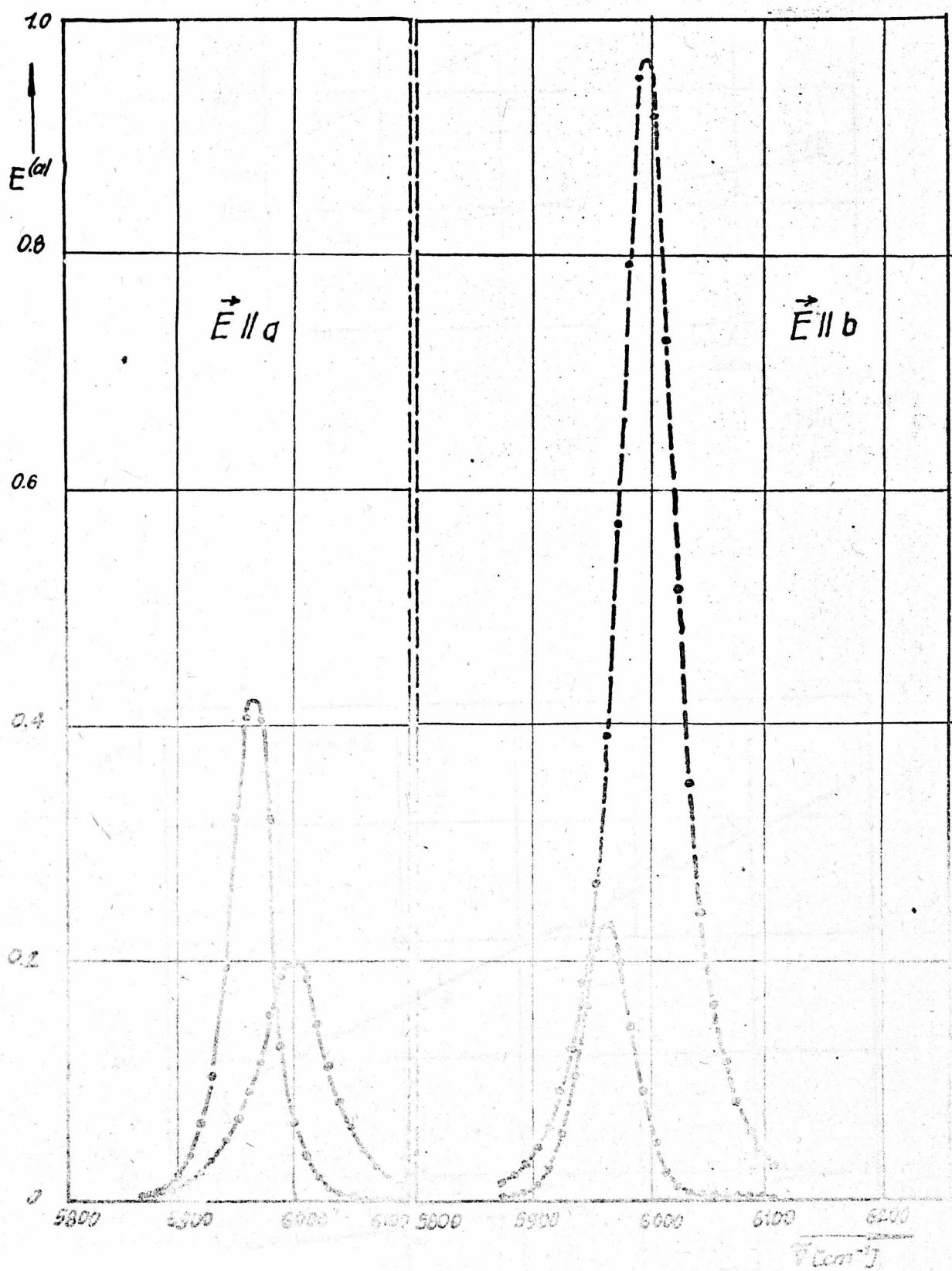
Po raz pierwszy kryształ naftalenu w świetle spolaryzowanym badali Elliott i Ambrose [57]. Praca ta zawiera jedynie jakościowe wyniki odnośnie polaryzacji pewnych, wybranych przez autorów częstości. Dopiero późniejsze prace Pimentela i współpracowników dostarczyły ważnych wyników ilościowych. Porównanie widma absorpcyjnego naftalenu w fazie gazowej z widmem kryształu [9] doprowadziły do wniosku, że^W naftalenie wpływ pola krystalicznego na drgania wewnętrzne cząsteczki jest bardzo mały. W szczególności, w obszarze częstości $1600-3100\text{ cm}^{-1}$ nie obserwuje się rozszczepienia pasm w kryształ, a średnia różnica między częstością pasm w fazie gazowej i odpowiadającymi im pasmami w kryształ wynosi $2,5\text{ cm}^{-1}$. W celu wyeliminowania błędu wynikającego z oddziaływań między cząsteczkami naftalenu Pimentel analizował widmo kryształów mieszanych, będących roztworem naftalenu w antracenie [20] oraz naftalenu w naftalencie- d_8 [21]. Z pomiarów natężenia pasm w świetle spolaryzowanym obliczono wartości dichroizmu i porównywano je z wartościami obliczonymi na podstawie znajomości struktury, stosując model "gazu zorientowanego". Zarówno dla kryształów mieszanych jak i dla czystego naftalenu, otrzymywano jedynie zgodność jakościową,

tez. przewidziano i obserwowane polaryzacje pasm były zgodne, bez zgodności ilościowej. Dlatego też celowym wydawało się sprawdzenie zaproponowanej w niniejszej pracy interpretacji pomiarów dichroizmu na kryształach naftalenu.

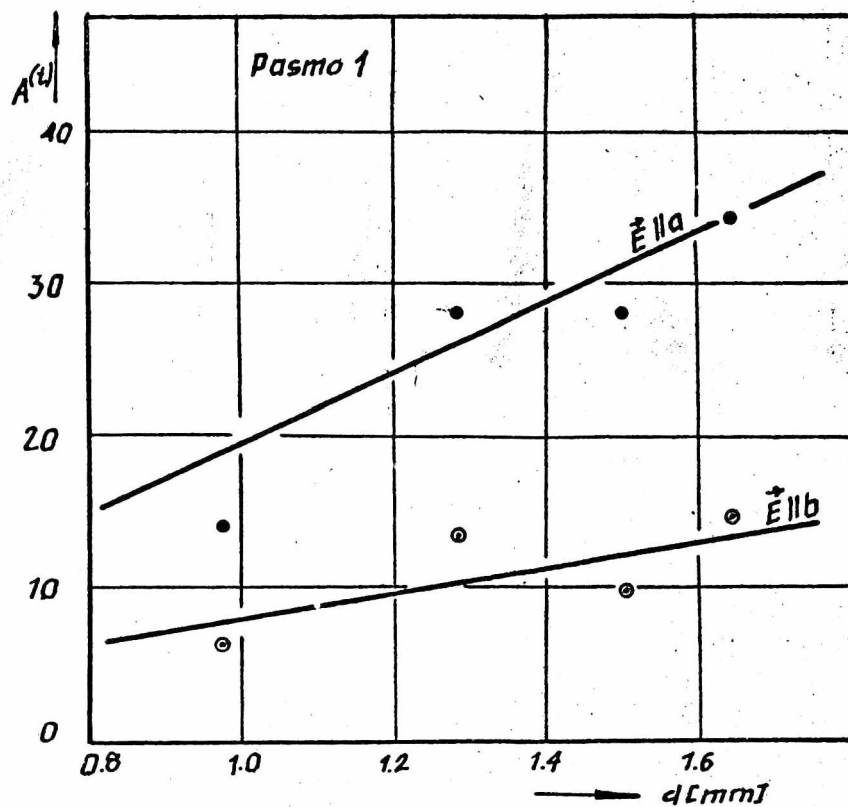
Pomiary widm absorpcyjnych w świetle spolaryzowanym kryształów naftalenu wykonano w obszarze spektralnym 5800-6200 cm^{-1} . W obszarze tym obserwuje się widmo złożone /rys.32/. Na rysunku tym zaznaczono "linię zerową" względem której określano wstępnie parametry pasm. Stosując omówioną uprzednio metodę rozdzielano analitycznie obserwowane widmo na dwa pasma. Na rys.33 wykreślono oddzielnie pasma na podstawie wyników obliczeń. Pasma 1 /5960 cm^{-1} / wykazują znacznie mniejszą intensywność niż pasmo 2 /5995 cm^{-1} / oraz przeciwną polaryzację. W tabeli 30 zebrano wartości parametrów obu pasm dla czterech płytek krystalicznych, przy czym oznaczenia stosowano analogiczne jak poprzednio. Zależność integralnego natężenia pasma 1 od grubości d kryształu przedstawiono na rys.34. Rysunek 35 przedstawia analogiczną zależność dla pasma 2. W ostatniej kolumnie tabeli 30 podano doświadczalne wartości dichroizmu dla pasma 1 i 2.

Przypisanie dla pasm 5960 i 5995 cm^{-1} oparto na danych z pracy [58]. Częstocząka naftalenu posiada symetrię grupy punktowej D_{2h} . Z tabeli charakterów tej grupy wynika, że w podczerwieni aktywne są jedynie trzy typy drgań: B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , przy czym typ B_{1u} odpowiada drganiu niepłaskiemu, t.j. wektor momentu przejścia drgania typu B_{1u} skierowany jest prostopadle do płaszczyzny cząsteczki. W obszarze częstości około 6000 cm^{-1} z całą pewnością nie obserwuje się drgań

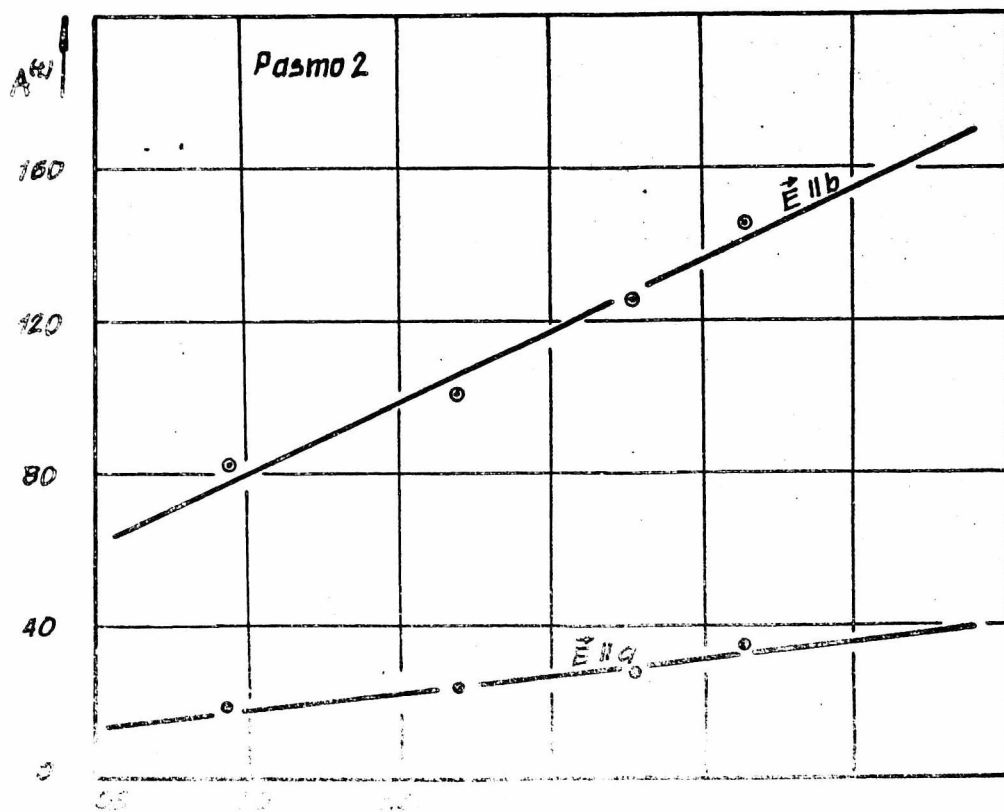




Rys. 33



Rys. 34



Rys. 35

T a b e l a 20

Parametry i dichroizm pasm o symetrii B_{2u} i B_{3u} w naftalanie

Próbka	Grubość kryształu d , mm	Typ symetrii drgania	Orientacja wektora $\vec{E}$	$E^{(a)}$	$H^{(a)}$ /cm ⁻¹ /	$E^{(c)}$	$H^{(c)}$ /cm ⁻¹ /	$A^{(c)} = \sqrt{2} \cdot E^{(c)} \cdot H^{(c)}$ /cm ⁻¹ /	$R_{b/a}$
A	1,28 ₁	B_{3u}	a	0,261	70	0,295	59,8	27,8	0,49
			b	0,112	75	0,131	65,4	13,5	
		B_{2u}	a	0,275	60	0,359	41,4	23,3	4,29
			b	1,019	65	1,340	47,5	100,0	
B	1,65 ₆	B_{3u}	a	0,275	70	0,310	59,8	29,2	0,51
			b	0,140	70	0,159	59,2	14,7	
		B_{2u}	a	0,294	80	0,322	67,8	34,3	4,60
			b	1,105	85	1,205	76,6	144,9	
C	1,50 ₈	B_{3u}	a	0,218	65	0,266	59,6	22,6	0,43
			b	0,092	70	0,103	59,8	9,7	
		B_{2u}	a	0,238	75	0,273	62,5	27,3	4,60
			b	1,030	80	1,160	69,0	125,7	
D	0,07 ₀	B_{3u}	a	0,118	75	0,137	65,4	14,0	0,47
			b	0,056	80	0,063	67,8	6,6	
		B_{2u}	a	0,127	75	0,184	62,5	19,1	4,50
			b	0,654	80	0,739	70,2	81,5	

$$R_{b/a}^{B_{2u}} = 4,51 \pm 0,29$$

$$R_{b/a}^{B_{3u}} = 0,47 \pm 0,06$$

o symetrii B_{1u} . Drganie o symetrii B_{2u} spolaryzowane jest równoległe do osi b kryształu, zaś drganie typu B_{3u} - prostopadle do b [58]. Stąd, pasmu 1 $/5960\text{ cm}^{-1}/$ przypisujemy typ symetrii B_{3u} , zaś pasmu 2 typ B_{2u} . W tabeli 21 podano przypisanie dla obu pasm, z podaniem anharmoniczności [59] w oparciu o dane [58].

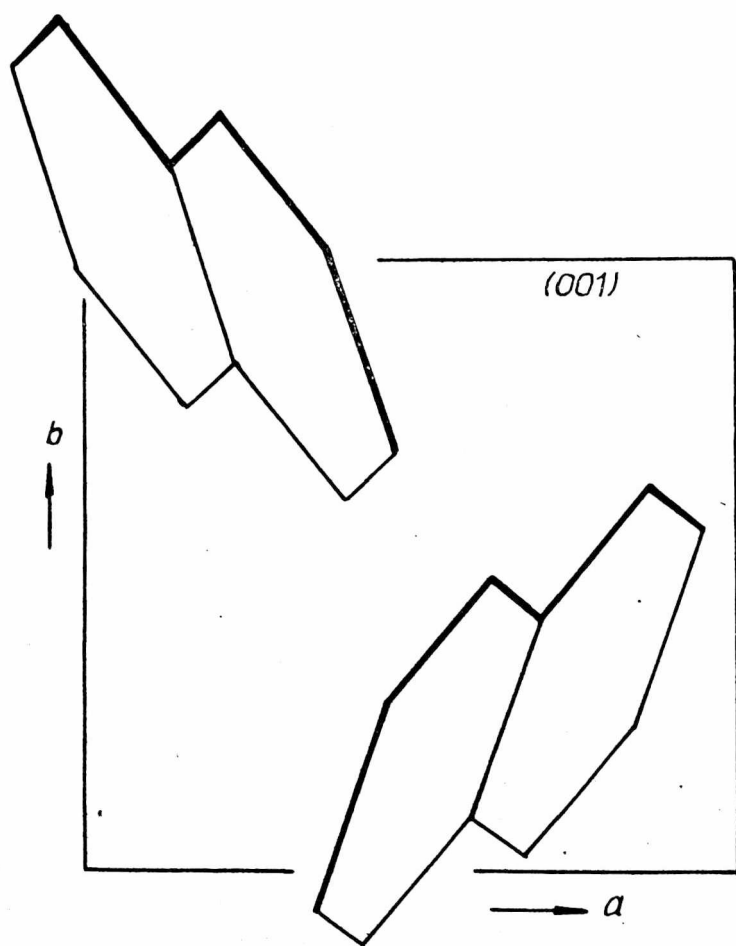
T a b e l a 21

Pasmo	Typ symetrii	Częstość obliczona	Częstość zmierzona	Anharmoniczność
1	$a_g \cdot b_{3u} = B_{3u}$	6004	5965	39
2	$b_{1g} \cdot b_{3u} = B_{2u}$	6027	5995	32

Struktura kryształu i cząsteczki naftalenu wyznaczona została przez Abrahams'a i Robertsona [60] a następnie poprawiona przez Cruickshanka [61]. Naftalen krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna C_{2h}^5 . W komórce elementarnej o parametrach:

$$a = 8,335 \quad b = 6,003 \quad c = 8,659 \text{ Å} \quad \beta = 123^\circ 55'$$

znajdują się dwie cząsteczki. W kryształcie cząsteczki ułożone są w dwa translacyjnie równoważne szeregi typu "jodełki", tworząc warstwy równoległe do płaszczyzny ab. Wzdłuż tej płaszczyzny kryształ łąpi się najlepiej [43, 62]. Rysunek 36 przedstawia rzut struktury kryształu naftalenu na płaszczyznę łąpliwości (001).



Rys. 36

W tabeli 22 zestawiono wartości kosinusów kierunkowych wg Cruickshanka [41] .

T a b e l e 22

	a	b	c ^h
$K/\bar{U}_{3u}/$	+ 0,4956	- 0,2148	+ 0,8503
$L/\bar{U}_{2u}/$	-0,3234	- 0,2019	- 0,3162
$H/\bar{U}_{1u}/$	+ 0,8050	- 0,4347	+ 0,4020

Przyjęty układ osi dla orientacji pokazano na rys. 37.

Kierunki momentów przebiegów dla drgań typów $\bar{U}_{2u}$, $\bar{U}_{3u}$, $\bar{U}_{1u}$ leżą odpowiednio wzdłuż osi K , L , H orientacji.

Wartości współczynników załamania światła w trzech głównych kierunkach indyktrycy, dla długości fali $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ są następujące [43] :

$$N_1 = 1,635 \quad N_2 = 1,702 \quad N_3 = 1,945$$

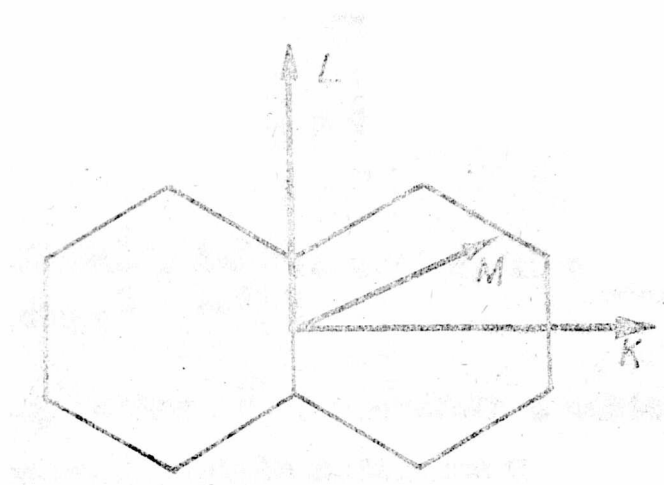
Kierunek osi N_2 tworzy z krytalograficzną osią c kąt $\vartheta = -9,5^\circ$ /konwencja znaku wg Wincholla/. Rysunek 38 przedstawia układ tych osi na płaszczyźnie optycznej nastalona $G10$.

Kąt φ jaki tworzy osi N_3 z osią c^h jest równy:

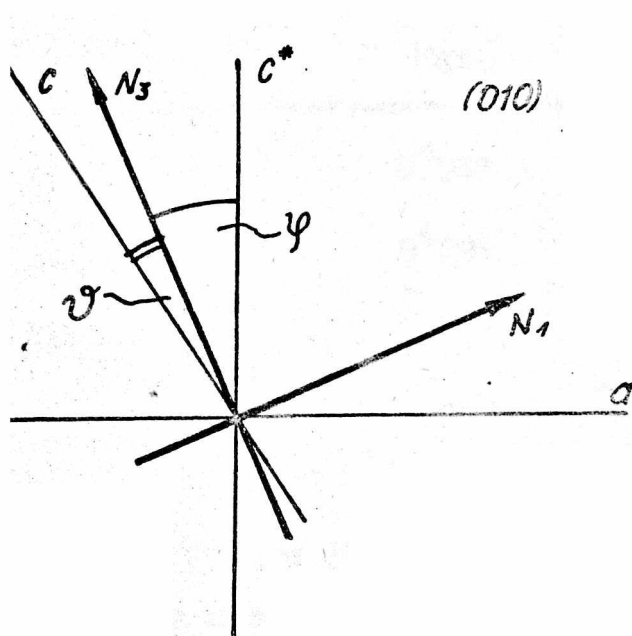
$\beta = 90^\circ + \vartheta = 23^\circ 25'$. Obliczony wg /II.17/ współczynnik załamania światła wzdłuż osi a kryształu wynosi:

$$N_1^a = 1,572$$

Korzystając z wartości kosinusów kierunkowych /tabela 22/ oraz współczynników załamania światła N_1^a i N_2 obliczony



Rys. 37



Rys. 38

wartość dichroizmu drgań typu B_{2u} i B_{3u} wg wzoru /II.9/:

$$R_{B_{2u}} = \frac{\sqrt{0,5910/2}}{\sqrt{0,3224/2}} \cdot \frac{1,572}{1,722} = 7,00 \cdot 0,913 = \underline{6,94}$$

$$R_{B_{3u}} = \frac{\sqrt{0,2148/2}}{\sqrt{0,4900/2}} \cdot \frac{1,572}{1,722} = 0,19 \cdot 0,913 = \underline{0,17}$$

Kąt ξ jaki tworzy wektor $\vec{E}$ w kryształach z wektorem $\vec{E}$ w powietrzu, w przypadku kryształu naftalenu ma znak dodatni. Jego wartość, wg wzoru /II.5/, jest równa: $+8^{\circ}30'$. Wartości kąta uzyskane doświadczalnie dla trzech płytek o różnej grubości zestawiono w tabeli 23.

T a b e l a 23

Grubość kryształu d , w mm	Kąt ξ
1,13 ₉	$8^{\circ}35'$
1,70 ₇	$8^{\circ}30'$
1,93 ₁	$7^{\circ}52'$

$$\bar{\xi} = 8^{\circ}19' \pm 09'$$

Średnia wartość: $8^{\circ}19'$ jest w dobrej zgodności z wartością obliczoną. Korzystając z wartości kąta ξ obliczamy dichroizm drgań typu B_{2u} i B_{3u} wg wzoru /II.16/. Tabela 24 zawiera zestawienie otrzymanych wyników.

T a b e l a 24

Typ drgania	Dichroizm $R_{D/A}$		
	doświadczalny	wg /II.9/	wg /II.16/
B_{2u}	$4,51 \pm 0,23$	6,04	4,80
B_{3u}	$0,47 \pm 0,06$	0,17	0,45

Zestawienie to wskazuje, że uwzględnienie orientacji i długości osi indyktrysy prowadzi również i w tym przypadku do dobrej zgodności wartości doświadczalnych z wartościami przewidzianymi.

Na zakończenie chciałbym pokazać na przykładzie, jak konieczne jest uwzględnienie wszystkich własności optycznych kryształu przy obliczeniach dichroizmu. Person i Pimentel [63] badając widma roztworów stałych naftalenu- h_8 w naftalenie- $-d_8$ interesowali się między innymi pasmem naftalenu o częstoteli 876 cm^{-1} . Pasmu temu nie przypisano jednoznacznie żadnego typu symetrii. Dyskusję możliwego typu przeprowadzano na podstawie dichroizmu poszczególnych typów drgań B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . Ponieważ pasmo 876 cm^{-1} wykazywało polaryzację prostopadłą do osi b, mogło być typu B_{1u} lub B_{3u} . Doświadczalna wartość dichroizmu tego pasma wynosiła 0,83 podczas gdy wartości obliczone na podstawie struktury /bez uwzględniania własności optycznych/ wynosiły: 0,29 i 0,19 odpowiednio dla typów B_{1u} i B_{3u} . Na tej podstawie można by przypuszczać, że pasmo przy 876 cm^{-1} będzie mieć symetrię B_{1u} . Tymczasem przez uwzględnienie w obliczeniach kąta ζ oraz współczynników załamania światła

na dichroizm otrzymuje się wartości: 0,23 i 0,45 dla typów E_{1u} i E_{3u} odpowiednio. Widąc stąd, że poprawna metoda obliczeń daje większe zróżnicowanie wartości dichroizmu, co jest niezwykle istotne w tych przypadkach, gdy dichroizm jest jedynym kryterium przypisania pasma. Ponadto wartość doświadczalna 0,83 jest bardziej zbliżona do wartości dichroizmu drgania E_{3u} . Nieco później Lippincott [64] robiąc szczegółowe przypisanie drgań w naftaleniu pisał, że pasmo 378 cm^{-1} posiada symetrię E_{3u} . Zostało to potwierdzone przez Scally'ego i Whiffina [65] w drodze analizy oscylacyjnej cząsteczki naftalenu.

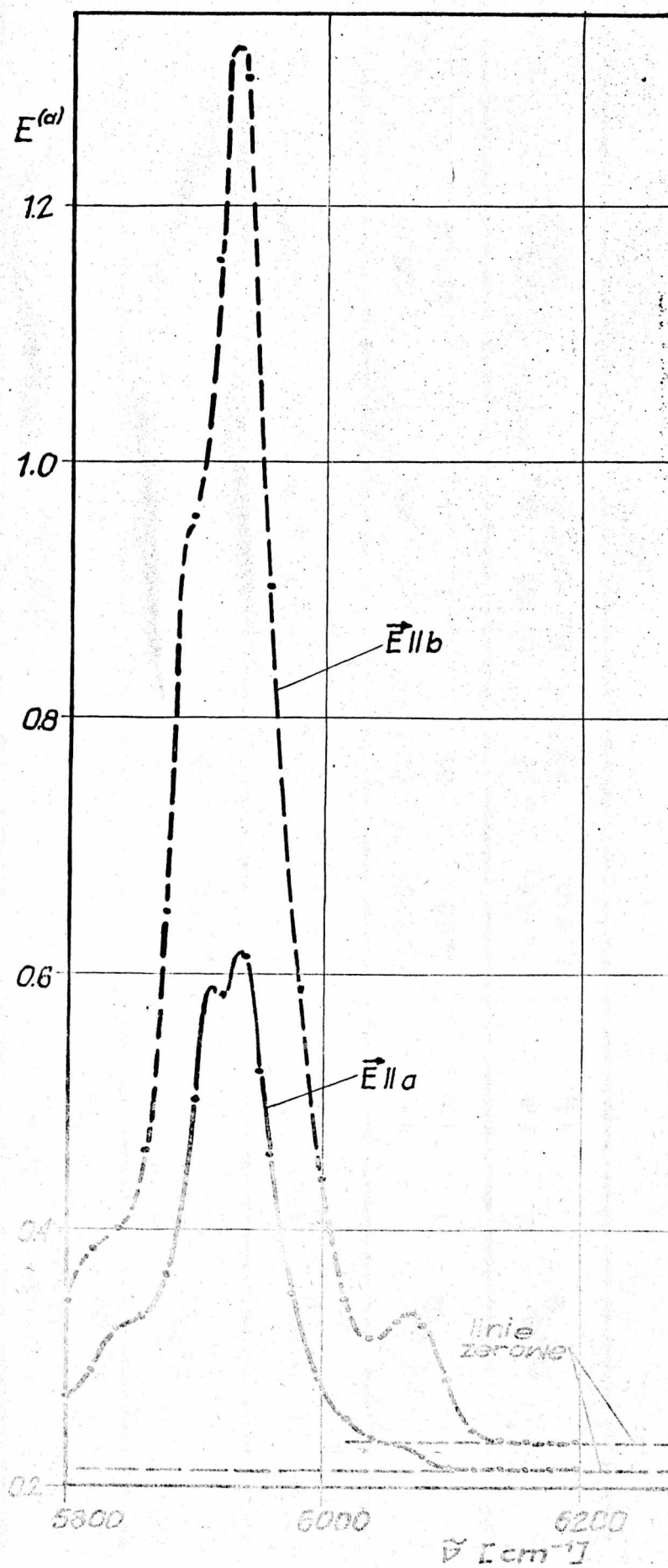
9.3.3. Antracen

Pierwsze szczegółowe badania widma absorpcyjnego antracenu wykonali Bruhn i Mecke [29]. Porównanie widma roztworu z widmem kryształu doprowadziło autorów do wniosku, iż oddziaływanie międzycząsteczkowe w kryształach antracenu są bardzo słabe. Szczególnie w obszarze $1600-3100\text{ cm}^{-1}$ nie obserwuje się żadnych różnic między widmem kryształu a widmem roztworu. Autorzy stosowali model "gazu zorientowanego" w najbardziej elementarnej formie, t.j. uwzględniając jedynie geometrię rozkładu oscylatorów w komórce elementarnej. Na podstawie otrzymanych doświadczalnie wartości dichroizmu i porównania z wartościami obliczonymi przedstawili przypisanie obserwowanych częstości podstawowych w antracenie. Późniejsze prace eksperymentalne dotyczące spektroskopii krystalicznego antracenu [66,67] oraz prace teoretyczne [68] przyniosły w pełni potwierdzenie podanych przypisań [29]. We wszystkich cytowanych pracach

autorzy podkreślają fakt, że wpływ pola krystalicznego na częstotści drgań cząsteczek antracenu jest bardzo mały i uzasadnionym wydaje się stosowanie w spektroskopii krystalicznego antracenu modelu "gazu zorientowanego".

Widmo absorpcyjne kryształu antracenu w świetle spolaryzowanym w obszarze $5900-6200\text{ cm}^{-1}$ jest bardzo podobne do widma kryształu naftalenu. W widmie antracenu /rys.39/ obserwuje się intensywne pasmo złożone, silnie spolaryzowane w kierunku równoległym do krystalograficznej osi b. Na rys.39 zaznaczono również przyjętą "linię zerową" względem której odczytywano wstępne parametry pasma. W celu znalezienia parametrów pasma o częstotści 5940 cm^{-1} , pasmo złożone rozdzielano analitycznie. Ze względu na dość skomplikowany charakter pasma od strony niższych częstotści /rys.39/, jedynie parametry pasma 5940 cm^{-1} można było uważać za bardziej dokładne. W związku z tym ograniczymy się w dyskusji jedynie do pasma 5940 cm^{-1} , w tabeli 25 zebrano pozorne i rzeczywiste parametry pasma dla czterech płytek krystalicznych. Podano również wartości dichroizmu uzyskane doświadczalnie. Na podstawie wartości podanych w tabeli 25 wykreślono zależność integralnego natężenia pasma 5940 cm^{-1} od grubości kryształu /rys.40/.

Cząsteczka antracenu posiada symetrię odpowiadającą grupie punktowej D_{2h} . Analogicznie jak dla cząsteczki naftalenu, w podczerwieni aktywne są drgania typu B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . W omawianym obszarze spektralnym mogą wystąpić drgania o symetrii B_{2u} lub B_{3u} /typ B_{1u} odpowiada drganiom niepłaskim cząsteczki/. Przez analogię do cząsteczki naftalenu, pasmu o częstotści 5940 cm^{-1}



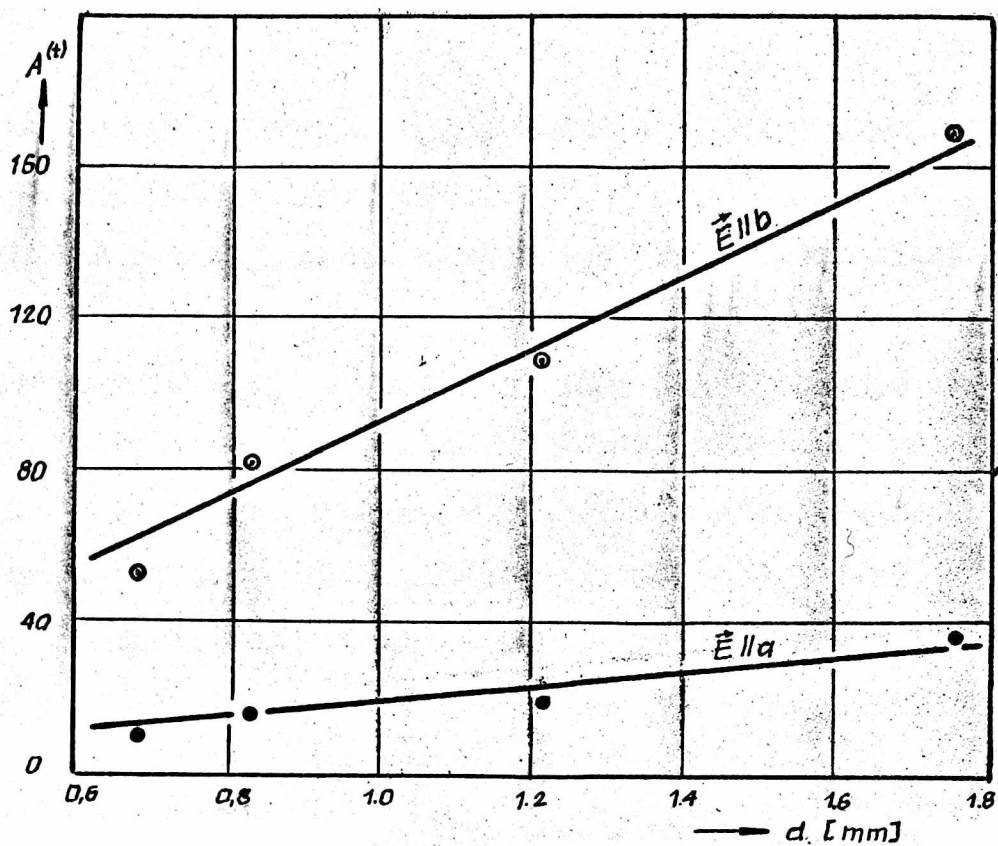
Rys. 39

T a b e l a 25

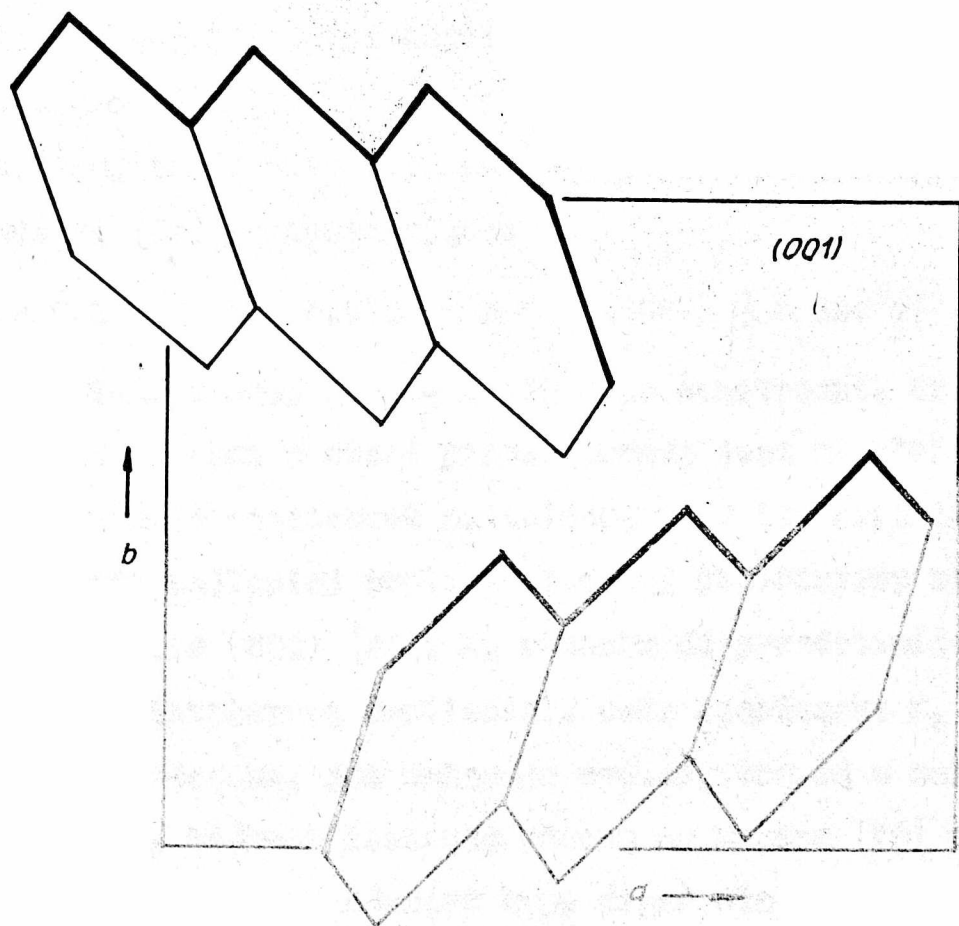
Parametry i dichroizm pasma o symetrii B_{2u} w antracenie.

Próbka	Grubość kryształu d , mm	Orientacja wektora $\vec{E}$	E (a)	Π (a) /cm ⁻¹ /	E (t)	Π (t) /cm ⁻¹ /	A (t) = $\pi/2 \cdot E$ (t) $\cdot \Pi$ (t) /cm ⁻¹ /	$\mu_{b/a}$
A	1,21 ₀	a	0,316	43	0,536	23,2	10,6	5,56
		b	1,105	60	1,370	50,8	109,1	
B	0,82 ₉	a	0,218	55	0,303	34,4	16,4	4,92
		b	0,772	60	1,010	50,3	80,6	
C	1,75 ₆	a	0,420	60	0,548	41,0	36,0	4,72
		b	1,95	57	2,39	41,6	169,5	
D	0,67 ₉	a	0,141	55	0,197	34,4	10,6	5,02
		b	0,548	65	0,679	50,0	53,3	

$$\overline{\mu_{b/a}^{\text{dośw}}} = 5,05 \pm 0,55$$



Rys. 40



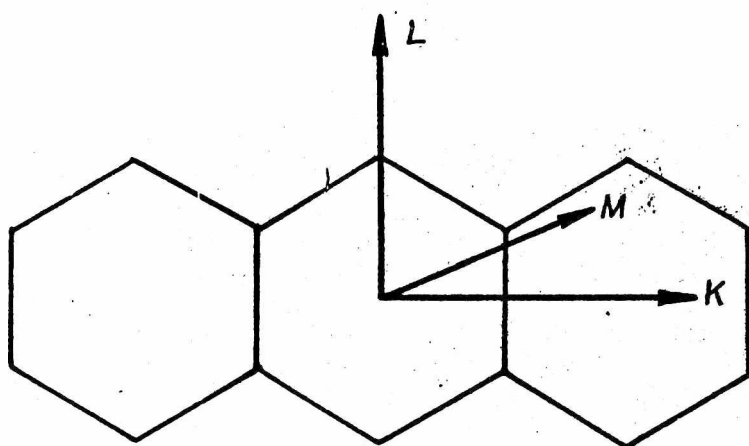
Rys. 41

przypisano typ symetrii B_{2u} . Pasma to jest przypuszczalnie kombinacją dwóch drgań rozciągających $\sqrt{C-H}$ o symetrii odpowiednio B_{3u} i B_{1g} . Dla dokładnego przypisania niezbędna jest znajomość częstości podstawowych $\sqrt{C-H}$ typu B_{3u} i B_{1g} . Częstości typu B_{3u} są znane z widma IR, natomiast nieznane są częstości typu B_{1g} , aktywne w widmie Ramana. W widmie ramanowskim roztworu antracenu w CS_2 [69] w obszarze $2900-3400\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się trzy pasma zamiast pięciu $(3A_{1g} + 2B_{1g})$. Wszystkie obserwowane w tym obszarze pasma autorzy pracy [69] przypisują typowi A_{1g} . Wobec braku danych odnośnie częstości $\sqrt{C-H}$ typu B_{1g} , nie można przedstawić jednoznacznego przypisania pasma 5040 cm^{-1} o symetrii wypadkowej B_{2u} .

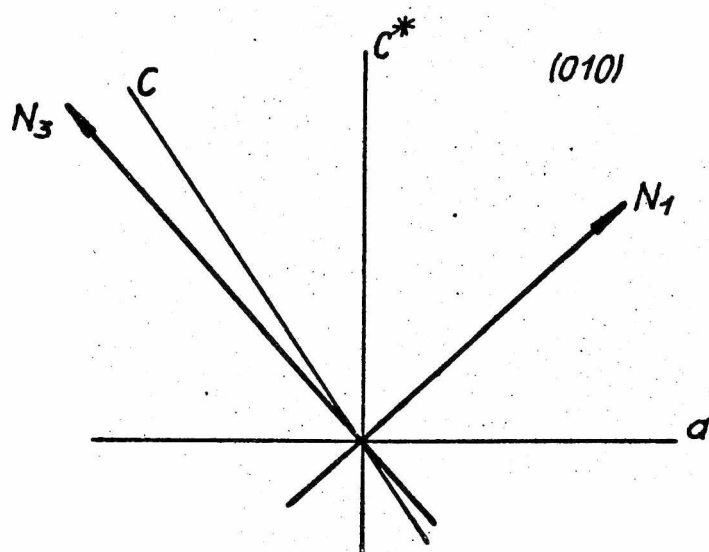
Struktura kryształu i cząsteczki antracenu badana była przez Robertsona i współpracowników [70] a następnie poprawiona przez Cruickshanka [71,72]. Antracen krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna C_{2h}^u . Parametry komórki elementarnej wg [70] są następujące:

$$a = 8,561 \quad b = 6,036 \quad c = 11,163 \quad \beta = 124^\circ 43'$$

W komórce elementarnej znajdują się dwie cząsteczki. Ustawienie cząsteczek antracenu w sieci przestrzennej jest zupełnie podobne do ułożenia cząsteczek naftalenu. Stąd też kryształ antracenu łupie się najlepiej wzdłuż tej samej płaszczyzny co naftalen, a mianowicie (001) [42]. Na rysunku 41 przedstawiono rzut struktury na płaszczyznę łupliwości. Osie cząsteczki K, L, M związane z cząsteczką, jak pokazuje rys.42, tworzą z osiami a, b, c^u kryształu kąty, których kosinusy podano wg Masona [73] w tabeli 26. W tabeli tej podano również typy drgań, dla których wektory momentów przejść leżą wzdłuż odpowiednich osi cząsteczki.



Rys. 42



Rys. 43

T a b e l a 26

	a	b	c "
K /B _{3u} /	- 0,49409	- 0,12738	+ 0,86003
L /B _{2u} /	- 0,31752	- 0,89444	- 0,31490
M /B _{1u} /	+ 0,89935	- 0,42667	+ 0,40149

Wartości współczynników załamania światła dla długości fali $\lambda = 546 m\mu$, wzdłuż trzech głównych osi indyktrysy kryształu antracenu są wg [43] następujące:

$$N_1 = 1,556 \quad N_2 = 1,786 \quad N_3 = 1,959$$

Na rysunku 43 przedstawiono orientację osi N_1 i N_3 względem osi a i c kryształu na płaszczyźnie optycznej 010.

Oś N_3 tworzy z osią c" kąt $\varphi = 42^\circ 12'$. Według wzoru /II.17/ współczynnik załamania światła wzdłuż osi a wynosi: $N_1^2 = 1,702$.

Dichroizm drgania typu B_{2u} obliczony ze wzoru /II.9/ jest równy:

$$R_{b/a}^{B_{2u}} = \frac{(-0,89444)^2}{(-0,31752)^2} \cdot \frac{1,702}{1,786} = 7,34 \cdot 0,954 = \underline{7,00}$$

Kąt φ obliczony ze wzoru /II.5/ wynosi $\underline{+ 42^\circ 35'}$, zaś doświadczalnie wyznaczone wartości φ zebrane w tabeli 27.

T a b e l a 27

Grubość kryształu d , w mm	Kąt ξ
1,16 ₈	12°12'
1,84 ₂	11°49'
1,71 ₆	12°28'

$$\bar{\xi} = 12^{\circ}10' \pm 06'$$

W tym przypadku otrzymuje się dobrą zgodność między obliczoną i zmierzoną wartością kąta ξ .

Uwzględnienie w obliczeniach dichroizmu kąta ξ /wgór II.16/ zmniejsza wartość dichroizmu z 7,00 do 5,25, a więc znacznie zbliża do wyniku doświadczalnego. W tabeli 28 zebrano dla porównania wartości dichroizmu.

T a b e l a 28

doświadczalny	Dichroizm $R_{\lambda/a}$	
	wg /II.9/	wg /II.10/
5,05 $\pm$ 0,55	7,00	5,25

Uzyskana zgodność między doświadczalną a obliczoną wartością dichroizmu jest w przypadku kryształu antracenu również zadowalająca.

10. W N I O S K I

Model "gazu zorientowanego" pozwala na ilościową interpretację widna absorpcyjnego kryształu molekularnego. Zgodność przewidywań tego modelu z wynikami doświadczalnymi może być dwójakiego rodzaju: jakościowa i ilościowa. Zgodność jakościowa polega na fakcie, że teoria poprawnie przewiduje polaryzacje pasm absorpcyjnych.

W większości przypadków dotychczasowa, jak się okazuje, uproszczona, teoria dichroizmu pozwalała na osiągnięcie zgodności jakościowej przy dużych rozbieżnościach w przewidzianych i znajdujących eksperymentalnie wartościach dichroizmu.

W obliczeniach dichroizmu uwzględniano dotychczas jedynie dwa czynniki:

- 1/ geometrię rozkładu oscylatorów w komórce elementarnej,
- 2/ wartości współczynników załamania kryształu /długości osi indyktrycy/.

Uzyskane przeze mnie i przedstawione w niniejszej pracy wyniki wskazują, iż w celu osiągnięcia ilościowej zgodności w wartościach dichroizmu koniecznym staje się uwzględnienie orientacji indyktrycy względem płaszczyzny próbki.

Przedstawiona teoria kąta ξ , t.j. kąta jaki tworzy wektor natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ promieniowania w powietrzu z wektorem $\vec{E}_t$ promieniowania w kryształ, porównana została z wynikami doświadczalnymi, uzyskanymi dla czterech związków w postaci monokryształów. Wyniki zestawiono w tabeli 20.

T a b e l a 20

Nazwa związku	ξ teor.	ξ dośw.
Kwas benzoosowy	+ 3°12'	3°00' ± 02'
Benzamid	+ 9°16'	8°40' ± 02'
Naftalen	+ 8°30'	8°10' ± 00'
Antracen	+ 12°35'	12°10' ± 06'

Znajomość wartości kąta ξ umożliwia uwzględnienie wpływu orientacji indykatrixy na natężenie pasma absorpcyjnego. Okazuje się przy tym, że natężenie pasma mierzone w kierunku $\vec{E} \perp b$ zależy nie tylko od orientacji wektora momentu przejścia względem jednej osi prostopadłej do b /np. x /, lecz również od orientacji tego wektora względem drugiej osi prostopadłej do b /np. z /. Stąd płynie wniosek, że dla uzyskania poprawnych wyników obliczeń dichroizmu konieczna jest znajomość pełnej orientacji wektora momentu przejścia.

Tabela 30 zawiera zestawienie wyników dichroizmu obliczonych wg wzorów: /II.9/ - bez uwzględnienia orientacji indykatrixy względem osi kryształu,

/II.16/ - po uwzględnieniu orientacji indykatrixy, oraz wartości doświadczalnych.

T a b e l a 30

Nazwa związku	Układ krytalograficzny	Typ organia	Dichroizm n_{α}/n_{β}		
			wg /II.9/	wg /II.10/	śrów.
Acetanilid	Ortorombowy	$A^{\circ} / C_2 /$	1,46	1,46	$1,42 \pm 0,02$
Puren	Jednoskośny	$E / C_{2v} /$	1,17	1,17	$1,22 \pm 0,04$
Kwas benzoowy	Jednoskośny	$A^{\circ} / C_2 /$	1,23	1,40	$1,47 \pm 0,01$
Benzamid	Jednoskośny	$A^{\circ} / C_2 /$	1,10	0,78	$0,95 \pm 0,01$
Naftalen	Jednoskośny	$B_{2u} / D_{2h} /$	0,145	0,21	$0,22 \pm 0,04$
		$D_{3u} / D_{2h} /$	5,89	2,22	$2,12 \pm 0,20$
Antrecen	Jednoskośny	$B_{2u} / D_{2h} /$	0,14	0,19	$0,20 \pm 0,02$

Wyniki otrzymane dla kryształu benzamidu wskazują, że przedstawiona w niniejszej pracy rozszerzona teoria dichroizmu przewiduje polaryzację pasma przeciwną /lecz zgodną z doświadczeniem/ niż teoria dotychczasowa. Świadczy to o dużym znaczeniu czynników dotąd zaniedbywanych.

W niniejszej rozprawie zaproponowano również rozszerzenie teorii dichroizmu na drgania, których wektor momentu przejścia leży w płaszczyźnie i nie ma kierunku określonego regułami wyboru. Dichroizm takich typów drgań należy obliczać za pośrednictwem kosinusów kierunkowych płaszczyzny, w której leży moment przejścia. Zaproponowaną metodę sprawdzono na przykładzie kryształów czterech związków organicznych.

III. L I T E R A T U R A C Y T O W A N A

- [1] G.H.Narrow, Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1962.
- [2] G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. D.Van Nostrand, Princeton 1961.
- [3] M.A.Błasiewicz, Atomowa i molekularna spektroskopia, Gószdarstwienne Izdatelstwo, Moskwa 1962.
- [4] G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D.Van Nostrand, New York 1947.
- [5] L.Tisza, Z.Physik., 82, 48 (1933).
- [6] E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius, P.C.Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955 .
- [7] R.F.Hornig, J.Chem.Phys., 16, 1063 (1948).
- [8] R.S.Halford, J.Chem.Phys., 14, 8 (1946).
- [9] G.C.Pimentel, A.L.McCllelan, J.Chem.Phys., 20, 370 (1952).
- [10] B.A.Dows, Infراكrasnyje spektry molekularnych kristalów w "Fizika i chimija twierdowe sostojanija organiczeskich sojedinienij", Izdatelstwo "Mir", Moskwa 1967 .
- [11] B.A.Ramsay, J.Am.Chem.Soc., 74, 72 (1952).
- [12] L.A.Gribow, Usp.Fiz.Nauk, 75, 527 (1961).
- [13] D.Steely, Quart.Rev., 18, 21 (1964) .
- [14] M.Dorn, E.Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, London 1959 .
- [15] J.Chojński, Krystalografia chemiczna i fizyczna, PWN, Warszawa 1961.
- [16] M.Grotowski, Optyka, Łódzkie Towarzystwo Naukowe, Łódź 1954
- [17] J.W.Rohleder, M.Szostak, Acta Phys.Polon., 30, 137 (1966).
- [18] E.J.Ambrose, A.Elliott, R.B.Temple, Proc.Roy.Soc., A 296 , 192 1951 .

- [19] G.C.Pimentel, A.L.McEllislan, J.Chem.Phys.,
23, 234 (1955).
- [20] G.C.Pimentel, J.Chem.Phys., 19, 1536 (1951).
- [21] W.B.Person, G.C.Pimentel, O.Schnepf, J.Chem.Phys.,
23, 290 (1955).
- [22] J.P.Methieu, J.Phys.Rad., 19, 219 (1955).
- [23] J.Mann, H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc., A 211, 168 (1952).
- [24] J.Sandeman, Proc.Roy.Soc., A 232, 105 (1956).
- [25] H.B.Abbott, A.Elliott, Proc.Roy.Soc., A 234, 247 (1956).
- [26] R.M.Hexter, H.Cheung, J.Chem.Phys., 24, 1186 (1956).
- [27] J.W.Nohleder, Spectrochim.Acta, 17, 1275 (1961).
- [28] J.C.Ward, Proc.Roy.Soc., A 226, 205 (1955).
- [29] W.Druhn, H.Mecke, Z.Elektrochem., 65, 543 (1961).
- [30] J.W.Nohleder, T.Luty, Acta Phys.Polon., 31, 653 (1967).
- [31] G.Susi, Spectrochim.Acta, 17, 1257 (1961).
- [32] L.W.Daash, J.Mol.Spectr., 9, 86 (1962).
- [33] G.R.Wilkinson, W.C.Price, E.M.Bradbury, Spectrochim.
Acta, 14, 284 (1959).
- [34] H.Yamada, K.Suzuki, Spectrochim.Acta, A 22, 1735 (1967).
- [35] R.M.Hexter, D.A.Doss, J.Chem.Phys., 25, 504 (1956).
- [36] M.Stark, Geometria analityczna, PWN, Warszawa 1958.
- [37] H.Mecke, F.Oswald, Z.Physik, 130, 445 (1951).
- [38] D.A.Crooks, Nature, 160, 17 (1947).
- [39] J.Mann, H.W.Thompson, Proc.Roy.Soc., A 192, 489 (1948).
- [40] C.H.Danford, L.Brown, A.Elliott, W.E.Handy, J.F.Trotter,
Proc.Roy.Soc., B 141, 49 (1953).
- [41] A.Gierer, Z.Naturf., 9b, 654 (1953).

- [42] C.J.Brown, D.B.C.Corbridge, *Acta Cryst.*, 7, 711 (1954);
C.J.Brown, *Acta Cryst.*, 21, 442 (1965).
- [43] A.N.Winchell, *The Optical Properties of Organic Compounds*,
Academic Press Inc., New York 1954 .
- [44] Z.Tomczak, *Badanie widm oscylacyjnych w podczerwieni*
niektórych pochodnych benzenu i naftalenu,
praca doktorska, Warszawa 1967.
- [45] N.Le Calvé, Ch.Garrigou-Lagrange, M.T.Forel, Z.Tomczak,
A.Tramer, *J.Chim.Phys.*, 63, 1445 (1966).
- [46] T.Luty, J.W.Rohleder, *Notizki Chem.*, 41, 975 (1967) .
- [47] J.M.Robertson, *Proc.Roy.Soc.*, A 141, 594 (1933);
A 142, 659 (1933)
- [48] A.I.Kitaigorodskij, *Organic Chemical Crystallography*,
tłum. z j.ros., Heywood and Company Ltd., New York 1961.
- [49] A.W.Sieczkarow, A.K.Piotrow, *Opt. i Spekt.*, 19, 904 (1965) .
- [50] W.Maier, O.Schiffordecker, *Spectrochim.Acta*, 18, 709 (1962) .
- [51] J.Jarmakowicz, J.W.Rohleder, *Acta Phys.Polon.*,
28, 513 (1965).
- [52] G.A.Sim, J.M.Robertson, T.H.Goodwin, *Acta Cryst.*,
2, 157 (1955).
- [53] S.B.Hendriks, M.E.Jefferson, *J.Opt.Soc.Amer.*, 23, 209 (1933)
- [54] A.M.Duswell, W.H.Rodebush, M.F.Roy., *J.Amer.Chem.Soc.*,
60, 2444 (1938).
- [55] S.Pinchas, D.Samuel, M.Weiss-Brodsky, *J.Chem.Soc.*,
1688 (1961) .
- [56] B.R.Penfold, J.C.D.White, *Acta Cryst.*, 12, 130 (1959) .
- [57] A.Elliott, E.J.Ambrose, *Nature*, 159, 641 (1947) .
- [58] A.L.McClellan, G.C.Pimentel, *J.Chem.Phys.*, 23, 245 (1955) .
- [59] Y.Morino, J.Nakamura, S.Yamamoto, *Bull.Chem.Soc.Japan*,
38, 450 (1965) .

- [60] S.C.Abrahams, J.M.Robertson, J.G.White, *Acta Cryst.*, 2, 233, 238 (1949).
- [61] D.W.J.Cruikshank, *Acta Cryst.*, 10, 504 (1957).
- [62] A.Sunderarajan, *Opt. i Spoktr.*, 11, 735 (1961).
- [63] W.B.Person, G.C.Pimentel, *J.Chem.Phys.*, 20, 1913 (1952).
- [64] E.B.Lippincott, E.J. O'Reilly, Jr., *J.Chem.Phys.*, 23, 233 (1955).
- [65] D.B.Souly, D.H.Shiffen, *Spectrochim.Acta*, 16, 1409 (1961).
- [66] S.Califano, *J.Chem.Phys.*, 36, 903 (1962).
- [67] L.Colombo, *Spectrochim.Acta*, 20, 547 (1964).
- [68] N.Noto, M.Scrocco, S.Califano, *Spectrochim.Acta*, 22, 1981 (1966).
- [69] N.Abasbegović, N.Vekutić, L.Colombo, *J.Chem.Phys.*, 41, 2575 (1964).
- [70] A.McL.Mathieson, J.M.Robertson, V.C.Sinclair, *Acta Cryst.*, 3, 245 (1950).
- [71] D.W.J.Cruikshank, *Acta Cryst.*, 2, 915 (1956).
- [72] D.W.J.Cruikshank, *Acta Cryst.*, 10, 470 (1957).
- [73] R.Mason, *Acta Cryst.*, 17, 547 (1964).

IV. STRESZCZENIE

W niniejszej pracy wykazano, że model "gazu zorientowanego" można stosować ilościowo do badań kryształów molekularnych pod warunkiem, że w obliczeniach dichroizmu uwzględni się wzajemną orientację osi indyktrysy względem płaszczyzny badanej próbki. Uwzględnienie tej orientacji jest możliwe za pośrednictwem kąta ξ jaki tworzy wektor $\vec{E}$ promieniowania spolaryzowanego w powietrzu z wektorem $\vec{E}_t$ promieniowania w kryształach. Kąt ξ jest równy zero w dwóch szczególnych przypadkach:

- 1^o gdy główne stałe dielektryczne kryształu są sobie równe /ośrodek izotropowy/,
- 2^o gdy wektor $\vec{E}$ pokrywa się z kierunkiem jednej z osi głównych tensora stałej dielektrycznej.

W tych przypadkach dotychczasowa teoria dichroizmu pozwala osiągnąć zadowalającą zgodność z doświadczeniem. W niniejszej pracy uzyskano wyrażenia na dichroizm pasma absorpcyjnego kryształów dla których $\xi \neq 0$. Okazuje się, że do obliczenia dichroizmu konieczna jest wówczas znajomość pełnej orientacji wektora momentu przejścia w kryształach, a nie jak dotychczas względem dwóch wybranych osi płaszczyzny próbki. Uogólnioną teorię dichroizmu sprawdzono na przykładzie kryształów sześciu związków organicznych. Szczegółowej dyskusji poddano pasma absorpcyjne tych kryształów obserwowane w blis-

kłej podczernieni / 5200 - 6300 cm^{-1} /. W pracy zapropono-
wano również rozszerzenie teorii dichroizmu na drgania, któ-
rych wektor momentu przejścia leży w płaszczyźnie, lecz nie
na określonego regułami wyboru kierunku /typy E, A'/.

Dichroizm takich przejść absorpcyjnych można obliczać przy
pomocy kosinusów kierunkowych płaszczyzny, w której leży
moment przejścia.