Fizyka chemiczna kryształów molekularnych

Józef W. Rohleder

Fizyka chemiczna kryształów molekularnych

Wybrane zagadnienia

Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1989

Wydanie książkowe zmienione w stosunku do wydania skryptowego:
„Wybrane problemy fizyki chemicznej kryształów molekularnych",
Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1983

Okładkę i strony tytułowe projektował
Andrzej Pilich

Redaktor
Małgorzata Galusowa

Redaktor techniczny
Aleksandra Korsak

Tytuł dotowany przez Ministra
Edukacji Narodowej

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej
001195001

263643W/6

© Copyright
by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1989

ISBN 83-01-08514-2

SŁOWO WSTĘPNE

Spośród trzech stanów skupienia materii stan stały budzi największe zainteresowanie zarówno dzięki swemu bogactwu form i struktur, w jakich występuje, jak i różnorodności praktycznych zastosowań. Dotyczy to w pierwszym rzędzie pierwiastków oraz związków nieorganicznych, wśród których metale i materiały półprzewodnikowe zrobiły wręcz zawrotną karierę. Znacznie młodsze jest zainteresowanie organicznym ciałem stałym, szerszy program badań kryształów molekularnych w Polsce zapoczątkowano bowiem 30 lat temu. Znalazło to również pewne odbicie w programach nauczania w wyższych uczelniach w kraju, zwłaszcza na wydziałach chemicznych.

Istotnym czynnikiem, który odegrał stymulującą rolę w badaniach kryształów molekularnych, jest znaczny postęp, jaki się dokonał w zakresie badań rentgenograficznych. Doprowadził on do dużej perfekcji w określaniu położeń atomów i oceny amplitudy ich ruchu termicznego w strukturach, które w porównaniu ze związkami nieorganicznymi są znacznie bardziej złożone, a przy tym zbudowane są głównie z lekkich atomów. Wyniki tych badań utorowały drogę nowoczesnemu i chyba najbardziej pasjonującemu kierunkowi badań: powiązania fizycznych, makroskopowych właściwości kryształu z jego strukturą i dynamiką oraz z właściwościami samych cząsteczek. Można uważać, że na przykład dwójłomność określonej płytki krystalicznej „rozumiemy" wówczas, gdy potrafimy powiązać ją ilościowo z bardziej elementarnymi wielkościami, jakimi są składowe tensora polaryzowalności cząsteczek i położenia atomów w sieci przestrzennej. Byłoby więc osiągnięciem pewnego ideału, gdybyśmy na podstawie znajomości budowy cząsteczek, ich ułożenia i sposobu ruchu w komórce elementarnej potrafili przewidzieć wszystkie fizykochemiczne właściwości kryształu. Niekiedy okazuje się jednak – a tak jest w próbach interpretacji właściwości optycznych – że te pojęcia nie wystarczają do uzyskania zgodności między wynikami eksperymentu i przewidywań teoretycznych. Opis właściwości fizycznych komplikuje fakt, że dodatkowe oddziaływania między sąsiednimi cząsteczkami, wynikające z obecności pola magnetycznego czy elektrycznego, są niekiedy nie do pominięcia.

Siły między cząsteczkami w krysztale działają oczywiście również wtedy, gdy

znajduje się on poza zasięgiem pola zewnętrznego; dzięki siłom przyciągania kryształ wykazuje znaczną spójność, dzięki zaś siłom odpychania odporny jest na działanie sił zewnętrznych. I właśnie drugim kamieniem milowym na drodze postępu w badaniach kryształów molekularnych jest lepsze zrozumienie natury tych oddziaływań (znanych do niedawna pod dość enigmatyczną nazwą „oddziaływań van der Waalsa") i znalezienie dla nich sformułowania matematycznego. Korzystając z teorii sił dyspersyjnych Londona, D. E. Williams w Anglii i A. I. Kitajgorodski w ZSRR zaproponowali w latach sześćdziesiątych, by energię potencjalną kryształu wyrazić jako sumę oddziaływań między atomami, nie połączonymi wiązaniem chemicznym. W języku potocznym metoda ta zwana jest skrótowo „oddziaływaniem atom–atom"; szczegółowy opis metody oraz jej wielostronnych zastosowań znaleźć można w monografii Kitajgorodskiego „Kryształy molekularne", tłumaczonej również na język polski i wydanej w roku 1976 przez Państwowe Wydawnictwo Naukowe.

Można uważać, iż zadanie powiązania mierzalnych, makroskopowych właściwości kryształu z jego strukturą i dynamiką wchodzi w program działania dyscypliny zwanej fizyką chemiczną. Program taki winien obejmować również i termodynamikę faz stałych, a więc opis makroskopowego mechanizmu przemian fazowych, zjawisk i przyczyn nieuporządkowania faz a także i wpływu na nie czynników zewnętrznych, takich jak ciśnienie i temperatura. Dalszy, sumbikroskopowy podział materii prowadzi do problemu opisu właściwości cząsteczki za pomocą właściwości atomów i sposobu ich powiązania, czym zajmuje się chemia teoretyczna. Wyjaśnienie właściwości samego atomu poprzez znajomość cząstek elementarnych i sposobu ich oddziaływań jest natomiast domeną fizyki.

Dalecy dziś jesteśmy od pełnej realizacji tak zakreślonego programu działania fizyki chemicznej. Tylko niektóre właściwości kryształów wyjaśniono na poziomie molekularnym w sposób bardziej zaawansowany. Do przedstawienia w niniejszej książce wybrano diamagnetyzm, właściwości optyczne oraz absorpcję promieniowania w podczerwieni. Taki wybór podyktowany też został w pewnym stopniu własnymi zainteresowaniami autora. Nieco inne miejsce wśród właściwości fizycznych zajmuje rozszerzalność termiczna, cecha ta bowiem nie ma odpowiednika na poziomie molekularnym. Poświęcono jej osobny rozdział ze względu na ważne znaczenie anharmonicznych cech dynamiki kryształu, przejawiających się we wpływie temperatury na wszystkie inne właściwości fizyczne. W każdym z tych problemów symetria odgrywa niepoślednią rolę: symetria rozmieszczenia materii i ładunku musi się bowiem odzwierciedlać w symetrii makroskopowych właściwości ciała. Z tego względu pierwsza część monografii, po omówieniu najczęściej spotykanych typów oddziaływań w kryształach molekularnych i właściwości tensorów drugiego rzędu, jest poświęcona przedstawieniu wpływu symetrii na postać wektorów i tensorów, reprezentujących wielkości fizyczne.

Monografia niniejsza jest kontynuacją inicjatywy, podjętej przed laty przez Zakład Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim, kierowany przez prof. dr Janinę Janik. Wyniki wieloletnich badań tego zespołu w zakresie fizyki chemicznej organicznego ciała stałego, przy współpracy z Zakładem

Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki UJ oraz z Zakładem Badań Strukturalnych Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie, zostały opublikowane przez zespół autorów w skrypcie pt. „Fizyka chemiczna" pod redakcją Janiny Janik, wydanym w roku 1980 przez Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, oraz w książce pod tym samym tytułem, wydanej w roku 1989 przez PWN.

Zamysł napisania niniejszej monografii powstał w połowie lat siedemdziesiątych, po paru latach wykładów i seminariów prowadzonych dla słuchaczy wyższych lat studiów na Wydziale Chemicznym i Elektrycznym Politechniki Wrocławskiej. Znacznie jednak silniejszy wpływ na jej powstanie i zakres tematyki miała bez mała dwudziestoletnia praca autora i współpracowników w kierowanym przezeń Zakładzie Fizyki Chemicznej, wchodzącym w skład Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej. Sporo wyników badań członków tego zespołu znalazło odbicie w postaci szerszego lub węższego ich omówienia w drugiej części książki. Pierwsza wersja pracy wydana została w postaci skryptu w r. 1983 przez Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Zarówno krytyczna i żywa uwaga słuchaczy, jak i dalsze studia autora sprawiły, że niniejsza książka dość znacznie odbiega od wersji skryptu i jest — autor żywi taką nadzieję — jego wersją udoskonaloną. Poszukiwanie ściślejszego wyrazu dla roli symetrii w związkach między mikro- i makroskopowym sposobem opisu właściwości kryształu spowodowało, że rozdział 4 został napisany od nowa i znacznie rozszerzony. Zmianie uległa też zawartość rozdziałów 5–8 z uwagi na inne omówienie wpływu temperatury na właściwości fizyczne.

Spełniając wreszcie miłą powinność, pragnę podziękować wielu osobom, bez których pomocy, życzliwego komentarza lub takiejże krytyki przygotowanie tej książki byłoby o wiele trudniejsze. Inicjatorem zainteresowań organicznym ciałem stałym we wrocławskim zespole fizykochemików był przed ponad trzydziestu laty profesor Kazimierz Gumiński, pierwszy w okresie powojennym kierownik ówczesnej Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu. Wiele cennych uwag zawdzięczam mym Współpracownikom i Uczniom, a zarazem pierwszym Czytelnikom poszczególnych rozdziałów. Są nimi: prof. dr Tadeusz Luty, dr hab. Magdalena Szostak, doc. dr hab. Bolesław Jakubowski, dr Włodzimierz Kusto, mgr Michał Dankowski i mgr Krzysztof Rohleder. Szczególną wdzięczność winien jestem mym Kolegom i Przyjaciołom: profesorowi Krzysztofowi Pigoniowi i profesorowi Tadeuszowi Lutemu. Pierwszemu — za wielokrotne podtrzymywanie ducha i zachęcanie do kontynuacji pracy. Drugiemu — za naukową podporę i pomoc, dzięki której między innymi zakończenie rozdziałów szóstego i ósmego zyskało bardziej ogólną formę. Recenzje wersji skryptowej opracowali profesorowie Jerzy Janik i Krzysztof Pigoń, a książkowej — profesor Krzysztof Pigoń, zadając sobie trud przebrnięcia przez gąszcz wzorów i danych liczbowych. To im zawdzięczam sprostowanie wielu błędów i nieścisłości maszynopisu. Również dzięki ich sugestiom spora liczba problemów numerycznych przesunięta została do osobnych punktów (problemy i przykłady), przez co zasadniczy nurt wykładu zyskał na przejrzystości. Cenną i zawsze żywą pomoc w wykonywaniu rysunków okazywała mi mgr Lidia Rzeczkowska. Sprawne wydanie dzieła

zawdzięczam życzliwości Państwowego Wydawnictwa Naukowego w osobach Pani Redaktor mgr Zofii Dobkowskiej i dr Małgorzaty Galusowej. Dzięki uwadze i dociekliwości Pani dr Galusowej udało się wyprostować szereg niepożądanych zawiłości tekstu. Na koniec pragnę wyrazy wdzięczności przekazać mej Żonie, której cierpliwość i nieustająca troska o byt codzienny przyczyniły się w istotny sposób do pomyślnego zakończenia tej pracy.

J. W. Rohleder

Wrocław, w październiku 1985 r.

SPIS RZECZY

WYKAZ SYMBOLI

A	– integralne natężenie pasma absorpcyjnego
$\mathbf{A}_i$	– macierz, odpowiadająca i-tej operacji symetrii
$\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B}$	– iloczyn skalarny dwóch wektorów
$\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$	– iloczyn wektorowy dwóch wektorów
$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$	– iloczyn prosty dwóch macierzy kolumnowych
$\mathbf{a}$	– macierz orientacji osi głównych tensora w ukośnokątnym układzie współrzędnych
a, b, c	– krawędzie komórki elementarnej
$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$	– wektory bazy sieci prostej
$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$	– wektory bazy sieci odwrotnej
$\boldsymbol{B}$	– wektor indukcji magnetycznej
B_{ij}	– dwójłomność optyczna płytki
c	– prędkość światła w próżni
$\mathbf{c}$	– macierz transformacji, wiążąca z sobą dwa ortogonalne układy współrzędnych
$\mathbf{c}^T$	– transponowana macierz $\mathbf{c}$
$\boldsymbol{D}$	– wektor indukcji elektrostatycznej
D_e	– energia wiązania cząsteczki dwuatomowej
d	– grubość (płytki)
$\mathbf{d}_k$	– tensor lokalnego pola elektrycznego w krysztale
$\det(\mathbf{A})$	– wyznacznik macierzy $\mathbf{A}$
d_{hkl}	– odległość dwóch sąsiednich płaszczyzn w zbiorze o zadanych wskaźnikach Millera (hkl)
$dv = dx \cdot dy \cdot dz$	– element objętości
E	– energia całkowita
$\boldsymbol{E}$	– wektor natężenia pola elektrycznego
$\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$	– trójka wersorów w ortogonalnym układzie współrzędnych
$\mathbf{e}$	– tensor odkształcenia względnego (ogólny)
$\boldsymbol{F}$	– wektor lokalnego natężenia pola elektrycznego w krysztale

G_k – grupa symetrii kryształu
G_f – grupa punktowa symetrii wielkości fizycznej
G_s – grupa punktowa symetrii węzła
G_w – grupa wymienna
$\boldsymbol{H}$ – wektor natężenia pola magnetycznego
$\boldsymbol{H}(hkl)$ – wektor sieci odwrotnej
$H(\xi)$ – wielomian Hermitte'a
h – rząd grupy
h – stała Plancka
I – natężenie wiązki promieniowania
$\boldsymbol{I}$ – wektor namagnesowania
$\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ – trójka wersorów w ukośnokątnym układzie współrzędnych
$\boldsymbol{j}$ – wektor gęstości prądu elektrycznego
$\mathbf{K}$ – tensor podatności magnetycznej cząsteczki
$k(\nu)$ – współczynnik absorpcji (w funkcji częstości)
k_i – zredukowane podatności magnetyczne cząsteczki
$\mathbf{L}$ – tensor Lorentza
LMN – osie symetrii cząsteczki
$\boldsymbol{l}$ – wektor jednostkowy o zadanym kierunku
M – masa molowa
$\boldsymbol{M}$ – wektor spektroskopowego momentu przejścia
$\langle M \rangle$ – średnia wartość M
$\boldsymbol{N}$ – wektor jednostkowy, normalny do określonej płaszczyzny
N_0 – liczba Avogadra
N_l – współczynnik refrakcji w kierunku $\boldsymbol{l}$
n_i – główne współczynniki refrakcji
$\boldsymbol{P}$ – wektor polaryzacji kryształu
$\boldsymbol{P}_m$ – moment magnetyczny kryształu
$\boldsymbol{p}$ – moment dipolowy cząsteczki
q – ładunek
$\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}$ – wektory, występujące w ogólnym związku z tensorem
$|\boldsymbol{p}|, |\boldsymbol{q}|$ – bezwzględne wartości wektorów $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$
$\boldsymbol{p}_0$ – trwały moment magnetyczny
$\boldsymbol{p}^{(i)}$ – indukowany moment magnetyczny
$\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}$ – wektory położenia punktu (atomu)
R_m – refrakcja molowa substancji
$R_{i/j}$ – dichroizm pasma absorpcyjnego dla kierunków pomiaru i oraz j
r_m – refrakcja molowa cząsteczki
S_{ij} – współczynniki kwadryki
$\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}_0$ – wektory rozpraszania (jednostkowe)
T – temperatura bezwzględna (kelwiny)
T_f, t_f – temperatura topnienia (kelwiny, °C)
T_p, t_p – temperatura przemiany fazowej (kelwiny, °C)
T – energia kinetyczna

$\mathbf{T}$ – ogólny tensor drugiego rzędu
t – temperatura (°C)
T_{ij} – składowe tensora
$\mathbf{T}_a$ – tensor antysymetryczny
$\mathbf{T}_b$ – tensor biegunowy
$\mathbf{T}_o$ – tensor osiowy
$\mathbf{T}_s$ – tensor symetryczny
$\mathrm{Tr}(\mathbf{T})$ – ślad tensora
u, v, w – mikroskopowy, ortogonalny i prawoskrętny układ współrzędnych, związany z cząsteczką
$U(r_{ij})$ – energia potencjalna pary i, j nie związanych atomów, których odległość wynosi r_{ij}
V – objętość
V_A – potencjał w punkcie A
v – liczba kwantowa
w_i – waga statystyczna pomiaru i
X—H···Y – układ trzech atomów, połączonych wiązaniem wodorowym
x_1, x_2, x_3 – ogólny, makroskopowy, ortogonalny i prawoskrętny układ współrzędnych
X_1, X_2, X_3 – układ osi własnych tensora
x_e – współczynnik anharmoniczności
Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej
X, Y, Z – współrzędne środka masy cząsteczki
0 – wektor o długości równej zeru
$\mathbf{0}$ – macierz o wszystkich elementach równych zeru
$\mathbf{1}$ – macierz jednostkowa
$\boldsymbol{\alpha}$ – tensor rozszerzalności termicznej kryształu
$\boldsymbol{\alpha}$ – tensor polaryzowalności cząsteczki
α, β, γ – kąty między osiami krystalograficznymi
$\boldsymbol{\beta}$ – zredukowany tensor polaryzowalności cząsteczki
$\boldsymbol{\Gamma}$ – tensor polaryzowalności komórki elementarnej
Γ_{ij} – różnica dróg optycznych w płytce
Γ_m – jedna z reprezentacji w grupie punktowej symetrii
γ – współczynnik Grüneisena
χ – podatność magnetyczna kryształu utworzonego z 1 mola cząsteczek
$\boldsymbol{\chi}$ – tensor podatności dielektrycznej kryształu
$\chi(R_k)$ – charakter, odpowiadający operacji R_k
$\Delta_{ij}\chi$ – anizotropia magnetyczna próbki
$\boldsymbol{\varepsilon}$ – tensor względnej przenikalności dielektrycznej materiału
$\boldsymbol{\varepsilon}$ – tensor odkształcenia względnego (część symetryczna)
ε_0 – bezwzględna przenikalność dielektryczna próżni
φ – kąt na płaszczyźnie
φ, ϑ, χ – kąty Eulera
$\varkappa$ – podatność jednostki masy materiału

ξ – kąt zawarty między wektorami $\boldsymbol{D}$ i $\boldsymbol{E}$ fali elektromagnetycznej
λ_i – wartość własna tensora (macierzy)
$\boldsymbol{\lambda}$ – wektor radialnego przemieszczenia punktu
$\boldsymbol{\mu}$ – wektor transwersalnego przemieszczenia punktu
μ – względna przenikalność magnetyczna materiału
μ_0 – bezwzględna przenikalność magnetyczna próżni
ν – częstość drgań
$\tilde{\nu}$ – liczba falowa, określająca położenie maksimum pasma (absorpcyjnego)
ω – częstość kątowa
$\boldsymbol{\omega}$ – tensor odkształcenia względnego (część antysymetryczna)
ψ – podatność magnetyczna materiału (bezwymiarowa)
σ – elektryczne przewodnictwo właściwe materiału

1. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE I KLASYFIKACJA CIAŁA STAŁEGO

Fizykochemia ciała stałego stanowi obszerną dziedzinę badań naukowych, których wyniki mają niezwykle ważne i różnorodne zastosowania w praktyce. Podobnie jak cywilizacja dnia wczorajszego nie mogłaby powstać bez metali, tak nie sposób wyobrazić sobie cywilizacji dnia dzisiejszego bez półprzewodników. Prowadzone od dawna i szeroko zakrojone badania właściwości związków nieorganicznych nie tylko przyczyniły się bezpośrednio do wielorakich ich zastosowań, lecz także były źródłem nowych i zaskakujących odkryć (dyfrakcji promieni rentgenowskich i elektronów, luminescencji, półprzewodnictwa, efektu Mössbauera, akcji laserowej). Związki organiczne – jako ciało stałe – cieszą się stale rosnącym zainteresowaniem. Wzrasta także ich liczba w produkcji przemysłowej, o czym świadczy choćby tylko szybko rozwijający się przemysł tworzyw sztucznych.

Na przeszkodzie bezpośredniemu zastosowaniu kryształów molekularnych stoją – pozornie – niezbyt korzystne ich właściwości mechaniczne i termiczne, a mianowicie miękkość, znaczna kruchość i na ogół niska temperatura topnienia. Taki pogląd można sobie wyrobić wówczas, gdy praktyczną przydatność kryształów molekularnych ocenia się z punktu widzenia istniejących dziś i znanych zastosowań kryształów nieorganicznych – jonowych, a zwłaszcza kowalencyjnych – których właściwości mechaniczne i termiczne przedstawiają się o wiele korzystniej. Można jednak przypuszczać, iż ze względu na szczególne cechy struktury, przejawiające się przede wszystkim w na ogół niskiej symetrii i nikłości oddziaływań międzycząsteczkowych, kryształy molekularne doczekają się zupełnie nowych, dziś nie dających się nawet przewidzieć, a nie mniej ważnych zastosowań. Przykładem całej klasy związków, nie mającej substytutu wśród związków nieorganicznych, są ciekłe kryształy. Patrząc na zagadnienie z tego punktu widzenia, kryształy molekularne trzeba uważać za materiał przyszłości.

Istnieją dwa główne kierunki badań naukowych w fizykochemii organicznego ciała stałego: poznawczy i aplikacyjny. Pierwszy z nich polega na dążeniu do zrozumienia makroskopowych właściwości kryształu, takich jak współczynnik refrakcji czy też rozszerzalność termiczna, na podstawie opisu przestrzennego rozkładu cząsteczek w sieci krystalicznej oraz sposobu ich ruchu, czyli na podsta-

wie mikroskopowych cech struktury. Właściwości kryształu są mierzalne, mogą być zatem znane z doświadczenia. Nie znamy natomiast właściwości samych cząsteczek, z których jest zbudowany kryształ; mimo niewielkich sił oddziaływań nie należy oczekiwać, że właściwości cząsteczki umieszczonej w sieci krystalicznej będą identyczne z właściwościami cząsteczki swobodnej, choć powinny być do niej zbliżone. Charakterystyczne różnice będą nas informować o wielkości i naturze oddziaływań międzycząsteczkowych. Istotne znaczenie mają tu relacje między makroskopowymi, fizycznymi właściwościami kryształu a odpowiednimi mikroskopowymi właściwościami cząsteczek. Poznanie tych relacji oraz wpływu na nie takich parametrów zewnętrznych, jak temperatura i ciśnienie, stanowi program badań dyscypliny zwanej fizyką chemiczną. Realizacja tego programu staje się szczególnie interesująca w przypadku kryształów molekularnych. Symetria cząsteczek jest z reguły znacznie niższa niż symetria jonów lub atomów tworzących strukturę kryształu nieorganicznego. Zarówno ten fakt, jak i nikłość sił oddziaływań międzycząsteczkowych sprawiają, że również symetria kryształu molekularnego nie jest wysoka. Większość tych kryształów (aż 80%) ma symetrię układu jedno- i trójskośnego, a kryształy należące do układu regularnego stanowią niezwykłą rzadkość. Dzięki temu eksperyment z kryształem molekularnym staje się znacznie bogatszy, aczkolwiek jednocześnie jego interpretacja strukturalna jest bardzo złożona. Nie mniej interesujące jest to, że w takich kryształach istnieje pewna liczba „stopni swobody", tj. parametrów, których wartości nie są zdeterminowane działaniem reguł symetrii. Na przykład orientację przekroju indykatrysy w płaszczyźnie (010) kryształu jednoskośnego opisuje jeden kąt, dowolny z punktu widzenia zasad symetrii. Do zadań fizyki chemicznej należy również rozpoznanie, które z czynników mikroskopowych determinują aktualne wartości swobodnych parametrów i jaki jest wpływ na nie czynników zewnętrznych.

Drugi kierunek, aplikacyjny, ma na celu poszukiwanie nowych zastosowań organicznego ciała stałego. Do programu badań stosowanych należy również włączyć modyfikowanie właściwości ciał poprzez modyfikację samych cząsteczek, a także – jeśli jest to możliwe – również struktury ciała stałego, na przykład przez wybór i stabilizację określonej odmiany fazowej. Tak sformułowany cel i zakres badań jest obiektem zainteresowań inżynierii materiałowej i opiera się, rzecz jasna, na wynikach badań podstawowych. O ile dziś bliscy jesteśmy zrozumienia niektórych właściwości kryształów molekularnych, o tyle inżynieria materiałowa stawia obecnie dopiero pierwsze kroki. Nie ulega jednak wątpliwości, że dyscyplina ta będzie miała istotne znaczenie dla rozwoju techniki dnia jutrzejszego.

1.1. Klasyfikacja ciała stałego z punktu widzenia oddziaływań międzycząsteczkowych

Właściwie każda mierzalna wielkość fizyczna może stanowić kryterium podziału substancji na co najmniej dwie klasy. Jeśli, na przykład, wybierzemy przewodnictwo elektryczne, to możemy podzielić materiały na substancje przewodzące i

dielektryki. Bardziej szczegółowy podział, uwzględniający wpływ temperatury na przewodnictwo właściwe, obejmować będzie klasę metali, kryształów jonowych, półprzewodników oraz dielektryków. Z kolei zachowanie się materiałów w polu magnetycznym pozwala wyróżnić klasy para-, dia- i ferromagnetyków. Właściwości materiałów w polu elektrycznym są podstawą ich podziału na ferro- i paraelektryki. Wprawdzie podziałów tego typu może być wiele, jednak dwie spośród właściwości fizycznych ciała stałego dają najogólniejszą podstawę podziału; są to: *energia sieciowa* oraz *symetria*. Obecnie zajmiemy się klasyfikacją ciała stałego z punktu widzenia energii oddziaływań między elementami strukturalnymi, z jakich ono się składa. Energia ta przejawia się mikroskopowo w postaci określonego ciepła sublimacji lub równoważnej mu liczbowo energii sieciowej, tj. zmianie energii wewnętrznej towarzyszącej procesowi tworzenia w temperaturze 0 K

Tabela 1.1

Schemat klasyfikacji ciała stałego

Charakter głównych sił oddziaływania	Przykład ciała stałego, typ sieci	Energia sieciowa, $kJ \cdot mol^{-1}$	Charakterystyczne właściwości ciała stałego
Siły elektrostat. między jonami, bezkierunkowe	NaCl, reg.; BaF_2, reg. (10^4 struktur)	−750 −1680	sztywne, często kruche; izolatory elektr. w niskich temp., możliwe przewodn. jonowe w temp. podwyższonej
Wiązania kowalencyjne, przestrz. skierowane	diament, reg.; SiC, reg. (10^3 struktur)	−710 −1200	sztywne, bardzo twarde, zwykle wysoka temp. topn.; w niskich temp. izolatory lub półprzewodniki; duży współcz. refrakcji
Wiązania metaliczne, bezkierunkowe	Na, reg. przestrz. centr.; Mg, heksagon. o najg. ułożeniu atomów; W, reg.	−110 −150 −850	ciągliwe; duże przewodn. cieplne i elektr.; duży współcz. odbicia; właściwości podobne w stanie stałym i ciekłym
Siły van der Waalsa, bezkierunkowe	Ar, reg. śc. centr.; H_2, heksagon. (10^5 struktur)	−7,5 −1	niska temp. topn.; ściśliwe; bardzo małe przewodn. cieplne i elektr., diamagnetyki
Wiązania wodorowe, przestrz. skierowane	H_2O (lód), heksagon.; kwas benzoes., jednosk.	−(20–40)	podwyższona temp. topn.; często polimorfizm; izolatory niekiedy o zwiększonym przewodn. elektr., diamagnetyki
Oddziaływania donorowo-akceptorowe, przestrz. skierowane	chloranil–dimetyloamina	−(20–40)	substancje barwne; niekiedy paramagnet.; charakter. ułożenie cząst. w stosy; niekiedy bardzo duże (*quasi*-metal.) przewodn. elektr.

określonej substancji krystalicznej z jednego mola cząsteczek, znajdujących się w stanie gazowym. Oparty na symetrii podział ciała stałego przedstawimy w rozdz. 3.

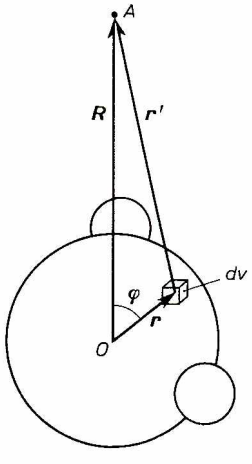
Schemat klasyfikacji ciała stałego z energetycznego punktu widzenia przedstawiono w tab. 1.1. Najwyższą energię sieciową mają kryształy o wiązaniach kowalencyjnych i kryształy jonowe; kryształy molekularne znajdują się na drugim biegunie tego podziału, metale zaś są usytuowane pośrodku.

1.2. Oddziaływania uniwersalne

Przejdziemy teraz do bardziej szczegółowego opisu charakteru oddziaływań między elementami strukturalnymi w sieci kryształu molekularnego. Można je dla ułatwienia interpretacji podzielić na *oddziaływania uniwersalne*, występujące w każdym krysztale molekularnym, oraz na *oddziaływania specyficzne* (oddziaływania elektronodonorowo-akceptorowe, wiązania wodorowe). Źródłem oddziaływań uniwersalnych są siły elektrostatyczne, działające między ładunkami elektrycznymi (jonami) i trwałymi multipolami elektrycznymi (cząsteczkami), oraz siły elektrodynamiczne, działające między indukowanymi dipolami. W drugim przypadku siły wynikają z efektów kwantowych, polegających na wymianie elektronu lub protonu między sąsiednimi cząsteczkami.

Pojęcie momentu multipolowego wywodzi się z pojęcia potencjału, wytwarzanego przez układ ładunków w pewnej od niego odległości. Przypuśćmy, że interesuje nas potencjał V_A w punkcie A, oddalonym od cząsteczki H_2O o wektor $\boldsymbol{R}$, o długości znacznie większej od liniowych rozmiarów cząsteczki (rys. 1.1). Potencjał ten możemy uważać za wytworzony przez ładunek $dq = \varrho(\boldsymbol{r}) \cdot dv$ zawarty w elemencie objętości dv, przy czym $\varrho(\boldsymbol{r})$ jest gęstością ładunku stałą wewnątrz elementu dv, otaczającego koniec wektora $\boldsymbol{r}$ ($\boldsymbol{r}$ jest, oczywiście, zmienne). Sumując udziały wszystkich elementów objętości o nie znikającej gęstości elektronowej, otrzymamy

$$V_A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\varrho(\boldsymbol{r})}{(R^2 + r^2 - 2rR\cos\varphi)^{1/2}} dv \tag{1.1}$$



Rys. 1.1. Potencjał wytworzony w punkcie A przez zbiór ładunków cząsteczki wody

przy czym ε_0 jest bezwzględną przenikalnością dielektryczną próżni. Mianownik wyrażenia podcałkowego można rozwinąć w szereg [1], po czym wyrażenie określające V_A przyjmie postać [zamiast $\varrho(r)$ piszemy ϱ]

$$V_A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R}\int \varrho dv + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^2}\int \varrho r\cos\varphi\, dv + \\ + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\int \varrho r^2 \frac{3\cos^2\varphi - 1}{2} dv + \\ + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^4}\int \varrho r^3 \frac{\cos\varphi(5\cos^2\varphi - 3)}{2} dv + \ldots \tag{1.2}$$

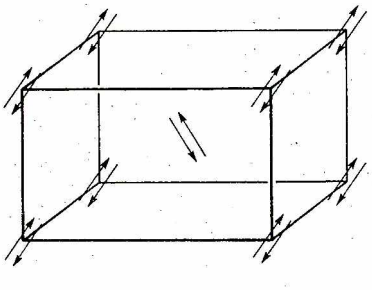
zwaną szeregiem multipolowym. Pierwszy człon jest proporcjonalny do $\int \varrho dv = q$, czyli do wypadkowego ładunku cząsteczki; przedstawia więc potencjał wytworzony przez jon w pewnej od niego odległości. Jeśli element strukturalny nie jest jonem, to człon ten równy jest zeru, a o potencjale w punkcie A decyduje następny składnik sumy. Jest on proporcjonalny do momentu dipolowego cząsteczki

$$p = \int \varrho r\cos\varphi\, dv \tag{1.3}$$

Następny składnik sumy po prawej stronie równ. (1.2) jest proporcjonalny do momentu kwadrupolowego itd.

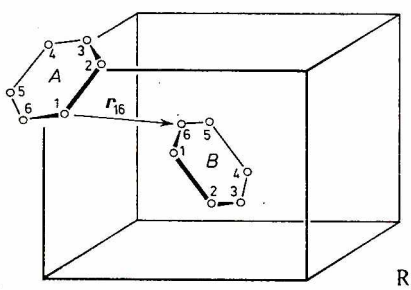
Jeśli punkt A jest punktem leżącym we wnętrzu kryształu, to *skutek oddziaływań międzycząsteczkowych można opisać za pomocą potencjału V_A, wytwarzanego przez periodyczny zbiór multipoli.* Rząd tych multipoli zależy od symetrii rozkładu ładunku w cząsteczce w konkretnym przypadku. Przy takim opisie mielibyśmy do czynienia z multipolami punktowymi, rozmieszczonymi w węzłach sieci Bravais'go. Na rysunku 1.2 przedstawiono schematycznie rozkład kwadrupoli, odpowiadający komórce elementarnej kryształu antracenu.

Uwzględnienie oddziaływań wszystkich momentów multipolowych cząsteczki elektrycznie obojętnej, tj. zarówno statycznych [objętych równ. (1.2)], jak i indukowanych przez oddziaływanie zmieniającego się w czasie rozkładu gęstości elektronowej w otoczeniu wybranej cząsteczki, prowadzi do oddziaływań objętych zbiorczą nazwą sił van der Waalsa. *Podstawowa nieścisłość takiego opisu polega na tym, że cząsteczkę zastępujemy punktowym multipolem.* Pomijamy w ten sposób przestrzenną rozciągłość cząsteczki, co nie odpowiada rzeczywistej strukturze kryształu i nie uwzględnia aktualnej orientacji cząsteczki w przestrzeni.



Rys. 1.2. Schemat rozkładu kwadrupoli w komórce elementarnej antracenu

Znacznie bardziej precyzyjny opis oddziaływań między cząsteczkami w krysztale, siegający głębiej w mikroskopową strukturę cząsteczki, wprowadzony został przez Kitajgorodskiego [2] i prawie jednocześnie przez Williamsa [3]. Sposób ten polega na zastąpieniu oddziaływań cząsteczka–cząsteczka przez sumę oddziaływań atom–atom, przy czym oddziałujące atomy nie są bezpośrednio połączone wiązaniem chemicznym, lecz należą do dwóch różnych cząsteczek (rys. 1.3). Ogólna energia takich oddziaływań składa się z dwóch części. Pierwsza z nich, ujemna, jest energią przyciągania pary atomów; wynika ona z oddziaływań multipol–multipol oraz z tak zwanych londonowskich sił dyspersyjnych. Źródłem tych sił jest oddziaływanie dipoli indukowanych w najbliższych sąsiadach określonego atomu,



Rys. 1.3. Oddziaływania atom–atom (schematycznie)

w których wystąpiła chwilowa asymetria w rozkładzie gęstości elektronowej. W taki sposób oddziałują również atomy, które dla dłuższego przedziału czasu mają średnio symetrię kuli, a więc nie mają żadnego trwałego momentu multipolowego (np. atomy argonu). Drugim składnikiem, dodatnim, jest energia odpychania, wynikająca z nakładania się powłok elektronowych przy zbliżeniu sąsiadujących z sobą atomów. Najczęściej przyjmuje się, że pierwszy udział jest proporcjonalny do r_{ij}^{-6}, a drugi do $\exp[-\alpha r_{ij}]$. Łączne wyrażenie na energię potencjalną zwane jest potencjałem „6-exp" i ma postać

$$U(r_{ij}) = -\frac{A}{r_{ij}^6} + B\exp[-\alpha r_{ij}] \tag{1.4}$$

W funkcji (1.4) r_{ij} jest odległością oddziałujących atomów i-tego oraz j-tego, zaś A, B, α są stałymi potencjału, najczęściej dobieranymi empirycznie dla określonej pary atomów, np. C···C, C···H. Zakłada się przy tym, że oddziaływanie nie wykazuje efektów kierunkowych. Ponieważ kryształy molekularne zbudowane są zgodnie z zasadą najgęstszego ułożenia atomów (cząsteczek), wprowadzoną przez Kitajgorodskiego [2], sytuacja stykających się atomów odpowiada gęstemu ułożeniu kul w przestrzeni. Okazuje się, że potencjał zdefiniowany według (1.4) ma w znacznym stopniu charakter uniwersalny, to znaczy stałe A, B, α dla oddziaływań na przykład C···H są takie same w strukturze naftalenu jak i propanu. Taki model odpowiada cząsteczce przestrzennie rozciągłej, lecz składającej się z punktowych atomów. Stałe potencjału dla atomów cząsteczek węglowodorów ustalone zostały przez Kitajgorodskiego po zbadaniu wielu struktur [2] i podane są w tab. 1.2. Dla

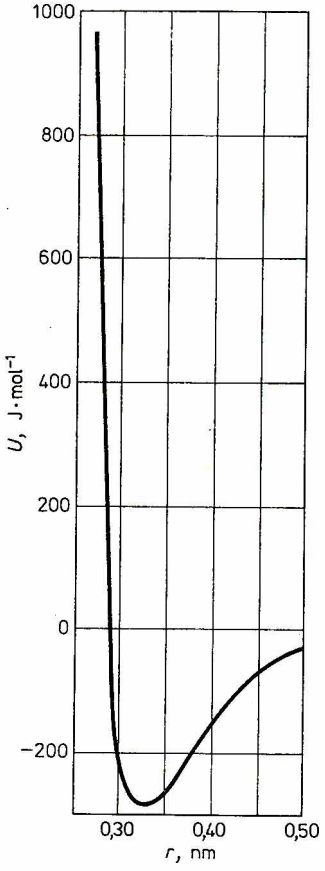
przykładu krzywa energii potencjalnej oddziaływań pary atomów C···H, obliczona na podstawie danych z tab. 1.2, przedstawiona jest na rys. 1.4.

Znajomość potencjału oddziaływań atom-atom pozwala obliczyć energię sieciową kryształu w temp. 0 K, U_0, przez sumowanie wyrazów Ar^{-6} i $B\exp[-\alpha r]$ dla wszystkich nie związanych z sobą atomów, znajdujących się wewnątrz kuli o promieniu 2–3 nm. Uwzględnienie kilku tysięcy takich składników wymaga użycia maszyn cyfrowych. Podczas obliczeń korzysta się z położeń atomów, wyznaczo-

Tabela 1.2

Stałe potencjału [funkcja (1.4)] dla niektórych par atomów (według [2])

Atomy	$A \cdot 10^3$, $kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^6$	$B \cdot 10^{-5}$, $kJ \cdot mol^{-1}$	α, nm^{-1}
C···C	1,498	1,76	35,8
C···H	0,644	1,76	41,2
H···H	0,238	1,76	48,6



Rys. 1.4. Krzywa energii potencjalnej oddziaływań C···H obliczona na podstawie równ.:

$$U(\mathrm{C}\cdots\mathrm{H}) = -6{,}44 \cdot 10^{-4}/r^6 + 1{,}76 \cdot 10^5 \exp(-41{,}2r)$$

nych dla określonej struktury metodami rentgenografii strukturalnej. Szczególną rolę odgrywa położenie atomów wodoru, często peryferyjnych atomów cząsteczki i mających spory udział w energii oddziaływania ze względu na małe wartości r_{ij}. Obliczenie r_{ij} atomów wodoru wymaga wykonania neutronograficznych badań struktury, pozwalających dokładnie określić współrzędne tych atomów. Jeśli takich badań nie ma, to przy znajomości średniej długości wiązania C—H możemy się oprzeć na prostej dedukcji geometrycznej.

Energia oddziaływań par nie związanych walencyjnie atomów jest funkcją odległości między nimi. Zbiór tych odległości w strukturze o zadanej symetrii zależy od geometrii komórki elementarnej, a więc od długości jej krawędzi a, b, c i kątów między nimi α, β, γ, oraz od geometrii rozkładu cząsteczek w komórce, a więc od współrzędnych środka masy cząsteczki, X, Y, Z i kątów Eulera, opisujących orientację cząsteczki względem a, b, c. Zwykle zakłada się przy tym sztywność samej cząsteczki, tj. niezależność względnych położeń atomów związanych w cząsteczkę od drobnych zmian wymienionych parametrów. Energię potencjalną sieci możemy traktować jak dwunastowymiarową powierzchnię

$$U = U(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, X, Y, Z, \varphi, \vartheta, \chi)$$

posiadającą wiele minimów. Jedno z nich odpowiada rzeczywistej strukturze kryształu, a energia w tym punkcie – jego energii sieciowej, U_0, w temp. 0 K. Wielkość tę porównuje się z wartością ciepła sublimacji, $-\Delta H_0$, ekstrapolowaną do temp. 0 K

$$-\Delta H_0 = U_0 - K_0 \tag{1.5}$$

gdzie K_0 jest tak zwaną energią zerową drgań elementów strukturalnych w temp. 0 K. K_0 ma znaczny udział w cieple sublimacji kryształów o małych cząsteczkach, np. kryształów He, Ne, H_2; w krysztale lodu energia zerowa stanowi 31% ciepła sublimacji [2]. W przypadku większych cząsteczek udział K_0 można pominąć, ponieważ już dla CO_2 nie przekracza on 2%.

W wyniku minimalizacji U_0, dokonywanej za pośrednictwem drobnych zmian wybranych parametrów przy ustalonych wartościach pozostałych, otrzymuje się następujące informacje:

1. Energię sieciową U_0 w temp. 0 K, której porównanie z doświadczalną wartością $-\Delta H_0$ służy zwykle jako kryterium wyboru właściwego minimum funkcji (1.4) oraz właściwego doboru wartości stałych potencjałowych;

2. Wartości parametrów komórki elementarnej a, b, c, α, β, γ;

3. Orientację cząsteczki względem krawędzi komórki elementarnej i położenie jej środka masy, co jest równoznaczne z rozwiązaniem struktury kryształu. W ten sposób można więc uzyskać informacje o kryształach, których struktura nie jest znana.

Porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi dla kryształu benzenu zamieszczono w tab. 1.3 (według [2]).

Wadą opisu oddziaływań międzycząsteczkowych za pomocą potencjału (1.4) jest to, że nie jest on wystarczająco uniwersalny. O ile można uzyskać bardzo dobre wyniki dla kryształów węglowodorów, o tyle schemat obliczeń zawodzi przy

Tabela 1.3

Eksperymentalne i obliczone wartości parametrów sieci a, b, c oraz kątów Eulera orientacji cząsteczki ϑ, χ, φ w strukturze kryształu benzenu (według [2])

	Parametry komórki elem.*, nm			Kąty Eulera**			Ciepło sublimacji***, $kJ \cdot mol^{-1}$
	a	b	c	ϑ	χ	φ	
Obliczone	0,725	0,941	0,675	47,6	178,0	104,7	+49,10
Doświadczalne	0,727	0,943	0,671	47,3	178	107,5	+43,1±2,1

* Obliczenia przeprowadzono dla temp. 0 K, wartości doświadczalne ekstrapolowano do temp. 0 K.
** Dla temp. 270 K.
*** Wartość obliczona dla temp. 0 K, doświadczalna – dla temp. 278,6 K.

obecności w cząsteczce atomów takich jak tlen, azot. Pewien postęp w tej dziedzinie przyniosły badania w nowym i szybko rozwijającym się kierunku, zwanym dynamiką sieci. Ta gałąź fizyki chemicznej zajmuje się badaniem częstości, amplitud i kierunku ruchu cząsteczek w sieci krystalicznej w polu potencjału wytworzonego przez otoczenie. Pozwala to opisać i uporządkować widma Ramana kryształów i widma w dalekiej podczerwieni. Okazuje się, że można poprawić uniwersalność opisu oddziaływań między różnymi atomami, jeśli powiększy się liczbę parametrów w funkcji energii potencjalnej. Przykładem czteroparametrowej funkcji jest [4]

$$V(r) = \frac{A}{r^D} \exp[-Br] - \frac{C}{r^6} \tag{1.6}$$

Nowsze dane dla stałych potencjału A, B, C, D, zaczerpnięte z pracy [4] i przeliczone na jednostki układu SI, zawiera tab. 1.4.

Tabela 1.4

Stałe potencjału [funkcja (1.6)] oddziaływań par nie związanych atomów (według [4])

Atomy	A, $kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^D$	B, nm^{-1}	$C \cdot 10^4$, $kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^6$	D
H···H	9090	37,4	1,021	0
C···C	300550	36,0	21,466	0
C···H	35600	36,7	4,682	0
O··O	$1{,}084 \cdot 10^{-6}$	0	15,01	12
N···N	268620	36,4	16,86	0
O···H	$9{,}926 \cdot 10^{-2}$	18,7	3,91	6
O···C	0,57090	18,0	17,95	6
O···N	0,5397	18,2	15,91	6
N···H	49415	36,9	4,15	0
N···C	284140	36,2	19,02	0

Badania dynamiki sieci kryształów molekularnych prowadzą jednak również do wniosku, że *oddziaływania międzycząsteczkowe, przynajmniej w niektórych kryształach, nie mają wyłącznie charakteru sił van der Waalsa.* Na przykładzie kryształu chloru wykazano, że dynamiki sieci nie można opisać zgodnie z doświadczeniem jedynie na podstawie potencjału (1.4) czy (1.6). Trzeba uwzględnić oddziaływanie wynikające z przeniesienia ładunku między sąsiednimi cząsteczkami, nie mieszczące się w schemacie oddziaływań atom–atom [5].

Obecnie przypuszcza się, iż najlepszy opis oddziaływań w krysztale molekularnym można będzie uzyskać na gruncie „czystej" elektrostatyki, przez bezpośrednie zastosowanie prawa Coulomba. Jeśli $\varrho(r_i)$ przedstawia lokalną gęstość elektronów w elemencie objętości Δv_i, to potencjał w wybranym miejscu $\boldsymbol{R}$ można wyrazić – zgodnie z prawem Coulomba – w następujący sposób:

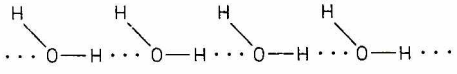
$$V(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i \frac{\varrho(r_i)\,\Delta v_i}{|r_i - \boldsymbol{R}|} \tag{1.7}$$

Aby obliczyć sumę w równ. (1.7), należy podzielić komórkę elementarną na dostatecznie małe elementy objętości, tak by gęstość elektronową wewnątrz każdego z nich można było uważać za stałą. Wobec słabej zbieżności sumy z równ. (1.7) trzeba uwzględnić tak wielką liczbę składników, że przekracza to możliwość pamięci operacyjnej większości współczesnych maszyn cyfrowych. Z tych powodów metoda ta wymaga jeszcze dalszego opracowania.

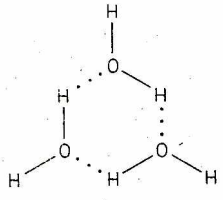
1.3. Oddziaływania specyficzne

1.3.1. Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe polega na oddziaływaniu między trzema atomami, —X—H···Y—, z których tylko dwa połączone są wiązaniem chemicznym. Środkowy atom jest atomem wodoru (deuteru), skrajnymi zaś atomami w typowych przypadkach są N lub O. Taki układ nosi nazwę mostka wodorowego i może być zgięty. Klasycznym przykładem cieczy zasocjowanej za pomocą wiązań wodorowych jest woda. Wśród różnych sposobów asocjacji możliwe jest tworzenie agregatów liniowych



lub cyklicznych



Cechą charakterystyczną wiązania wodorowego jest to, że *odległość skrajnych atomów X ··· Y jest mniejsza od sumy promieni van der Waalsa atomów X i Y.*

$$r_{X\cdots Y} < r_X + r_Y \tag{1.8}$$

Suma tych promieni w zwykłych oddziaływaniach van der Waalsa z reguły przekracza 0,3 nm, na przykład $2r_O = 0{,}306$ nm, $2r_N = 0{,}316$ nm [2]. Typowe wartości $r_{X\cdots Y}$ leżą natomiast w zakresie od 0,27 do 0,29 nm, a mogą być nawet mniejsze od 0,25 nm. Właściwości fizykochemiczne związku zasocjowanego mogą dość znacznie różnić się od właściwości związku monomerycznego, czego dobitnym przykładem jest woda (tab. 1.5).

Tabela 1.5

Fizykochemiczne właściwości wody oraz hipotetycznej cieczy złożonej z pojedynczych cząsteczek H_2O

Wielkość charakterystyczna	Jednostka	Wartość	
		woda	ciecz hipotetyczna
Temperatura wrzenia	°C	+100	−80
Napięcie powierzchniowe	$N \cdot m^{-1}$	0,072	0,007
Ciepło parowania	$kJ \cdot mol^{-1}$	40,6	16,7
Ciepło topnienia	$kJ \cdot mol^{-1}$	6,0	2,1

Dopóki para atomów —X—H nie oddziałuje z atomem Y, dopóty posiada dość dobrze określoną częstość drgań $\tilde{\nu}_{XH}$ w podczerwieni. Inaczej mówiąc, „swobodnemu" oscylatorowi —X—H odpowiada w podczerwieni pasmo absorpcyjne zwykle o małej szerokości, położone przy $\tilde{\nu}_{XH}$ cm^{-1}. Pasmo absorpcyjne oscylatora „związanego" —X—H ··· Y jest natomiast znacznie szersze i na ogół położone przy znacznie niższej częstości $\tilde{\nu}_{XH\cdots Y}$. Powodem tego przesunięcia jest zmniejszenie stałej siłowej oscylatora —XH przez oddziaływanie z atomem Y. Efekt ten sięga od kilku cm^{-1} do paru tysięcy cm^{-1}. Obniżenie częstości

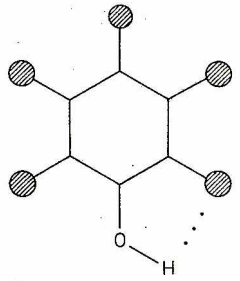
$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{XH} - \tilde{\nu}_{XH\cdots Y} \tag{1.9}$$

uważane jest za jedno z podstawowych kryteriów tworzenia się wiązania wodorowego, a nawet może być podstawą oceny odległości skrajnych atomów X ··· Y w krysztale [6].

Międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe pojawia się w cieczach prawie zawsze, jeśli tylko cząsteczki substancji rozpuszczonej lub rozpuszczalnika zdolne są do jego utworzenia, a więc gdy jedna cząsteczka zawiera ugrupowanie —XH, a druga odpowiedni atom Y. Ze względu na ruch termiczny cząsteczek w fazie ciekłej oraz niewielką energię wiązania wodorowego zwykle mamy do czynienia z pewną równowagą chemiczną między liczbą swobodnych oscylatorów —XH i związanych —X—H ··· Y, przy czym równowaga ta może być niekiedy bardzo skomplikowana. Jeśli jednak potrafimy ją rozszyfrować pod względem chemicznym, pomiar stężeń

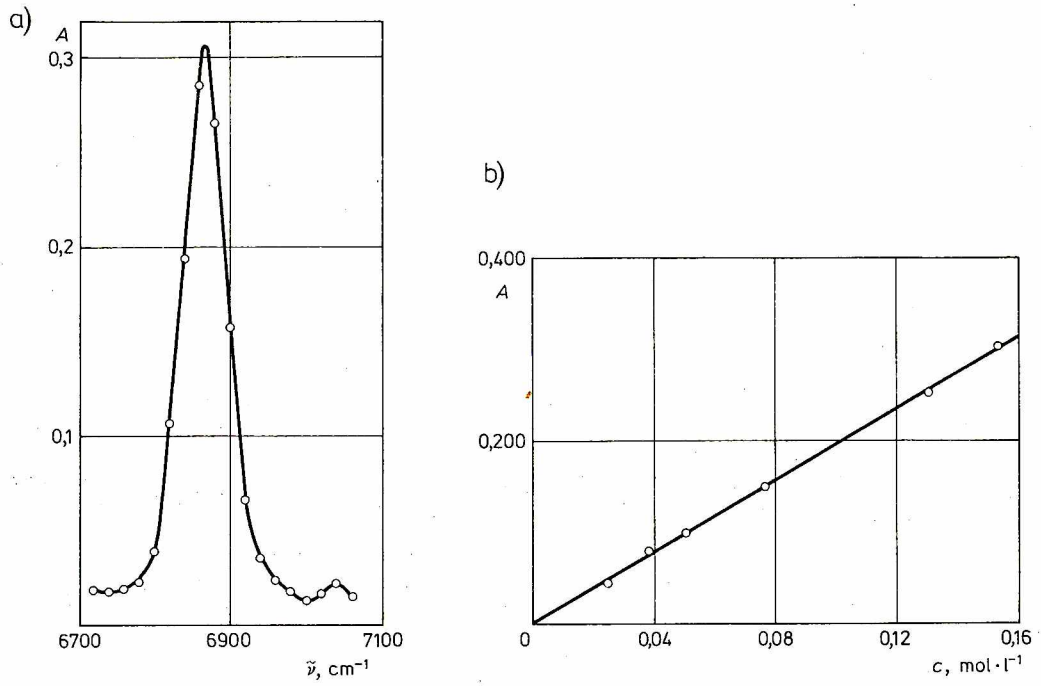
uczestniczących w niej indywidów chemicznych w różnych temperaturach pozwala doświadczalnie określić energię tworzenia układu —X—H···Y. Energie te leżą w zakresie 20–40 $kJ \cdot mol^{-1}$ (od 0,2 do 0,4 eV na cząsteczkę) i są trochę większe od przeciętnych oddziaływań van der Waalsa.

Inaczej jest w stanie stałym, gdzie o powstawaniu wiązania wodorowego między cząsteczkami decydują nie tylko oddziaływania, lecz także stosunki przestrzenne i symetria, określające wzajemne ułożenie cząsteczek w krysztale. Dobrym przykładem różnych sytuacji może być pentachlorofenol, którego formę zasocjowaną (kryształ) przedstawia schemat



W swobodnej cząsteczce wodór grupy hydroksylowej słabo oddziałuje z sąsiednim atomem chloru, co nie stanowi typowego wiązania wodorowego, ale wystarcza do zahamowania rotacji grupy —OH wokół wiązania C—O. W konsekwencji częstość drgań układu O—H···Cl w roztworze pentachlorofenolu w niepolarnym rozpuszczalniku, np. w CCl_4, jest trochę przesunięta w stronę niższych częstości w porównaniu ze zwykle spotykanymi częstościami swobodnej grupy OH. Widmo absorpcyjne takiego roztworu pokazano na rys. 1.5*a* [7]. Wykonane zostało w zakresie tak zwanego nadtonu o częstości w przybliżeniu równej $2\tilde{\nu}_{OH}$. Powstanie nadtonów jest cechą charakterystyczną oscylatorów anharmonicznych (por. p. 7.2). Na rysunku 1.5*b* pokazano, że roztwory pentachlorofenolu w CCl_4 ściśle spełniają prawo Beera, co dowodzi, że cząsteczki substancji rozpuszczonej nie ulegają asocjacji w roztworze. Można to tłumaczyć w ten sposób, że atomy chloru w położeniu *orto* względem grupy —OH, mające stosunkowo dużą objętość, skutecznie „ekranują" grupę hydroksylową przed zbliżeniami prowadzącymi do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

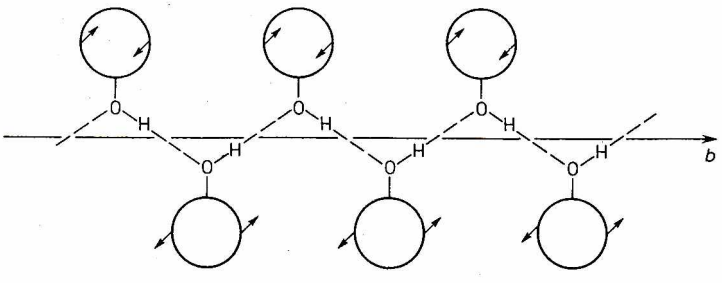
Jeżeli wykrystalizujemy pentachlorofenol z takiego roztworu przez powolne odparowanie CCl_4 w temperaturze pokojowej, to powstaną kryształy zbudowane z cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym, o czym wiadomo z badań rentgenograficznych tego kryształu [8]. Grupy hydroksylowe tworzą zygzakowate łańcuchy o średnim kierunku równoległym do krystalograficznej osi *b*, natomiast pierścienie aromatyczne dołączone są z boku i wykręcone z płaszczyzny ···OH···OH··· naprzemiennie w taki sposób, by ułatwić wzajemne zbliżenie grup OH. Fragment tej struktury pokazano schematycznie na rys. 1.6. Kryształ składa się więc z równoległych do siebie „nici", których długość przy idealnej strukturze równa jest długości kryształu wzdłuż osi *b*. Widmo absorpcyjne w podczerwieni w



Rys. 1.5. Absorpcja oscylatora —OH w zakresie pierwszego nadtonu ($\tilde{\nu} = 6868$ cm^{-1}): *a*) pasmo absorpcyjne $c = 0{,}15(3)$ mol·l^{-1}, $l = 3{,}00$ cm, *b*) zależność absorbancji od stężenia pentachlorofenolu w roztworach w CCl_4, $l = 1{,}00$ cm, $\tilde{\nu} = 6870$ cm^{-1} (według [7])

zakresie pierwszego nadtonu o częstości równej w przybliżeniu $2\tilde{\nu}_{OH\cdots O}$ jest, zgodnie z oczekiwaniem, o wiele silniej przesunięte w kierunku niższych częstości, a przy tym bardziej złożone (rys. 1.7). Przesunięcie spektralne w zakresie nadtonów jest w przybliżeniu dwa razy większe od $\Delta\tilde{\nu}$ określonego definicją (1.9) i wynosi w tym przypadku około 300 cm^{-1} [7].

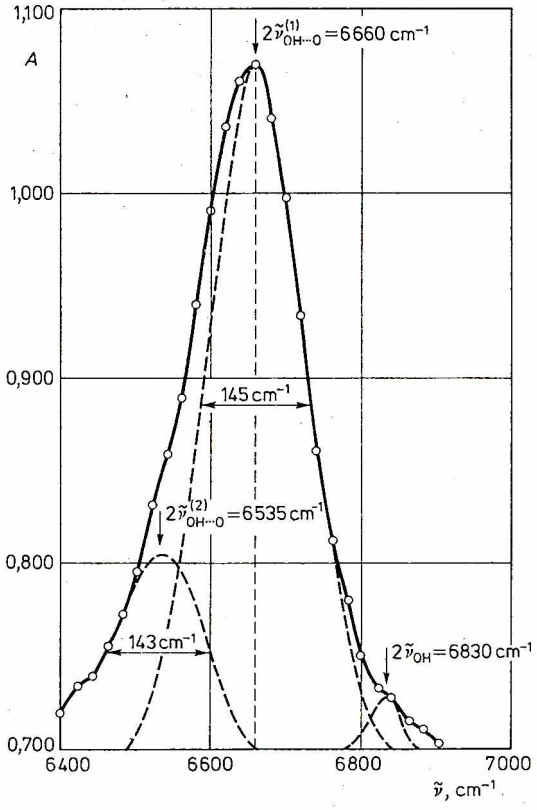
Nie jest to jednak jedyna możliwa faza krystaliczna tego związku. Okazuje się, że przy ogrzewaniu kryształów wyhodowanych z roztworu, w temp. 63° C zachodzi w nich przemiana fazowa [7], w wyniku czego znika pasmo pokazane na rys. 1.7. Pojawia się natomiast proste przejście absorpcyjne, odpowiadające obrazowi



Rys. 1.6. Fragment łańcucha cząsteczek w fazie II pentachlorofenolu (temp. pokojowa). Kółkami zaznaczono reszty pentachlorofenylowe, —C_6Cl_5

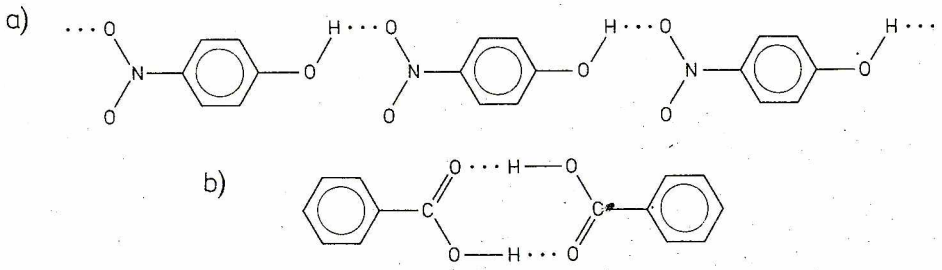
przedstawionemu na rys. 1.5 i charakterystyczne dla monomerów w roztworze. Świadczy to o tym, że faza pentachlorofenolu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym przestaje być trwała w temp. wyższej niż 63°C, a zamiast niej powstaje faza o innej strukturze, zbudowana z izolowanych cząsteczek. Faza ta jest nieuporządkowana: cząsteczki zajmują w niej węzły o symetrii C_i, choć same nie są centrosymetryczne. W takim przypadku *postulat zgodności symetrii węzła z symetrią cząsteczki może być realizowany tylko statystycznie* w taki sposób, że każda z nich zajmuje w sposób przypadkowy jedno z sześciu możliwych położeń względem normalnej do pierścienia [9]. Być może, iż w wyższych temperaturach nieporządek ten ma charakter dynamiczny, tj. cząsteczki dokonują „przeskoków" o 60° dookoła normalnej do pierścienia benzenowego. Przykład ten wskazuje, że możemy mieć fazy krystaliczne bez wiązania wodorowego, mimo iż cząsteczki mają atomy —XH i Y zdolne do jego utworzenia.

Często tworzy się wiązanie wodorowe w krysztale w taki sposób, że cała cząsteczka znajduje się w łańcuchu głównym. Przykładem takiej sytuacji może być wiązanie „ogon–głowa" w krysztale *p*-nitrofenolu [10], przedstawione schematycznie na rys. 1.8. Bardzo silne wiązania wodorowe występują między cząsteczkami kwasów karboksylowych, w wyniku czego tworzą się dimery, a niekiedy układy



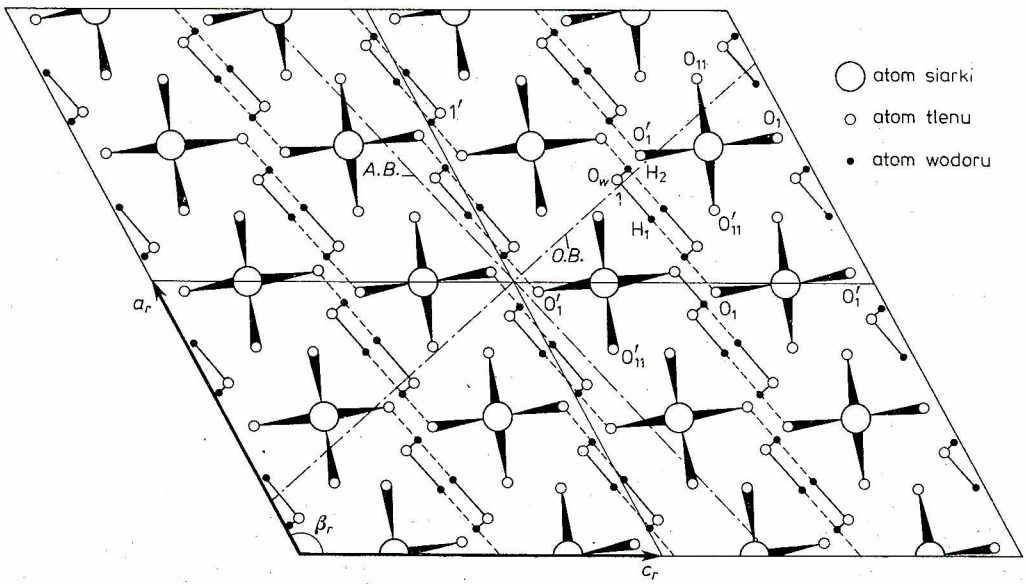
Rys. 1.7. Widmo absorpcyjne nadtonu OH···O w krysztale pentachlorofenolu w fazie II (według [7])

pierścieniowe złożone z większej liczby jednostek. Przykładem jest kwas benzoesowy, którego cząsteczki w roztworze benzenowym są praktycznie zasocjowane w dimery. W krysztale również nie ma cząsteczek monomerycznych i struktura składa się z dimerów [11], które można uważać za autonomiczne jednostki strukturalne (rys. 1.8*b*).



Rys. 1.8. Przykłady wiązań wodorowych w kryształach molekularnych: *a*) „ogon–głowa" w *p*-nitrofenolu, *b*) dimery kwasu benzoesowego

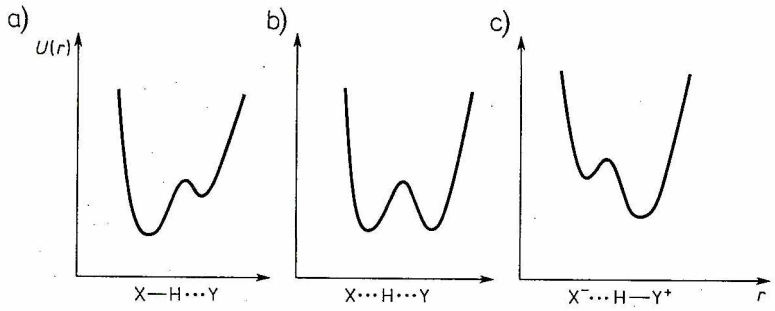
Jednym z bardzo interesujących przykładów jest struktura kryształu gipsu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, której rzut na płaszczyznę łupliwości przedstawiono na rys. 1.9 według danych strukturalnych z pracy [12]. Rzut ten został uproszczony przez opuszczenie jonów Ca^{2+}. Kryształ gipsu składa się z jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-}, których symetria jest bliska kuli, oraz z cząsteczek wody, połączonych wiązaniami wodorowymi. Symetria tych cząsteczek, C_{2v}, jest niższa od symetrii jonów i można oczekiwać, iż anizotropia fizycznych właściwości kryształu uwarunkowana będzie przede wszystkim anizotropią dipoli wody i ich rozkładu w sieci krystalicznej.



Rys. 1.9. Rzut struktury kryształu gipsu na płaszczyznę (010) (jony Ca^{2+} pominięto). Widać związek między ułożeniem dipoli H_2O a głównymi kierunkami optycznymi *O.B.* i *A.B.* (według [13])

Rzeczywiście, na płaszczyźnie łupliwości (010) możemy wyróżnić dwie prostopadłe do siebie linie, charakterystyczne ze względu na rozkład cząsteczek H_2O (*A.B.* i *O.B.* na rys. 1.9). Okazuje się, że linie te odpowiadają doświadczalnie wyznaczonym osiom głównym elipsoidy współczynnika refrakcji na tej płaszczyznie [13]. Trzecia oś tej elipsoidy jest równoległa do krystalograficznej osi *b*, zgodnie z przewidywaniami zasady Neumanna. Właściwościami optycznymi tego kryształu zajmiemy się bardziej szczegółowo w rozdz. 6.

Na koniec warto jeszcze wspomnieć o sytuacji protonu w układzie —X—H···Y—, którą można opisać za pomocą krzywej energii potencjalnej. Zasadnicze typy krzywych, wprowadzone przez Sobczyka w celu klasyfikacji wiązań wodorowych [14], przedstawiono na rys. 1.10. Najczęściej spotykamy się z przypadkiem (*a*), tj. z asymetryczną krzywą o dwóch minimach. Odpowiada ona układowi X—H···Y przy dużych i średnich odległościach skrajnych atomów X, Y.



Rys. 1.10. Typy krzywych energii potencjalnej wiązań wodorowych: *a*) proton przebywa w minimum po lewej stronie, *b*) proton położony jest symetrycznie, *c*) proton przebywa w minimum po prawej stronie (struktura jonowa)

Tę sytuację protonu można interpretować w taki sposób, że przebywa on w zasadzie w pobliżu jądra X; możliwe są — choć mało prawdopodobne — przeskoki w kierunku jądra Y. Ich częstość zależy od wysokości bariery potencjału dzielącej oba położenia i od temperatury, rządzącej obsadzeniem dyskretnych stanów oscylacyjnych protonu. W drugim skrajnym przypadku, (*c*), nastąpiło przejście protonu od X do Y z utworzeniem struktury jonowej mostka, $X^- \cdots H—Y^+$. Przypadki takie występują w bardzo krótkich (silnych) wiązaniach wodorowych. Wreszcie w sytuacji (*b*) krzywa energii potencjalnej jest symetryczna, co odpowiada jednakowemu prawdopodobieństwu przebywania protonu wokół każdego z jąder. Każdemu ze stanów przedstawionych krzywymi towarzyszy układ dyskretnych stanów energetycznych protonu.

1.3.2. Oddziaływania donorowo-akceptorowe

Oddziaływania donorowo-akceptorowe są to oddziaływania między dwiema cząsteczkami, z których jedna oddaje elektron (donor, D), *druga zaś go przyjmuje* (akceptor, A). Stan równowagi w takim układzie przedstawia równanie

$$A + D \rightleftarrows A^{\delta-} + D^{\delta+} \tag{1.10}$$

przy czym δ jest ułamkiem, $0 \leqslant \delta \leqslant 1$. Powyższy zapis ma charakter probabilistyczny, wynikający z opisu tych oddziaływań za pomocą pojęć mechaniki kwantowej. Nie jest bowiem możliwe, by ułamek elektronu mógł zostać przeniesiony od jednej cząsteczki do drugiej. Niech ψ_1 będzie funkcją falową opisującą stan układu A+D, ψ_2 zaś funkcją falową odpowiadającą stanowi $A^- + D^+$. Stan podstawowy kompleksu, przedstawiony równ. (1.10), opisuje funkcja będąca kombinacją liniową ψ_1 i ψ_2

$$\psi_p = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 \tag{1.11}$$

Współczynniki a_1 i a_2 są miarą prawdopodobieństwa wystąpienia w stanie podstawowym kompleksu konfiguracji, odpowiednio, molekularnej (a_1) i jonowej (a_2); zatem

$$a_1^2 + a_2^2 = 1 \tag{1.12}$$

przy czym $a_1 \gg a_2$.

Spektralny skutek tych oddziaływań jest podobny do skutku wiązania wodorowego: energia wiązania jednego elektronu donora ulega obniżeniu, w wyniku czego kompleks donorowo-akceptorowy jest z reguły zabarwiony, mimo iż poszczególne składniki mogą być bezbarwne. Absorpcja występuje często w widzialnym zakresie widma, a częstość ν_{DA}, odpowiadająca maksimum pasma absorpcyjnego, jest dość dobrze opisywana wyrażeniem [15]

$$h\nu_{DA} = I_D - E_A - W_{DA} \tag{1.13}$$

w którym I_D jest energią jonizacji cząsteczki donora, E_A – energią przyłączenia elektronu do cząsteczki akceptora, W_{DA} – energią oddziaływań między jonem donora i jonem akceptora. *Po pochłonięciu fotonu o energii* $h\nu_{DA}$ *kompleks przechodzi w stan wzbudzony*, a równowaga opisana równaniem (1.10) przesuwa się na stronę prawą. Funkcja falowa dla stanu wzbudzonego, ψ_e, ma postać analogiczną do równ. (1.11)

$$\psi_e = b_1 \psi_1 + b_2 \psi_2 \tag{1.14}$$

przy czym spełniony jest warunek

$$b_1^2 + b_2^2 = 1 \tag{1.15}$$

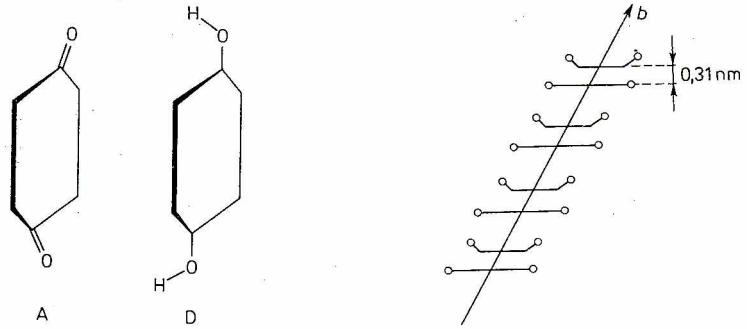
ale zwykle $b_1 \ll b_2$.

Pełnemu przejściu elektronu, $\delta = 1$, odpowiada powstanie jonów, z których każdy ma jeden elektron o niesparowanym spinie (jonorodniki). Świadczy o tym sygnał paramagnetycznego rezonansu elektronowego oraz przewodnictwo jonowe związku po jego rozpuszczeniu w (słabo) polarnym rozpuszczalniku. Energia oddziaływania D–A wynosi od 20 do 40 $kJ \cdot mol^{-1}$ (0,2–0,4 eV na cząsteczkę).

Typowymi donorami elektronów są cząsteczki węglowodorów aromatycznych, metylowych pochodnych benzenu i związków wielopierścieniowych oraz amin aromatycznych. Akceptorami elektronów są cząsteczki chlorowców (zwłaszcza brom, jod), polinitrowych pochodnych benzenu (np. trinitrobenzen), a zwłaszcza

często stosowanych tetrachlorobenzochinonu (chloranilu) oraz tetracyjanoetylenu (TCNE).

Charakterystycznymi właściwościami kompleksów donorowo-akceptorowych są: absorpcja promieniowania w zakresie bardziej długofalowym niż zakres absorpcji każdego ze składników oraz duże na ogół przewodnictwo elektronowe w stanie stałym. Wynika ono z charakterystycznego ustawienia cząsteczek w stosy – często naprzemiennie, jeśli są to kompleksy pochodnych benzenu. Przeglądu elektrycznych właściwości kompleksów donorowo-akceptorowych dokonali w swej monografii Pigoń i współautorzy [16]. Przykład typowej struktury kompleksu złożonego z dwóch cząsteczek płaskich, chinonu i hydrochinonu, przedstawiony jest na rys. 1.11. W krysztale tego związku, zwanego chinhydronem, ułożenie



Rys. 1.11. Konfiguracja cząsteczki typowego kompleksu donorowo-akceptorowego chinon–hydrochinon i ułożenie cząsteczek w krysztale (schematycznie)

cząsteczek również jest równoległe. Powstają stosy cząsteczek, na przemian donora i akceptora, wzdłuż krystalograficznej osi *b*, stanowiącej kierunek najlepszego przewodnictwa elektrycznego kryształu. Odległość płaszczyzn pierścieni, 0,31 nm, jest nieco mniejsza od przeciętnej w zwykłych oddziaływaniach van der Waalsa.

Literatura

1. Purcell E. M., „Elektryczność i magnetyzm", PWN, Warszawa 1971 (tłum. z ang.).
2. Kitajgorodski A. I., „Kryształy molekularne", PWN, Warszawa 1976 (tłum. z ros.).
3. Williams D. E., *J. Chem. Phys.*, **47**, 4680 (1967); **45**, 3770 (1966).
4. Shmueli U., Goldberg I., *Acta Cryst.*, **B29**, 2466 (1973).
5. Luty T., *Acta Phys. Polon.*, **A41**, 475 (1972).
6. Nakamoto A., Margoshes M., Rundle R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955).
7. Rohleder J. W., Jakubowski B., *Acta Phys. Polon.*, **31**, 1047 (1967).
8. Sakurai T., *Acta Cryst.*, **15**, 1164 (1962).
9. Fulińska-Wójcik G., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **A49**, 485 (1976).
10. Coppens Ph., Praca doktorska, Amsterdam. 1960.
11. Sim G. A., Robertson J. M., Goodwin T. H., *Acta Cryst.*, **8**, 157 (1955).
12. Atoji M., Rundle R. E., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1306 (1958).
13. Rohleder J. W., *Roczniki Chemii*, **46**, 2089 (1972).
14. Sobczyk L., *Roczniki Chemii*, **29**, 1081 (1955).
15. Briegleb G., „Elektronen-Donator-Akzeptor Komplexe", Springer Verlag, Berlin 1961.
16. Pigoń K., Gumiński K., Vetulani J., „Półprzewodniki organiczne", WNT, Warszawa 1964.

2. TENSORY DRUGIEGO RZĘDU I ICH WŁAŚCIWOŚCI

Wiele właściwości fizycznych kryształu anizotropowego zależy od kierunku pomiaru w sposób charakterystyczny dla wielkości reprezentowanych tensorami. Wśród nich najczęściej spotykane są tensory drugiego rzędu i wyłącznie nimi zajmiemy się w dalszym ciągu. Nacisk położymy bardziej na interpretację sensu fizycznego i zastosowanie podanych zależności niż na ścisłość wywodu. Szczegóły te może Czytelnik znaleźć w literaturze, zestawionej na końcu rozdziału [1–3].

2.1. Definicja tensora

Tensory mają liczne zastosowania w fizyce ciała stałego z tego względu, że wiele wielkości fizycznych wykazuje zależność od kierunku, w którym je mierzymy, tj. ma cechę anizotropii. Anizotropia wielkości fizycznych łączy się bezpośrednio z symetrią samego ciała krystalicznego, ponieważ *właściwości materii zależą nie tylko od właściwości samych elementów strukturalnych* (atomów, jonów, cząsteczek), z których jest zbudowana, *lecz także od regularności ich rozmieszczenia w sieci przestrzennej*. Na przykład kryształ chlorku sodu składa się z jonów Na^+ i Cl^- o symetrii kulistej, które w krysztale idealnym rozmieszczone są bardzo regularnie: zajmują węzły sieci przestrzennej, zbudowanej z sześcianów. Tak wysoka symetria kryształu sprawia, że na przykład właściwości dielektryczne w każdym kierunku są takie same, wobec czego do ich opisu wystarczy podać tylko jedną liczbę. Inaczej rzecz się ma, na przykład, z kryształem benzenu. Wprawdzie cząsteczki benzenu o kształcie bardzo zbliżonym do sześciobocznej tafli mają jeszcze wysoką symetrię, jednak ich rozmieszczenie w sieci przestrzennej jest o wiele mniej symetryczne niż jonów w sieci chlorku sodu. Jest to uwarunkowane występowaniem sił działających między elementami strukturalnymi i powoduje, że względna przenikalność dielektryczna kryształu benzenu zależy od kierunku, w którym ją mierzymy; przenikalności tej nie można już wyrazić jedną tylko liczbą.

Tensorem nazywać będziemy każdy liniowy operator $\mathbf{T}$, *wiążący z sobą dwa wektory* $\boldsymbol{p}$ *i* $\boldsymbol{q}$ *w zależność*

$$\boldsymbol{p} = \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{q} \tag{2.1}$$

Według tej definicji każdemu wektorowi $\boldsymbol{q}$ odpowiada inny wektor $\boldsymbol{p}$, przy czym przyporządkowanie to ma dwie podstawowe cechy.

1. Słuszne jest w każdym ortogonalnym układzie współrzędnych. W określonym układzie $x_1 x_2 x_3$ wektory $\boldsymbol{p}$ i $\boldsymbol{q}$ mają określone składowe, również składowe $\mathbf{T}$ mają określone wartości. Jeśli zmienimy układ odniesienia na nowy, $x_1' x_2' x_3'$, to na ogół zmienią się składowe wszystkich trzech elementów w równ. (2.1), ale równość zostanie dalej zachowana. W tym sensie równanie (2.1) jest niezmiennicze względem wyboru układu współrzędnych pod warunkiem, że przekształcenie $x_1 x_2 x_3$ w $x_1' x_2' x_3'$ nie zmienia metryki układu. Zachowaniem się wektorów i tensorów przy zmianie układu współrzędnych zajmiemy się dalej w tym rozdziale.

2. Przyporządkowanie (2.1) jest liniowe, to znaczy, że dla dowolnych wektorów $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{v}$ i dowolnych liczb s, t słuszna jest relacja

$$\mathbf{T}(s\boldsymbol{q}+t\boldsymbol{v}) = s\mathbf{T}\boldsymbol{q}+t\mathbf{T}\boldsymbol{v} \tag{2.2}$$

Iloczyn $\mathbf{T}\boldsymbol{q}$ jest więc wektorem. Aby znaleźć jego składowe, oznaczmy przez $\boldsymbol{e}_1$, $\boldsymbol{e}_2$, $\boldsymbol{e}_3$ trzy wersory w układzie $x_1 x_2 x_3$, równoległe, odpowiednio, do osi tego układu. Iloczyn, np. $\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2$, jest również wektorem, a jego składowymi są $(\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2)_1$, $(\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2)_2$, $(\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2)_3$. Pomnożenie tego wektora skalarnie przez jakikolwiek wersor, np. $\boldsymbol{e}_1$, wybiera spośród tych trzech tylko jedną składową: $(\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2)_1$. Wynik takiego mnożenia jest więc liczbą, którą oznaczymy przez T_{12}

$$\boldsymbol{e}_1 \cdot (\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2) = (\mathbf{T}\boldsymbol{e}_2)_1 = T_{12}$$

Przy zmianie porządku wersorów otrzymamy analogicznie

$$\boldsymbol{e}_2 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_1 = T_{21}$$

Ogólnie, związek

$$\boldsymbol{e}_i \mathbf{T}\boldsymbol{e}_k = T_{ik} \tag{2.3}$$

będziemy uważali za definicję składowych tensora $\mathbf{T}$ w układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$.

Wróćmy teraz do problemu przedstawienia wektora $\mathbf{T}\boldsymbol{q}$. W układzie $x_1 x_2 x_3$ wektor $\boldsymbol{q}$ możemy zapisać w postaci

$$\boldsymbol{q} = q_1 \boldsymbol{e}_1 + q_2 \boldsymbol{e}_2 + q_3 \boldsymbol{e}_3$$

Wobec tego oraz na podstawie równ. (2.2)

$$\mathbf{T}\boldsymbol{q} = q_1 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_1 + q_2 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_2 + q_3 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_3$$

Ponieważ

$$\boldsymbol{e}_1 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_i = T_{1i} \qquad \boldsymbol{e}_2 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_i = T_{2i} \qquad \boldsymbol{e}_3 \mathbf{T}\boldsymbol{e}_i = T_{3i}$$

zatem

$$\mathbf{T}\boldsymbol{e}_i = T_{1i} \boldsymbol{e}_1 + T_{2i} \boldsymbol{e}_2 + T_{3i} \boldsymbol{e}_3 \ .$$

oraz

$$\begin{aligned}\mathbf{T}\boldsymbol{q} &= q_1(T_{11}\,\boldsymbol{e}_1 + T_{21}\,\boldsymbol{e}_2 + T_{31}\,\boldsymbol{e}_3) + \\ &+ q_2(T_{12}\,\boldsymbol{e}_1 + T_{22}\,\boldsymbol{e}_2 + T_{32}\,\boldsymbol{e}_3) + \\ &+ q_3(T_{13}\,\boldsymbol{e}_1 + T_{23}\,\boldsymbol{e}_2 + T_{33}\,\boldsymbol{e}_3) = \\ &= (T_{11}\,q_1 + T_{12}\,q_2 + T_{13}\,q_3)\,\boldsymbol{e}_1 + \\ &+ (T_{21}\,q_1 + T_{22}\,q_2 + T_{23}\,q_3)\,\boldsymbol{e}_2 + \\ &+ (T_{31}\,q_1 + T_{32}\,q_2 + T_{33}\,q_3)\,\boldsymbol{e}_3 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Przy użyciu wskaźników rozpisanie wektora $\mathbf{T}\boldsymbol{q}$ na składowe ma krótszą postać

$$\begin{aligned}\mathbf{T}\boldsymbol{q} &= (T_{1j}\,q_j)\,\boldsymbol{e}_1 + (T_{2j}\,q_j)\,\boldsymbol{e}_2 + (T_{3j}\,q_j)\,\boldsymbol{e}_3 = \\ &= T_{ij}\,q_j\,\boldsymbol{e}_i \end{aligned} \tag{2.5}$$

W zapisie równ. (2.5) zastosowaliśmy dwukrotnie konwencję automatycznego sumowania po powtarzającym się wskaźniku, z opuszczeniem znaku $\sum$.

Wykonanie mnożenia wektora przez tensor, jak też i różnych przekształceń wektora lub tensora do nowego układu współrzędnych, staje się znacznie bardziej przejrzyste, jeśli zastosujemy operacje znane w rachunku macierzowym. W celu ich zastosowania przypiszemy tensorowi macierz

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

wektory zaś traktować będziemy jak macierze jednokolumnowe

$$\boldsymbol{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

Symbolowi $\boldsymbol{q}^T$ odpowiada macierz jednowierszowa (transponowana)

$$\boldsymbol{q}^T = (q_1\ q_2\ q_3) \tag{2.8}$$

W powyższym zapisie iloczyn $\mathbf{T}\boldsymbol{q}$ równoważny jest mnożeniu dwóch macierzy

$$\mathbf{T}\boldsymbol{q} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} \tag{2.9}$$

Za pomocą tej symboliki można przedstawić w prostej postaci również inne działania na wektorach i tensorach. Na przykład iloczyn skalarny S wektorów $\boldsymbol{p}$ i $\boldsymbol{q}$ ma postać

$$S = \boldsymbol{p}^T \cdot \boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}^T \cdot \boldsymbol{p} \tag{2.10}$$

W myśl definicji (2.1) wynik mnożenia wektora q przez tensor $\mathbf{T}$ jest zawsze jakimś nowym wektorem p. Składowe tego wektora podaje równ. (2.4) lub (2.9). Zwróćmy uwagę na fakt, że kierunki p i q są na ogół różne. Kąt zawarty między nimi możemy obliczyć z definicji iloczynu skalarnego (2.10); korzystając z niej, mamy

$$\cos\varphi = \frac{q^T \cdot p}{|q|\,|p|} = \frac{q^T \mathbf{T} q}{|q|\,|p|} \tag{2.11}$$

gdzie symbole $|q|$ i $|p|$ oznaczają długości obu wektorów. Pewne szczególne sytuacje, w których wektory p i q są do siebie równoległe, mają duże znaczenie zarówno w algebrze tensorów, jak i w fizyce kryształów; zajmiemy się nimi w p. 2.7.

Związki między dwoma wektorami typu (2.1) są bardzo częste w fizyce, na przykład

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{E}$$

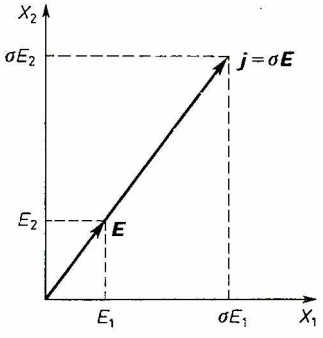
gdzie $\boldsymbol{D}$ jest wektorem indukcji elektrostatycznej, $\boldsymbol{E}$ – wektorem natężenia pola elektrycznego, ε_0 – bezwzględną przenikalnością dielektryczną próżni, $\boldsymbol{\varepsilon}$ zaś względną przenikalnością ośrodka. Zazwyczaj $\boldsymbol{\varepsilon}$ ma właściwości tensora. Podobnie w uogólnionym prawie Ohma

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{E}$$

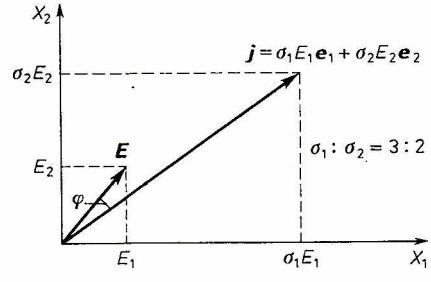
gdzie $\boldsymbol{j}$ jest gęstością prądu przewodzonego, $\boldsymbol{\sigma}$ jest przewodnictwem właściwym materiału i też ma właściwości tensora.

Przyjrzyjmy się bliżej tej ostatniej relacji. Załóżmy wpierw, że σ nie zależy od kierunku krystalograficznego, tj. mamy do czynienia z materiałem izotropowym. W takim razie każda składowa $\boldsymbol{j}$ jest proporcjonalna do odpowiedniej składowej $\boldsymbol{E}$ z tym samym współczynnikiem proporcjonalności, $j_k = \sigma E_k$, $k = 1, 2, 3$, wobec czego wektory $\boldsymbol{j}$ i $\boldsymbol{E}$ są do siebie równoległe (rys. 2.1).

W materiale anizotropowym przewodnictwo zależy od kierunku. W pewnym szczególnym układzie współrzędnych $X_1 X_2 X_3$ (układ osi głównych), do którego najwygodniej jest odnosić opis przewodzenia prądu, będziemy mieć trzy stałe materiałowe σ_1, σ_2, σ_3, na ogół różne, zwane głównymi składowymi przewodnic-



Rys. 2.1. Wektory $\boldsymbol{E}$ i $\boldsymbol{j}$ w materiale izotropowym (przypadek płaski)



Rys. 2.2. Wektory $\boldsymbol{E}$ i $\boldsymbol{j}$ w materiale anizotropowym (przypadek płaski)

twa elektrycznego. W takim przypadku winniśmy napisać

$$j_k = \sigma_k E_k \qquad k = 1, 2, 3$$

Jeśli e_i oznaczają wersory w układzie $X_1 X_2 X_3$, to wektor

$$j = \sigma_1 E_1 e_1 + \sigma_2 E_2 e_2 + \sigma_3 E_3 e_3$$

nie jest równoległy do wektora E (rys. 2.2). W ogólniejszym przypadku dowolnie zorientowanego i ortogonalnego układu $x_1 x_2 x_3$ zależności $j(E)$ mają charakter związków liniowych o postaci analogicznej do równ. (2.4)

$$j_k = \sigma_{kl} E_l \qquad k = 1, 2, 3$$

Widzimy, że opis przewodnictwa elektrycznego kryształu w przypadkowo dobranym układzie współrzędnych wymaga dziewięciu stałych materiałowych σ_{kl}, stanowiących składowe tensora przewodnictwa właściwego. Zobaczymy później, że nie wszystkie są niezależne.

Warto zauważyć, że anizotropia przewodnictwa materiału pociąga za sobą wystąpienie tzw. przepływów poprzecznych. Jeśli bowiem pole elektryczne przyłożone jest na przykład w kierunku osi x_1, czyli $E(E_1, 0, 0)$, to mamy nie tylko $j_1 = \sigma_1 E_1$, lecz także $j_2 = \sigma_{21} E_1$ oraz $j_3 = \sigma_{31} E_1$. Tym samym istnieją niezerowe składowe wektora gęstości prądu w kierunkach prostopadłych do kierunku przyłożonego pola.

Wielkości fizyczne o charakterze tensorowym, którymi będziemy się interesowali w tej książce, należą do grupy tensorów o dziewięciu składowych, noszących nazwę tensorów drugiego rzędu. Wektory o trzech składowych możemy formalnie uważać za tensory pierwszego rzędu. W tej nomenklaturze wielkościom stałym odpowiadają tensory rzędu zerowego. Znane są również tensory rzędu wyższego niż drugi, na przykład tensor współczynników piezoelektrycznych lub tensory opisujące właściwości sprężyste materiału.

Tabela 2.1

Przykłady tensorów drugiego rzędu

Wektor przyłożony q	Wielkość tensorowa $\mathbf{T}$	Wektor indukowany p	Związek
Natężenie pola elektrycznego	właściwe przewodnictwo elektryczne	gęstość natężenia prądu	$j = \sigma E = -\sigma \nabla V$
Natężenie pola elektrycznego	przenikalność dielektryczna	indukcja elektrostatyczna	$D = \varepsilon_0 \varepsilon E$
Gradient temperatury	właściwe przewodnictwo cieplne	gęstość prądu cieplnego	$h = -k \nabla T$
Natężenie pola magnetycznego	przenikalność magnetyczna	indukcja magnetyczna	$B = \mu_0 \mu H$
Natężenie pola elektrycznego	polaryzowalność elementu strukturalnego	moment dipolowy	$p = \alpha E$

Sens fizyczny poszczególnych składowych tensora drugiego rzędu możemy rozumieć w następujący sposób. Niech w przykładzie z przewodnictwem elektrycznym pole jest przyłożone w kierunku x_2, natomiast gęstość prądu mierzona jest w kierunku osi x_3; wówczas

$$j_3 = \sigma_{32} E_2 \quad \text{oraz} \quad \sigma_{32} = j_3/E_2$$

Wyrażenie to podaje sposób pomiaru składowej σ_{32} i możemy je uważać za eksperymentalną interpretację tej składowej. Ogólniejszą definicję wartości wielkości tensorowej w zadanym kierunku podamy w p. 2.5.

Przykłady różnych wielkości, którym odpowiadają tensory drugiego rzędu, zestawione są w tab. 2.1.

2.2. Tensory symetryczne i antysymetryczne

Jak wynika z poprzedniego paragrafu, iloczyn skalarny $\boldsymbol{e}_i \cdot (\mathbf{T}\boldsymbol{e}_j)$ jest z definicji równy składowej T_{ij} tensora $\mathbf{T}$. Składowa ta jest na ogół różna od $T_{ji} = \boldsymbol{e}_j \mathbf{T} \boldsymbol{e}_i$. Mogą zajść dwie sytuacje szczególne, stanowiące podstawę klasyfikacji tensorów drugiego rzędu na symetryczne i antysymetryczne. Mianowicie, jeżeli

$$T_{ij} = T_{ji} \tag{2.12}$$

wówczas również

$$\boldsymbol{q}\mathbf{T}\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}\mathbf{T}\boldsymbol{q}$$

dla dowolnych $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{v}$ i *tensor* $\mathbf{T}$ jest *symetryczny*. W przypadku gdy

$$T_{ij} = -T_{ji} \tag{2.13}$$

lub

$$\boldsymbol{q}\mathbf{T}\boldsymbol{v} = -\boldsymbol{v}\mathbf{T}\boldsymbol{q}$$

$\mathbf{T}$ jest *tensorem antysymetrycznym*.

Symetryczny tensor ma postać

$$\mathbf{T}_s = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix} \tag{2.14}$$

czyli ma najwyżej sześć różnych składowych. Dla tensora antysymetrycznego natomiast mamy

$$T_{ii} = -T_{ii} \quad \text{czyli} \quad T_{ii} = 0$$

oraz

$$\mathbf{T}_a = \begin{bmatrix} 0 & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & 0 & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & T_{12} & T_{13} \\ -T_{12} & 0 & T_{23} \\ -T_{13} & -T_{23} & 0 \end{bmatrix} \tag{2.15}$$

Interesujące jest, że *tensor antysymetryczny drugiego rzędu można zastąpić wektorem.* Jest tak dlatego, że – jak zobaczymy później – tensory te opisują obrót ciała sztywnego. Trzy niezerowe składowe $\mathbf{T}_a$ zawierają bowiem wszystkie trzy informacje potrzebne do zdefiniowania takiego obrotu: wielkość (kąta obrotu), kierunek (osi obrotu) i zwrot. Aby tę równoważność zobaczyć, oznaczmy składowe $\mathbf{T}_a$ w następujący sposób:

$$\begin{aligned} T_{12} &= -T_{21} = -T_3 \\ T_{13} &= -T_{31} = T_2 \\ T_{23} &= -T_{32} = -T_1 \end{aligned} \tag{2.16}$$

przy czym relacje między wskaźnikami odpowiadają porządkowi antycyklicznemu. Mamy wówczas

$$\mathbf{T}_a \cdot \boldsymbol{q} = e_1(-T_3 q_2 + T_2 q_3) + e_2(T_3 q_1 - T_1 q_3) + e_3(-T_2 q_1 + T_1 q_2)$$

Wyrażenia w nawiasach są niczym innym, jak składowymi iloczynu wektorowego, w którym jednym z czynników jest wektor $\boldsymbol{T}_a$ o składowych (2.16). Zatem

$$\mathbf{T}_a \cdot \boldsymbol{q} = \boldsymbol{T}_a \times \boldsymbol{q} \tag{2.17}$$

Tensory można dodawać, a więc także rozkładać je na sumę dwu lub więcej składników. Jeśli bowiem słuszna jest relacja

$$\mathbf{T}\boldsymbol{q} = \mathbf{T}_1 \boldsymbol{q} + \mathbf{T}_2 \boldsymbol{q}$$

to także

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 \tag{2.18}$$

W szczególności *dowolny asymetryczny tensor* $\mathbf{T}$ *możemy jednoznacznie rozłożyć na tensor symetryczny* $\mathbf{T}_s$ *i antysymetryczny* $\mathbf{T}_a$. Mamy bowiem

oraz

$$\begin{aligned} T_{ik} &= (T_s)_{ik} + (T_a)_{ik} \\ T_{ki} &= (T_s)_{ik} - (T_a)_{ik} \end{aligned} \tag{2.19}$$

Stąd

$$\mathbf{T}_s = \begin{bmatrix} T_{11} & \frac{1}{2}(T_{12}+T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13}+T_{31}) \\ & T_{22} & \frac{1}{2}(T_{23}+T_{32}) \\ & & T_{33} \end{bmatrix} \tag{2.20}$$

oraz

$$\mathbf{T}_a = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}(T_{12}-T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13}-T_{31}) \\ & 0 & \frac{1}{2}(T_{23}-T_{32}) \\ & & 0 \end{bmatrix} \tag{2.21}$$

2.3. Właściwości transformacyjne wektora i tensora

Przypuśćmy, że mamy zadany tensor **T** wiążący wektory $\boldsymbol{p}$ i $\boldsymbol{q}$ w zależność $\boldsymbol{p} = \mathbf{T}\boldsymbol{q}$. W ortogonalnym układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$ składowe **T** mają określone wartości T_{ik}. Wybieramy teraz nowy układ współrzędnych $x'_1 x'_2 x'_3$, też ortogonalny i prawoskrętny. Jakie będą składowe wektorów $\boldsymbol{p}'$ i $\boldsymbol{q}'$ w tym nowym układzie? Jak zmienią się składowe tensora, T_{ik}? Odpowiedź na to pytanie stanowi treść zagadnienia, zwanego transformacją składowych wektora lub tensora przy zmianie układu współrzędnych.

Ogólnie biorąc, zmiana układu współrzędnych może wyniknąć na skutek działania dwóch różnych operacji:

1. Równoległego przesunięcia układu współrzędnych. Przy takim przesunięciu osie układu nowego są równoległe do odpowiednich osi układu starego, tj. $x_1 \| x'_1$, $x_2 \| x'_2$, $x_3 \| x'_3$. Przy takiej operacji zmieniają się współrzędne końca i początku wektora $\boldsymbol{p}$, ale każda z jego składowych, $\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{e}_i = |p| \cos \varphi_i$, $i = 1, 2, 3$, nie ulega zmianie. W takim razie

$$\boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p} \qquad \boldsymbol{q}' = \boldsymbol{q} \tag{2.22}$$

Jeśli tensor w układzie x'_i oznaczymy przez τ, to możemy napisać $\boldsymbol{p}' = \tau \boldsymbol{q}'$, ale także $\boldsymbol{p} = \mathbf{T}\boldsymbol{q}$. Stąd, wobec (2.22)

$$\tau = \mathbf{T} \tag{2.23}$$

Składowe tensora również *nie ulegają zmianie wskutek równoległego przesunięcia układu współrzędnych.*

2. Obrót układu współrzędnych wokół jego początku 0. Obrót taki można opisać za pomocą macierzy **c**, stanowiącej tabelę kosinusów kierunkowych nowych osi x'_i względem układu osi starych, x_i

	x_1	x_2	x_3
x'_1	c_{11}	c_{12}	c_{13}
x'_2	c_{21}	c_{22}	c_{23}
x'_3	c_{31}	c_{32}	c_{33}

(2.24)

Na przykład element c_{21} tej macierzy jest kosinusem kąta zawartego między osiami x'_2 i x_1. Macierz **c** ma tę właściwość, że

$$\det \mathbf{c} = \pm 1 \tag{2.25}$$

przy czym znak (+) obowiązuje dla tak zwanego obrotu „właściwego", tj. nie zmieniającego skrętności układu, znak (−) występuje zaś wtedy, gdy skrętność ulega zmianie na przeciwną. Ponadto dla macierzy **c** słuszny jest związek

$$\mathbf{c}^{-1} = \mathbf{c}^T \tag{2.26}$$

w którym $\mathbf{c}^{-1}$ oznacza macierz odwrotną, a $\mathbf{c}^T$ jest macierzą przestawioną (transponowaną).

Za pomocą macierzy $\mathbf{c}$ możemy wyrazić wektory w nowym układzie współrzędnych w następujący sposób

$$p' = \mathbf{c}p \quad \text{oraz} \quad q' = \mathbf{c}q \tag{2.27}$$

Równanie (2.27) przedstawia *prawo transformacji wektora*. Transformacja odwrotna ma postać następującą

$$p = \mathbf{c}^{-1} p' = \mathbf{c}^T p' \quad \text{oraz} \quad q = \mathbf{c}^T q'$$

Można łatwo dowieść, że *transformacja* (2.27) (*także odwrotna*) *ma tę właściwość, że nie zmienia długości wektora*, tj. $|p'| = |p|$ oraz $|q'| = |q|$.

Przejdźmy obecnie do określenia związku między składowymi tensora τ w układzie x_i' i tensora $\mathbf{T}$ w układzie x_i, przy czym oba układy związane są zależnością

$$x' = \mathbf{c}x \tag{2.28}$$

x' oraz x oznaczają odpowiednio wektory o składowych $x_1' x_2' x_3'$ i $x_1 x_2 x_3$. Spełnione są następujące równości

$$p' = \mathbf{c}p = \mathbf{c}\mathbf{T}q$$

oraz

$$p' = \tau q' = \tau \mathbf{c} q$$

Wynika stąd, że $\mathbf{T}$ i τ spełniają ogólny związek

$$\tau \mathbf{c} = \mathbf{c}\mathbf{T} \tag{2.29}$$

z którego możemy otrzymać, na przykład, τ w nowym układzie współrzędnych

$$\tau = \mathbf{c}\mathbf{T}\mathbf{c}^T \tag{2.30}$$

Transformacja odwrotna ma postać

$$\mathbf{T} = \mathbf{c}^T \tau \mathbf{c}$$

W zapisie wskaźnikowym równ. (2.30) przedstawia się następująco:

$$\tau_{ik} = c_{im} T_{mn} c_{nk}^T = c_{im} c_{kn} T_{mn}$$

a pełne rozwinięcie ma postać

$$\begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & c_{31} \\ c_{12} & c_{22} & c_{32} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} \end{pmatrix}$$

Transformacja (2.30) *nie zmienia śladu tensora*, czyli $\tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} = T_{11} + T_{22} + T_{33}$ lub

$$\mathrm{Tr}\,\tau = \mathrm{Tr}\,\mathbf{T} \tag{2.31}$$

Korzystając z tej właściwości śladu możemy wprowadzić nową wielkość $\langle T \rangle$, zwaną średnią wartością wielkości fizycznej **T**

$$\mathrm{Tr}\,\tau = \mathrm{Tr}\,\mathbf{T} = 3\langle T \rangle \tag{2.32}$$

Takie wielkości mierzymy przeprowadzając eksperyment, w którym próbką jest drobnokrystaliczny i starannie wymieszany proszek badanej substancji lub pastylka sprasowana z proszku.

Właściwości transformacyjne wielkości fizycznych stanowią ważną ich cechę, związaną w istotny sposób z ich strukturą matematyczną. Zachowanie się wielkości fizycznej przy zmianie układu współrzędnych może stanowić podstawę jednoznacznego jej zaklasyfikowania. Wielkość fizyczna, która nie zależy od wyboru układu współrzędnych w sensie dotychczas dyskutowanym, jest skalarem. Wielkość, której składowe transformują się według prawa (2.27), jest wektorem. Wreszcie, jeśli składowe wielkości fizycznej transformują się według prawa (2.30), jest ona tensorem drugiego rzędu. Składowe tensorów wyższych rzędów podlegają bardziej złożonym prawom transformacji – nie będziemy ich tu omawiać.

Wśród różnych układów współrzędnych $x_1' x_2' x_3'$ istnieje zawsze taki szczególny układ $X_1 X_2 X_3$, w którym tensor **T** *przyjmuje postać diagonalną*

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{transf.}} \begin{bmatrix} \tau_1 & 0 & 0 \\ 0 & \tau_2 & 0 \\ 0 & 0 & \tau_3 \end{bmatrix}$$

Taki układ nosi nazwę układu osi głównych (osi własnych) tensora, τ_i są zaś jego wartościami głównymi (własnymi). Sposobami sprowadzania tensora do układu osi głównych zajmiemy się w p. 2.7.

2.4. Pojęcie kwadryki

Rozważmy właściwości równania

$$S_{ij} x_i x_j = 1 \tag{2.33}$$

Jeśli przyjmiemy, że $S_{ij} = S_{ji}$, to po rozpisaniu otrzymamy

$$S_{11} x_1^2 + S_{22} x_2^2 + S_{33} x_3^2 + 2S_{12} x_1 x_2 + 2S_{13} x_1 x_3 + 2S_{23} x_2 x_3 = 1$$

Równanie to przedstawia powierzchnię drugiego stopnia, zwaną *kwadryką*, o środku symetrii leżącym w początku układu współrzędnych. Powierzchnią taką może być elipsoida lub hiperboloida.

Oznaczmy przez $r(x_1 x_2 x_3)$ wektor łączący początek układu współrzędnych z dowolnym punktem tej powierzchni. Równanie (2.33) możemy wówczas zapisać krócej w postaci

$$\boldsymbol{r}^T \mathbf{S} \boldsymbol{r} = 1 \tag{2.34}$$

Przypuśćmy teraz, że zmieniamy układ współrzędnych przez obrót wokół 0 tak, że $\boldsymbol{r}' = \mathbf{c}\boldsymbol{r}$, czyli $\boldsymbol{r}'^T = \boldsymbol{r}^T \mathbf{c}^T$. Jak zmienią się współczynniki kwadryki S_{ij}? Jeśli w

nowym układzie macierz tych współczynników oznaczymy przez **R**, to możemy napisać równość

$$r'^T \mathbf{R} r' = r^T \{\mathbf{c}^T \mathbf{R} \mathbf{c}\} r = 1 \tag{2.35}$$

Ponieważ równ. (2.35) opisuje tę samą kwadrykę co równ. (2.34), musi być spełniona równość $\mathbf{S} = \mathbf{c}^T \mathbf{R} \mathbf{c}$, czyli

$$\mathbf{R} = \mathbf{c} \mathbf{S} \mathbf{c}^T \tag{2.36}$$

Wynika z tego, że nowe współczynniki kwadryki otrzymuje się przez transformację identyczną z (2.30), opisującą przekształcenia składowych tensora przy obrocie układu współrzędnych. Wobec tego powierzchnia opisywana równ. (2.33) może być uznana za geometryczny obraz tensora **S**.

Kwadryka posiada również osie główne, a ich kierunki pokrywają się z osiami głównymi $X_1 X_2 X_3$ tensora. Każdy przekrój płaszczyzną, przechodzącą przez dwie z tych osi, jest przekrojem głównym kwadryki (tensora). Równanie kwadryki zapisane w układzie osi głównych

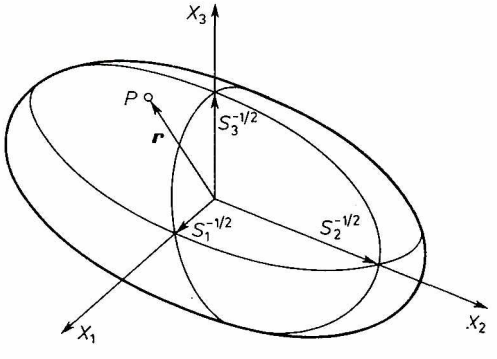
$$S_1 X_1^2 + S_2 X_2^2 + S_3 X_3^2 = 1 \tag{2.37}$$

nie zawiera wyrazów mieszanych. Jeśli wszystkie S_i są dodatnie, to porównanie ze standardową postacią równania elipsoidy

$$\frac{X_1^2}{a_1^2} + \frac{X_2^2}{a_2^2} + \frac{X_2^3}{a_3^2} = 1 \tag{2.38}$$

wskazuje, że kwadryka jest elipsoidą o długościach półosi (rys. 2.3)

$$a_i = S_i^{-1/2} \tag{2.39}$$

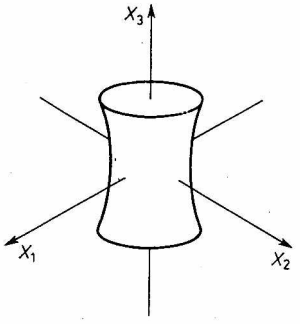


Rys. 2.3. Kwadryka jest geometryczną reprezentacją równania $r^T \mathbf{S} r = 1$; układ osi głównych, $S_i > 0$

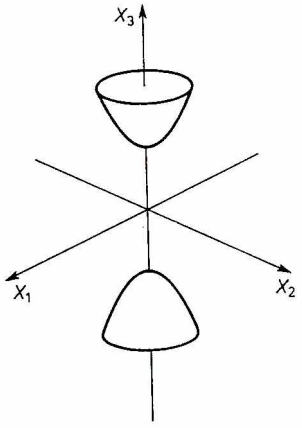
Jeśli jeden z trzech współczynników jest ujemny, to kwadryka ma kształt hiperboloidy jednopowłokowej (rys. 2.4); przy dwóch współczynnikach ujemnych hiperboloida jest dwupowłokowa (rys. 2.5). Przy wszystkich trzech współczynnikach ujemnych powierzchnia (2.37) jest urojoną elipsoidą.

Kwadryka jest więc *powierzchnią wyznaczoną przez końce wektorów* $\mathbf{r}$, *które spełniają równ.* (2.34). Na rysunku 2.6 przedstawiono w układzie współrzędnych $x_1 x_2$, zorientowanym przypadkowo względem osi głównych, przekrój główny kwadryki o współczynnikach

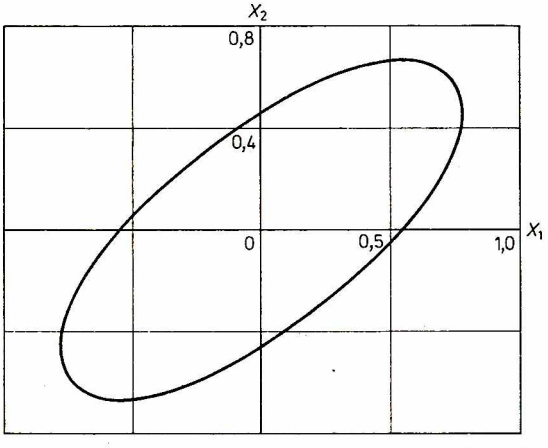
$$S_{11} = 3{,}5 \qquad S_{22} = 5 \qquad S_{12} = -6$$



Rys. 2.4. Dla S_1, $S_2 > 0$, $S_3 < 0$ kwadryka jest hiperboloidą jednopowłokową



Rys. 2.5. Dla S_1, $S_2 < 0$, $S_3 > 0$ kwadryka jes hiperboloidą dwupowłokową



Rys. 2.6. Przekrój kwadryki o równaniu $3{,}5x_1^2 + 5x_2^2 - 6x_1 x_2 = 1$

Przekrój ten opisuje równanie

$$3{,}5x_1^2 + 5x_2^2 - 6x_1 x_2 = 1$$

2.5. Wartość wielkości fizycznej w zadanym kierunku

Sprecyzujemy obecnie pojęcie wartości wielkości tensorowej w określonym kierunku, tzn. spróbujemy uzyskać odpowiedź na pytanie, jaka jest na przykład przenikalność dielektryczna kryształu w kierunku [011]? Pytanie to można rów-

nież odwrócić: mierzymy szereg wartości T_l w różnych kierunkach, określonych wektorem jednostkowym $\boldsymbol{l}$. Jak z tego zbioru danych otrzymać $\mathbf{T}$? Odpowiedzią na to „odwrócone" pytanie zajmiemy się w następnym paragrafie.

Przypuśćmy, że związek

$$\boldsymbol{p} = \mathbf{T}\boldsymbol{q}$$

lub

$$p_i = T_{ij} q_j$$

rozpatrujemy dla kryształu izotropowego. W takim przypadku

$$\mathbf{T} = T \cdot \mathbf{1}$$

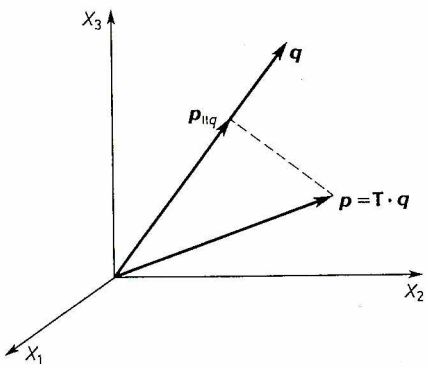
czyli tensor $\mathbf{T}$ jest iloczynem jednej liczby T przez macierz jednostkową $\mathbf{1}$. W konsekwencji wektory $\boldsymbol{p}$ i $\boldsymbol{q}$ są do siebie równoległe, wobec czego możemy napisać

$$T_q = |p|/|q| \tag{2.40}$$

Wartość T w dowolnym kierunku $\boldsymbol{q}$ uzyskujemy więc przez podzielenie długości wektora $\boldsymbol{p}$ przez długość $\boldsymbol{q}$. Oczywiście wynik tego dzielenia w każdym kierunku będzie taki sam.

W ogólnym przypadku $\boldsymbol{p}$ nie jest równoległy do $\boldsymbol{q}$. Możemy jednak zachować słuszność definicji (2.40) pod warunkiem, że przez wartość w liczniku rozumieć będziemy składową wektora $\boldsymbol{p}$ w kierunku $\boldsymbol{q}$, czyli $\boldsymbol{p}_{\| q}$ (rys. 2.7). Definicja (2.40) przyjmie wtedy ogólniejszą postać

$$T_q = \frac{|p_{\| q}|}{|q|} \tag{2.41}$$



Rys. 2.7. Wartość wielkości fizycznej $\boldsymbol{p} = \mathbf{T}\boldsymbol{q}$ w kierunku $\boldsymbol{q}$ reprezentowana jest przez długość rzutu $\boldsymbol{p}$ na $\boldsymbol{q}$

Ponieważ $\boldsymbol{p}_{\| q} = \boldsymbol{p}^T \cdot \boldsymbol{q}/|q| = \boldsymbol{q}^T \cdot \boldsymbol{p}/|q|$, jako wynik ogólny otrzymujemy

$$T_l = \boldsymbol{l}^T \mathbf{T} \boldsymbol{l} \tag{2.42}$$

gdzie $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{q}/|q|$ jest wektorem jednostkowym o kierunku $\boldsymbol{q}$. Wektor ten ma składowe l_1, l_2, l_3, które są kosinusami kierunkowymi $\boldsymbol{q}$ w układzie $x_1 x_2 x_3$. Rozpisując

równ. (2.42) otrzymamy

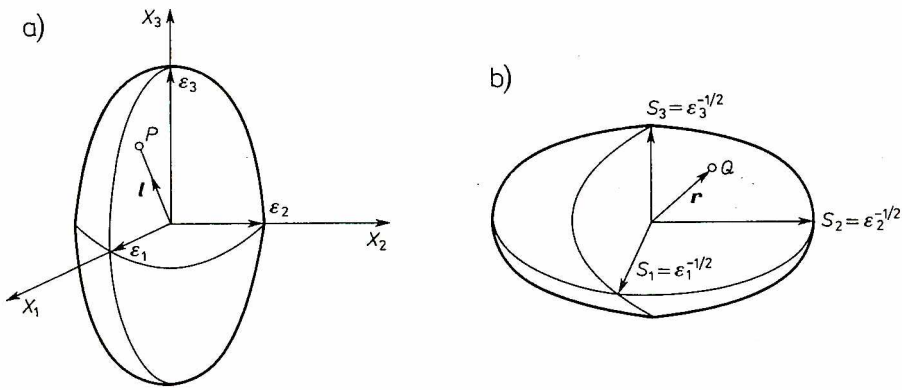
$$T_l = (l_1\, l_2\, l_3)\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}\begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix} =$$

$$= T_{11}\, l_1^2 + T_{22}\, l_2^2 + T_{33}\, l_3^2 + 2T_{12}\, l_1\, l_2 + 2T_{13}\, l_1\, l_3 + 2T_{23}\, l_2\, l_3 \qquad (2.43)$$

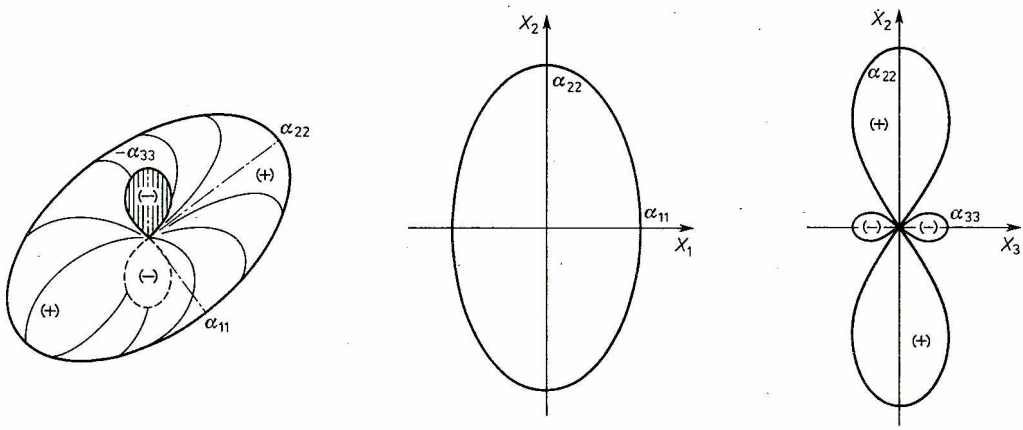
Wyrażenie to przyjmuje szczególnie prostą postać w układzie osi głównych tensora **T**. Ponieważ w tym układzie $\tau_{ik} = 0$ dla $i \neq k$, mamy

$$T_l = \boldsymbol{l}^T \boldsymbol{\tau} \boldsymbol{l} = \tau_1\, l_1^2 + \tau_2\, l_2^2 + \tau_3\, l_3^2 \qquad (2.44)$$

Równanie (2.42) lub (2.44) przedstawia nieskończony zbiór punktów tworzących powierzchnię, zwaną *powierzchnią wielkości fizycznej* **T**. Jeżeli wszystkie współczynniki tego równania, czyli wszystkie τ_i w równ. (2.44) są dodatnie, to powierzchnia wielkości fizycznej jest elipsoidą trójosiową. Przypadek taki dla względnej przenikalności dielektrycznej, ε, przedstawiony jest na rys. 2.8*a*. Punkt *P* leżący na elipsoidzie przedstawia wartość ε w kierunku określonym wektorem $\boldsymbol{l}$.

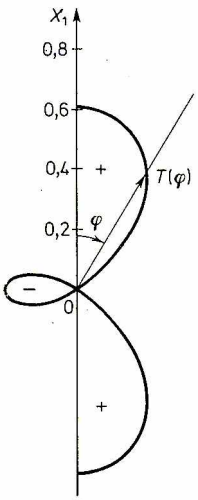


Rys. 2.8. *a*) Elipsoida względnej przenikalności dielektrycznej: $(X_1^2/\varepsilon_1^2)+(X_2^2/\varepsilon_2^2)+(X_3^2/\varepsilon_3^2) = 1$; *b*) kwadryka względnej przenikalności dielektrycznej: $\boldsymbol{r}^T \mathbf{S} \boldsymbol{r} = 1$



Rys. 2.9. Powierzchnia współczynnika rozszerzalności termicznej i jej przekroje: α_{11}, $\alpha_{22} > 0$, $\alpha_{33} < 0$

Dla porównania przedstawiono na rys. 2.8*b* obraz kwadryki o osiach odpowiadających rys. 2.8*a*. Widzimy, że kolejność osi pod względem ich długości uległa zmianie; przy tym każdy punkt $Q(X_1 X_2 X_3)$ kwadryki o współczynnikach S_i spełnia równ. (2.37). W tym przypadku obie powierzchnie są elipsoidami. Jeśli jednak choćby jeden z współczynników równ. (2.44) jest ujemny, to wygląd powierzchni wielkości różni się zasadniczo od kwadryki. Na przykład na rys. 2.9



Rys. 2.10. Przekrój powierzchni wielkości fizycznej opisywany równaniem: $T(\varphi) = 0{,}625\cos^2\varphi - 0{,}250\sin^2\varphi$

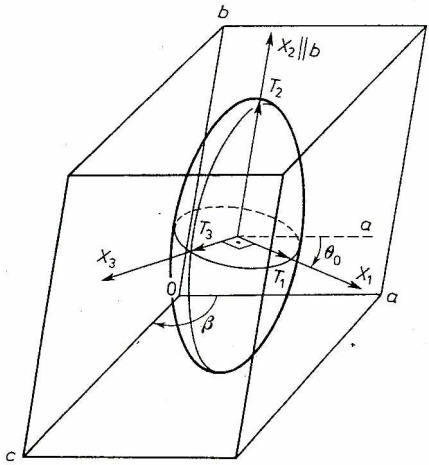
przedstawiona jest powierzchnia współczynnika rozszerzalności termicznej kryształu, dla którego $\alpha_{11}, \alpha_{22} > 0$, zaś $\alpha_{33} < 0$. Przekrój $X_2 X_3$ zawiera wartości ujemne. Ilościowy obraz przekroju (0 0 1) powierzchni $\boldsymbol{l}^T \mathbf{T} \boldsymbol{l}$ dla $T_{11} = 0{,}625$, $T_{22} = -0{,}25$ przedstawiony jest na rys. 2.10, przy czym $\boldsymbol{l}$ ma składowe $(\cos\varphi, \sin\varphi, 0)$.

2.6. Przekrój tensora płaszczyzną (010) w układzie jednoskośnym (metoda najmniejszych kwadratów)

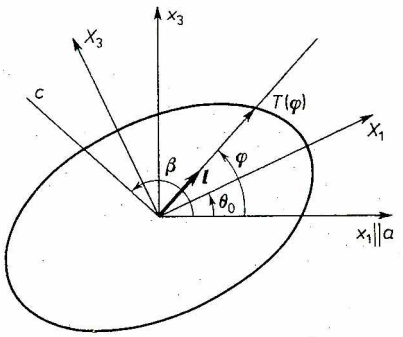
Wyrażenie (2.42) jest bardzo przydatne w badaniu kształtu przekroju tensora zadaną płaszczyzną krystalograficzną. Zagadnienie to jest ważne z doświadczalnego punktu widzenia, ponieważ często mierzymy kilka do kilkudziesięciu punktów takiego przekroju, na przykład przewodnictwa elektrycznego określonej płytki krystalicznej w znanych kierunkach, a następnie chcemy uzyskać z tych danych syntetyczny obraz przewodnictwa elektrycznego w owej płaszczyźnie, z możliwie wiarygodnymi wartościami osi głównych tego przekroju. Jest to typowe zagadnienie na zastosowanie metody najmniejszych kwadratów, która pozwala na wyznaczenie wartości tych stałych z określoną dokładnością. Taka metoda jest szczególnie użyteczna wówczas, gdy nie znamy z góry kierunków osi głównych przekroju, jak np. w płaszczyźnie (010) układu jednoskośnego. Zajmiemy się wpierw znalezieniem równania przekroju, a następnie obliczeniem długości i orientacji osi głów-

nych przy zastosowaniu rachunku wyrównawczego. Podane postępowanie może być, oczywiście, zastosowane i do innego przekroju tensora.

Orientację elipsoidy wielkości w komórce elementarnej kryształu jednoskośnego pokazano na rys. 2.11, sam przekrój zaś na rys. 2.12. Kąt θ_0, zawarty między



Rys. 2.11. Orientacja elipsoidy wielkości w jednoskośnej komórce elementarnej



Rys. 2.12. Rozkład ważnych kierunków w płaszczyźnie (010) jednoskośnej komórki elementarnej

osią X_1 i osią a kryształu, jest jedynym przy tej symetrii stopniem swobody orientacji przekroju względem osi krystalograficznych. Innymi słowy, kąt ten musi być wyznaczony doświadczalnie, ponieważ na ogół nie wiemy, z jakich danych strukturalnych ani za pomocą jakiej metody można by go obliczyć.

Mierzymy T w kierunku

$$t\begin{pmatrix}\cos(\varphi-\theta_0)\\0\\\sin(\varphi-\theta_0)\end{pmatrix}$$

względem osi głównych. Wobec tego

$$T(\varphi)=(\cos(\varphi-\theta_0)\ \ 0\ \ \sin(\varphi-\theta_0))\begin{pmatrix}\tau_1&0&0\\0&\tau_2&0\\0&0&\tau_3\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\cos(\varphi-\theta_0)\\0\\\sin(\varphi-\theta_0)\end{pmatrix}=\tau_1\cos^2(\varphi-\theta_0)+\tau_3\sin^2(\varphi-\theta_0) \tag{2.45}$$

Jest to równanie przekroju tensora płaszczyzną (010). Znanymi wielkościami są φ, $T(\varphi)$, szukanymi τ_1, τ_3, θ_0. Za pomocą prostych przekształceń trygonometry-

cznych

$$2T(\varphi) = \tau_1 \cos^2(\varphi-\theta_0)+\tau_3 \sin^2(\varphi-\theta_0)+\tau_1+\tau_3-$$
$$-\tau_1 \sin^2(\varphi-\theta_0)-\tau_3 \cos^2(\varphi-\theta_0) =$$
$$= (\tau_1+\tau_3)+(\tau_1-\tau_3)\cos 2(\varphi-\theta_0)$$

równ. (2.45) można doprowadzić do postaci

$$T(\varphi) = A+B\cos 2\varphi + C\sin 2\varphi \tag{2.46}$$

gdzie

$$A = \frac{\tau_1+\tau_3}{2} \qquad B = \frac{\tau_1-\tau_3}{2}\cos 2\theta_0 \qquad C = \frac{\tau_1-\tau_3}{2}\sin 2\theta_0 \tag{2.47}$$

Równanie (2.46) jest prostsze do prowadzenia dalszych obliczeń od równ. (2.45), ponieważ jest liniowe względem szukanych wielkości A, B, C.

Przypuśćmy, że z doświadczenia znamy n par wielkości φ_i, $T(\varphi_i)$ ($i = 1, 2, \ldots, n$). Jeśli dla uproszczenia oznaczymy $T(\varphi_i) = T_i$, to układ równań typu (2.46) możemy zapisać w postaci macierzowej

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{\Gamma}\cdot\boldsymbol{M} \tag{2.48}$$

przy czym macierze $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{\Gamma}$ i $\boldsymbol{M}$ mają postać następującą:

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \vdots \\ T_n \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma} = \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\varphi_1 & \sin 2\varphi_1 \\ 1 & \cos 2\varphi_2 & \sin 2\varphi_2 \\ & \vdots & \\ 1 & \cos 2\varphi_n & \sin 2\varphi_n \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \tag{2.49}$$

Macierze $\boldsymbol{T}$ i $\boldsymbol{\Gamma}$ są znane, poszukiwana jest macierz $\boldsymbol{M}$.

Wskutek popełnionych błędów wartości T_i różnią się od $\Gamma_{ij}M_j$; zbiór różnic równy jest macierzy błędów $\boldsymbol{Z}$

$$\boldsymbol{T}-\boldsymbol{\Gamma M} = \boldsymbol{Z} \tag{2.50}$$

czyli

$$Z_i = T_i - \Gamma_{ik} M_k$$

Zasada najmniejszych kwadratów wymaga, by suma kwadratów błędów osiągnęła najmniejszą wartość, przy czym uzyskuje się to przez dobór odpowiednich wartości parametrów A, B, C. Żądamy więc, by

$$Z_i \cdot Z_i = \text{Min}$$

co można osiągnąć pod warunkiem, że

$$Z_i \frac{\partial Z_i}{\partial M_k} = Z_i \cdot \Gamma_{ik} = 0$$

Po uwzględnieniu równ. (2.50) otrzymujemy

$$(T_i - \Gamma_{ij} M_j)\,\Gamma_{ik} = 0$$

$$(\Gamma_{ki})^T T_i = (\Gamma_{ki})^T \Gamma_{ij} M_j$$

$$\boldsymbol{\Gamma}^T \boldsymbol{T} = \boldsymbol{\Gamma}^T \boldsymbol{\Gamma} \boldsymbol{M}$$

czyli

$$\boldsymbol{M} = (\boldsymbol{\Gamma}^T \boldsymbol{\Gamma})^{-1} (\boldsymbol{\Gamma}^T \boldsymbol{T}) \tag{2.51}$$

$\boldsymbol{\Gamma}^T \boldsymbol{\Gamma}$ jest macierzą zawsze kwadratową – w tym przypadku 3×3. Równanie (2.51) prowadzi do obliczenia optymalnych wartości A, B, C, a następnie τ_1, τ_3, θ_0.

W opisywanej sytuacji znamy orientację płaszczyzny przekroju, co ułatwia znalezienie głównych wartości τ_1 i τ_3 tensora w tej płaszczyźnie. W ogólniejszej orientacji próbki możemy nic o orientacji osi tensora nie wiedzieć; trzeba wtedy posłużyć się ogólniejszym związkiem (2.43). Warto również wprowadzić do tych obliczeń wagi statystyczne w_i każdego pomiaru. Daje to możliwość uwzględnienia w rachunku mniej dokładnych pomiarów z mniejszym udziałem niż pomiarów dokładniejszych. Sposób obliczenia konkretnych wartości w_i zależy od przyjętej definicji w_i – a co za tym idzie – od zastosowanej doświadczalnej metody pomiaru rozważanej wielkości fizycznej. Jeśli nie ma potrzeby rozróżniania pomiarów ze względu na ich dokładność, można w końcowych wzorach położyć $w_i = 1$. Po wprowadzeniu w_i, r-te równanie ma wartość T w kierunku $l^{(r)}$ ma postać

$$w_r \boldsymbol{l}^{(r)T} \mathbf{T} \boldsymbol{l}^{(r)} = w_r (l_1^{(r)})^2 T_{11} + w_r (l_2^{(r)})^2 T_{22} + w_r (l_3^{(r)})^2 T_{33} + \\ + 2w_r l_1^{(r)} l_2^{(r)} T_{12} + 2w_r l_1^{(r)} l_3^{(r)} T_{13} + 2w_r l_2^{(r)} l_3^{(r)} T_{23} \tag{2.52}$$

Ogólnie w zapisie macierzowym

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{\Gamma} \cdot \boldsymbol{M}$$

przy czym macierze $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{\Gamma}$ i $\boldsymbol{M}$ obecnie zdefiniowane są w następujący sposób

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} w_1 T_1 \\ w_2 T_2 \\ \vdots \\ w_n T_n \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{22} \\ T_{33} \\ 2T_{12} \\ 2T_{13} \\ 2T_{23} \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Gamma} = \begin{pmatrix} w_1 (l_1^{(1)})^2 & w_1 (l_2^{(1)})^2 & w_1 (l_3^{(1)})^2 & w_1 l_1^{(1)} l_2^{(1)} & w_1 l_1^{(1)} l_3^{(1)} & w_1 l_2^{(1)} l_3^{(1)} \\ w_2 (l_1^{(2)})^2 & w_2 (l_2^{(2)})^2 & w_2 (l_3^{(2)})^2 & w_2 l_1^{(2)} l_2^{(2)} & w_2 l_1^{(2)} l_3^{(2)} & w_2 l_2^{(2)} l_3^{(2)} \\ & \vdots & & & \vdots & \\ w_n (l_1^{(n)})^2 & w_n (l_2^{(n)})^2 & w_n (l_3^{(n)})^2 & w_n l_1^{(n)} l_2^{(n)} & w_n l_1^{(n)} l_3^{(n)} & w_n l_2^{(n)} l_3^{(n)} \end{pmatrix} \tag{2.53}$$

przy czym musi być $n \geqslant 6$. Znany już rachunek prowadzi do równania (2.51), skąd otrzymujemy składowe tensora w ogólnym układzie współrzędnych, tj. takim, do którego odnoszone były pomiary. Wyznaczenie wartości i kierunków osi głównych stanowi w tym przypadku osobny problem, o którym będzie mowa dalej.

2.7. Osie główne tensora

Wyznaczenie wartości i osi głównych tensora, zadanego w postaci ogólnej, jest ważnym problemem analitycznym z kilku powodów. Po pierwsze, często interesuje nas odpowiedź na pytanie, w jakim kierunku wielkość fizyczna materiału anizotropowego osiąga wartość ekstremalną? Jak duże są te wartości, lub inaczej, jak duża jest anizotropia kryształu? Jaka jest orientacja przekroju izotropowego, tj. płaszczyzny, w której wielkość tensorowa ma tę samą wartość w dowolnym kierunku? Odpowiedzi na te pytania mają znaczenie praktyczne, ponieważ pozwalają wybrać sposób wycięcia z kryształu płytki o najsilniejszej anizotropii lub, przeciwnie, płytki izotropowej. Zarówno jeden jak i drugi rodzaj płytek znajduje zastosowanie w praktyce. Na przykład w badaniach z dziedziny optyki kryształów płytka wycięta w taki sposób, że w jej płaszczyźnie leżą najbardziej różniące się współczynniki refrakcji wytwarza maksymalną różnicę faz obu promieni i może służyć jako płytka opóźniająca. Płytka wycięta w drugiej orientacji może być użyta natomiast jako okienko lub element konstrukcyjny kuwety w aparaturze spektrofotometrycznej.

Po wtóre, znajomość orientacji osi głównych tensora ułatwia wpisanie elipsoidy wielkości fizycznej w komórkę elementarną kryształu. Dodatkowym wymogiem jest tu zasada Neumanna, przewidująca możliwe korelacje między symetrią i orientacją elipsoidy wielkości a symetrią kryształu i orientacją osi krystalograficznych. Tą drogą możliwe jest uzyskanie dalszych korelacji między, na przykład, kierunkiem najlepszego przewodnictwa elektrycznego a rozkładem cząsteczek w komórce elementarnej kryształu.

Spośród różnych metod znajdowania wartości własnych i wektorów własnych przedstawimy dalej dwie metody. Pierwsza z nich, algebraiczna, opiera się na definicji wektorów własnych i wartości własnych macierzy. Dla macierzy drugiego stopnia, wyłącznie nas tu interesujących, prowadzi ona do równania trzeciego stopnia, mającego zawsze rozwiązania analityczne. Macierze stopnia wyższego niż drugi prowadzą do równań wyższych stopni, nie zawsze łatwych do rozwiązania. Dlatego przedstawimy również metodę znajdywania wektorów i wartości własnych za pomocą kolejnych przybliżeń, dającą zawsze wyniki numeryczne – także i w przypadku macierzy wyższych stopni. Jest ona prostsza pod względem rachunkowym od metody algebraicznej, choć niekiedy bardzo czasochłonna.

2.7.1. Metoda algebraiczna

Zbiór współczynników S_{ij} kwadryki będziemy traktować jako macierz $\mathbf{S}$. Równie dobrze moglibyśmy zająć się składowymi T_{mn} tensora, traktując ich zbiór również jako macierz. Iloczyn $\mathbf{Su}$ przy dowolnym wektorze $\boldsymbol{u}$ jest wektorem $\boldsymbol{u}'$, na

ogół różnym od $\boldsymbol{u}$. *Jeśli zachodzi równoległość obu wektorów,* $\boldsymbol{u}' \| \boldsymbol{u}$, *to* $\boldsymbol{u}$ *jest jednym z wektorów własnych macierzy* **S**. Ta równoległość zachodzi wtedy, gdy składowe $\boldsymbol{u}'$ są proporcjonalne do odpowiednich składowych $\boldsymbol{u}$, tj. równaniem wektorów własnych $\boldsymbol{u}$ i wartości własnych λ macierzy **S** jest

$$\mathbf{S}\boldsymbol{u} = \lambda \boldsymbol{u}$$

czyli

$$(\mathbf{S} - \lambda \mathbf{1})\,\boldsymbol{u} = 0 \tag{2.54}$$

Symbol $\mathbf{1}$ oznacza macierz jednostkową.

Rozpisanie równ. (2.54) prowadzi do następującego układu trzech równań

$$\begin{aligned}
(S_{11} - \lambda)u_1 + S_{12}u_2 + S_{13}u_3 &= 0 \\
S_{21}u_1 + (S_{22} - \lambda)u_2 + S_{23}u_3 &= 0 \\
S_{31}u_1 + S_{32}u_2 + (S_{33} - \lambda)u_3 &= 0
\end{aligned}$$

w których u_j są składowymi jednego z wektorów własnych $\boldsymbol{u}^{(i)}$, $i = 1, 2, 3$. Aby zbiór tych równań jednorodnych miał nietrywialne rozwiązanie ze względu na $\boldsymbol{u}$, musi znikać wyznacznik tego układu

$$\det(\mathbf{S} - \lambda \mathbf{1}) = 0 \tag{2.55}$$

Równanie (2.55) jest równaniem wiekowym trzeciego stopnia i określa trzy pierwiastki $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, stanowiące trzy możliwe wartości własne **S**. Jeśli są one liczbami rzeczywistymi, odpowiadają długościom trzech osi głównych kwadryki **S**.

Podstawiając kolejno λ_i do równ. (2.54), możemy obliczyć odpowiadające im wektory własne $\boldsymbol{u}^{(i)}$. Sens fizyczny wektora $\boldsymbol{u}^{(i)}$ jest taki, że jego składowe określają kosinusy kierunkowe osi głównej (i) względem układu współrzędnych $x_1\, x_2\, x_3$, w którym zadana jest kwadryka **S**. Wobec tego na $\boldsymbol{u}^{(i)}$ nakłada się warunek normalizacyjny

$$(\boldsymbol{u}^{(i)})^T \boldsymbol{u}^{(i)} = 1$$

przeprowadzający je w wektory jednostkowe $\boldsymbol{e}_i$

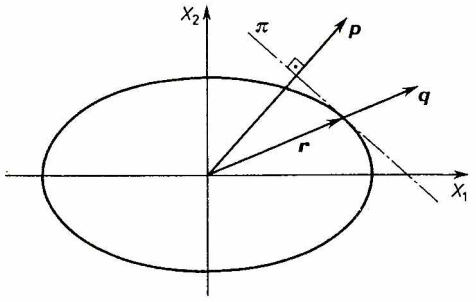
$$\boldsymbol{u}^{(i)} = u^{(i)}\, \boldsymbol{e}_i \tag{2.56}$$

2.7.2. Metoda kolejnych przybliżeń

Podstawą tej metody jest właściwość płaszczyzny π stycznej do kwadryki **S** w tym punkcie, w którym przebija ją dowolnie wybrany wektor $\boldsymbol{q}$ (rys. 2.13). Pokażemy [2], że wektor $\boldsymbol{p}$ spełniający relację

$$\boldsymbol{p} = \mathbf{S}\boldsymbol{q}$$

jest prostopadły do tej płaszczyzny. W tym celu wybierzmy wektor $\boldsymbol{r} \| \boldsymbol{q}$, którego koniec leży na powierzchni kwadryki, tak że $\boldsymbol{r}^T \mathbf{S} \boldsymbol{r} = 1$; przy tym $\boldsymbol{q} = k \cdot \boldsymbol{r}$, gdzie k



Rys. 2.13. Wektor $p = Sq$ jest prostopadły do płaszczyzny π stycznej w tym punkcie do kwadryki S, w którym q ją przebija

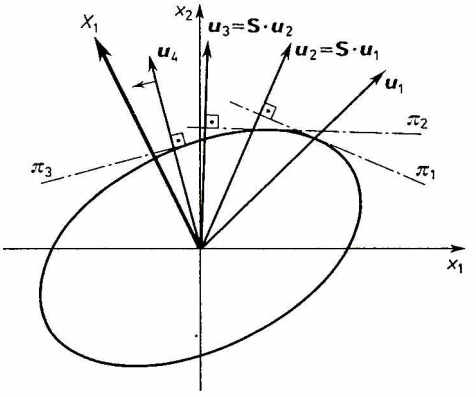
jest stałą. Stałej tej równy jest iloczyn skalarny $r^T \cdot p$, mamy bowiem

$$r^T \cdot p = r^T Sq = kr^T Sr = k$$

Wynik ten możemy porównać ze standardowym równaniem płaszczyzny

$$r^T \cdot N = k'$$

w którym r jest wektorem wykreślonym z dowolnego punktu O i kończącym się na płaszczyźnie, N jest zaś wektorem wykreślonym też z O i normalnym do niej. Z porównania obu równań wynika, że p musi być prostopadły do π. Wynik ten słuszny jest w dowolnym układzie współrzędnych.



Rys. 2.14. Metoda kolejnych przybliżeń: kierunek kolejnych normalnych do $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \ldots$ zbliża się do osi głównej X_1 przekroju

Przypuśćmy teraz, że mamy zadane **S** w ogólnym układzie współrzędnych x_i. Na rysunku 2.14 przedstawiono przekrój tej kwadryki w płaszczyźnie $x_1 x_2$. Wybierzmy dowolny wektor u_1 leżący w płaszczyźnie przekroju (niekoniecznie jednostkowy). Wektor

$$u_2 = \mathbf{S} \cdot u_1$$

będzie normalny do płaszczyzny π_1 stycznej w tym punkcie, w którym u_1 przebije kwadrykę. Powtórne zastosowanie tej operacji daje wektor

$$u_3 = \mathbf{S} \cdot u_2$$

normalny do π_2, która jest tym razem styczna do kwadryki w punkcie jej przebicia przez wektor $\boldsymbol{u}_2$. Widać, że *kierunki wektorów* $\boldsymbol{u}_1, \boldsymbol{u}_2, \ldots, \boldsymbol{u}_n$ *zbliżają się coraz bardziej do kierunku osi głównej* X_1. Normalizacja po n przybliżeniach prowadzi do wektora własnego e_1. Wartość własną λ_1 można otrzymać z równania

$$\mathbf{S}e_1 = f = \lambda_1 e_1$$

a stąd

$$\lambda_1 = (f^T f)^{1/2} = (\sum f_i^2)^{1/2}$$

Warto zauważyć, że *kierunki* $\boldsymbol{u}_n$ *są zbieżne do kierunku najkrótszej osi kwadryki.* Dla przyspieszenia tej zbieżności najlepiej wybrać wektor próbny $\boldsymbol{u}_1$ w takim kierunku, który odpowiada wartości najmniejszej spośród S_{ii}. Zbieżność przybliżeń jest o wiele wolniejsza, jeśli prócz S_{ii} istnieje jeszcze druga wartość $S_{jj} \cong S_{ii}$. W konsekwencji możemy otrzymać w ten sposób tylko jeden z trzech wektorów własnych. Dla znalezienia e_2 trzeba zastosować metodę kolejnych przybliżeń do macierzy odwrotnej, $\mathbf{S}^{-1}$, według omówionych już zasad. Trzeci wektor oblicza się z iloczynu wektorowego

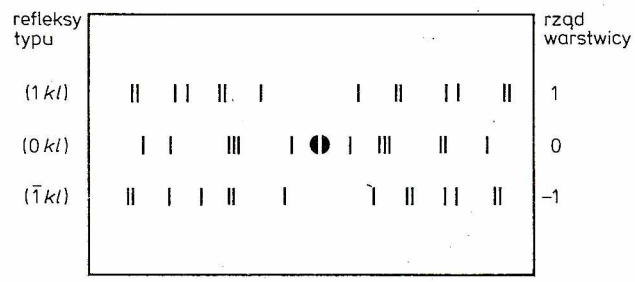
$$e_3 = e_1 \times e_2$$

Jeśli tensor zadany jest nie w postaci współczynników kwadryki, lecz składowych wielkości fizycznej, to wektor próbny należy wybrać w tym kierunku, w którym składowa tensora na przekątnej ma największą wartość.

2.8. Problemy i przykłady

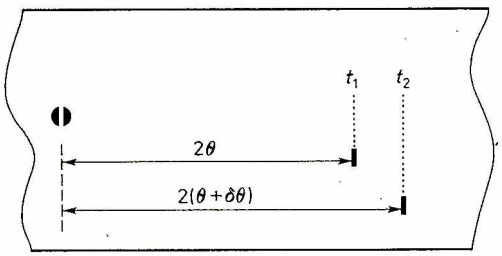
PROBLEM 2.8.1
Wyznaczenie przekroju tensora rozszerzalności termicznej kryształu ortorombowego

W celu wyznaczenia zależności współczynnika rozszerzalności termicznej kryształu od kierunku, czyli ustalenia anizotropii rozszerzalności termicznej sieci, stosuje się często jedną z metod rentgenograficznych, na przykład metodę kołysanego kryształu lub metodę Weissenberga. Aby uzyskać możliwie prosty obraz dyfrakcyjny, oś kołysania powinna być równoległa do jednej z osi krystalograficznych – na



Rys. 2.15. Warstwice refleksów, charakterystyczne dla metody kołysanego kryształu

dyfraktogramie pojawiają się wówczas refleksy, odpowiadające węzłom określonej płaszczyzny sieci odwrotnej. Przyjmijmy, że w niniejszym przykładzie oś kołysania jest równoległa do osi a kryształu, na kliszy fotograficznej pojawią się zatem refleksy o wskaźnikach Millera $(0kl)$, $(\bar{1}kl)$, $(1kl)$, $(2kl)$ itd., zgrupowane w warstwice (rys. 2.15). Do naszych celów użyteczne są jedynie refleksy $(0kl)$ warstwicy zerowej, ponieważ tylko dla nich można wyznaczyć z wystarczającą dokładnością zmiany braggowskiego kąta rozproszenia, spowodowane zmianą temperatury. W pracach tych używa się ekranów metalicznych, eliminujących refleksy innych warstwic, i na tej samej kliszy wykonuje się dwa zdjęcia: w temperaturze t_1 (najczęściej temperatura ciekłego azotu) i t_2 (najczęściej temperatura pokojowa). Fragment takiej kliszy przedstawiono na rys. 2.16. Obok dwóch refleksów s_1 i s_2 narysowany jest ślad wiązki pierwotnej, przesłonięty w środku cieniem małego kryształku, użytego jako próbka.



Rys. 2.16. Kąty odbłysku Bragga dla dwóch różnych temperatur

Korzystając z prawa Braggów możemy napisać

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

gdzie d_{hkl} jest odległością dwóch sąsiednich płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach (hkl), θ – odpowiadającym tym płaszczyznom kątem odbłysku, λ – długością fali użytego promieniowania monochromatycznego, a n – rzędem dyfrakcji. Przyrost temperatury powoduje zmianę d_{hkl}, a to pociąga za sobą zmianę kąta θ

$$\delta(d_{hkl})\sin\theta_1 + d_{hkl}\,\delta(\sin\theta) = 0 \cong \delta(d_{hkl})\sin\theta_1 + d_{hkl}\cos\theta_1\,\delta\theta$$

Stąd

$$\alpha(hkl) = \frac{\delta(d_{hkl})}{d_{hkl}(t_2 - t_1)} \cong \frac{-\delta\theta}{(t_2 - t_1)\operatorname{tg}\theta_1} \tag{2.57}$$

Z równania tego wynika że w celu obliczenia współczynnika rozszerzalności w kierunku normalnym do płaszczyzny (hkl) trzeba znać kąt θ_1 w temperaturze niższej i jego zmianę przypadającą na 1 K. Łatwo też zauważyć, że w celu otrzymania dokładniejszych wyników należy wybrać refleksy o dużym kącie odbłysku (refleksy wysokokątowe).

Mimo wszystko nie jest to metoda dokładna z następujących powodów:

1. Ruch termiczny sieci powoduje poszerzenie refleksów i ich rozmycie, co prowadzi do określonych błędów w ustaleniu ich położenia.

2. Często nie znajdujemy wystarczająco dużej liczby refleksów o dużym kącie odbłysku ($2\theta \geqslant 80°$), potrzebnej do wyznaczenia wybranego przekroju tensora.

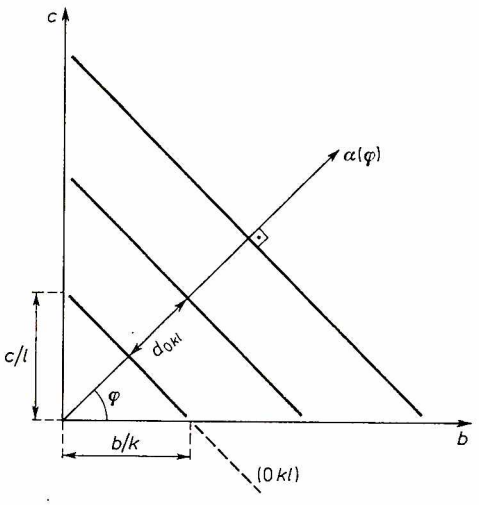
Korzysta się wtedy również z refleksów niskokątowych, dla ktorych błąd wyznaczenia α jest większy.

3. W celu uzyskania mierzalnej zmiany położenia refleksów potrzebna jest różnica temperatur rzędu 100 K, w wyniku czego współczynnik rozszerzalności podany relacją (2.57) należy traktować jako wartość średnią w zakresie temperatur t_1–t_2. Jeśli w tym zakresie rozszerzalność sieci ma charakter nieliniowy, to niczego nie możemy się o tym dowiedzieć.

W nowszych pomiarach rentgenograficznych rozszerzalności liniowej korzysta się z metody Bonda [4, 5]. Polega ona na bezpośrednim pomiarze kąta dyfrakcji θ z dwu symetrycznych i dających się dokładnie ustalić położeń odbijających kryształu. Detektorem natężenia wiązki odbitej jest licznik Geigera–Müllera lub licznik scyntylacyjny. W sprzyjających warunkach pozwala to zredukować błędy w pomiarach θ do wielkości rzędu sekundy kątowej, co umożliwia pomiar zmiany odległości między płaszczyznami sieciowymi odpowiadającej zmianie temperatury o 0,01 K.

Wracając do relacji (2.57) warto zauważyć, że przedstawianie kierunkowej zależności α za pośrednictwem wskaźników (hkl) jest bardzo niewygodne. Można jednak bez trudu przejść od $\alpha(hkl)$ do $\alpha(\varphi)$, gdzie φ jest kątem zawartym między wybranym kierunkiem krystalograficznym a normalną do płaszczyzn (hkl) (rys. 2.17). Dla zbioru $(0kl)$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{b}{c}\cdot\frac{l}{k}$$



Rys. 2.17. Współczynnik rozszerzalności termicznej mierzony jest w kierunku normalnym do zbioru odbijających płaszczyzn

Znajomość periodów sieci b i c oraz wskaźników $(0kl)$ pozwala obliczyć φ. Jako wyniki doświadczalne będziemy uważać pary liczbowe φ_i oraz $\alpha(\varphi_i) \equiv \alpha_i$. W układzie ortorombowym mamy $\theta_0 = 0$ (rys. 2.11) oraz

$$\alpha_i = A + B\cos 2\varphi_i$$

$$A = \frac{\alpha_{22}+\alpha_{33}}{2} \qquad B = \frac{\alpha_{22}-\alpha_{33}}{2} \qquad C = 0 \tag{2.58}$$

Symetria kryształu powoduje, że refleks $(0kl)$ może występować r_i razy; jako α_i przyjmiemy średnią arytmetyczną r_i niezależnych pomiarów

$$\alpha_i = \langle \alpha_i \rangle \pm \sigma_i \tag{2.59}$$

gdzie σ_i jest średnim błędem wartości średniej. Wagę statystyczną w_i definiujemy jako miarę dokładności, proporcjonalną do liczby pomiarów i odwrotnie proporcjonalną do średniego błędu

$$w_i = \frac{r_i}{\sigma_i} \tag{2.60}$$

Poszczególne macierze, występujące w równ. (2.51), mają obecnie postać

$$w\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} w_1 \alpha_1 \\ w_2 \alpha_2 \\ \vdots \\ w_n \alpha_n \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\Gamma} = \begin{pmatrix} w_1 & w_1 \cos 2\varphi_1 \\ w_2 & w_2 \cos 2\varphi_2 \\ \vdots & \\ w_n & w_n \cos 2\varphi_n \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

Tabela 2.2

Dane doświadczalne dla przekroju $(0kl)$ tensora α w 1,8-dinitronaftalenie [6]

i	$(0kl)$	$(\alpha_i \pm \sigma_i) \cdot 10^6$, K^{-1}	$\cos 2\varphi_i$	r_i	w_i
1	020	67,4 ± 18,3	1	8	0,437
2	011	65,0 ± 8,4	−0,7705	6	0,714
3	021	55,7 ± 5,6	−0,3174	8	1,428
4	031	59,1 ± 17,9	0,0768	4	0,223
5	041	28,9 ± 8,0	0,3492	3	0,375
6	081	35,8 ± 15,8	0,7849	4	0,253
7	023	58,1 ± 4,2	−0,8901	4	0,952
8	043	54,9 ± 11,9	−0,6255	3	0,252
9	010	47,2 ± 11,3	0,1803	1	0,088
10	012	65,3 ± 11,3	−0,9373	1	0,088

Zbiór wyjściowych danych doświadczalnych otrzymany dla kryształu 1,8-dinitronaftalenu z niezależnych pomiarów 42 refleksów i zgrupowany w 10 punktach przekroju $(0kl)$ zestawiono w tab. 2.2 [6]. Na podstawie tej tabeli możemy obliczyć liczbowe wartości elementów macierzy $\boldsymbol{\alpha}$ i $\boldsymbol{\Gamma}$

$$w\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 29{,}454 \\ 46{,}410 \\ 79{,}540 \\ 13{,}179 \\ 10{,}838 \\ 9{,}057 \\ 55{,}311 \\ 13{,}835 \\ 4{,}154 \\ 5{,}746 \end{pmatrix} 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} \qquad \boldsymbol{\Gamma} = \begin{pmatrix} 0{,}437 & 0{,}4370 \\ 0{,}714 & -0{,}5501 \\ 1{,}428 & -0{,}4532 \\ 0{,}223 & 0{,}0171 \\ 0{,}375 & 0{,}1310 \\ 0{,}253 & 0{,}1986 \\ 0{,}952 & -0{,}8474 \\ 0{,}252 & -0{,}1576 \\ 0{,}088 & 0{,}0159 \\ 0{,}088 & -0{,}0825 \end{pmatrix}$$

Zatem

$$\mathbf{\Gamma}^T \mathbf{\Gamma} = \begin{pmatrix} 3{,}9796 & -1{,}5981 \\ -1{,}5981 & 1{,}5058 \end{pmatrix}$$

a na podstawie równ. (2.51)

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} 54{,}898 \\ -4{,}637 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\alpha_{22}+\alpha_{33}) \\ \frac{1}{2}(\alpha_{22}-\alpha_{33}) \end{pmatrix}$$

Stąd

$$\alpha_{22} = 50{,}261 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

$$\alpha_{33} = 59{,}535 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

Po utworzeniu macierzy błędów według równ. (2.50) znajdujemy, że $\sum Z_i^2 = 1284 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{K}^{-2}$, odchylenie standardowe zaś $\sigma = 3{,}8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$. Wobec tego główne współczynniki rozszerzalności wynoszą

$$\alpha_{22} = (50{,}3 \pm 3{,}8) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

$$\alpha_{33} = (59{,}5 \pm 3{,}8) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

Postępując w analogiczny sposób z danymi dla drugiego przekroju tensora (*hk*0), czego szczegóły tu pomijamy, otrzymujemy

$$\alpha_{11} = (117{,}7 \pm 5{,}3) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

$$\alpha_{22} = (49{,}0 \pm 3{,}5) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

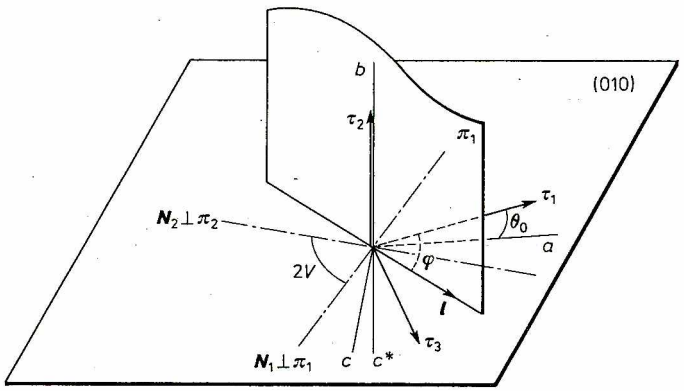
Oba wyniki α_{22}, otrzymane z dwu niezależnych przekrojów, mieszczą się w granicach błędów standardowych. Łącząc oba przekroje otrzymamy

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= (117{,}7 \pm 5{,}3) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} \\ \alpha_{22} &= (49{,}6 \pm 3{,}8) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} \\ \alpha_{33} &= (59{,}5 \pm 3{,}8) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} \end{aligned} \tag{2.61}$$

PROBLEM 2.8.2
Płaszczyzna izotropii w krysztale

Płaszczyzna izotropii w krysztale ma tę właściwość, że określona wielkość fizyczna ma taką samą wartość w każdym kierunku, leżącym w tej płaszczyźnie. Płytka wycięta z kryształu równolegle do płaszczyzny izotropii ma na przykład współczynnik refrakcji jednakowy w każdym kierunku leżącym w płytce, a więc nie wykazuje zjawiska podwójnego załamania światła dla promienia padającego prostopadle. Oczywiście, położenie takiej płaszczyzny zależy od tego, jaka konkretnie właściwość kryształu nas interesuje: płaszczyzna izotropii optycznej nie będzie na ogół identyczna z płaszczyzną izotropową pod względem rozszerzalności termicznej.

Orientację płaszczyzny izotropii można podawać za pomocą kosinusów kierunkowych wektora prostopadłego do niej; jest to kierunek charakterystyczny, zależy od symetrii kryształu oraz od względnej orientacji osi głównych elipsoidy wielkości. W niektórych przypadkach ma on określoną nazwę: *w odniesieniu do właściwości optycznych kierunki normalne do przekrojów izotropowych noszą nazwę osi optycznych.* W diamagnetykach również można mówić o osiach magnetycznych, zdefiniowanych w analogiczny sposób (por. p. 5.9).



Rys. 2.18. Normalne N_1 i N_2 do dwóch płaszczyzn izotropii w krysztale jednoskośnym

Rozważmy rozkład potrzebnych nam kierunków na przykładzie kryształu jednoskośnego, podany na rys. 2.18. Osie krystalograficzne a i c leżą w płaszczyźnie (010), oś b jest do nich prostopadła. Oś c^* jest osią prostopadłą do a i b tak, że abc^* tworzy ortogonalny układ osi krystalograficznych. Jeśli c jest kierunkiem poślizgu w sieci przestrzennej, to układ ortogonalizujemy do $a^* bc$. Dla sprecyzowania sytuacji przyjmiemy, że główne wartości tensora τ spełniają relację

$$0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3 \quad \text{oraz} \quad \tau_2 \| b$$

W takim razie między τ_1 i τ_3 istnieje taki kierunek $l^T = (\cos\varphi, 0, \sin\varphi)$, że wartość τ w tym kierunku równa jest τ_2

$$\tau_1 \cos^2\varphi + \tau_3 \sin^2\varphi = \tau_2 \tag{2.62}$$

Warunek ten wyznacza położenie płaszczyzny izotropii π_1. Zauważmy, że istnieje jeszcze druga taka płaszczyzna, położona symetrycznie względem τ_1. Po niewielkich przekształceniach otrzymujemy z równ. (2.62)

$$\cos\varphi = \left(\frac{\tau_2 - \tau_3}{\tau_1 - \tau_3}\right)^{1/2} \tag{2.63}$$

Jeśli znamy wartości główne tensora, to z równ. (2.63) możemy obliczyć kąt zawarty między l i X_1. W odniesieniu do osi krystalograficznych abc^* l ma orientację $l^T = \{\cos(\varphi - \theta_0), 0, \sin(\varphi - \theta_0)\}$ (rys. 2.18). Częściej jednak orientację płaszczyzn izotropii podaje się za pośrednictwem wektorów do nich normalnych,

N_1 i N_2. Kosinusy kierunkowe tych wektorów wynoszą

względem osi $X_1 X_2 X_3$
$$N_1^T = \{-\sin\varphi \;\; 0 \;\; \cos\varphi\}$$
$$N_2^T = \{-\sin(\varphi+2V) \;\; 0 \;\; \cos(\varphi+2V)\}$$

względem osi *abc**
$$N_1^T = \{-\sin(\varphi-\theta_0) \;\; 0 \;\; \cos(\varphi-\theta_0)\}$$
$$N_2^T = \{-\sin(\varphi+2V-\theta_0) \;\; 0 \;\; \cos(\varphi+2V-\theta_0)\} \quad (2.64)$$

przy czym $2V$ oznacza kąt między N_1 i N_2. Ponieważ $2V = 180-2\varphi$, mamy

$$\cos 2V = -\cos 2\varphi = \sin^2\varphi - \cos^2\varphi =$$

$$= \frac{(\tau_1+\tau_3)-2\tau_2}{\tau_1-\tau_3} = 3\frac{\langle\tau\rangle-\tau_2}{\tau_1-\tau_3} \quad (2.65)$$

$\langle\tau\rangle$ jest wartością średnią, zdefiniowaną przez (2.32).

Korzystając z równ. (2.65), możemy wyróżnić następujące przypadki:

1. $\tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3$. Mamy wówczas dwa przekroje kołowe elipsoidy wielkości, zatem dwa kierunki do nich prostopadłe N_1 i N_2.

2. $\frac{1}{2}(\tau_1+\tau_3) = \tau_2$. W tym przypadku $2V = 90°$, czyli $N_1 \perp N_2$. Oba przekroje są do siebie prostopadłe i zorientowane pod kątem 45° względem $X_1 X_3$.

3. $\tau_3 = \tau_2$ ($2V = 0$) lub $\tau_1 = \tau_2$ ($2V = 180$). Obrazem elipsoidy wielkości jest elipsoida obrotowa wokół X_1 lub X_3, a każda płaszczyzna prostopadła do jednej z tych osi jest przekrojem izotropowym. W tej sytuacji mamy tylko jeden kierunek wyróżniony; jego orientacją względem *abc* rządzi zasada Neumanna (por. p. 3.1).

4. $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$. Kryształ o tych właściwościach jest izotropowy, wobec czego nie ma w przestrzeni kierunku wyróżnionego. Inaczej mówiąc, każdy kierunek jest prostopadły do przekroju izotropowego.

Jak już zauważyliśmy, izotropowe przekroje kryształów mają ważne znaczenie zarówno z uwagi na prostotę warunków eksperymentu, jak i praktyczne zastosowania takich płytek. Okazuje się, że również strukturalna interpretacja wyników takich pomiarów jest nie tylko możliwa, lecz i interesująca, ponieważ prowadzi do poznania rozkładu charakterystycznych kierunków molekularnych w takiej płaszczyźnie. Wrócimy do bardziej szczegółowego omówienia tych problemów w rozdz. 5 i 6.

PRZYKŁAD 2.8.3

Wartości własne i osie własne tensora

Znaleźć kierunki osi głównych i wartości główne tensora przewodnictwa elektrycznego pewnego materiału, przy czym składowe tensora są następujące $[\Omega^{-1}\cdot m^{-1}]$: $\sigma_{11} = 25$, $\sigma_{22} = 7$, $\sigma_{33} = 13$, $\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{21} = \sigma_{31} = 0$, $\sigma_{23} = \sigma_{32} = -3\sqrt{3}$.

W rozwiązaniu tego zadania zastosujemy metodę algebraiczną. W celu znalezienia rozwiązań nietrywialnych powinien być spełniony warunek (2.55), czyli

$$\det(S_{ij}-\lambda\delta_{ij}) = \begin{vmatrix} (25-\lambda) & 0 & 0 \\ 0 & (7-\lambda) & -3\sqrt{3} \\ 0 & -3\sqrt{3} & (13-\lambda) \end{vmatrix} = 0$$

Stąd

$$(25-\lambda)\{(7-\lambda)(13-\lambda)-27\} = 0$$

oraz

$$\lambda_1 = 25$$

Rozwiązaniem równania drugiego stopnia zawartego w klamrze są pozostałe wartości własne

$$\lambda_2 = 16 \qquad \lambda_3 = 4$$

Przejdziemy obecnie do obliczenia wektorów własnych.

a) Wartości własnej $\lambda_1 = 25$ odpowiada wektor własny $\boldsymbol{u}^{(1)}$ taki, że

$$\begin{pmatrix} 25 & 0 & 0 \\ 0 & 7 & -3\sqrt{3} \\ 0 & -3\sqrt{3} & 13 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1^{(1)} \\ u_2^{(1)} \\ u_3^{(1)} \end{pmatrix} = 25 \begin{pmatrix} u_1^{(1)} \\ u_2^{(1)} \\ u_3^{(1)} \end{pmatrix}$$

Po rozpisaniu otrzymujemy trzy równania jednorodne

$$\begin{aligned} 25u_1^{(1)} &= 25u_1^{(1)} \\ 7u_2^{(1)} - 3\sqrt{3}\,u_3^{(1)} &= 25u_2^{(1)} \\ -3\sqrt{3}\,u_2^{(1)} + 13\,u_3^{(1)} &= 25u_3^{(1)} \end{aligned}$$

Rozwiązaniami tych równań są

$$u_1^{(1)} \text{ dowolne} \qquad u_2^{(1)} = 0 \qquad u_3^{(1)} = 0$$

Ze względu na warunek normalizacyjny otrzymujemy

$$e_1^T = (1\ 0\ 0)$$

b) Wartości własnej $\lambda_2 = 16$ odpowiada wektor $\boldsymbol{u}^{(2)}$. Układ równań ma obecnie postać

$$\begin{aligned} 25u_1^{(2)} &= 16u_1^{(2)} \\ 7\,u_2^{(2)} - 3\sqrt{3}\,u_3^{(2)} &= 16u_2^{(2)} \\ -3\sqrt{3}\,u_2^{(2)} + 13\,u_3^{(2)} &= 16u_3^{(2)} \end{aligned}$$

Z pierwszego wynika, że $u_1^{(2)} = 0$. Pozostałe dwa są sobie równoważne – możemy z nich otrzymać jedynie informację, że

$$u_2^{(2)}/u_3^{(2)} = -\sqrt{3}/3$$

Obliczenie tych składowych umożliwia nam warunek normalizacyjny

$$(u_2^{(2)})^2 + (u_3^{(2)})^2 = 1$$

czyli

$$\tfrac{1}{3}(u_3^{(2)})^2 + (u_3^{(2)})^2 = 1$$

Stąd otrzymujemy

$$e_2^T = \left(0 \; -\frac{1}{2} \; \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

c) Wartości własnej $\lambda_3 = 4$ odpowiada wektor własny $\boldsymbol{u}^{(3)}$. Po napisaniu równań jednorodnych widzimy, że $u_1^{(3)} = 0$, pozostałe zaś dwa równania

$$3u_2^{(3)} - 3\sqrt{3}u_3^{(3)} = 0$$

$$-3\sqrt{3}u_2^{(3)} + \quad 9u_3^{(3)} = 0$$

mają rozwiązania $u_2^{(3)} = \sqrt{3}/2$, $u_3^{(3)} = 1/2$. Zatem

$$e_3^T = \left(0 \; \frac{\sqrt{3}}{2} \; \frac{1}{2}\right)$$

Znalezione trzy wektory własne tworzą razem macierz transformacji

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}$$

doprowadzającą zadany tensor $\boldsymbol{\sigma}$ do postaci diagonalnej. W macierzy $\mathbf{c}$ zamieniliśmy wiersz drugi z trzecim dla zachowania skrętności układu współrzędnych. Łatwo się przekonać, że

$$\mathbf{c}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{c}^T = \begin{bmatrix} 25 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 16 \end{bmatrix}$$

PRZYKŁAD 2.8.4
Relacja między składowymi tensora i współczynnikami kwadryki

Tensorowi

$$\tau = \begin{bmatrix} 16 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 20 \end{bmatrix}$$

w układzie osi głównych odpowiada równanie elipsoidy wielkości

$$\frac{X_1^2}{16^2} + \frac{X_2^2}{4^2} + \frac{X_3^2}{20^2} = 1$$

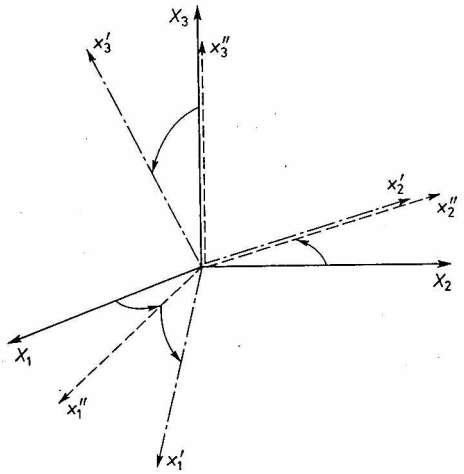
Obróćmy teraz układ współrzędnych o $+30°$ wokół X_3 (układ $x_1'' x_2'' x_3''$, macierz transformacji $\mathbf{c}_1$), a następnie o kąt $+45°$ (układ $x_1' x_2' x_3'$, macierz transformacji $\mathbf{c}_2$) wokół nowej osi x_2'' (rys. 2.19). Złożenie obu obrotów prowadzi do relacji między

układem $X_1 X_2 X_3$ a $x_1' x_2' x_3'$ (macierz transformacji **c**)

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{c}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & 0 & -\sqrt{2}/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & 0 & \sqrt{2}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \sqrt{6}/4 & \sqrt{2}/4 & -\sqrt{2}/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{6}/4 & \sqrt{2}/4 & \sqrt{2}/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}6124 & 0{,}3536 & -0{,}7071 \\ -0{,}5000 & 0{,}8660 & 0 \\ 0{,}6124 & 0{,}3536 & 0{,}7071 \end{pmatrix} \tag{2.66}$$

Wynika z tego, że *łączny obrót jest iloczynem macierzy* $\mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{c}_1$ (należy zwrócić uwagę na kolejność czynników). Wiersz i macierzy **c** podaje orientację osi x_i' w układzie $X_1 X_2 X_3$.



Rys. 2.19. Obroty układu współrzędnych: $X_1 X_2 X_3 \rightarrow x_1'' x_2'' x_3'' \rightarrow x_1' x_2' x_3'$

Składowe τ w układzie x_i' przyjmą wartości

$$\mathbf{T} = \mathbf{c}\tau\mathbf{c}^T = \begin{bmatrix} 16{,}500 & -3{,}674 & -3{,}500 \\ -3{,}674 & 7{,}000 & -3{,}674 \\ -3{,}500 & -3{,}674 & 16{,}500 \end{bmatrix}$$

Oczywiście $T_{11} + T_{22} + T_{33} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = 40$.

Poszukajmy teraz osi głównych tensora **T** metodą kolejnych przybliżeń wiedząc, że muszą nimi być $X_1 X_2 X_3$. Ponieważ znamy ten wynik, możemy z łatwością prześledzić procedurę. Zauważmy, że $T_{11} = T_{33}$. Spróbujmy więc jako wektora próbnego $\boldsymbol{u}_1^T = (1 \;\; 0 \;\; -1)$. Mamy

$$\boldsymbol{u}_1'^T = \begin{bmatrix} 16{,}500 & -3{,}674 & -3{,}500 \\ -3{,}674 & 7{,}000 & -3{,}674 \\ -3{,}500 & -3{,}674 & 16{,}500 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 20 \\ 0 \\ -20 \end{pmatrix}$$

a więc już pierwsze przybliżenie prowadzi do dobrej orientacji jednej z osi głównych

$$e_1^T = (\sqrt{2}/2 \;\; 0 \;\; -\sqrt{2}/2)$$

Drugiej osi należy szukać dla $\mathbf{T}^{-1}$

$$\mathbf{T}^{-1} = \frac{1}{1280{,}04}\begin{bmatrix} 102{,}03 & 73{,}50 & 38{,}01 \\ 73{,}50 & 260{,}07 & 73{,}50 \\ 38{,}01 & 73{,}50 & 102{,}03 \end{bmatrix}$$

Największą składową na przekątnej jest $(\mathbf{T}^{-1})_{22} = 260{,}07/1280{,}04$, wobec czego następny wektor próbny powinien być postaci $u_2^T = (0\ 1\ 0)$. Tym razem rachunek jest nieco dłuższy – wektor ósmego przybliżenia $u_2^T = (0{,}35355\ \ 0{,}86603\ \ 0{,}35355) \rightarrow e_2^T\ (\sqrt{2}/4\ \ \sqrt{3}/2\ \ \sqrt{2}/4)$. Po obliczeniu trzeciego wektora z iloczynu wektorowego otrzymujemy macierz transformacji

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/4 & \sqrt{6}/4 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/4 & \sqrt{6}/4 \end{pmatrix} \tag{2.67}$$

W porównaniu z równ. (2.66) nastąpiła zamiana osi X_1 i X_3 oraz zmiana znaku kosinusów kierunkowych X_1; wobec tego obie macierze są równoważne.

Przejdźmy obecnie do współczynników kwadryki **S**, odpowiadającej tensorowi

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1/16 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 1/20 \end{bmatrix} = 10^{-2}\begin{bmatrix} 6{,}250 & 0 & 0 \\ 0 & 25{,}000 & 0 \\ 0 & 0 & 5{,}000 \end{bmatrix} \tag{2.68}$$

Transformacja macierzą **c** [równ. (2.66)] prowadzi do współczynników **S** w układzie $x_1' x_2' x_3'$

$$\mathbf{R} = \mathbf{cSc}^T = 10^{-2}\begin{bmatrix} 7{,}970 & 5{,}742 & 2{,}970 \\ 5{,}742 & 20{,}311 & 5{,}742 \\ 2{,}970 & 5{,}742 & 7{,}970 \end{bmatrix} \tag{2.69}$$

Poszukiwanie wektorów własnych tej macierzy trzeba zacząć od kierunku (10−1), odpowiadającego najmniejszym składowym T_{ii}. Dalsze postępowanie nie wymaga komentarzy.

PRZYKŁAD 2.8.5
Stożek zerowej rozszerzalności termicznej w kalcycie

Współczynniki rozszerzalności termicznej kalcytu (krystalizuje w układzie trygonalnym) są następujące [3]:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = -5{,}56 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} \qquad \alpha_{33} = +24{,}91 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$$

Znaleźć kierunek, w którym rozszerzalność termiczna wynosi zero.

Przypuśćmy, że zerowa rozszerzalność kalcytu występuje w kierunku $\boldsymbol{l}$, odniesionym do układu osi głównych $\boldsymbol{\alpha}$. Według równ. (2.42) mamy

$$\alpha_l = 0 = \boldsymbol{l}^T \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{l} = (l_1\, l_2\, l_3) \begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix} =$$

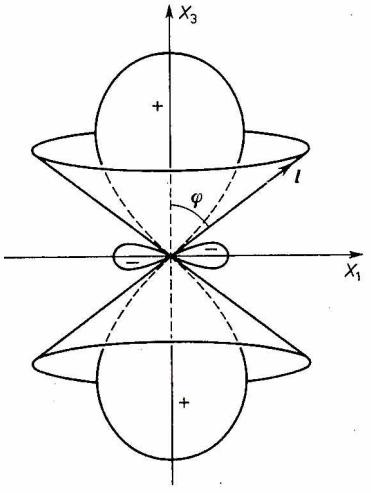
$$= \alpha_{11}(l_1^2 + l_2^2) + \alpha_{33} l_3^2 = \alpha_{11} + (\alpha_{33} - \alpha_{11}) l_3^2$$

Stąd

$$l_3 = \left(\frac{-\alpha_{11}}{\alpha_{33} - \alpha_{11}}\right)^{1/2} = 0{,}4272$$

Zatem zbiór kierunków, w których występuje efekt zerowej rozszerzalności termicznej określają wektory jednostkowe

$$\boldsymbol{l}^T = (l_1\, l_2\, 0{,}4272) \quad \text{oraz} \quad \boldsymbol{l}^T = (l_1\, l_2\, -0{,}4272)$$



Rys. 2.20. Stożek zerowej rozszerzalności termicznej w kalcycie

Składowe l_1, l_2 wektora $\boldsymbol{l}$ muszą spełniać warunek

$$l_1^2 + l_2^2 = 0{,}8175$$

poza tym są dowolne. Zbiory tych kierunków tworzą więc dwa stożki wokół α_{33} jako osi (rys. 2.20). Kątem wierzchołkowym każdego ze stożków jest

$$2\varphi = 2 \arccos(0{,}4272) = 2 \cdot 64{,}75°$$

Literatura

1. Rubinowicz W., „Wektory i tensory", Polskie Towarzystwo Matematyczne, Warszawa–Wrocław 1950.
2. Nye J. F., „Własności fizyczne kryształów", PWN, Warszawa 1962 (tłum. z ang.).

3. Wooster W. A., „Tensors and Group Theory for the Physical Properties of Crystals", Clarendon Press, Oxford 1973.
4. Bond W. L., *Acta Cryst.*, **13**, 814 (1959).
5. Łukaszewicz K., Pietraszko A., Kucharczyk D., Malinowski M., Stępień-Damm J., Urbanowicz E., „Precyzyjne pomiary stałych sieciowych kryształów metodą Bonda", Wyd. INTiBS, Wrocław 1976.
6. Rohleder J. W., Świątkiewicz B., *Acta Phys. Polon.*, **A45**, 901 (1974).

3. TRANSFORMACJE SYMETRII

Symetria jest jedną z najbardziej ogólnych cech materii, zarówno ożywionej jak i nieożywionej, równie powszechną jak masa czy temperatura. W rozdziale niniejszym ograniczymy się do zastosowania tego pojęcia do regularnie zbudowanego ciała stałego, występującego w postaci kryształów. Wspominaliśmy już w rozdz. 1, iż symetria może być również podstawą podziału krystalicznego ciała stałego na różne grupy. Jednak w odróżnieniu od innych cech fizycznych symetria jest kryterium tak ogólnym, że podlegają mu wszelkie obiekty fizyczne, niezależnie od wszystkich innych kryteriów podziału, jakie z różnych punktów widzenia można wprowadzić. Jest tak dlatego, że prócz geometrii budowy ciał symetria obejmuje również ich właściwości fizyczne.

Kryształ o identycznym następstwie atomów w każdym z trzech wzajemnie ortogonalnych kierunków w przestrzeni ma również w każdym z tych kierunków taką samą wartość przewodnictwa elektrycznego, czy też przenikalności dielektrycznej. Przeciwnie, jeśli rozkład materii w każdym kierunku jest inny, to również przewodnictwo jak i przenikalność dielektryczna wykazują anizotropię.

Związek między symetrią zewnętrznej, naturalnej postaci kryształu i symetrią jego właściwości fizycznych, intuicyjnie oczywisty, został sformułowany dopiero pod koniec XIX w. przez Franza Neumanna. Zanim go przedstawimy, przypomnimy krótko podstawowe pojęcia, nie wdając się w szczegóły, które można znaleźć w specjalistycznych monografiach poświęconych teorii grup.

3.1. Symetria obiektu i wielkości fizycznej

Do podstawowych pojęć teorii grup, zajmującej się opisem symetrii obiektów fizycznych lub funkcji matematycznych, należy pojęcie elementu symetrii i operacji symetrii. Elementami symetrii obiektu makroskopowego mogą być: centrum symetrii $\bar{1}$ (lub i), płaszczyzna zwierciadlana m (lub σ), n-krotna oś symetrii n (lub C_n) oraz inwersyjna oś symetrii $\bar{n}$ (lub S_n), przy czym możliwe wartości n są $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Nie zajmujemy się 5-krotną osią symetrii, ponieważ nie można jej pogodzić z

symetrią translacyjną sieci przestrzennej kryształu makroskopowego. W oznaczeniach elementów symetrii na pierwszym miejscu wymieniono symbol międzynarodowy, w nawiasie zaś symbol według oznaczeń Schoenfliesa.

Pojęcie elementu symetrii nie jest identyczne z pojęciem operacji symetrii. *Przez operację symetrii będziemy rozumieć takie przekształcenie, które doprowadza obiekt do położenia identycznego z wyjściowym.* Jeśli obiekt ma na przykład czterokrotną oś symetrii C_4, to możemy dokonywać następujących operacji symetrii: C_4^1 (obrót obiektu o kąt 360/4 = 90°), $C_4^2 = C_4^1 \cdot C_4^1 = C_2^1$ (wykonanie kolejno dwóch obrotów o 90° w tym samym kierunku lub jednego o kąt 180°), $C_4^3 = C_4^1 \cdot C_4^1 \cdot C_4^1 = C_4^{-1}$ (wykonanie trzech kolejnych obrotów o 90° każdy lub o 90° w kierunku przeciwnym), wreszcie $C_4^4 = C_4^1 \cdot C_4^1 \cdot C_4^1 \cdot C_4^1 = C_1$, co jest operacją tożsamości (obrót ciała o 360°). Widzimy zatem, iż w tym przykładzie jednemu elementowi symetrii odpowiadają cztery różne operacje symetrii, a zbiór ich tworzy grupę w sensie matematycznym. Wynik ten możemy uogólnić w następujący sposób: *każdemu elementowi symetrii odpowiada generowana przezeń grupa operacji symetrii.*

Operacji symetrii, dokonywanej na obiekcie fizycznym, równoważne jest przekształcenie (transformacja) układu współrzędnych, w którym opisujemy położenie obiektu. Przypuśćmy, że kryształ w formie naturalnego wielościanu ma trzykrotną oś symetrii równoległą do osi z układu xyz, którego początek umieszczamy w środku kryształu. W tym układzie współrzędnych możemy opisać położenie ścian ograniczających kryształ, a także położenie elementów strukturalnych (atomy, jony, cząsteczki) tworzących jego strukturę. Po obrocie kryształu o 120° spostrzeżemy, że kryształ ma dokładnie taki sam rozkład ścian zewnętrznych względem tego układu jak poprzednio. Musi mieć również taki sam rozkład elementów strukturalnych w obu położeniach. Wynik tych obserwacji będzie dokładnie taki sam, jeśli obrót wielościanu zastąpimy obrotem układu współrzędnych xyz wokół osi z o kąt 120° w kierunku przeciwnym do poprzedniego. Natomiast korzyść płynąca z zastąpienia operacji fizycznej, dokonywanej na obiekcie fizycznym, przez operację matematyczną, dokonywaną na układzie współrzędnych polega na tym, że tej ostatniej możemy przypisać macierz wyrażającą ten obrót ilościowo. Przyjmiemy, iż każdej operacji symetrii można przypisać macierz przekształcającą układ współrzędnych w sposób, który dokładnie tej operacji odpowiada.

Pełna symetria obiektu makroskopowego (określonego wielościanu) mieści się w pojęciu *punktowej grupy symetrii. Jest to taki zbiór operacji symetrii, że przynajmniej jeden punkt w przestrzeni nie ulega przemieszczeniu po wykonaniu wszystkich operacji tworzących ten zbiór.* Jeśli dla przykładu weźmiemy grupę punktową 222 (D_2), obejmującą operację tożsamości oraz trzy wzajemnie prostopadłe i przecinające się dwukrotne osie symetrii, to jedynym punktem nie ulegającym przemieszczeniu pod wpływem operacji tego zbioru jest miejsce przecięcia się trzech osi. Niekiedy punktów takich może być nieskończenie wiele, jak na przykład w grupie $m2m$ (C_{2v}), zawierającej prócz elementu tożsamości dwie prostopadłe płaszczyzny zwierciadlane i oś dwukrotną, biegnącą wzdłuż prostej przecięcia się obu płaszczyzn. Zbiory elementów symetrii i inne podstawowe informacje o 32 krystalograficznych grupach punktowych zebrane są w problemie 3.7.1 (p. 3.7).

Symetria kryształu powoduje, że istnieje w nim pewna liczba kierunków symetrycznie równoważnych. Do naczelnych zasad fizyki kryształów należy stwierdzenie wypowiedziane przez F. Neumanna, że kierunki symetrycznie równoważne są również fizycznie równoważne. Innymi słowy, *pomiar dowolnej wielkości fizycznej w określonym kierunku musi dać ten sam wynik w każdym innym kierunku symetrycznie równoważnym.* Zasadę tę możemy wyrazić również w języku teorii grup. Niech G_k oznacza grupę punktową symetrii kryształu (jako ciała makroskopowego), G_f zaś grupę punktową symetrii wielkości fizycznej. G_f zawiera wszystkie elementy symetrii właściwe, na przykład, kwadryce. Zasada Neumanna orzeka, że G_k musi być podgrupą G_f, czyli

$$G_k \subset G_f \tag{3.1}$$

przy czym $\subset$ jest znakiem inkluzji (zawierania).

Z takiego sformułowania związku między symetrią kryształu a symetrią wielkości fizycznej wynika, że kwadryka podatności diamagnetycznej w krysztale należącym do układu tetragonalnego (czterokrotna oś symetrii) musi mieć symetrię elipsoidy obrotowej, co jest jej symetrią minimalną. Jest możliwe, że w pewnym krysztale tego układu będzie mieć symetrię kuli, ale nie może się zdarzyć, by miała symetrię elipsoidy trójosiowej. Słuszność zasady Neumanna ogranicza się do kryształów niemagnetycznych, ponieważ równoważność kierunków w kryształach magnetycznych nie jest związana wyłącznie z symetrią grupy punktowej. Ponadto symetria grupy punktowej G_k odnosi się do kryształu znajdującego się w próżni, bez obecności pola. Umieszczenie kryształu w polu oznacza pojawienie się efektów polaryzacyjnych w określonym kierunku, co obniża efektywną symetrię kryształu. Wystąpienie tej dodatkowej asymetrii prowadzi do tak zwanych efektów drugiego i wyższych rzędów, obejmujących zjawiska takie, jak dwójłomność kryształu izotropowego wymuszona obecnością pola elektrycznego (efekt Kerra), skręcenie płaszczyzny polaryzacji w polu magnetycznym (efekt Faradaya), polaryzację elektryczną (pyroelektryczność) i magnetyczną (pyromagnetyzm) wymuszone obecnością gradientu temperatury i inne. Zasada Neumanna w sformułowaniu (3.1) nie obejmuje stanów kryształu spolaryzowanego działaniem czynników zewnętrznych.

3.2. Generatory punktowych grup symetrii

Do opisania symetrii kryształów niemagnetycznych (z wyłączeniem kryształów ferri-, ferro- i antyferromagnetycznych) potrzebne są i wystarczają 32 grupy punktowe, stanowiące 32 możliwe klasy krystalograficzne. Każda z tych grup punktowych obejmuje pewną liczbę elementów symetrii, wybranych spośród 10 elementów uznanych za pierwotne i stanowiących listę generatorów grup punktowych.

Listę generatorów można sporządzić w rozmaity sposób, zależnie od tego, które z elementów symetrii uzna się za proste a które za złożone – w tym sensie, że można je przedstawić jako iloczyn dwóch (lub więcej) innych elementów. Wybór

Tabela 3.1

Lista generatorów grup punktowych

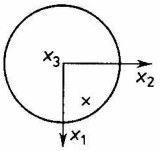
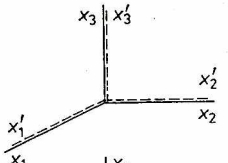
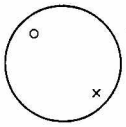
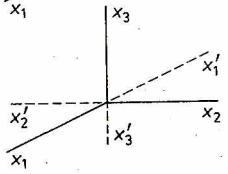
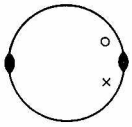
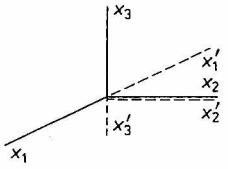
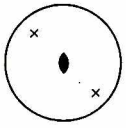
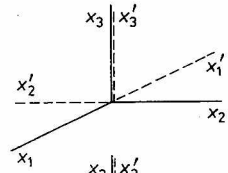
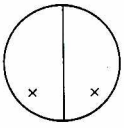
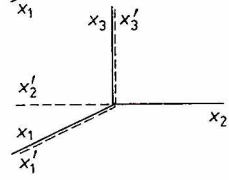
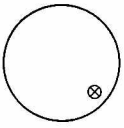
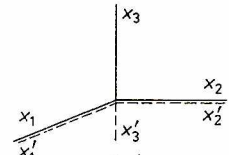
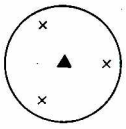
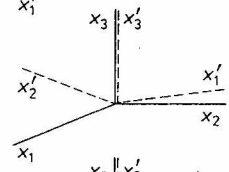
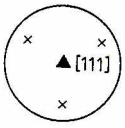
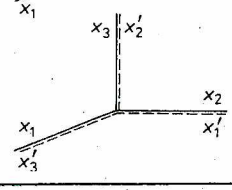
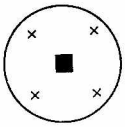
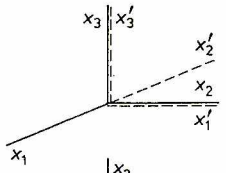
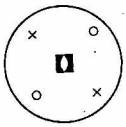
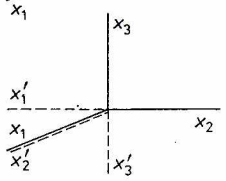
Operacja symetrii	Rzut stereograficzny	Przekształcenie układu współrz.	Macierz transformacji
1 (C_1)			$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\bar{1}$ (i)			$\mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
2 $(C_2^{(y)})$			$\mathbf{A}_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
2 $(C_2^{(z)})$			$\mathbf{A}_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
m (σ_y)			$\mathbf{A}_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\dot{m}$ (σ_z)			$\mathbf{A}_6 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
3 $(C_3^{(z)})$			$\mathbf{A}_7 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
3 $(C_3^{[111]})$			$\mathbf{A}_8 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

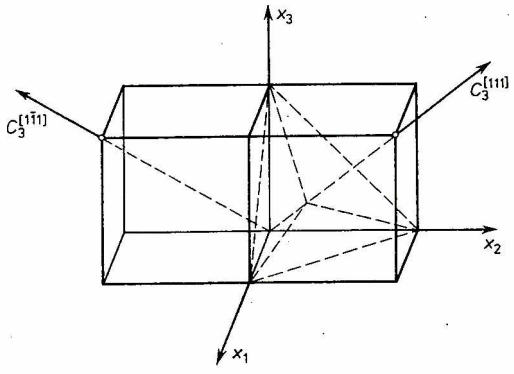
Tabela 3.1 c.d.

Operacja symetrii	Rzut stereograficzny	Przekształcenie układu współrz.	Macierz transformacji
4 $(C_4^{(z)})$			$\mathbf{A}_9 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\bar{4}$ $(S_4^{(z)})$			$\mathbf{A}_{10} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

generatorów podany w tab. 3.1 obejmuje 10 następujących elementów symetrii:

$$C_1,\ i,\ C_2^{(y)},\ C_2^{(z)},\ \sigma_y,\ \sigma_z,\ C_3^{(z)},\ C_3^{[111]},\ C_4^{(z)},\ S_4^{(z)}$$

W pierwszej kolumnie tabeli podano oznaczenia elementów, w drugiej rzut stereograficzny, ilustrujący położenie punktu wyjściowego (krzyżyk) i punktów symetrycznie równoważnych (krzyżyk lub kółko), wytwarzanych przez wszystkie operacje symetrii, generowane przez ten element. Położenia odnoszą się do układu współrzędnych $x_1\,x_2\,x_3$, zaznaczonego na rysunku w drugiej kolumnie tablicy. W trzeciej kolumnie podano przekształcenie układu współrzędnych, w czwartej zaś macierze tych przekształceń. Każda z macierzy odpowiada określonej operacji symetrii w potędze pierwszej. Niektóre z operacji umieszczonych w tabeli mogą być, formalnie biorąc, złożone z innych operacji tej tabeli, np. $\mathbf{A}_5 = \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{A}_2$. Mimo to warto zachować $\mathbf{A}_5$ jako osobny generator, ponieważ istnieje grupa punktowa zawierająca płaszczyznę symetrii, a nie zawierająca osi dwukrotnej ani centrum symetrii. Trzykrotna oś symetrii $C_3^{[111]}$ przechodzi przez punkt [000] i naroże [111] sześcianu (rys. 3.1). Przekształca ona współrzędne według schematu $x_1' = x_2$,



Rys. 3.1. Osie symetrii $C_3^{[111]}$ i $C_3^{[1\bar{1}1]}$ sześcianu

$x'_2 = x_3$, $x'_3 = x_1$, reprezentowanego macierzą $\mathbf{A}_8$. Symetrycznie położoną oś trzykrotną, przechodzącą przez naroże $[1\bar{1}1]$, powinniśmy traktować jako złożony element symetrii (przykład 3.7.4). Oś $S_4^{(z)}$ jest czterokrotną osią inwersyjną; operacja $\bar{4}$ polega na wykonaniu obrotu o 90°, a następnie odbiciu punktu w centrum inwersji, znajdującym się w początku układu współrzędnych. Mimo że formalnie $\bar{4} = 4 \cdot \bar{1}$, nie można rozkładu punktów na rzucie stereograficznym $\bar{4}$ zastąpić przez połączenie rzutów 4 i $\bar{1}$. Pozostałe osie inwersyjne można zastąpić już wprowadzonymi generatorami, ponieważ $\bar{2}_z = \sigma_z$, $\bar{3}_z = 3_z \cdot \bar{1}$, $\bar{6}_z = 3_z \cdot \bar{2}_z$; również $6_z = 3_z \cdot 2_z$.

3.3. Wektory biegunowe i osiowe

Zgodnie z zasadą Neumanna *wielkość fizyczna kryształu, należącego do jednej z 32 grup punktowych symetrii, musi być niezmiennicza względem wszystkich operacji symetrii, należących do tej grupy punktowej.* Jeśli zatem wektor $\boldsymbol{p}$ po transformacji układu współrzędnych oznaczymy przez $\boldsymbol{p}'$, to zasada Neumanna wymaga, by

$$\boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p} \tag{3.2}$$

Korzystając z prawa transformacji wektorów (2.27), warunek (3.2) możemy zapisać w następujący sposób:

$$\mathbf{A}\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}$$

czyli

$$\{\mathbf{A} - \mathbf{1}\}\,\boldsymbol{p} = \boldsymbol{0} \tag{3.3}$$

gdzie $\mathbf{1}$ jest macierzą jednostkową. Równanie (3.3) wyraża ogólne ograniczenie, nakładane na składowe wektora przez wymogi symetrii. Warunek ten dotyczy w równym stopniu cząsteczki jak i komórki elementarnej oraz kryształu, co można wyrazić w postaci trzech następujących stwierdzeń:

1. Każdy wektor, reprezentujący określoną właściwość fizyczną cząsteczki w krysztale, musi być niezmienniczy względem wszystkich operacji symetrii $\mathbf{A}_i$, należących do grupy symetrii węzła, w którym ta cząsteczka jest umieszczona.

2. Każdy wektor, reprezentujący określoną właściwość fizyczną komórki elementarnej, musi być niezmienniczy względem wszystkich operacji symetrii $\mathbf{A}_r$, należących do grupy symetrii komórki elementarnej.

3. Każdy wektor, reprezentujący określoną właściwość fizyczną kryształu, musi być niezmienniczy względem wszystkich operacji symetrii $\mathbf{A}_s$, należących do grupy przestrzennej kryształu.

Pojęcia grup symetrii, użyte w tych stwierdzeniach, zdefiniowane będą w następnym rozdziale (p. 4.2). Fizyczny sens warunku (3.3) zilustrujemy obecnie kilku przykładami.

a) Przypuśćmy, że cząsteczka umieszczona jest w węźle o symetrii *i*. W takim przypadku

$$\{\mathbf{A}_2 - \mathbf{1}\} = -2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{zatem} \quad \boldsymbol{p} = \boldsymbol{0}$$

Wynik ten wskazuje że *cząsteczka, która zajmuje węzeł o symetrii i, nie może mieć właściwości reprezentowanej wektorem*, w szczególności nie może mieć trwałego momentu dipolowego. Inaczej mówiąc, cząsteczki, które mają trwały moment dipolowy, nie mogą zajmować w krysztale położeń szczególnych o symetrii *i*. Mogą natomiast zajmować położenia ogólne. Symetria takich położeń jest $\mathbf{A}_1$, wobec czego $\{\mathbf{A}_1 - \mathbf{1}\} = \mathbf{0}$ oraz $\boldsymbol{p} \neq \boldsymbol{0}$. W położeniu ogólnym wszystkie trzy składowe każdego wektora, w tym również trwałego momentu dipolowego, mogą być różne od zera.

Przypuśćmy teraz, że komórka elementarna, wypełniona cząsteczkami dipolowymi zajmującymi położenia ogólne, ma centrum symetrii w punkcie $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, jak to ma miejsce w wielu grupach przestrzennych. Ponieważ $Z \neq 1$ jest zawsze parzyste (możliwość obsadzenia komórki elementarnej jedną cząsteczką istnieje tylko w układzie trójskośnym), każdej cząsteczce o momencie $\boldsymbol{p}_i$ odpowiada inna o momencie $\boldsymbol{p}_j = -\boldsymbol{p}_i$ tak, że suma momentów na obszar całej komórki znika, $\sum \boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{0}$.

Przypuśćmy dalej, że centra symetrii umieszczone są nie w punkcie $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, lecz w punkcie [000] i wszystkich innych punktach, translacyjnie równoważnych. Wybierzmy sobie jakąś komórkę elementarną i przypuśćmy, że ma ona jako całość różny od zera moment dipolowy $\boldsymbol{P}_s$; niech położenie jej środka określa wektor $\boldsymbol{r}_s$. W idealnej strukturze zawsze można znaleźć symetryczną względem punktu [000] komórkę elementarną w położeniu $-\boldsymbol{r}_s$, przy czym jej moment dipolowy musi wynosić $-\boldsymbol{P}_s$. Wniosek ten można pogodzić z translacyjną symetrią sieci tylko wtedy, gdy $\boldsymbol{P}_s = \boldsymbol{0}$.

Wynika z tego, że dla właściwości cząsteczki, komórki elementarnej i kryształu decydujące znaczenie ma symetria rozkładu materii w tych obiektach.

b) Cząsteczka umieszczona jest w węźle, którego grupa punktowa symetrii obejmuje dwukrotną oś symetrii $C_2^{(y)}$. W tym przypadku

$$\{\mathbf{A}_3 - \mathbf{1}\} = -2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Dla wektora wynikają stąd ograniczenia

$$p_1 = p_3 = 0 \qquad p_2 \neq 0$$

Cząsteczka umieszczona w takim węźle może mieć właściwość reprezentowaną przez wektor pod warunkiem, że jest on równoległy do osi dwukrotnej $C_2^{(y)}$. Taki sam warunek otrzymuje się dla zwykłej osi symetrii rzędu $n > 2$ (przykład 3.7.5). Rozważania analogiczne, jak w punkcie a, doprowadzają nas do wniosku, że *kryształ posiadający n-krotną oś symetrii może mieć właściwość wektorową nieznikającą tylko w kierunku tej osi.*

c) Wpływ płaszczyzny symetrii na postać wektora $\boldsymbol{p}$ możemy zilustrować za pomocą macierzy $\mathbf{A}_6$, odpowiadającej płaszczyźnie prostopadłej do osi z. Mamy

$$\{\mathbf{A}_6 - \mathbf{1}\} = -2\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Wynikają stąd warunki

$$p_1 \neq 0 \qquad p_2 \neq 0 \qquad p_3 = 0$$

Obecność tej płaszczyzny powoduje, że znika składowa p_3 do niej prostopadła. Ogólniejszy wynik można sformułować następująco: *przy obecności płaszczyzny symetrii różne od zera mogą być tylko takie wektory, które leżą w tej płaszczyźnie* (przykład 3.7.6).

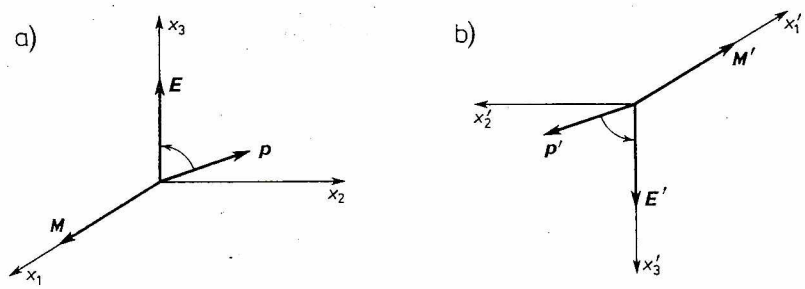
Mówiąc do tej pory o wektorach mieliśmy na uwadze spontaniczne, tj. trwałe właściwości cząsteczek. Należy do nich trwały moment dipolowy, jak też kierunki tzw. spektroskopowych momentów przejść absorpcyjnych, które wynikają ze spektroskopowych reguł wyboru (por. rozdz. 7). *Właściwości wektorowe, indukowane w cząsteczkach pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego czy magnetycznego, nie są objęte regułą (3.3)*, ponieważ spolaryzowany kryształ nie stosuje się do zasady Neumanna. Poza tym dotychczas zajmowaliśmy się wielkościami reprezentowanymi przez tak zwane *wektory biegunowe*. Należą do nich takie wielkości fizyczne, jak siła $\boldsymbol{F}$, wektor falowy $\boldsymbol{k}$ czy natężenie pola elektrycznego $\boldsymbol{E}$, do określenia których należy podać długość, kierunek i jeden z dwu zwrotów na prostej, na której leżą. Prócz nich występują w fizyce jeszcze inne wielkości wektorowe, którym przypisujemy również długość i kierunek, lecz zwrot dotyczy jednego z dwu możliwych kierunków obrotu wokół prostej, wzdłuż której są umieszczone. Takim wielkościom odpowiadają *wektory osiowe*, a ich właściwości zilustrujemy zachowaniem się dipola w jednorodnym polu elektrycznym.

Jeśli dipol o momencie elektrycznym $\boldsymbol{p}$ znajduje się w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu $\boldsymbol{E}$, to — jak wiadomo — działa nań para sił o momencie

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{p} \times \boldsymbol{E}$$

gdzie krzyżyk oznacza iloczyn wektorowy. Wszystkie trzy wektory przedstawione są na rys. 3.2*a* w prawoskrętnym układzie współrzędnych $x_1\, x_2\, x_3$. Dla uproszczenia założono, że $\boldsymbol{p}$ i $\boldsymbol{E}$ leżą w płaszczyźnie $x_2\, x_3$ — wektor $\boldsymbol{M}$ ma wówczas kierunek osi $+x_1$. Dokonajmy teraz inwersji układu współrzędnych, odpowiadającej operacji C_i. Sytuacja w układzie $x'_1\, x'_2\, x'_3$, lewoskrętnym, jest odbiciem rys. 3.2*a* w punkcie [0 0 0] (rys. 3.2*b*); iloczyn wektorowy stosuje się do reguły śruby lewej. W układzie $x'_1\, x'_2\, x'_3$ mamy zatem

$$\boldsymbol{p}' \times \boldsymbol{E}' = \boldsymbol{M}'$$



Rys. 3.2. Wpływ skrętności układu współrzędnych na wynik $\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{E}$

Jeśli do każdego z wektorów zastosujemy znane prawo transformacji

$$p' = \mathbf{A}_2 \cdot p = -p \qquad E' = \mathbf{A}_2 \cdot E = -E \qquad M' = \mathbf{A}_2 \cdot M = -M$$

to otrzymamy

$$(-p) \times (-E) = -M$$

niezgodnie z postulatem niezmienniczości postaci prawa fizycznego przy zmianie układu współrzędnych. Postulat ten może być jednak zachowany, jeśli przyjmiemy, że w prawie transformacji wektora osiowego winien wystąpić czynnik sygnalizujący zmianę skrętności układu współrzędnych. Czynnikiem takim jest wyznacznik macierzy $\mathbf{A}_2$, wiążącej układ primowany z nieprimowanym. Wnioskujemy stąd, że *prawo transformacji wektora osiowego winno być zapisane w postaci*

$$M' = (\det \mathrm{A})\, \mathrm{A} M \tag{3.4}$$

Wobec równania (3.4) warunek niezmienniczości wektora osiowego winien mieć postać

$$\{(\det \mathbf{A})\, \mathbf{A} - \mathbf{1}\}\, M = 0 \tag{3.5}$$

Wektorami osiowymi, prócz M, są wszystkie wielkości, które można wyrazić jako iloczyn wektorowy dwóch wektorów biegunowych. Dalej, osiowy jest również wektor $d\alpha$, wyrażający obrót o nieskończenie mały kąt wokół określonej osi, oraz wektor natężenia pola magnetycznego H. Ostatni wniosek odnośnie H wynika z postulatu niezmienniczości równań Maxwella względem transformacji Lorentza.

Przypadki szczególne warunku (3.5) przedstawimy w postaci krótkich stwierdzeń.

a) *Wielkość fizyczna, reprezentowana wektorem osiowym, może mieć w punkcie o symetrii C_i dowolną wartość, kierunek i zwrot*, ponieważ

$$\{(\det \mathbf{A}_2)\, \mathbf{A}_2 - \mathbf{1}\} = \mathbf{0}$$

b) *Zwyczajna oś symetrii o dowolnej krotności nakłada na wektor osiowy takie same ograniczenia, jak na wektor biegunowy.* Wynika to stąd, że podziałanie operacją $C_n^{(m)}$ nie zmienia skrętności układu współrzędnych. Natomiast oś inwersyjna $\bar{n}$ o krotności $n > 2$ dopuszcza nieznikanie tylko niektórych składowych M. Na przykład dla operacji $\bar{4}$ (macierz $\mathbf{A}_{10}$) otrzymujemy

$$\{-\mathbf{A}_{10} - \mathbf{1}\}\, M = -\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_1 - M_2 \\ M_1 + M_2 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

czyli $M_1 = M_2 = 0$, $M_3 \neq 0$. Nie znika tylko składowa równoległa do osi $S_4^{(z)}$.

c) *Płaszczyzna symetrii dopuszcza nieznikanie tylko takiej składowej wektora osiowego, która jest do niej prostopadła* (przykład 3.7.7).

3.4. Tensory biegunowe i osiowe

Przyjmowaliśmy dotąd milcząco, że w ogólnym związku (2.1)

$$p = \mathbf{T}q$$

oba wektory p i q są wektorami biegunowymi. Jeśli istotnie tak jest, to $\mathbf{T}$ nosi nazwę *tensora biegunowego* (polarnego), a zasada transformacji jego składowych przy zmianie układu współrzędnych wyraża się znanym nam już prawem (2.29). $\mathbf{T}$ jest tensorem biegunowym również wtedy, gdy wiąże w zależność (2.1) dwa wektory osiowe. Wynika to z ogólnego postulatu niezmienniczości prawa fizycznego (2.1) względem zmiany układu współrzędnych. Postulat ten prowadzi nas do bardzo ogólnych relacji między wielkościami występującymi w tym prawie. Możliwe sytuacje zestawione są w następującej tabelce:

i	$j=1$				$j=2$
	p =	$\mathbf{T}$ ·	q =	$\mathbf{T}$ ·	q
1	biegunowy (+)	biegunowy (+)	biegunowy (+)	osiowy (−)	osiowy (−)
2	osiowy (−)	biegunowy (+)	osiowy (−)	osiowy (−)	biegunowy (+)

Z tabeli wynika, że *tensor* $\mathbf{T}$ *ma charakter biegunowy, jeśli wiąże w zależność dwa wektory o tym samym charakterze; jeśli charakter tych wektorów jest różny, to* $\mathbf{T}$ *jest tensorem osiowym.*

Kilka zależności typu 11 ($i = 1$, $j = 1$) podaliśmy w rozdz. 2. Należy do nich związek między wektorem indukcji elektrostatycznej $\boldsymbol{D}$ a natężeniem pola elektrycznego $\boldsymbol{E}$ lub między gęstością prądu przewodzonego $\boldsymbol{j}$ oraz $\boldsymbol{E}$. Ponieważ oba wektory występujące w nich są biegunowe, tensor ma również charakter biegunowy. Przykładem zależności typu 21 może być związek między wektorem indukcji magnetycznej $\boldsymbol{B}$ a natężeniem pola magnetycznego $\boldsymbol{H}$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{H} \tag{3.6}$$

lub związek między momentem pędu $\boldsymbol{J}$ a prędkością kątową $\boldsymbol{\omega}$, znany w dynamice bryły sztywnej

$$\boldsymbol{J} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \tag{3.7}$$

Zarówno tensor względnej podatności magnetycznej w równ. (3.6), jak i moment bezwładności w równ. (3.7) mają charakter tensorów biegunowych. Biegunowy jest również tensor $\mathbf{c}$, wiążący dwa elementarne obroty: $d\boldsymbol{\alpha}$ (w $x_1 x_2 x_3$) oraz $d\boldsymbol{\beta}$ (w $x'_1 x'_2 x'_3$)

$$d\boldsymbol{\beta} = \mathbf{c} \cdot d\boldsymbol{\alpha} \tag{3.8}$$

przy czym oba układy współrzędnych związane są z sobą zależnością (2.28): $x' = \mathbf{c}x$. Jest tak dlatego, że takie granicznie małe kąty obrotu można zdefiniować jako wektory osiowe.

Istnieją również przypadki relacji między dwoma wektorami typu 12 lub 22, w których jeden jest biegunowy, drugi osiowy. Do takiego związku prowadzi, na przykład, analiza zjawiska aktywności optycznej. Gdy płaska i liniowo spolaryzowana fala elektromagnetyczna przechodzi przez pewne kryształy, nie posiadające centrum symetrii, wówczas kierunek $\boldsymbol{E}$ promieniowania po wyjściu z takiego ośrodka jest inny niż na wejściu. Zjawisko to występuje również wtedy, gdy wiązka promieniowania biegnie wzdłuż osi optycznej kryształu, a więc nie może być sprowadzone do zwykłej dwójłomności. Wiązce padającej odpowiada wektor $\boldsymbol{E}$, który jest biegunowy. Płaszczyzna polaryzacji ulega skręceniu, przy czym możliwe są dwa zwroty tego skręcenia: zgodnie lub przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Efekt ten opisuje zatem wektor osiowy. Tensor opisujący aktywność optyczną musi więc być tensorem osiowym.

Przejdziemy obecnie do przedstawienia prawa niezmienniczości tensorów, przy czym jako macierze stosować będziemy generatory od $\mathbf{A}_1$ do $\mathbf{A}_{10}$. Wobec relacji (2.1) słuszny będzie również związek

$$\mathbf{A}_i \boldsymbol{p} = (\mathbf{A}_i \mathbf{T} \mathbf{A}_i^{-1}) \mathbf{A}_i \boldsymbol{q} = (\mathbf{A}_i \mathbf{T} \mathbf{A}_i^T) \mathbf{A}_i \boldsymbol{q} \tag{3.9}$$

dla $i = 1, 2, \ldots, 10$. Równość tę możemy zapisać w następujący sposób

$$\boldsymbol{p}' = \tau \boldsymbol{q}'$$

Dla wektorów biegunowych mamy zgodnie z równ. (3.3) $\mathbf{A}_i \boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}$ oraz $\mathbf{A}_i \boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}$, niezmienniczość tensora biegunowego określa zatem warunek

$$\tau = (\mathbf{A}_i \mathbf{T} \mathbf{A}_i^T) = \mathbf{T} \tag{3.10}$$

Jeśli wektory mają charakter różny, na przykład $\boldsymbol{p}$ jest osiowy, czyli $(\det \mathbf{A}_i) \mathbf{A}_i \boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}$, a $\boldsymbol{q}$ jest biegunowy, $\mathbf{A}_i \boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}$, to z równ. (3.9) otrzymujemy

$$\mathbf{A}_i \boldsymbol{p} = (\det \mathbf{A}_i)(\mathbf{A}_i \mathbf{T} \mathbf{A}_i^T) \mathbf{A}_i \boldsymbol{q}$$

ponieważ $(\det \mathbf{A}_i) = \pm 1$. Stąd

$$\tau = (\det \mathbf{A}_i)(\mathbf{A}_i \mathbf{T} \mathbf{A}_i^T) = \mathbf{T} \tag{3.11}$$

Równanie (3.11) przedstawia prawo niezmienniczości tensora osiowego. Ma ono tę samą postać co równ. (3.10), jeśli wyznacznik macierzy generatora jest równy $+1$.

Prawa (3.10) i (3.11) prowadzą do określonych związków między składowymi tensorów. Rozważymy je dla ważniejszych typów generatorów.

1. Centrum symetrii *i*. Zastosowanie do tensora biegunowego transformacji macierzą $\mathbf{A}_2$ prowadzi do wyniku

$$\mathbf{A}_2 \mathbf{T} \mathbf{A}_2^T = \mathbf{T}$$

czyli *centrum symetrii nie nakłada żadnych ograniczeń na składowe tensora biegunowego.* Jest tak dlatego, że geometryczny obraz tensora — kwadryka — jest zawsze centrosymetryczny. Dodatkowa obecność tego elementu niczego nowego nie wnosi

do symetrii kwadryki. Sześć różnych i niezerowych składowych tensora symetrycznego odpowiada dokładnie sześciu stopniom swobody kwadryki: dowolnej długości trzech osi głównych i dowolnej ich orientacji (3 kąty).

Jeśli **T** jest tensorem osiowym, to, ponieważ $(\det \mathbf{A}_2) = -1$, otrzymujemy z równ. (3.11)

$$-\mathbf{A}_2 \mathbf{T} \mathbf{A}_2^T = \mathbf{T} \quad \text{czyli} \quad \mathbf{T} = \mathbf{0}$$

Wynik ten oznacza, że tensor osiowy znika w centrum symetrii. Cząsteczka umieszczona w takim węźle nie może powodować na przykład skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła a symetria translacyjna powoduje, że nie ma tej właściwości również kryształ.

2. Dwukrotna oś symetrii, $C_2^{(y)}$. Dla tensora biegunowego otrzymujemy

$$\mathbf{A}_3 \mathbf{T} \mathbf{A}_3^T = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$

Pod wpływem przekształcenia cztery składowe zmieniły znak. Tensor może być niezmienniczy względem przekształcenia tylko wtedy, gdy składowe te będą równe zeru. *Ogólną postacią tensora biegunowego w węźle o symetrii* $C_2^{(y)}$ *jest zatem*

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{31} & 0 & T_{33} \end{bmatrix} \tag{3.12}$$

Taką samą postać będzie miał też tensor kryształu posiadającego dwukrotną oś symetrii, równoległą do *b*. *Cztery różne i niezerowe składowe odpowiadają czterem stopniom swobody kwadryki* w takim krysztale: długości trzech osi głównych (3 wektory) oraz orientacji osi kwadryki w płaszczyźnie (010) (1 kąt, por. rys. 2.11). Ponieważ $\det \mathbf{A}_3 = +1$, ograniczenia nałożone przez $C_2^{(y)}$ na składowe tensora osiowego są takie same.

3. Płaszczyzna symetrii σ_y. Temu operatorowi odpowiada macierz $\mathbf{A}_5$, a transformacja prowadzi do wyniku

$$\mathbf{A}_5 \mathbf{T} \mathbf{A}_5^T = \begin{bmatrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$

identycznego z poprzednim. Obecność płaszczyzny symetrii σ_y nie wprowadza nowych zmian do postaci (3.12). Można zatem stwierdzić, że postać tensora (3.12) jest charakterystyczna dla grupy punktowej symetrii C_{2h} pod warunkiem, że dwukrotna oś symetrii jest równoległa do *y*. Łatwo się przekonać, że zastosowanie

$C_2^{(z)}$ lub σ_z (lub obu łącznie) prowadzi do analogicznego wyniku: muszą się zerować cztery składowe tensora, jednak inne niż w (3.12).

Prawo niezmienniczości tensora osiowego łatwo otrzymać z (3.12). Ponieważ $\det \mathbf{A}_5 = -1$, zerowanie się składowych ma właściwość inwersji: znikają te składowe tensora osiowego $\mathbf{T}_o$, które dla tensora biegunowego $\mathbf{T}_b$ były różne od zera. Ogólną postacią $\mathbf{T}_o$ przy obecności σ_y jest więc

$$\mathbf{T}_o = \begin{bmatrix} 0 & T_{12} & 0 \\ T_{21} & 0 & T_{23} \\ 0 & T_{32} & 0 \end{bmatrix} \tag{3.13}$$

Nie jest prawdą jednak, że (3.13) jest postacią charakterystyczną dla grupy punktowej C_{2h}. Ze względu na obecność w tej grupie centrum inwersji znikać muszą wszystkie składowe $\mathbf{T}_o$.

4. Oś symetrii C_n rzędu $n > 2$. Rozważmy wpierw działanie generatora $C_3^{[111]}$, określonego macierzą $\mathbf{A}_8$, na składowe tensora biegunowego

$$\mathbf{A}_8\mathbf{T}\mathbf{A}_8^T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} T_{22} & T_{23} & T_{21} \\ T_{32} & T_{33} & T_{31} \\ T_{12} & T_{13} & T_{11} \end{bmatrix}$$

Wynikają stąd następujące związki między T_{ik} $(= T_{ki})$

$$T_{11} = T_{22} = T_{33} = A$$

$$T_{12} = T_{23} = T_{31} = B$$

Wobec tego w ogólnej postaci tensora biegunowego

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix} \tag{3.14}$$

występują tylko dwie składowe niezależne. Odpowiada to dwóm stopniom swobody kwadryki obrotowej wokół osi [111]. Niekonwencjonalna postać (3.14) bierze się stąd, że trzykrotna oś obrotu [111] nie pokrywa się z żadną z osi współrzędnych. Możemy jednak sprowadzić (3.14) do postaci diagonalnej za pomocą odpowiednio dobranej transformacji (przykład 3.7.7), a wtedy symetria obrotowa (3.14) stanie się bezpośrednio widoczna. Wyznacznik macierzy $\mathbf{A}_8$ równy jest $+1$, przeto (3.14) jest zarazem ogólną postacią tensora osiowego.

Symetrię obrotową kwadryki możemy otrzymać bardziej bezpośrednio, wybierając jako operację symetrii $\mathbf{A}_9$; macierz ta odpowiada czterokrotnej osi symetrii o

kierunku równoległym do x_3. Mamy

$$\mathbf{A}_9\mathbf{T}\mathbf{A}_9^T = \begin{bmatrix} T_{22} & -T_{21} & T_{23} \\ -T_{12} & T_{11} & -T_{13} \\ T_{32} & -T_{31} & T_{33} \end{bmatrix}$$

Stąd

$$T_{11} = T_{22} = A \qquad T_{33} = B$$

$$T_{12} = -T_{21} = T_{21} \quad \text{czyli} \quad T_{12} = T_{21} = 0$$

$$T_{13} = T_{23} = -T_{13} \quad \text{czyli} \quad T_{13} = T_{31} = 0$$

oraz

$$T_{23} = T_{32} = 0$$

Ogólna postać tensora jest więc następująca

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{bmatrix} \tag{3.15}$$

5. Inwersyjna oś symetrii S_4. Zastosowanie generatora $\mathbf{A}_{10}$ do tensora biegunowego prowadzi do znanego już wyniku (3.15). Do nowego rezultatu prowadzi natomiast poddanie transformacji tensora osiowego. Korzystając z tego, że $\mathbf{A}_{10} = -\mathbf{1}\cdot\mathbf{A}_9 = -\mathbf{A}_9$ oraz $\det\mathbf{A}_{10} = -1$, otrzymujemy

$$(\det\mathbf{A}_{10})\,\mathbf{A}_{10}\mathbf{T}\mathbf{A}_{10}^T = -\mathbf{A}_9\mathbf{T}\mathbf{A}_9^T$$

a stąd warunki na zerowanie T_{ik}

$$T_{11} = -T_{22} \qquad T_{33} = 0$$

$$T_{13} = T_{31} = 0 \qquad T_{23} = T_{32} = 0$$

Ogólną postacią tensora osiowego w tym przypadku będzie zatem

$$\mathbf{T}_o = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & 0 \\ T_{12} & -T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.16}$$

Podsumowanie analizy wpływu geometrii na postać tensora biegunowego drugiego rzędu przedstawione jest w tab. 3.2. Obok zbiorów generatorów wymienionych w wierszach, z których każdy odpowiada innej klasie krystalograficznej (problem 3.7.1), podano postać tensora w ogólnym układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$. Postać ta jest charakterystyczna dla wszystkich klas określonego układu; pewnym wyjątkiem od tej reguły są klasy układu jednoskośnego, gdzie orientację osi dwukrotnej wybiera się najczęściej $2\|x_2$, lecz niekiedy $2\|x_3$. Ma to wpływ na wskaźniki tych czterech składowych, które muszą być równe zeru. W układach trygonalnym, tetragonalnym i heksagonalnym wspólna postać tensora zgodna jest

Tabela 3.2

Postać tensora biegunowego w poszczególnych układach krystalograficznych w ogólnym układzie współrzędnych, $x_1 x_2 x_3$

Układ krysta-logr.	Generatory	Postać tensora	Liczba niezal. skład.	Rodzaj kwadryki
Trój-skośny	A_1 A_2	$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ & T_{22} & T_{23} \\ & & T_{33} \end{bmatrix}$	6	elipsoida trójosiowa; brak korelacji z osiami krystalograficznymi
Jedno-skośny	A_3 (A_4) A_5 (A_6) A_2+A_3	$\begin{bmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ & T_{22} & 0 \\ & & T_{33} \end{bmatrix}$	4	elipsoida trójosiowa; jedna z osi $\parallel x_2$ (x_3)
Rombowy	A_3+A_4 A_4+A_5 $A_2+A_3+A_4$	$\begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ & T_{22} & 0 \\ & & T_{33} \end{bmatrix}$	3	elipsoida trójosiowa z osiami $\parallel x_i$
Try-gonalny	A_7; A_2+A_7 A_3+A_7; A_5+A_7 $A_2+A_3+A_7$	$\begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ & T_{11} & 0 \\ & & T_{33} \end{bmatrix}$	2	elipsoida obrotowa wokół osi x_3
Tetra-gonalny	A_9; A_{10}; A_2+A_9; A_3+A_9; A_5+A_9; A_3+A_{10}; $A_2+A_3+A_9$			
Heksa-gonalny	A_4+A_7; A_6+A_7; $A_2+A_4+A_7$; $A_3+A_4+A_7$; $A_4+A_5+A_7$; $A_3+A_6+A_7$; $A_2+A_3+A_4+A_7$			
Regu-larny	A_4+A_8; $A_2+A_4+A_8$; A_8+A_9; A_8+A_{10}; $A_2+A_8+A_9$	$\begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ & T_{11} & 0 \\ & & T_{11} \end{bmatrix}$	1	kula

z położeniem głównej osi symetrii: $C_n \parallel x_3$ lub $S_n \parallel x_3$ przy $n > 2$. W obrazie geometrycznym kwadryka jest obrotowa wokół x_3, a jej symetria już z natury rzeczy obejmuje pozostałe elementy symetrii. Nie ma takich cech ogólnych tensor osiowy. Ze względu na występowanie czynnika $(\det \mathbf{A}) = \pm 1$ w prawie niezmienniczości, warunki zerowania się składowych **T** są różne dla różnych klas krystalograficznych w obrębie tego samego układu. Z tych powodów nie zamieszczono w tab. 3.2 standardowych postaci tensorów osiowych.

Ogólne prawa transformacji wielkości fizycznych przy zmianie układu współrzędnych zestawione są w tab. 3.3.

Tabela 3.3

Prawa transformacji wielkości fizycznych

Wielkość fizyczna	$x_1 x_2 x_3 \rightarrow x'_1 x'_2 x'_3$	$x'_1 x'_2 x'_3 \rightarrow x_1 x_2 x_3$
Macierz transformacji	$\mathbf{c}$	$\mathbf{c}^{-1} (= \mathbf{c}^T)$
Skalar	$s' = s$	$s = s'$
Wektor biegunowy	$\boldsymbol{p}' = \mathbf{c}\boldsymbol{p}$	$\boldsymbol{p} = \mathbf{c}^T \boldsymbol{p}'$
Wektor osiowy	$\boldsymbol{p}' = (\det \mathbf{c})\mathbf{c}\boldsymbol{p}$	$\boldsymbol{p} = (\det \mathbf{c})\mathbf{c}^T \boldsymbol{p}'$
Tensor biegunowy	$\tau = \mathbf{c}\mathbf{T}\mathbf{c}^T$	$\mathbf{T} = \mathbf{c}^T \tau \mathbf{c}$
Tensor osiowy	$\tau = (\det \mathbf{c})\mathbf{c}\mathbf{T}\mathbf{c}^T$	$\mathbf{T} = (\det \mathbf{c})\mathbf{c}^T \tau \mathbf{c}$

Przy omawianiu symetrii grup punktowych oraz właściwości wektorów biegunowych i osiowych warto na zakończenie wspomnieć o symetrii niektórych brył i wektorów, opierając się na dyskusji zamieszczonej w monografii Żeludiewa [1].

Nieruchomy cylinder posiada oś obrotu nieskończonego rzędu, nieskończenie wiele płaszczyzn symetrii przechodzących przez tę oś i jedną płaszczyznę symetrii prostopadłą do osi. Grupę punktową symetrii nieruchomego cylindra możemy zapisać w postaci ∞/mmm. Obrót cylindra wokół osi symetrii ∞ likwiduje wszystkie równoległe do niej płaszczyzny symetrii, a więc jego grupą punktową będzie ∞/m. Jeszcze niższą symetrię ma cylinder skręcony wzdłuż pobocznicy: $\infty 2$, ponieważ znikają wszystkie płaszczyzny symetrii.

Stożek nieruchomy ma symetrię ∞mm, natomiast obracający się wokół osi — symetrię ∞.

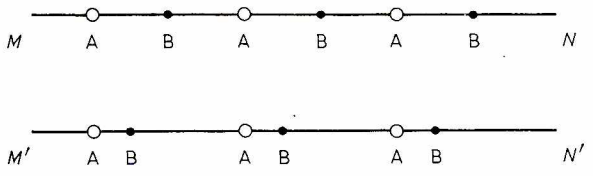
W tej symbolice symetrię kuli możemy oznaczyć przez $\infty/\infty/mmm$, ponieważ każda średnica kuli ma symetrię cylindra, a jest ich nieskończenie wiele. Taką symetrię ma w fizyce wielkość skalarna. Jeśli skręcimy kulę wzdłuż jednej z tych średnic, to symetria nowej kuli będzie równa $\infty/\infty 2$. Fizycznie twór taki odpowiada kuli wykonanej z ośrodka skręcającego płaszczyznę polaryzacji światła, np. z roztworu cukru w wodzie. Ponadto taką symetrię ma tak zwana wielkość pseudoskalarna, której odpowiada figura „prawoskrętna" lub „lewoskrętna", zależnie od zwrotu skręcenia średnicy. Znak skrętności zmienia się na przeciwny po odbiciu figury w zwierciadle.

Wektor polarny ma symetrię nieruchomego stożka, czyli ∞mm. Przykładem takiej wielkości jest natężenie pola elektrycznego $\boldsymbol{E}$, wektor polaryzacji kryształu $\boldsymbol{P}$, dipolowy moment elektryczny $\boldsymbol{p}$.

Wektor osiowy ma symetrię obracającego się cylindra, czyli ∞/m. Do grupy takich wielkości należy, na przykład, wektor natężenia pola magnetycznego $\boldsymbol{H}$, namagnesowania $\boldsymbol{I}$ lub momentu magnetycznego $\boldsymbol{M}$.

Ważnym pojęciem jest *kierunek polarny* w krysztale. Rozważmy prostą MN, na której rozmieszczone są atomy A i B w jednakowych odległościach od siebie (rys. 3.3). Odległość od A do B jest taka sama niezależnie od tego, czy patrzymy wzdłuż kierunku MN czy też wzdłuż kierunku przeciwnego, NM. Jeśli jednak atomy rozmieszczone są wzdłuż $M'N'$ periodycznie, lecz w niejednakowych odstępach, to odległość AB widziana wzdłuż $M'N'$ będzie inna niż w kierunku $N'M'$. Kierunek

$M'N'$ jest więc polarny. *Kierunki polarne w krysztale mają symetrię wektora polarnego* ∞mm *lub niższą*, tj. grupa punktowa symetrii takiego wektora może być podgrupą ∞mm.



Rys. 3.3. Rozkład atomów wzdłuż kierunku niepolarnego i polarnego

Możliwość wystąpienia kierunku polarnego w krysztale zależy od grupy punktowej, do której należy kryształ. Na przykład obecność centrum symetrii od razu wyklucza możliwość istnienia kierunku polarnego, ale nawet bez obecności centrum symetrii kryształ może nie mieć właściwości polarnych. Łatwo dostrzec, że istnienie płaszczyzny symetrii lub osi dwukrotnej, prostopadłej do $M'N'$, jest nie do pogodzenia z takim rozkładem atomów. Biorąc pod uwagę możliwość wystąpienia kierunku polarnego, możemy podzielić 32 klasy krystalograficzne na trzy następujące grupy (użyte tu symbole klas objaśnione są w problemie 3.7.1, natomiast wyjaśnienie symboli grup przestrzennych znaleźć można w p. 3.5):

1. Klasy, którym odpowiadają kryształy o jednym tylko kierunku polarnym (oś unipolarna). Mają one elementy symetrii zawarte w grupie punktowej symetrii wektora polarnego lub w jego podgrupie. Mamy 10 takich klas krystalograficznych, a mianowicie 1, 2, 3, 4, 6, *m*, *mm*2, 3*m*, 4*mm*, 6*mm*. I tak w układzie trójskośnym możemy mieć jedną tylko grupę przestrzenną, która jest całkowicie asymetryczna: $P1$. Jeśli cząsteczka w komórce elementarnej ($Z = 1$) ma moment dipolowy $\boldsymbol{p}_i \neq 0$, to komórka elementarna, a zatem i cały kryształ, będzie wykazywać spontaniczną polaryzację $P \neq 0$ o kierunku $\boldsymbol{P}$ równoległym do $\boldsymbol{p}_i$. W układzie jednoskośnym jest więcej grup przestrzennych z kierunkiem polarnym. Różnią się one typem centrowania lub rodzajem płaszczyzny symetrii: $P2$, $P2_1$, $C2$ (oś unipolarna równoległa do dwukrotnej osi symetrii), *Pm*, *Pc*, *Cm*, *Cc* (oś unipolarna leży w płaszczyźnie symetrii, lecz jej kierunek nie jest zdeterminowany przez orientację elementów symetrii kryształu). Najwięcej grup przestrzennych o osi unipolarnej, równoległej do osi z, można znaleźć w układzie ortorombowym; są to grupy: *mm*2, $Pmc2_1$, *Pcc*2, *Pma*2, $Pca2_1$, *Pnc*2, $Pmn2_1$, $Pba2$, $Pna2_1$, *Pnn*2, *Cmm*2, $Cmc2_1$, *Ccc*2, *Amm*2, *Abm*2, *Ama*2, *Aba*2, *Fmm*2, *Fdd*2, *Imm*2, *Iba*2, *Ima*2. W układzie tetragonalnym oś unipolarną, równoległą do z, wykazują kryształy należące do następujących grup przestrzennych: $P4$, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, $I4$, $I4_1$, *P*4*mm*, *P*4*bm*, $P4_2nm$, *P*4*cc*, *P*4*nc*, $P4_2mc$, $P4_2bc$, *I*4*mm*, *I*4*cm*, $I4_1md$, $I4_1cd$, $P4_2cm$.

Nieznikający moment elektryczny mogą mieć wreszcie kryształy o następujących grupach przestrzennych układu trygonalnego i heksagonalnego: $P3$, $P3_1$, $P3_2$, *R*3, *P*3*m*1, *P*31*m*, *P*3*c*1, *P*31*c*, *R*3*m*, *R*3*c*, *P*6, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$, $P6_4$, *P*6*mm*, *P*6*cc*, $P6_3cm$, $P6_3mc$.

2. Klasy krystalograficzne, w których występuje centrum symetrii, a więc

krystalizujące w nich substancje nie mogą wykazywać różnego od żera dipolowego momentu elektrycznego pod nieobecność pola. Klas tych jest 11:$\bar{1}$, 2/*m*, *mmm*, 4/*m*, 4/*mmm*, $\bar{3}$, $\bar{3}$/*m*, 6/*m*, 6/*mmm*, *m*3, *m*3*m*.

3. Pozostałych 11 klas: 222, $\bar{4}$, 422, $\bar{4}2m$, 3/2, $\bar{6}$, 622, $\bar{6}2$, 23, 432, $\bar{4}3m$ – odpowiada kryształom o tak zwanych właściwościach polarno-obojętnych. Ewentualnie występujące w nich kierunki polarne są symetrycznie zależne, co daje ogólną kompensację bez wypadkowej osi unipolarnej. Na przykład trzy kierunki polarne kwarcu, równoległe do trzech osi C_2, tworzą układ z wypadkowym wektorem polarnym równym zeru.

Inny podział ciał, oparty na wprowadzeniu klas magnetycznych, nie ma zastosowania w dziedzinie kryształów molekularnych. Są one bowiem w ogromnej większości diamagnetykami, a tylko nieliczne z nich mają właściwości paramagnetyczne. Czytelnika zainteresowanego właściwościami klas magnetycznych odsyłamy do innych dzieł, np. [2].

3.5. Symetria grup przestrzennych

Sieć przestrzenna jest podstawowym pojęciem w krystalografii. Powstaje ona przez powtarzanie podstawowych wektorów sieci $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ (oznaczanych często też przez $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$), odpowiednio w trzech kierunkach przestrzeni. Wektory te mogą zawierać między sobą kąty dowolne w przedziale (90°, 180°), lecz przyjmują niekiedy wartości 60°, 90° lub 120°. Powstaje w ten sposób nieskończony zbiór punktów wyznaczony przez zakończenie wektorów

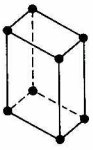
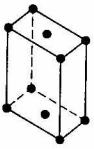
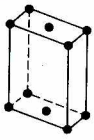
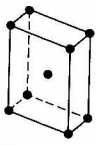
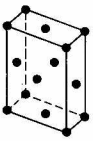
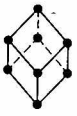
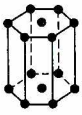
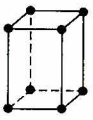
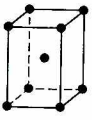
$$\boldsymbol{r} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3 \tag{3.17}$$

zwanych wektorami sieci (prostej); n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi dodatnimi, ujemnymi lub zerem. Sieć przestrzenna jest więc tworem geometrycznym; wypełnienie jej materią stanowi to, co nazywamy strukturą. Równoległościan zbudowany na trzech wektorach $\boldsymbol{a}_i$, z których tylko dwa mogą leżeć w jednej płaszczyźnie, odzwierciedla symetrię sieci przestrzennej i odpowiada komórce elementarnej w rzeczywistej strukturze kryształu. Bravais wykazał, że można skonstruować nie więcej niż 14 różnych typów równoległościanów, noszących nazwę komórek Bravais'go i zestawionych w tab. 3.4. Sieć przestrzenną możemy więc rozumieć także jako periodyczne powtarzanie w trzech kierunkach jednej z czternastu komórek Bravais'go przy zachowaniu warunku ciasnego wypełnienia przestrzeni; powstaje w ten sposób czternaście typów sieci Bravais'go. Nie wystarczają one jednak do utworzenia wszystkich możliwych grup przestrzennych.

Prócz komórek prymitywnych, tj. zawierających elementy strukturalne tylko w narożach komórki Bravais'go, istnieją jeszcze komórki złożone, zawierające te elementy w dodatkowych położeniach: w środkach ścian lub w środku równoległościanu. Możliwe typy centrowania komórek Bravais'go podane są w tab. 3.5. Tabela 3.4 przedstawiona została skrótowo w tym sensie, że wszystkie trzy typy centrowania ścian zebrane są w jednej kolumnie. W obu tabelach zastosowano symbolikę Hermanna i Mauguina.

Tabela 3.4

Typy komórek Bravais'go

Liczba i typy komórki	Układ krystalogr.	Typ komórki				Parametry sieci
		P	*C*	*I*	*F*	
1:*P*	trójskośny					$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2:*P* i *B* (lub *A*)	jednoskośny					$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
4:*P*, *I*, *C* (lub *A*, lub *B*) i *F*	rombowy					$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
1:*R*	trygonalny					$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
1:*P*	heksagonalny					$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$
2:*P* i *I*	tetragonalny					$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
3:*P*, *I*, *F*	regularny					$a = b = c$

Wzajemne powiązania elementów symetrii w idealnej strukturze kryształu wskazują, że prócz znanych nam już operacji, polegających na prostej translacji, odbiciu w centrum lub zwierciadlanej płaszczyźnie symetrii, przemieszczeniu zwykłą lub inwersyjną osią obrotu, należy wyróżnić dwa nowe elementy symetrii. Są nimi płaszczyzny poślizgu oraz oś śrubowa. Te dwa elementy nie występują w

Tabela 3.5

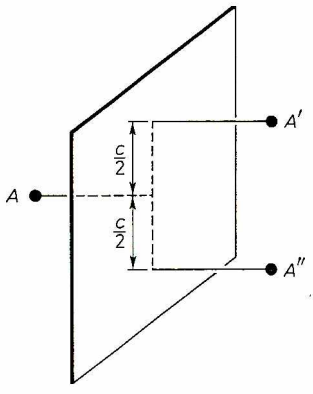
Typy centrowania komórek Bravais'go

Oznaczenie	Opis	Liczba węzłów w komórce
P	prymitywna	1
I	przestrzennie centrowana	2
C	centrowane dwie ściany (001)	2
B	centrowane dwie ściany (010)	2
A	centrowane dwie ściany (100)	2
F	centrowane wszystkie ściany	4

grupach punktowych. *Grupy przestrzenne powstają przez spójne połączenie sieci Bravais'go z możliwymi typami centrowania, z operacjami grup punktowych i z dwoma dodatkowymi elementami symetrii.* Różne sposoby połączenia tych elementów (z wyłączeniem pięciokrotnej osi obrotu) prowadzą do 230 możliwych grup przestrzennych.

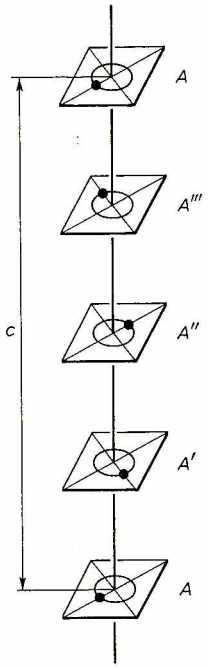
Odbicie w płaszczyźnie poślizgu składa się z dwóch operacji, wykonanych w dowolnej kolejności: odbicia punktu w płaszczyźnie zwierciadlanej oraz przesunięcia go o wektor $\boldsymbol{a}/2$ (płaszczyzna typu *a*), $\boldsymbol{c}/2$ (płaszczyzna typu *c*) lub $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ (płaszczyzna typu *n*). Przykład działania płaszczyzny poślizgu typu *c* przedstawiony został na rys. 3.4; punkt A zostaje przekształcony w punkt A' lub A'' (A' i A'' są translacyjnie równoważne).

Oś śrubowa rzędu n jest elementem symetrii stanowiącym połączenie obrotu o kąt $360°/n$ oraz przesunięcie o ułamek m/n periodu w kierunku osi obrotu; $m = 1, 2, \ldots, n-1$. Zgodnie z tą nomenklaturą 2_1 oznacza dwukrotną oś srubową. Jej działanie polega na obrocie punktu w położeniu ogólnym o 180° i przesunięciu go o $\pm\frac{1}{2}\boldsymbol{a}$, $\pm\frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ lub $\pm\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$, zależnie od kierunku osi. Trzykrotne osie śrubowe mogą być dwojakiego rodzaju: 3_1 i 3_2. Jeśli pierwszą z nich nazwiemy prawoskrętną, to druga jest lewoskrętna. Czterokrotne osie śrubowe mogą być typu 4_1 i 4_3 (prawo- i lewoskrętna) oraz 4_2. Działanie osi 4_1 pokazane jest na rys. 3.5. Sześciokrotne osie śrubowe tworzą następujące pary osi enancjomorficznych: 6_1 i 6_5, 6_2 i 6_4, oraz 6_3. Rysunek 3.6 jest ilustracją możliwych osi sześciokrotnych; położenia punktów odpowiadają rzutowi wzdłuż osi. Cyfry w kółkach oznaczają wysokość

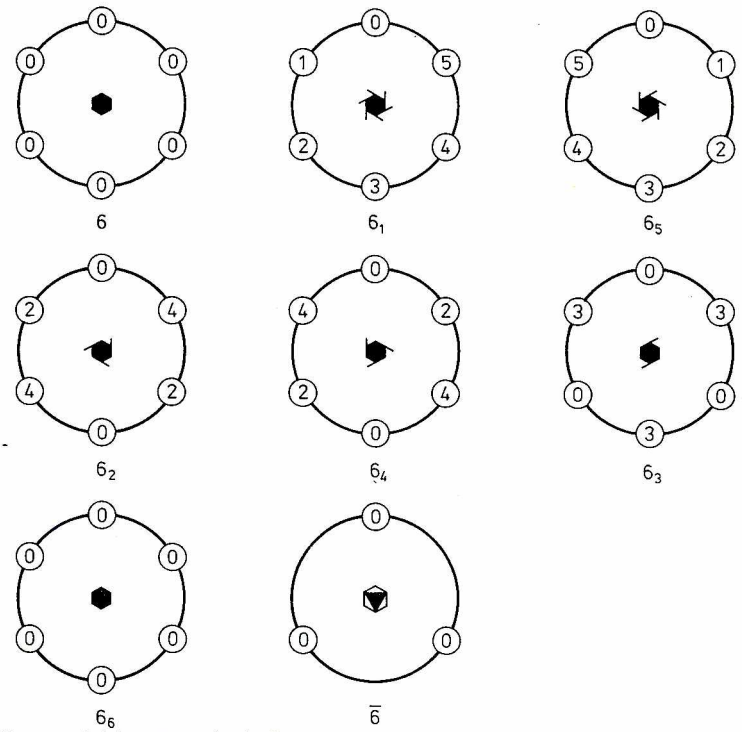


Rys. 3.4. Działanie płaszczyzny poślizgu typu *c*

punktu nad płaszczyzną w jednostkach $\frac{1}{6}c$. Sześciokrotna oś inwersyjna, $\bar{6}$, ma działanie analogiczne do $\bar{4}$. Rysunek 3.7 zawiera zestawienie wszystkich możliwych w grupach przestrzennych osi śrubowych oraz ich symbole graficzne.

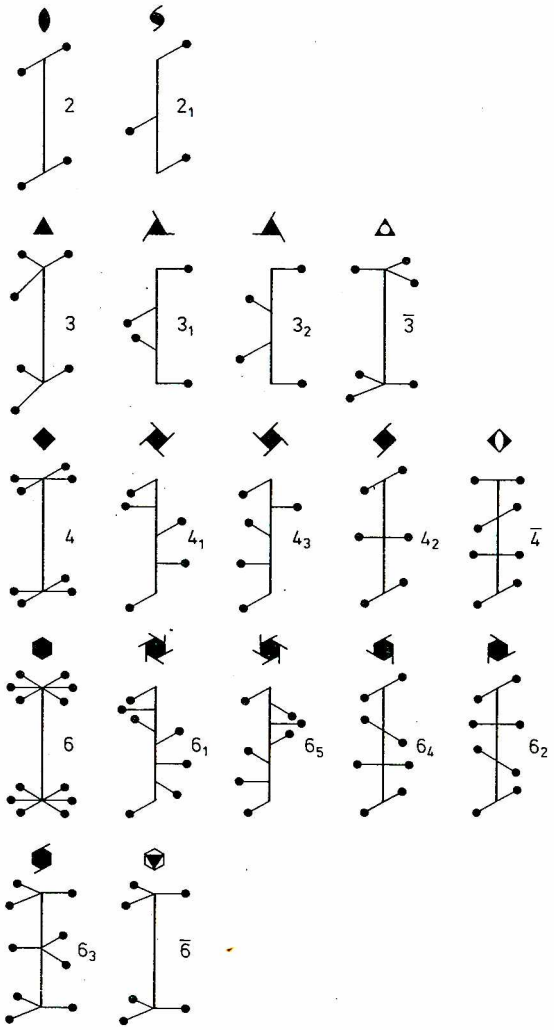


Rys. 3.5. Prawoskrętna oś śrubowa 4_1



Rys. 3.6. Możliwe sześciokrotne osie śrubowe

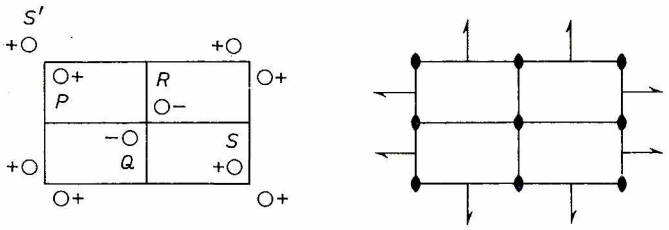
Występowanie płaszczyzn poślizgu oraz osi śrubowych sprawia, iż prócz operacji translacji $T(r)$ istnieją również przemieszczenia typu $T\left(\frac{m}{n}a_i\right)$. Nie należą one jednak do translacji prymitywnych, objętych wektorem (3.17).



Rys. 3.7. Osie symetrii występujące w grupach przestrzennych

Oznaczenia grup przestrzennych zawierają kilka symboli, z których pierwszy determinuje typ komórki elementarnej według klasyfikacji Bravais'go: *P*, *A*, *B*, *C*, *I* lub *F* (tab. 3.5), oraz *R*. Dalsze symbole oznaczają generatory grupy przestrzennej, przy czym najpierw wymienia się oś główną, zwykle o najwyższej krotności, z podaniem jej składowej translacyjnej, jeśli jest to oś śrubowa. Później następują symbole pozostałych osi i płaszczyzn symetrii. Odstępstwo od tych zasad występuje tylko w trzech klasach układu regularnego: $T = 23$, $T_h = m3$ oraz $O_h = m3m$. W

(Space group) abbr.	(Space group) full symbol	Point group
$P2_12_12$	$P2_12_12$	222 orthorhombic



Origin at 112 in plane of 2_12_1

Number of positions, Wyckoff notation			Coordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
4	c	1	xyz, $\bar{x}\bar{y}z$; $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\bar{z}$	hkl: No conditions $0kl$: No conditions $h0l$: No conditions $hk0$: No conditions $h00$: $h = 2n$ $0k0$: $k = 2n$ $00l$: No cond. Special: as above, plus $hk0$: $h+k = 2n$
2	b	2	$0\ \frac{1}{2}\ z$, $\frac{1}{2}\ 0\ \bar{z}$	
2	a	2	$0\ 0\ z$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \bar{z}$	

Symmetry of special projection

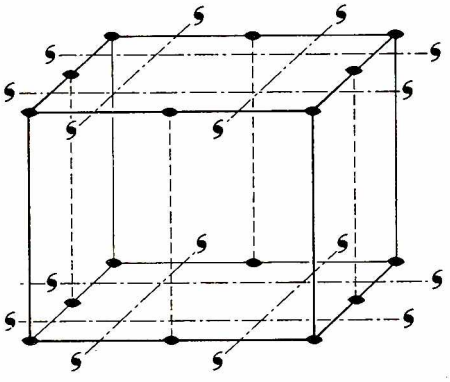
(001) pgg; $a' = a$, $b' = b$ (100) pmg; $b' = b$, $c' = c$ (010) pgm; $c' = c$, $a' = a$

Rys. 3.8. Przykład informacji o grupie przestrzennej $P2_12_12$ (Międzynarodowe Tabele Rentgenografii)

celu zaznaczenia prostopadłości płaszczyzny symetrii do osi używa się kreski skośnej. Na przykład $P2_1/m$ oznacza grupę przestrzenną o komórce prymitywnej, dwukrotnej osi śrubowej i prostopadłej do niej zwierciadlanej (m) płaszczyzny symetrii. Wykaz wszystkich możliwych grup przestrzennych znaleźć można w monografiach z zakresu rentgenografii strukturalnej, a ponadto w Międzynarodowych Tabelach Rentgenografii [3]. Podane są tam również wszystkie istotne informacje potrzebne do ustalenia rodzaju i położenia w przestrzeni wszystkich elementów symetrii, właściwych określonej grupie przestrzennej.

Dla przykładu jedna strona Tabel, opisująca jedną z grup przestrzennych układu ortorombowego, $P2_12_12$, przedstawiona jest w oryginalnej wersji na rys. 3.8. U góry w środku umieszczony jest pełny symbol grupy przestrzennej, a z lewej strony symbol skrócony (w tym przypadku ten sam). Z prawej strony podany jest symbol grupy punktowej odpowiadającej klasie krystalograficznej. Otrzymuje się go z pierwszego po opuszczeniu wszystkich operacji translacji, zamianie płaszczyzn poślizgu na płaszczyzny zwierciadlane oraz osi śrubowych na zwykłe osie obrotu.

Pierwszy z rysunków ilustruje rozkład w komórce elementarnej punktów symetrycznie równoważnych, drugi – rozkład samych elementów symetrii. Układ osi współrzędnych obowiązuje taki sam, jak w rzucie stereograficznym (tab. 3.1). Z symbolu grupy wynika, że komórka jest prymitywna. Osie śrubowe równoległe są do x i y, natomiast oś dwukrotna jest równoległa do osi z układu współrzędnych. Należy zwrócić uwagę na fakt, że nie wszystkie osie symetrii przecinają się w jednym punkcie, co zdarza się w wielu grupach przestrzennych. Oś śrubowa $2_1 \| x$ przechodzi przez punkty $y = \frac{1}{4}$ (ułamek periodu) lub $y = \frac{3}{4}$ i $z = 0$, jeśli przy jej symbolu nie podano żadnej liczby. Umieszczenie przy znaku graficznym osi ułamka, np. $\frac{1}{4}$, oznaczałoby, że oś $2_1 \| x$ przechodzi na wysokości $z = \frac{1}{4}c$ nad płaszczyzną rysunku. Podobnie osie $2_1 \| y$ przechodzą przez punkty $x = \frac{1}{4}$ lub $x = \frac{3}{4}$ i $z = 0$. Obie pary przecinają się w punktach $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]$, $[\frac{1}{4}\frac{3}{4}0]$, $[\frac{3}{4}\frac{1}{4}0]$ i $[\frac{3}{4}\frac{3}{4}0]$. Oś $2 \| z$ przechodzi przez punkt $[00]$ lub $[\frac{1}{2}0]$, lub $[0\frac{1}{2}]$, lub $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ płaszczyzny xy i nie przecina żadnej z osi śrubowych. Przestrzenny rozkład elementów symetrii w grupie $P2_12_12$ przedstawiony jest na rys. 3.9.



Rys. 3.9. Elementy symetrii w grupie przestrzennej $P2_12_12$

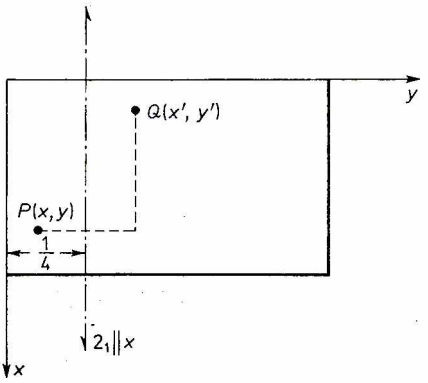
Jeśli komórka elementarna w grupie przestrzennej $P2_12_12$ wypełniona jest cząsteczkami całkowicie pozbawionymi symetrii (symetria 1), to ich liczba musi wynosić cztery. Muszą ponadto zajmować położenia ogólne, gdyż tylko te położenia są całkowicie asymetryczne. Przypiszmy jakiemuś atomowi cząsteczki P współrzędne xyz; wskutek działania operacji symetrii identyczne atomy zajmą w pozostałych cząsteczkach położenia

$$P(xyz)\begin{cases} 2_1 \| x \rightarrow Q(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}) \\ 2_1 \| y \rightarrow R(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}) \\ 2 \| z \rightarrow S(1-x, 1-y, z) \end{cases}$$

Dla przykładu transformacja $P \rightarrow Q$ pokazana jest na rys. 3.10. Współrzędne punktów P, Q, R, S podane są na rys. 3.8 jako położenia c z tym, że punkt S zastąpiono translacyjnie równoważnym.

W grupie przestrzennej $P2_12_12$ kryształ może być też zbudowany z cząsteczek posiadających dwukrotną oś symetrii (symetria 2). W takim przypadku komórka elementarna zawiera tylko dwie cząsteczki, ponieważ istnieją tylko dwa położenia szczególne o tej symetrii, oznaczone przez a i b na rys. 3.8. Cząsteczki muszą być

przy tym tak zorientowane, by ich oś dwukrotna pokrywała się z makroskopową osią symetrii. Jest to ilustracja znanej zasady, że cząsteczka, zajmująca w krysztale określony punkt (węzeł) o określonej symetrii, musi mieć przynajmniej symetrię tego węzła.



Rys. 3.10. Transformacja współrzędnych osią $2_1 \| x$

Czasami zdarza się, że komórka elementarna wypełniona jest dwoma zbiorami identycznych cząsteczek. W obrębie każdego zbioru położenia atomów związane są relacjami symetrii, jednak nie ma żadnego związku między położeniem atomu w jednym zbiorze i atomu w zbiorze drugim. Mówi się, że oba zbiory są symetrycznie niezależne. Sytuacja taka ma znaczenie przy stosowaniu modelu gazu zorientowanego w interpretacji właściwości fizycznych kryształów, o czym będzie mowa w następnym rozdziale.

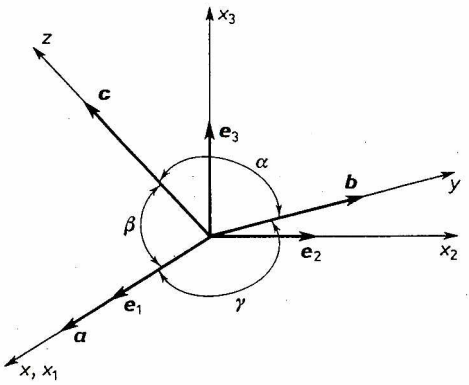
3.6. Położenia punktów symetrycznie równoważnych

Położenia atomów w sieci przestrzennej (komórce elementarnej) winniśmy w ogólnym przypadku odnosić do ukośnokątnego (krystalograficznego) układu współrzędnych. Najczęściej podajemy je wtedy jako współrzędne ułamkowe, tj. wyrażone w ułamkach periodu w kierunku trzech osi krystalograficznych a, b, c. Postępowanie takie nie jest jednak zbyt wygodne w licznych problemach numerycznych ani przy wykonywaniu rzutu struktury na określoną płaszczyznę. Z tego powodu najczęściej dokonuje się ortogonalizacji układu ukośnokątnego do kartezjańskiego i prawoskrętnego układu współrzędnych $x_1 x_2 x_3$. Przedstawimy to zagadnienie dla trój- i jednoskośnego układu krystalograficznego.

Grupy przestrzenne w układzie trójskośnym mogą być albo całkowicie asymetryczne (jeśli pominąć symetrię translacyjną), albo posiadać centrum symetrii. W takim przypadku ortogonalizacji układu możemy dokonać w zasadzie dowolnie. Jednak najczęściej stosowany sposób przedstawiony jest na rys. 3.11. Przyjmuje się mianowicie $x_1 \| x$, x_2 w płaszczyźnie xy oraz $x_3 \perp x_1$, x_2. Jeśli e_1, e_2, e_3 są wersorami w układzie x_i a xyz jest prawoskrętny, to kryterium właściwego wyboru x_3 jest $e_3 \cdot c > 0$. Oczywiście, jest także $e_3 = e_1 \times e_2$. Dla dowolnego wektora $\boldsymbol{R}$

mamy następujący związek między jego współrzędnymi w obu układach (zakładamy, że początkiem wektora jest punkt [000], wspólny w obu układach)

$$\boldsymbol{R} = x\boldsymbol{a} + y\boldsymbol{b} + z\boldsymbol{c} = x_1\,\boldsymbol{e}_1 + x_2\,\boldsymbol{e}_2 + x_3\,\boldsymbol{e}_3$$



Rys. 3.11. Ortogonalizacja układu trójskośnego

Dwustronne pomnożenie kolejno przez $\boldsymbol{e}_1$, $\boldsymbol{e}_2$, $\boldsymbol{e}_3$ i uporządkowanie wyrazów (szczegóły tego rachunku można znaleźć w monografii Jeffery'ego [4]) prowadzi do wyniku

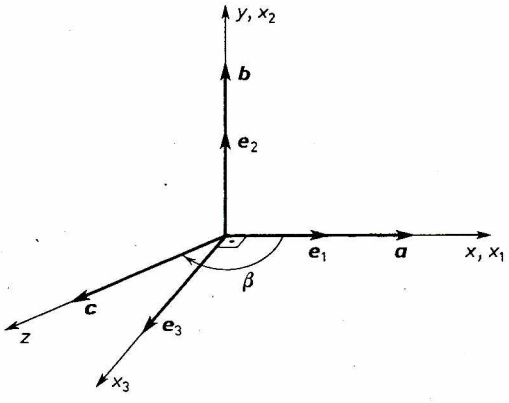
$$\begin{aligned} x_1 &= xa + yb\cos\gamma + zc\cos\beta \\ x_2 &= yb\sin\gamma + zcA \\ x_3 &= zcB \end{aligned} \tag{3.18}$$

gdzie

$$A = \frac{1}{\sin\gamma}(\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)$$

$$B = \frac{1}{\sin\gamma}(\sin^2\alpha + \sin^2\beta + \sin^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - 2)^{1/2}$$

Na podstawie znajomości α, β, γ, a, b, c możemy zamienić ukośnokątne i ułamkowe współrzędne xyz na współrzędne ortogonalne $x_1\,x_2\,x_3$.



Rys. 3.12. Ortogonalizacja *abc**

Ortogonalizację układu jednoskośnego trzeba wykonać ostrożniej. Rzecz w tym, iż w grupach przestrzennych tego układu często pojawia się kierunek poślizgu, który jest kierunkiem symetrycznie ważnym. Należy więc tak wybrać nowe osie, by kierunek poślizgu nie uległ zmianie, jeśli tylko jest to możliwe.

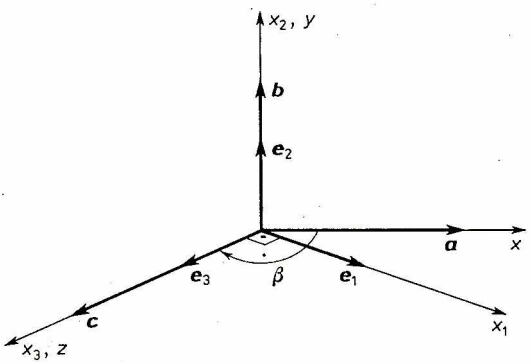
Jeśli osią symetrii jest y, a kierunek poślizgu jest równoległy do a, to ortogonalizujemy układ do abc^* (rys. 3.12). Orientacja nowych osi x_i dana jest macierzą, wynikającą z zastosowania równ. (3.18) przy $\alpha = \gamma = 90°$

	xa	yb	zc
x_1	1	0	$\cos\beta$
x_2	0	1	0
x_3	0	0	$\sin\beta$

(3.19a)

Przekształcenie układu współrzędnych ma wówczas postać

$$\begin{aligned} x_1 &= xa + zc\cos\beta \\ x_2 &= yb \\ x_3 &= zc\sin\beta \end{aligned} \tag{3.19b}$$



Rys. 3.13. Ortogonalizacja $a^* bc$

W drugim przypadku, gdy kierunek poślizgu jest równoległy do c (rys. 3.13), ortogonalizacji do $a^* bc$ odpowiada przekształcenie

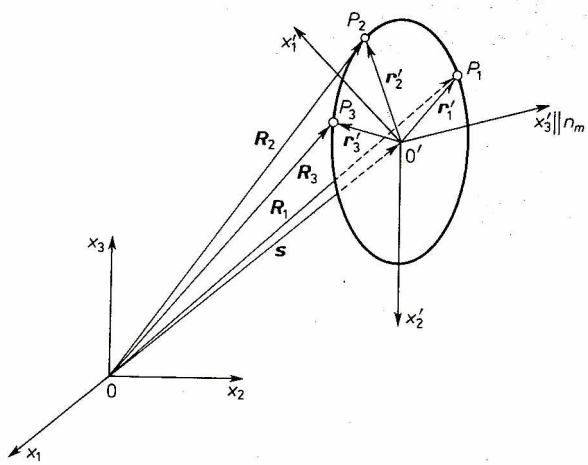
$$\begin{aligned} x_1 &= xa\sin\beta \\ x_2 &= yb \\ x_3 &= xa\cos\beta + zc \end{aligned} \tag{3.20}$$

W grupach przestrzennych z poślizgiem typu n, a więc w kierunku jednej z przekątnych ścian komórki elementarnej, nie jest możliwa ortogonalizacja układu bez naruszenia kierunku poślizgu. Jest wówczas rzeczą obojętną, czy wybierzemy układ $a^* bc$, czy abc^* — w każdym z nich można jednak łatwo odnaleźć nowy kierunek poślizgu.

Na zakończenie zajmijmy się problemem analitycznego znajdywania położeń punktów symetrycznie równoważnych, generowanych przez operacje symetrii ma-

jące składową translacyjną, tj. oś śrubową n-tego rzędu i płaszczyznę poślizgu. Ogólne rozwiązania tego problemu mają zastosowanie i do zwykłych osi obrotu, i zwykłych płaszczyzn zwierciadlanych i mogą być przydatne w tych przypadkach, kiedy trzeba znaleźć położenia atomów wodoru lub „idealne" współrzędne innych atomów cząsteczki.

Rozważmy wpierw położenia punktów P_1, P_2, P_3, ..., generowanych przez kolejne operacje osi symetrii n_m (rys. 3.14). Punkty te leżą na obwodzie koła o środku w 0', zaś oś n_m, prostopadła do tego okręgu, może być dowolnie zorientowana względem układu współrzędnych $x_1\, x_2\, x_3$. Wybierzmy teraz pomocniczy i związany z n_m układ $x'_1\, x'_2\, x'_3$ w taki sposób, że $x'_3 \| n_m$; pozostałe osie mogą mieć kierunki dowolne, lecz ustalone. Położenia punktów P_i zadane są w $x_1\, x_2\, x_3$ wektorami $\boldsymbol{R}_i$, w $x'_1\, x'_2\, x'_3$ zaś wektorami $\boldsymbol{r}'_i$. Wzajemną orientację obu układów, których początki przesunięte są o $\mathbf{s}$, podaje macierz $\mathbf{c}$.



Rys. 3.14. Generacja punktów przez oś symetrii

Jeśli punkt wyjściowy, P_1, ma położenie $\boldsymbol{r}'_1$, to pozycję P_2 określa wektor $\boldsymbol{r}'_2$ (w ogólności obrót możemy stowarzyszyć z translacją)

$$\boldsymbol{r}'_2 = \mathbf{A}\boldsymbol{r}'_1 + \boldsymbol{t}'$$

gdzie $\mathbf{A}$ jest generatorem operacji n_1 o składowej translacyjnej $\boldsymbol{t}'$. Położenie m-tego punktu określa wektor $\boldsymbol{r}'_m$

$$\boldsymbol{r}'_m = \mathbf{A}^{(m-1)}\boldsymbol{r}'_1 + (m-1)\,\boldsymbol{t}' \tag{3.21}$$

Ponieważ między wektorami w x_i i x'_i występują związki

$$\boldsymbol{r}'_m = \mathbf{c}\boldsymbol{r}_m \qquad \boldsymbol{t}' = \mathbf{c}\boldsymbol{t}$$

a ponadto spełniona jest równość

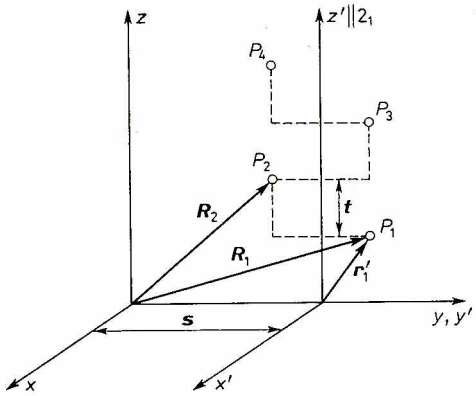
$$\boldsymbol{s} + \boldsymbol{r}_m = \boldsymbol{R}_m$$

położenia kolejnych punktów w x_i otrzymujemy z następującego równania, kładąc kolejno $m = 1, 2, \ldots, n$

$$\boldsymbol{R}_m = \mathbf{c}^T \mathbf{A}^{(m-1)} \mathbf{c} \boldsymbol{R}_1 + \mathbf{c}^T \{\mathbf{1} - \mathbf{A}^{(m-1)}\} \mathbf{c} \boldsymbol{s} + (m-1)\boldsymbol{t} \tag{3.22}$$

Oczywiście macierz **A**, podobnie jak składowa translacyjna $\boldsymbol{t}'$, jest zadana w układzie x_i'. Wybierając jako **A** generator innej operacji symetrii, na przykład płaszczyzny zwierciadlanej (wtedy $\boldsymbol{t}' = \boldsymbol{0}$), możemy z równ. (3.22) otrzymać współrzędne punktów generowanych również przez ten element symetrii. Warto zauważyć, iż występująca w równ. (3.22) składowa translacyjna odnosi się do układu x_i (nieprimowanego).

Rozważmy obecnie dwa proste przykłady. Inne zamieszczone są w następnym paragrafie.



Rys. 3.15. Generacja punktów przez oś śrubową $2_1 \| x_3$

1. Dwukrotna oś śrubowa 2_1, równoległa do x_3. W tym przypadku wybieramy $x_3' \| 2_1$ a ponadto (dla wygody) $x_1' \| x_1$ i $x_2' \| x_2$. **c** jest wówczas macierzą jednostkową, $\mathbf{c} = \mathbf{1}$. Dla uproszczenia oznaczeń składowe wektorów w x_i oznaczać będziemy przez xyz. Aktualna sytuacja przedstawiona jest na rys. 3.15. Mamy

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \qquad (\mathbf{1} - \mathbf{A}) = 2 \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix}$$

wektory $\boldsymbol{s}$ i $\boldsymbol{t}$ mają zaś składowe

$$\boldsymbol{s}^T = (0 \; s_2 \; 0) \qquad \boldsymbol{t}^T = (0 \; 0 \; t_3)$$

Z równania (3.22) otrzymujemy

$$\boldsymbol{R}_2 = \mathbf{A}\boldsymbol{R}_1 + \{\mathbf{1} - \mathbf{A}\}\boldsymbol{s} + \boldsymbol{t} =$$

$$= \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ s_2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

współrzędne P_2 wynoszą zatem

$$x_2 = -x_1 \qquad y_2 = -y_1 + 2s_2 \qquad z_2 = z_1 + t_3$$

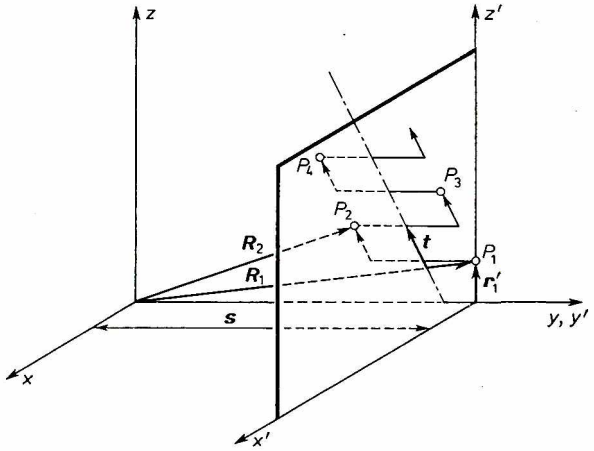
W kolejności

$$\boldsymbol{R}_3 = \boldsymbol{R}_1 + 2\boldsymbol{t}$$

czyli współrzędnymi punktu P_3 są

$$x_3 = x_1 \qquad y_3 = y_1 \qquad z_3 = z_1 + 2t_3$$

Znalezienie współrzędnych dalszych punktów nie przedstawia nowych problemów.



Rys. 3.16. Generacja punktów przez płaszczyznę poślizgu n (010)

2. Płaszczyzna poślizgu (010) typu n, a więc prostopadła do x_2 i x_2' (rys. 3.16). Wybieramy $x_1 \| x_1'$ i $x_3 \| x_3'$ tak, że $\mathbf{c} = \mathbf{1}$. W tym przypadku mamy

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \qquad (\mathbf{1} - \mathbf{A}) = 2\begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{s}^T = (0 \;\; s_2 \;\; 0) \qquad \boldsymbol{t}^T = (t_1 \;\; 0 \;\; t_3)$$

wobec tego

$$\boldsymbol{R}_2 = \mathbf{A}\boldsymbol{R}_1 + \{\mathbf{1} - \mathbf{A}\}\,\boldsymbol{s} + \boldsymbol{t} =$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + 2\begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ s_2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ 0 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

Współrzędne punktu P_2 wynoszą

$$x_2 = x_1 + t_1 \qquad y_2 = -y_1 + 2s_2 \qquad z_2 = z_1 + t_3$$

W dalszym ciągu

$$\boldsymbol{R}_3 = \boldsymbol{R}_1 + 2\boldsymbol{t}$$

czyli współrzędnymi punktu P_3 są

$$x_3 = x_1 + 2t_1 \qquad y_3 = y_1 \qquad z_3 = z_1 + 2t_3$$

Dalsze punkty otrzymujemy w analogiczny sposób.

3.7. Problemy i przykłady

PROBLEM 3.7.1
Krystalograficzne grupy punktowe

Z punktu widzenia symetrii makroskopowej wielościanu, obejmującej rozmieszczenie ścian symetrycznie równoważnych, kątów między ścianami, kierunków symetrycznie równoważnych itp., *każdy kryształ możemy zaklasyfikować do jednej z 32 możliwych grup punktowych symetrii, znanych jako klasy krystalograficzne.* Klasy te wraz z ich zbiorami elementów symetrii zebrane są w tab. 3.6. Ze względu na symetrię charakterystyczną klasy możemy zgrupować w siedem znanych układów krystalograficznych. Zbiór elementów symetrii potrzebnych do utworzenia wszystkich klas obejmuje centrum symetrii C_i, zwierciadlaną płaszczyznę symetrii σ, zwykłe osie obrotu C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 oraz osie inwersyjne S_1, S_2, S_3, S_4, S_6 (lub równoważne im inne elementy symetrii).

Podane w kolumnie 4 elementy symetrii są wszystkimi możliwymi w danej klasie elementami. Na tej podstawie można łatwo wydedukować zbiór operacji symetrii stanowiący grupę algebraiczną, przez co tabela może być również przydatna w zagadnieniach dotyczących innych aspektów teorii grup. Na przykład grupie punktowej 422 odpowiada według tabeli następujący zbiór elementów symetrii:

$$C_1,\ C_2^{(x)},\ C_2^{(y)},\ C_2^{(z)},\ C_2',\ C_2'',\ +C_4^{(z)},\ -C_4^{(z)}$$

Ponieważ $(C_4^{(z)})^2 = C_2^{(z)}$, $(C_4^{(z)})^3 = (C_4^{(z)})^{-1} = -C_4^{(z)}$, możemy ten zbiór zapisać w konwencjonalnych oznaczeniach teorii grup

$$E,\ C_4,\ C_4^3,\ C_2,\ C_{2x},\ C_{2y},\ C_2',\ C_2''$$

spotykanych, na przykład, jako nagłówek w tabeli charakterów grupy punktowej 422. W celu uzmysłowienia sobie wzajemnego powiązania tych operacji i wydedukowania położeń punktów symetrycznie równoważnych celowe jest posłużenie się rzutem stereograficznym. Pominąwszy element identyczności E, pierwsze trzy operacje powielają punkt w położeniu ogólnym (oznaczony krzyżykiem) w cztery punkty równoważne (rys. 3.17*a*). Dołączenie osi dwukrotnych C_{2x} i C_{2y} powoduje podwojenie liczby punktów, przy czym pojawiają się one po drugiej stronie płaszczyzny rzutów (oznaczone kółkiem). Na rzucie 3.17*b* widzimy, że z obecności pierwszych sześciu elementów symetrii wynika pojawienie się dalszych dwóch osi dwukrotnych, C_2' i C_2'', które nie mają kierunku zgodnego z żadną z osi współrzęd-

Tabela 3.6

Elementy symetrii 32 krystalograficznych grup punktowych (krystalograficznych klas)

Układ krysta-logr.	Symbol mię-dzynar.	Klasy Schoen-fliesa	Elementy symetrii	Liczba elem. sym.	Generatory
Trój-skośny	1	C_1	C_1	1	A_1
	$\bar{1}$	C_i	C_1, C_i	2	A_2
Jedno-skośny	2	C_2	C_1, $C_2^{(y)}$	2	A_3
	m	C_s	C_1, σ_y	2	A_5
	$2/m$	C_{2h}	C_1, C_i, $C_2^{(y)}$, σ_y	4	A_2, A_3
Rom-bowy	222	D_2	C_1, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$	4	A_3, A_4
	$mm2$	C_{2v}	C_1, σ_x, σ_y, $C_2^{(z)}$	4	A_4, A_5
	mmm	D_{2h}	C_1, C_i, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, σ_x, σ_y, σ_z	8	A_2, A_3, A_4
Trygo-nalny	3	C_3	C_1, $\pm C_3^{(z)}$	3	A_7
	$\bar{3}$	C_{3i}	C_1, C_i, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm S_3^{(z)}$	6	A_2, A_7
	32	D_3	C_1, $3C_2'$, $\pm C_3^{(z)}$	6	A_3, A_7
	$3m$	C_{3v}	C_1, $3\sigma_v'$, $\pm C_3^{(z)}$	6	A_5, A_7
	$\bar{3}m$	D_{3d}	C_1, C_i, $3C_2'$, $3\sigma_v'$, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm S_3^{(z)}$	12	A_2, A_3, A_7
Terago-nalny	4	C_4	C_1, $C_2^{(z)}$, $\pm C_4^{(z)}$	4	A_9
	$\bar{4}$	S_4	C_1, $C_2^{(z)}$, $\pm S_4^{(z)}$	4	A_{10}
	$4/m$	C_{4h}	C_1, C_i, $C_2^{(z)}$, σ_z, $\pm C_4^{(z)}$, $\pm S_4^{(z)}$	8	A_2, A_9
	422	D_4	C_1, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, C_2', C_2'', $\pm C_4^{(z)}$	8	A_3, A_9
	$4mm$	C_{4v}	C_1, $C_2^{(z)}$, σ_x, σ_y, σ_v', σ_v'', $\pm C_4^{(z)}$	8	A_5, A_9
	$\bar{4}2m$	D_{2d}	C_1, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, σ_v', σ_v'', $\pm S_4^{(z)}$	8	A_3, A_{10}
	$4/mmm$	D_{4h}	C_1, C_i, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, C_2', C_2'', σ_x, σ_y, σ_z, σ_v', σ_v'', $\pm C_4^{(z)}$, $\pm S_4^{(z)}$	16	A_2, A_3, A_9
Heksago-nalny	6	C_6	C_1, $C_2^{(z)}$, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm C_6^{(z)}$	6	A_4, A_7
	$\bar{6}$	C_{3h}	C_1, σ_z, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm S_6^{(z)}$	6	A_6, A_7
	$6/m$	C_{6h}	C_1, C_i, $C_2^{(z)}$, σ_z, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm S_3^{(z)}$, $\pm C_6^{(z)}$, $\pm S_6^{(z)}$	12	A_2, A_4, A_7
	622	D_6	C_1, $C_2^{(z)}$, $3C_2'$, $3C_2''$, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm C_6^{(z)}$	12	A_3, A_4, A_7
	$6mm$	C_{6v}	C_1, $C_2^{(z)}$, $3\sigma_v'$, $3\sigma_v''$, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm C_6^{(z)}$	12	A_4, A_5, A_7
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	C_1, $3C_2'$, $3\sigma_v'$, σ_z, $\pm C_3^{(z)}$, $\pm S_6^{(z)}$	12	A_3, A_6, A_7
	$6/mmm$	D_{6h}	C_1, C_i, $3C_2'$, $3C_2''$, $C_2^{(z)}$, $3\sigma_v'$, $3\sigma_v''$, $\pm C_3^{(z)}$, σ_z, $\pm S_3^{(z)}$, $\pm C_6^{(z)}$, $\pm S_6^{(z)}$	24	A_2, A_3, A_4, A_7
Regu-larny	23	T	C_1, $3C_2$, $\pm 4C_3$	12	A_4, A_8
	$m3$	T_h	C_1, C_i, $3C_2$, $3\sigma_v$, $\pm 4C_3$, $\pm 4S_3$	24	A_2, A_4, A_8
	432	O	C_1, $9C_2$, $\pm 4C_3$, $\pm 3C_4$	24	A_8, A_9
	$\bar{4}3m$	T_d	C_1, $3C_2$, $6\sigma_v$, $\pm 4C_3$, $\pm 3S_4$	24	A_8, A_{10}
	$m3m$	O_h	C_1, C_i, $9C_2$, 9σ, $\pm 4C_3$, $\pm 4S_3$, $\pm 3C_4$, $\pm 3S_4$	48	A_2, A_8, A_9

Objaśnienia:

$C_2^{(x)}$ – dwukrotna oś symetrii o kierunku określonej osi układu współrzędnych $x_1 x_2 x_3$ (lub xyz);

C_2', C_2'' – dwukrotne osie symetrii o kierunkach niezgodnych z osiami $x_1 x_2 x_3$ (np. w układzie trygonalnym);

σ_x – płaszczyzna symetrii prostopadła do określonej osi;

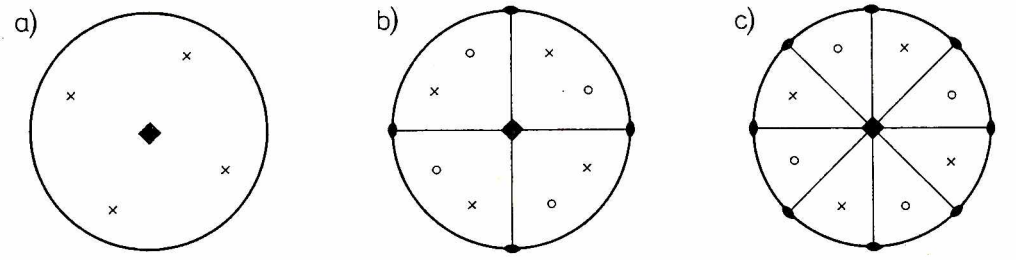
σ_v', σ_v'' – pionowe płaszczyzny symetrii, równoległe do głównej osi symetrii;

$\pm$ – przy osiach o krotności wyższej niż 2 oznacza dwie możliwe skrętności osi.

Dwukrotna oś symetrii w układzie jednoskośnym przyjęto za równoległą do o i b (y); konwencje w tym zakresie mogą być inne. W klasach zawierających osie o krotności wyższej niż 2 oś o krotności najwyższej jest zawsze równoległa do osi z.

nych (rys. 3.17*c*). Łącznie możemy więc wydedukować 8 położeń punktów równoważnych, zgodnie z rzędem grupy 422. Podobnie podany w tabeli zbiór elementów grupy punktowej $\bar{6}m2$

$$C_1,\ 3C_2',\ 3\sigma_v',\ \sigma_z,\ C_3^{(z)},\ -C_3^{(z)},\ S_6^{(z)},\ -S_6^{(z)}$$

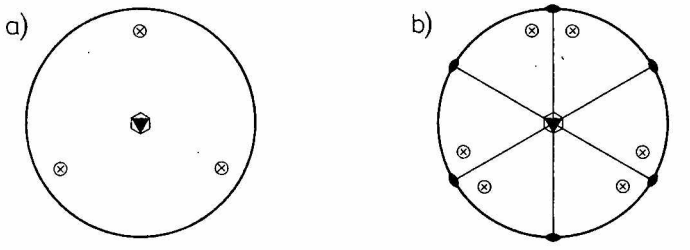


Rys. 3.17. Ewolucja rzutu stereograficznego grupy punktowej 422

można zapisać następująco:

$$E,\ S_6,\ S_6^5,\ C_3,\ C_3^2,\ \sigma_z,\ 3C_2',\ 3\sigma_v'$$

ponieważ $S_6^2 = (C_3^{(z)})^2$, $S_6^3 = \sigma_z$, $S_6^4 = C_3^{(z)}$ są operacjami już występującymi w grupie. Przy dokonywaniu generacji punktów za pomocą S_6 widzimy (rys. 3.18*a*), że pojawia się element σ_z. Przez podziałanie następnie trzema osiami C_2', zawierającymi między sobą kąt 60° (rys. 3.18*b*), otrzymujemy podwojenie punktów do ich ogólnej liczby 12. Jednocześnie z rysunku wynika, iż te operacje symetrii generują 3 płaszczyzny symetrii typu σ_v'.



Rys. 3.18. Ewolucja rzutu stereograficznego grupy punktowej $\bar{6}m2$

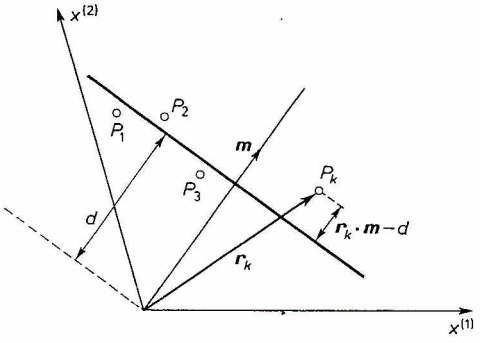
Liczba elementów symetrii w określonej grupie punktowej podana jest w kolumnie 5 tab. 3.6. Jest to jednocześnie liczba punktów symetrycznie równoważnych na rzucie stereograficznym. W kolumnie 6 podane są generatory każdej grupy punktowej.

PROBLEM 3.7.2
„Najlepsza" płaszczyzna

Przez zadany zbiór punktów poprowadzić płaszczyznę w taki sposób, by suma kwadratów odchyleń tych punktów od płaszczyzny była najmniejsza.

Postawienie tego zadania ma, oczywiście, sens wtedy, gdy skądś wiemy, że określona grupa atomów winna w przybliżeniu leżeć w jednej płaszczyźnie – na przykład atomy węgla pierścienia benzenowego w krysztale. Nie ma natomiast sensu włączanie do tej grupy atomów takich, o których wiadomo, że na niej nie leżą – na przykład atomy wodoru grupy metylowej w metylobenzenie. Rozwiązanie tego problemu przedstawimy według pracy Schomakera i in. [5].

Niech $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ przedstawiają wektory sieci prostej, niekoniecznie ortogonalnej, a $x_k^{(1)}$, $x_k^{(2)}$, $x_k^{(3)}$ niech będą współrzędnymi ułamkowymi, $0 \leqslant |x_k^{(i)}| \leqslant 1$, jednego z zadanych punktów P_k, $k = 1, 2, \ldots, n$. Punkty P_1, P_2, ..., P_k leżą z pewnym rozrzutem na płaszczyźnie, którą chcemy wyznaczyć (rys. 3.19). Płaszczyznę tę określają cztery parametry: trzy składowe wektora jednostkowego $\boldsymbol{m}$, prostopadłego do niej, oraz odległość d od początku układu.



Rys. 3.19. Najlepsza płaszczyzna przez punkty P_1, P_2, ..., P_k

Położenie punktu P_k wyznacza wektor $\boldsymbol{r}_k$

$$\boldsymbol{r}_k = x_k^{(1)}\,\boldsymbol{a}_1 + x_k^{(2)}\,\boldsymbol{a}_2 + x_k^{(3)}\,\boldsymbol{a}_3 \tag{3.23}$$

Jeśli przez $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ oznaczymy parametry sieci odwrotnej (por. problem 3.7.3), to wektor normalny do płaszczyzny możemy zapisać w następujący sposób (por. problem 3.7.3):

$$\boldsymbol{m} = m_1\,\boldsymbol{b}_1 + m_2\,\boldsymbol{b}_2 + m_3\,\boldsymbol{b}_3 \tag{3.24}$$

Wtedy odległość punktu P_k od płaszczyzny wyrazi się wzorem

$$\boldsymbol{r}_k^T \cdot \boldsymbol{m} - d = \sum_i x_k^{(i)} m_i - d$$

Suma kwadratów tych odchyleń

$$S = \sum_k (\boldsymbol{r}_k^T \cdot \boldsymbol{m} - d)^2 \tag{3.25}$$

jest funkcją owych czterech parametrów i osiąga wartość minimalną przy odpowiednim ich doborze. Sumowanie po k obejmuje wszystkie zadane punkty, przez które zamierzamy poprowadzić płaszczyznę. Warunek

$$\frac{\partial S}{\partial d} = \sum_k (\boldsymbol{r}_k^T \cdot \boldsymbol{m}) - nd = 0$$

gdzie $n \geqslant 3$ jest ogólną liczbą punktów, pozwala wyeliminować d, ponieważ

$$d = \frac{1}{n}\sum_k \boldsymbol{r}_k^T \cdot \boldsymbol{m} \tag{3.26}$$

Ostatnie równanie możemy zapisać jeszcze prościej, jeśli wprowadzimy pojęcie geometrycznego środka zbioru n punktów (centroidu). Uważać będziemy, że zbiór zawiera punkty odpowiadające jednakowym atomom cząsteczki, na przykład atomom węgla. Niech położenie centroidu oznacza wektor $\langle \boldsymbol{r} \rangle$. Jeśli nie wprowadzamy wagi statystycznej, z jaką poszczególne punkty wchodzą do rachunku, to wektor $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ zdefiniowany jest natępująco:

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \frac{1}{n}\sum_k \boldsymbol{r}_k$$

Wtedy

$$d = \langle \boldsymbol{r} \rangle^T \cdot \boldsymbol{m}$$

oraz

$$S = \sum_k \{(\boldsymbol{r}_k^T - \langle \boldsymbol{r} \rangle^T) \cdot \boldsymbol{m}\}^2 \tag{3.27}$$

W wyrażeniu (3.27) występują względne położenia punktów, odniesione do położenia centroidu. Oznaczmy je przez $\boldsymbol{U}_k$

$$\boldsymbol{U}_k = \boldsymbol{r}_k - \langle \boldsymbol{r} \rangle \tag{3.28}$$

Zanim wprowadzimy $\boldsymbol{U}_k$ do wyrażenia (3.27), uwzględnimy jeszcze żądanie, by wektor $\boldsymbol{m}$, normalny do płaszczyzny, był wektorem jednostkowym

$$\boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{m} = 1 = \sum_i \sum_j m_i m_j \boldsymbol{b}_i \boldsymbol{b}_j = \boldsymbol{m}^T \mathbf{g} \boldsymbol{m} \tag{3.29}$$

W ostatnim wierszu wprowadziliśmy macierz $\mathbf{g}$, której elementy są iloczynami skalarnymi odpowiednich par wektorów sieci odwrotnej

$$g_{ij} = \boldsymbol{b}_i \boldsymbol{b}_j = g_{ji} \tag{3.30}$$

$\mathbf{g}$ jest więc macierzą symetryczną, a dla sieci ortogonalnej jest macierzą diagonalną.

Warunek normalizacyjny (3.29) również trzeba wprowadzić do wyrażenia (3.27). Uczynimy to za pomocą mnożnika Lagrange'a λ, wobec czego S przejdzie w funkcję F parametrów m_1, m_2, m_3

$$F = \sum_k (\boldsymbol{U}_k^T \cdot \boldsymbol{m})^2 - \lambda \boldsymbol{m}^T \mathbf{g} \boldsymbol{m} \tag{3.31}$$

Mamy obecnie trzy warunki minimalizacji funkcji F:

$$\frac{\partial F}{\partial m_1} = \sum_k U_k^{(1)} (\boldsymbol{U}_k^T \cdot \boldsymbol{m}) - \lambda g_{1j} m_j = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial m_2} = \sum_k U_k^{(2)} (\boldsymbol{U}_k^T \cdot \boldsymbol{m}) - \lambda g_{2j} m_j = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial m_3} = \sum_k U_k^{(3)} (\boldsymbol{U}_k^T \cdot \boldsymbol{m}) - \lambda g_{3j} m_j = 0$$

Te trzy równania można zapisać macierzowo

$$\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{m} = \lambda \mathbf{g} \boldsymbol{m} \tag{3.32}$$

gdzie $\mathbf{B}$ jest macierzą symetryczną o elementach

$$B_{ij} = \sum_k U_k^{(i)} U_k^{(j)} \tag{3.33}$$

Jeżeli równanie (3.32) podzielimy przez λ i pomnożymy lewostronnie przez $\mathbf{B}^{-1}$, to otrzymamy następujące równanie:

$$(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})\,\boldsymbol{m} = \frac{1}{\lambda}\boldsymbol{m} \tag{3.34}$$

Wynika z niego, iż poszukiwane wektory $\boldsymbol{m}$ są wektorami własnymi macierzy $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})$. Mamy trzy takie wektory $\boldsymbol{m}^{(i)}$ i odpowiadające im trzy wartości własne $1/\lambda_i$, $i = 1, 2, 3$. Rozwiązanie takiego problemu było już dyskutowane w związku z poszukiwaniem osi głównych tensora (por. p. 2.7).

Interpretację λ możemy znaleźć w następujący sposób. Połączenie równań (3.27), (3.28) oraz (3.33) prowadzi do

$$S = \boldsymbol{m}^T \mathbf{B} \boldsymbol{m} \tag{3.35}$$

Jeśli teraz pomnożymy obie strony równ. (3.32) przez $\boldsymbol{m}^T$, to po porównaniu z równ. (3.35) otrzymamy

$$\lambda = S \tag{3.36}$$

Widzimy, iż każda z trzech wartości λ_i jest równa pewnej wartości sumy kwadratów odchyleń punktów od wyznaczonej płaszczyzny. Poszczególne wartości własne spełniają warunek

$$\lambda_1 \ll \lambda_2 \leqslant \lambda_3$$

i odpowiadają kolejno „najlepszej", „średniej" i „najgorszej" płaszczyźnie. Wszystkie płaszczyzny są do siebie prostopadłe i przechodzą przez centroid. W interesującym nas zagadnieniu najlepszej płaszczyzny należy wybrać najmniejsze λ, tj. λ_1. Wobec tego rachunek kolejnych przybliżeń w poszukiwaniu wektora $\boldsymbol{m}^{(1)}$ należy rozpocząć od przyjęcia na wektor próbny takiej kolumny macierzy $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})$, w której występują największe elementy. Dokładnej koplanarności punktów odpowiada $\lambda_1 = 0$.

Jeśli już znamy d oraz składowe wektora $\boldsymbol{m}$, to możemy napisać równanie najlepszej płaszczyzny w układzie współrzędnych ukośnokątnych

$$m_1 x^{(1)} + m_2 x^{(2)} + m_3 x^{(3)} = d \tag{3.37}$$

W celu przejścia do ortogonalnego układu osi trzeba przeliczyć ukośnokątne i ułamkowe współrzędne $x^{(i)}$ na współrzędne ortogonalne x_i, wyrażone w jakichś jednostkach długości. Przy ortogonalizacji, na przykład, abc^* można to uczynić za

pomocą macierzy **h**, spokrewnionej z macierzą (3.19a)

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & a_3 \cos\beta \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \sin\beta \end{pmatrix} \tag{3.38}$$

Jeśli przez $\boldsymbol{R}(x_1\, x_2\, x_3)$ oznaczymy położenie punktu w układzie ortogonalnym, to ze związku

$$\boldsymbol{R} = \mathbf{h}r$$

możemy obliczyć

$$r = \mathbf{h}^{-1}\boldsymbol{R}$$

gdzie

$$\mathbf{h}^{-1} = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{a_1} & 0 & -\dfrac{\operatorname{ctg}\beta}{a_1} \\ 0 & \dfrac{1}{a_2} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{a_3 \sin\beta} \end{pmatrix}$$

W końcu otrzymujemy

$$m_1 x^{(1)} + m_2 x^{(2)} + m_3 x^{(3)} = \frac{m_1}{a_1} x_1 + \frac{m_2}{a_2} x_2 + \left(\frac{m_3}{a_3 \sin\beta} - \frac{m_1 \operatorname{ctg}\beta}{a_1} \right) x_3 = d \tag{3.39}$$

Druga część równania zawiera szukane współczynniki równania płaszczyzny, d jest niezmiennikiem transformacji. Mamy zatem

$$n_1 = \frac{m_1}{a_1} \qquad n_2 = \frac{m_2}{a_2} \qquad n_3 = \frac{m_3}{a_3 \sin\beta} - \frac{m_1 \operatorname{ctg}\beta}{a_1} \tag{3.40}$$

Równaniem płaszczyzny cząsteczki w układzie abc^* jest więc

$$n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 = d \tag{3.41}$$

a wektor

$$N^T = (n_1, n_2, n_3) \tag{3.42}$$

jest wektorem jednostkowym i normalnym do tej płaszczyzny, a zarazem do płaszczyzny cząsteczki.

W analogiczny sposób możemy wyznaczyć kierunek drugiej osi cząsteczki, np. M. Będzie to wektor leżący w płaszczyźnie (3.41) i jednocześnie prostopadły do „najgorszej" płaszczyzny poprowadzonej przez zbiór punktów. Aby go znaleźć, trzeba wybrać w macierzy $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})^{-1}$ kolumnę o największych elementach i wykonać znany już rachunek od równ. (3.34) począwszy. Postępowanie takie możemy zastosować wtedy, gdy wyznacznik macierzy $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})$ jest różny od zera. Jeśli

jednak $\det(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g}) < 10^{-6}$ (co się często zdarza, gdy punkty są dostatecznie bliskie płaszczyzny), to rachunku prowadzić nie można, a $\boldsymbol{M}$ trzeba znaleźć inną metodą.

Rozsądna wydaje się w tej sytuacji następująca propozycja. Posługując się współrzędnymi ortogonalnymi, obliczamy orientację kilku wektorów $\boldsymbol{\mu}_i$ o kierunku możliwie zbliżonym do $\boldsymbol{M}$ i łączących odpowiednie pary atomów w cząsteczce, a następnie obliczamy średni kierunek

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{s} \sum \boldsymbol{\mu}_i \tag{3.43}$$

Tak znaleziony wektor $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ nie spełnia na ogół warunków ortonormalności, wobec tego wprowadzamy poprawki δ_i, na które nakładamy następujące warunki: normalizujemy skorygowany wektor do jedności, żądamy ścisłej ortogonalności do $\boldsymbol{N}$ oraz żądamy, by suma poprawek była równa zeru

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{3} (c_{2j} + \delta_j)^2 &= 1 \\ \sum_{j}^{3} (c_{2j} + \delta_j)\, c_{3j} &= 0 \\ \sum_{j} \delta_j &= 0 \end{aligned} \tag{3.44}$$

c_{2j} są kosinusami kierunkowymi $\boldsymbol{M}$.

Jeśli zastosuje się przybliżenie

$$(c_{2j} + \delta_j)^2 \cong c_{2j}^2 + 2c_{2j}\delta_j \tag{3.45}$$

to układ (3.44) jest układem trzech równań liniowych względem δ_j. Bardziej szczegółowe omówienie tego problemu można znaleźć w przykładzie 3.7.9.

Trzecią oś cząsteczki znajdujemy z iloczynu wektorowego

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{N}$$

PROBLEM 3.7.3
Sieć odwrotna

Każdą strukturę kryształu idealnego można zbudować przez wypełnienie materią sieci skonstruowanej za pomocą periodycznego powtarzania w trzech kierunkach przestrzeni pewnej jednostki strukturalnej, zwanej komórką elementarną. Komórka ta jest równoległościanem zbudowanym na trzech wektorach $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, nie leżących w jednej płaszczyźnie. Przy ciasnym zapełnieniu przestrzeni komórkami elementarnymi ich naroża tworzą trójperiodyczny zbiór punktów, zwany siecią prostą danej struktury. Tę samą sieć otrzymamy również jako zbiór końców wektora

$$\boldsymbol{r} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3$$

jeżeli n_1, n_2, n_3 przebiegać będą zbiór całkowitych liczb dodatnich, ujemnych i zer. Można zatem powiedzieć, że wówczas *wektor* $\boldsymbol{r}$ *generuje sieć prostą kryształu.*

Objętość komórki elementarnej sieci prostej dana jest iloczynem mieszanym wektorów $\boldsymbol{a}_i$

$$V_a = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) \tag{3.46}$$

Pojęcie sieci prostej jest nieodzowne w geometrycznym opisie struktury. Stanowi ona bowiem zgodny z symetrią struktury układ współrzędnych, do którego odnosimy położenia atomów. W dalszych rozważaniach pominiemy ruch termiczny, tj. będziemy uważać atomy za nieruchome.

Okazuje się, że zastosowanie pojęcia sieci prostej do przedstawienia niektórych zjawisk w kryształach prowadzi do zależności zbyt skomplikowanych, nie oddających przy tym istoty zagadnienia. Do tych zjawisk należą przede wszystkim problemy związane z rozchodzeniem się fal w kryształach i ich rozpraszaniem. Podobnie jak dla geometrycznego opisu struktury naturalnym punktem odniesienia jest sieć prosta, tak naturalną bazą dla opisu zjawisk fizycznych jest sieć odwrotna. Pojęcie sieci odwrotnej przydatne jest w analizie zjawisk falowych niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z falą elektromagnetyczną, falą sprężystą, czy też z falą sprzężoną z ruchem w krysztale takiej cząstki, jak elektron lub neutron. Może być więc zastosowane zarówno w opisie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, jak i dyfrakcji elektronów i neutronów; potrzebne jest w badaniach zjawiska przewodzenia prądu elektrycznego, jak i termicznych ruchów cząsteczek. Sprecyzujemy obecnie pojęcie sieci odwrotnej, a następnie przedstawimy jej proste zastosowania.

Sieć odwrotną można zdefiniować za pomocą trzech wektorów, $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$, stanowiących jej bazę. Wektory te definiujemy tak, by było

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = \delta_{ij} \tag{3.47}$$

gdzie δ_{ij} jest symbolem Kroneckera. Korzystając z tej definicji oraz z wyrażenia na objętość komórki elementarnej (3.46), można otrzymać wyrażenia pozwalające na obliczenie $\boldsymbol{b}_j$. Na przykład dla $i = j = 2$ otrzymujemy

$$\boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_2 = 1 = \frac{1}{V_a} \boldsymbol{a}_2 (\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1)$$

Stąd

$$\boldsymbol{b}_2 = \frac{1}{V_a} (\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1) \tag{3.48}$$

Wektor $\boldsymbol{b}_2$ sieci odwrotnej, o długości podanej przez równ. (3.48), jest prostopadły do płaszczyzny $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_3$ sieci prostej, a więc do płaszczyzny (010). Łatwo się przekonać, że $\boldsymbol{b}_1 \perp (100)$ oraz $\boldsymbol{b}_3 \perp (001)$. Zauważmy, że wskaźnik „i" przy b_i odpowiada niezerowemu wskaźnikowi Millera w symbolu płaszczyzny, co nie jest przypadkowe. Wzory (3.46) i (3.48) są symetryczne względem obu baz, a więc na przykład

$$\boldsymbol{a}_3 = \frac{1}{V_b} (\boldsymbol{b}_1 \times \boldsymbol{b}_2)$$

gdzie V_b jest objętością komórki sieci odwrotnej

$$V_b = \boldsymbol{b}_1 \cdot (\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3) \tag{3.49}$$

Jeśli $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ są bazą sieci ortogonalnej, to również $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ stanowią bazę sieci ortogonalnej. W takim przypadku

$$|b_i| = \frac{1}{|a_i|}$$

oraz $b_i \perp a_i$. W nieortogonalnych układach współrzędnych do obliczenia b_i trzeba korzystać z definicji lub wzorów trygonometrycznych, podawanych w podręcznikach rentgenografii i krystalografii. W najogólniejszym przypadku nie ma także prostych relacji między kątami β_1, β_2, β_3 sieci prostej i kątami β_1^*, β_2^*, β_3^*, zawartymi między wektorami $\boldsymbol{b}_i$.

Podobnie jak wektor w sieci prostej $\boldsymbol{r}$ można też zdefiniować wektor $\boldsymbol{H}$ w sieci odwrotnej

$$\boldsymbol{H} = h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3 \tag{3.50}$$

lub prościej

$$\boldsymbol{H} = h_1 \boldsymbol{b}_1 + h_2 \boldsymbol{b}_2 + h_3 \boldsymbol{b}_3 \tag{3.51}$$

Również i tutaj h, k, l lub h_1, h_2, h_3 stanowią trójkę liczb całkowitych dodatnich, ujemnych a niektóre (lub wszystkie) mogą też być zerami. Można uważać, że sieć odwrotna jest zdefiniowana przez trójperiodyczny zbiór punktów stanowiących zakończenie wektorów (3.51).

Nieprzypadkowo użyto w równ. (3.50) liter h, k, l oznaczających wskaźniki Millera płaszczyzny w sieci prostej. Wektor $\boldsymbol{H}(hkl)$ ma bowiem dwie podstawowe właściwości

1. Każdy wektor sieci odwrotnej $\boldsymbol{H}(hkl)$ jest prostopadły do rodziny płaszczyzn równoległych o wskaźnikach (hkl) w sieci prostej.

2. Długość wektora $\boldsymbol{H}(hkl)$ jest równa odwrotności odległości między dwiema sąsiednimi płaszczyznami zbioru (hkl)

$$|\boldsymbol{H}(hkl)| = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{3.52}$$

W ten sposób *nieskończony zbiór nieskończonych płaszczyzn w sieci prostej*, (hkl), $(2h, 2k, 2l)$, $(-5h, -5k, -5l)$, ... *reprezentowany jest w sieci odwrotnej tylko jednym punktem.* Dowody obu twierdzeń można znaleźć w podręcznikach rentgenografii. Nie będziemy ich tu przytaczali, zajmiemy się natomiast prostymi zastosowaniami.

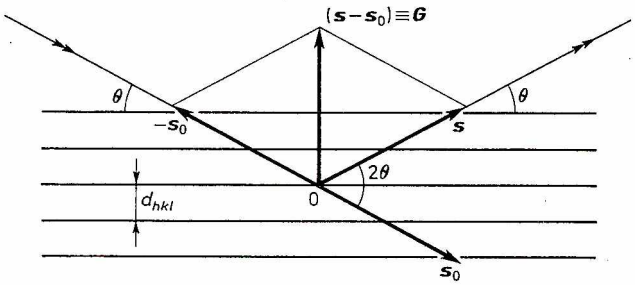
Bezpośrednie wykorzystanie równ. (3.52) prowadzi do przejrzystego i najszybszego obliczenia odległości między dwiema sąsiednimi płaszczyznami rodziny (hkl), bez potrzeby uciekania się do zawiłej trygonometrii. Wystarczy w tym celu policzyć iloczyn skalarny $\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{H}$, który równy jest kwadratowi odwrotności szuka-

nego odstępu. Na przykład w sieci ortorombowej

$$\frac{1}{d_{hkl}} = (\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{H})^{1/2} = \left(\frac{h^2}{a_1^2}+\frac{k^2}{a_2^2}+\frac{l^2}{a_3^2}\right)^{1/2}.$$

Przejdźmy obecnie do opisu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach. Będziemy się interesować odbiciem fali monochromatycznej o długości λ od zbioru płaszczyzn o odstępach d_{hkl} (rys. 3.20), spełniającym prawo Braggów

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{3.53}$$



Rys. 3.20. Związek między wektorami s_0, s i $\boldsymbol{G}$ w konfiguracji odbicia wiązki monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego

przy czym θ jest kątem odbłysku, zaś $n = 1, 2, \ldots$ rzędem interferencji. Przyjmiemy dalej, jak to się często czyni, że hkl nie muszą być liczbami względem siebie pierwszymi, w równ. (3.53) można zatem n pominąć. Zjawisko dyfrakcji odpowiadające prawu Braggów można też interpretować jako spójne i sprężyste rozpraszanie fotonów, zachodzące bez zmiany długości fali po rozproszeniu. Wprowadźmy dwa wektory s i s_0 o długości

$$|s_0| = |s| = \frac{1}{\lambda} \tag{3.54}$$

przy czym s_0 jest normalny do czoła fali padającej, s do czoła fali rozproszonej. Kąt między nimi wynosi 2θ (rys. 3.20), zatem

$$s_0\cdot s = \frac{1}{\lambda^2}\cos 2\theta$$

Wektor

$$s - s_0 \equiv \boldsymbol{G} \tag{3.55}$$

nosi nazwę wektora rozproszenia. Łatwo zobaczyć, że $\boldsymbol{G}$ *jest normalny do zbioru płaszczyzn odbijających* (rys. 3.20). Ponadto

$$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{G} = s^2 + s_0^2 - 2ss_0 = \frac{1}{\lambda^2}(1-\cos 2\theta) = 4\sin^2\theta/\lambda^2$$

a zatem

$$(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{G})^{1/2} = 2\sin\theta/\lambda$$

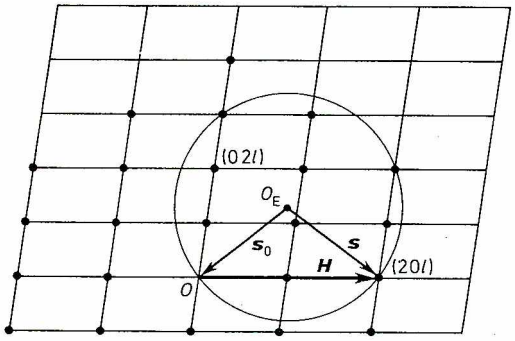
Jeśli zastosujemy teraz warunek Braggów (3.53) z pominięciem n, to otrzymamy

$$|G| = \frac{1}{d_{hkl}} = |H|$$

czyli

$$G = H \tag{3.56}$$

Otrzymujemy w ten sposób bardzo prosty i przejrzysty warunek na pojawienie się refleksu wiązki promieniowania rentgenowskiego o długości fali λ od zbioru płaszczyzn (hkl): *wystąpi on wtedy, gdy wektor rozproszenia równy będzie jakiemukolwiek wektorowi sieci odwrotnej.* Warunek ten jest ogólniejszy od prawa Braggów, zawiera bowiem *explicite* również kierunek wiązki rozproszonej.



Rys. 3.21. Przekrój kuli Ewalda płaszczyzną sieci odwrotnej b_1, b_2, ilustrujący warunek odbicia

Opisywana sytuacja może być rozwinięta za pomocą pojęcia noszącego nazwę kuli Ewalda (rys. 3.21). Na płaszczyźnie sieci odwrotnej $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$ narysowano okrąg o promieniu $|r^*| = \frac{1}{\lambda} = |s| = |s_0|$ ze środkiem w O_E, czyli przekrój kuli Ewalda tą płaszczyzną. Warunek odbicia spełniają tylko te zbiory płaszczyzn, dla których reprezentujące je w sieci odwrotnej punkty znajdą się na powierzchni kuli. Tylko bowiem dla takich węzłów spełniony jest warunek

$$s - s_0 = H$$

Na rysunku 3.21 znalazł się na powierzchni kuli węzeł $(20l)$ i tylko ten zbiór płaszczyzn może się znaleźć w pozycji odbijającej, jeśli nic więcej się nie zdarzy, tj. jeśli fala jest monochromatyczna a płaszczyzna sieci odwrotnej $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$ jest nieruchoma względem kuli Ewalda. Przy odrobinie innej orientacji płaszczyzny sieci odwrotnej względem kuli Ewalda w ogóle żaden z węzłów nie znalazłby się na powierzchni kuli, czyli w pozycji odbijającej. Sytuacja zmienia się jednak, gdy zaczniemy obracać płaszczyznę sieci odwrotnej wokół punktu O (początek) przy nieruchomej kuli, co odpowiada obrotowi kryształu wokół prostej przechodzącej przez O i normalnej do płaszczyzny rysunku. Na powierzchni kuli mogą teraz znaleźć się węzły $(10l)$, $(11l)$, $(12l)$, ..., oznaczone czarnymi kółkami na rys. 3.21. Widoczne są również ograniczenia zbioru refleksów: na powierzchni kuli nie może

znaleźć się żaden węzeł sieci odwrotnej, którego odległość od początku jest większa od średnicy kuli Ewalda. Rozwinięcie tego rozumowania pozwala łatwo zrozumieć strukturę zbioru refleksów, powstających przy obracaniu czy kołysaniu kryształu. Równie prosto można interpretować wyniki zastosowania metody Lauego, jeśli uzmysłowimy sobie, że ciągłemu widmu promieniowania w pewnym zakresie długości fal odpowiadać będzie w sieci odwrotnej warstwa kulista w pewnym przedziale średnic.

Warto zauważyć, że definicje (3.54) używane są zwykle w dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. W fizyce ciała stałego korzysta się raczej z definicji wektora falowego $\boldsymbol{k}$

$$\boldsymbol{k} = 2\pi \boldsymbol{s} \tag{3.57}$$

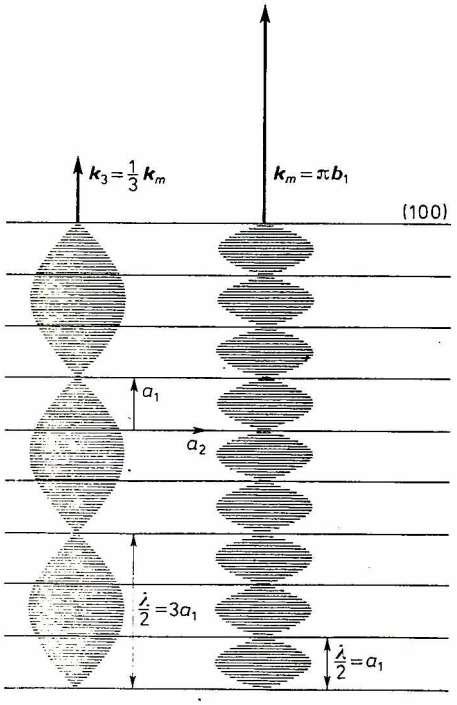
tak że wektor rozproszenia $\boldsymbol{Q}$ jest równy

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 \tag{3.58}$$

Wobec tego warunek (3.56) ma analogiczną postać

$$\boldsymbol{Q} = 2\pi \boldsymbol{H} \tag{3.59}$$

Pojęcie sieci odwrotnej oddaje również cenne usługi w reprezentacji ruchu falowego w sieci krystalicznej. Do najczęściej spotykanych zastosowań należy przedstawienie stanów fali stojącej w równoległościanie o skończonej objętości, który rozmiarami odpowiada wielkości kryształu. Jak wiadomo, stan fali stojącej może się wytworzyć w strukturze periodycznej wtedy, gdy płaszczyzny węzłów fali pokrywają się z jakimiś płaszczyznami sieci prostej, przy czym płaszczyzny węzłów



Rys. 3.22. Dwa (z wielu możliwych) stany fali stojącej w sieci prostej (ortogonalnej) przy wektorze falowym $\| a_1$

muszą się też wytworzyć na zewnętrznych ścianach kryształu. Warunek ten limituje dopuszczalne wartości długości fali ruchu falowego, λ staje się zatem wielkością nieciągłą. Dwa możliwe (spośród bardzo wielu) ciągi falowe przedstawione są na rys. 3.22.

Wybierzmy dla uproszczenia rozważań sieć ortogonalną o wektorach bazy $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ oraz równoległościan o krawędziach $N_1\boldsymbol{a}_1$, $N_2\boldsymbol{a}_2$, $N_3\boldsymbol{a}_3$, przy czym N_i są dużymi liczbami naturalnymi. Jeśli interesujemy się ciągami falowymi o wektorze $\boldsymbol{k}\|\boldsymbol{a}_1$, to warunek wytworzenia się stacjonarnej fali stojącej orzeka, że najmniejsza długość fali może wynosić $\lambda_{min}/2 = a_1$, czyli $\lambda_{min} = 2a_1$. Odpowiada jej wektor falowy o długości

$$k_{max} = 2\pi/\lambda_{min} = \pi b_1$$

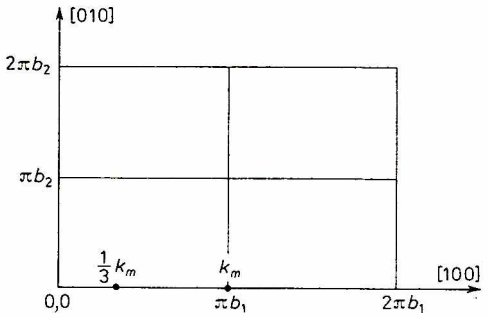
Z drugiej strony, stan fali stojącej o największej długości fali spełnia warunek $\lambda_{max}/2 = N_1 a_1$, czyli

$$k_{min} = \frac{1}{N_1}\pi b_1$$

Jeśli zatem rozważamy ruch falowy taki, że normalna do płaszczyzny jednakowej fazy jest równoległa do kierunku krystalograficznego a_1, to mogą się wytworzyć stany fali stojącej o wektorze falowym

$$\boldsymbol{k} = \frac{n_1}{N_1}\pi\boldsymbol{b}_1 \tag{3.60}$$

gdzie $1 \leqslant n_1 \leqslant N_1$. Tym możliwym stanom odpowiada w sieci odwrotnej zbiór punktów o położeniach $\pi b_1/N_1$, $2\pi b_1/N_1$, ..., πb_1. Reprezentacja w sieci odwrotnej dwóch ciągów falowych z rys. 3.22 jest przedstawiona na rys. 3.23. Ponieważ



Rys. 3.23. Reprezentacja w sieci odwrotnej fal stojących z rys. 3.22

N_i są liczbami bardzo dużymi (rzędu 10^{20}), wszystkie możliwe stany fali stojącej reprezentuje w rezultacie *quasi*-ciągły zbiór punktów. Tym sposobem opisuje się fale sprężyste w kryształach i ruch termiczny atomów.

PRZYKŁAD 3.7.4
Analiza elementów symetrii

Posługując się tabelą generatorów 3.1 wykazać, że $C_3^{[1\bar{1}1]}$ jest złożonym elementem symetrii.

Z rysunku 3.1 wynika, że elementowi $C_3^{[1\bar{1}1]}$ odpowiada przekształcenie współrzędnych $x_1' = x_3$, $x_2' = -x_1$, $x_3' = -x_2$, czyli macierz **B**

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Próbujemy rozłożyć **B** na iloczyn $\mathbf{X} \cdot \mathbf{A}_8$, gdzie **X** jest macierzą nieznaną. Mamy

$$\mathbf{X} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}_8^{-1} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}_8^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ponieważ **X** nie odpowiada żadnemu z generatorów, piszemy dalej

$$\mathbf{X} = \mathbf{Y} \cdot \boldsymbol{\sigma}_y = \mathbf{Y} \cdot \mathbf{A}_5$$

Stąd

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{A}_5^T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{A}_8 \cdot \mathbf{A}_2$$

zatem

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}_8 \mathbf{A}_2 \mathbf{A}_5 \mathbf{A}_8 = \mathbf{A}_8 \mathbf{A}_3 \mathbf{A}_8$$

Nie jest to jedyny sposób rozkładu **B**. Łatwo to dostrzec, jeśli napiszemy, jak poprzednio, $\mathbf{B} = \mathbf{X}\mathbf{A}_8$, lecz tym razem uważać będziemy, że macierz **X** da się przedstawić w postaci iloczynu nieznanej operacji **Y** z powtórzoną operacją $\mathbf{A}_8$. Mamy obecnie $\mathbf{X} = \mathbf{Y}\mathbf{A}_8$, czyli

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{A}_8^T = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{A}_3 \mathbf{A}_4$$

Jako drugą możliwość rozkładu mamy więc

$$\mathbf{B} = (\mathbf{A}_3 \mathbf{A}_4)(\mathbf{A}_8 \mathbf{A}_8)$$

PRZYKŁAD 3.7.5
Wpływ symetrii na postać wektora

Jakie ograniczenie nakłada na wektor biegunowy trzykrotna oś symetrii $C_3^{[111]}$?

Ponieważ

$$\mathbf{A}_8 - \mathbf{1} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

wobec tego

$$\{\mathbf{A}_8 - \mathbf{1}\}\, \boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} -p_1 + p_2 \\ -p_2 + p_3 \\ p_1 - p_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{0}$$

Wynika stąd, że $p_1 = p_2 = p_3$. Wektor $\boldsymbol{p}$ ma więc kosinusy kierunkowe $\{1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3}\}$ takie same, jak $C_3^{[111]}$, czyli jest równoległy do osi symetrii.

PRZYKŁAD 3.7.6
Wpływ symetrii na postać wektora

Jakie są ograniczenia nakładane na wektor biegunowy przez płaszczyznę symetrii połowiącą kąt x_1, x_2 i równoległą do x_3?

Płaszczyźnie takiej odpowiada macierz transformacji

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Równość

$$\{\mathbf{A} - \mathbf{1}\}\, \boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 + p_2 \\ p_1 - p_2 \\ 0 \end{pmatrix} = \boldsymbol{0}$$

narzuca warunki $p_1 = p_2$, $p_3 \neq 0$. Płaszczyzna symetrii dopuszcza więc wektor $\boldsymbol{p}^T = (p_1\ p_1\ p_3)$, leżący na tej płaszczyźnie.

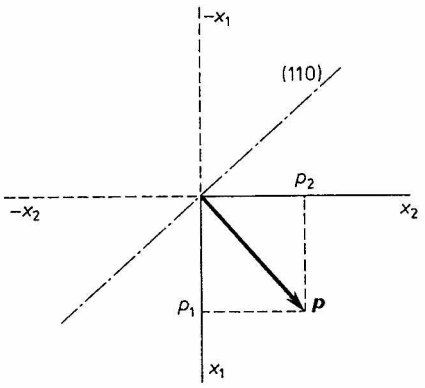
PRZYKŁAD 3.7.7
Wpływ symetrii na postać wektora

Jakie ograniczenia nakłada na wektor osiowy płaszczyzna symetrii (110)?

Ślad tej płaszczyzny na $x_1 x_2$ przechodzi przez punkty [100] i [010]. Na rysunku 3.24 zaznaczono płaszczyznę równoległą do niej i przechodzącą przez

początek układu. Transformacji punktu $x_1' = -x_2$, $x_2' = -x_1$, $x_3' = x_3$ odpowiada macierz

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



Rys. 3.24. Ograniczenia nakładane na wektor p przez płaszczyznę symetrii (110)

Zgodnie z warunkiem niezmienniczości (3.5) mamy

$$-\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 - p_2 \\ -p_1 + p_2 \\ 2p_3 \end{pmatrix} = 0$$

Stąd $p_1 = p_2$, $p_3 = 0$. Wektor $\boldsymbol{p}^T = (p_1 \; p_1 \; 0)$ jest prostopadły do (110).

PRZYKŁAD 3.7.8
Osie główne tensora

Mamy dany tensor

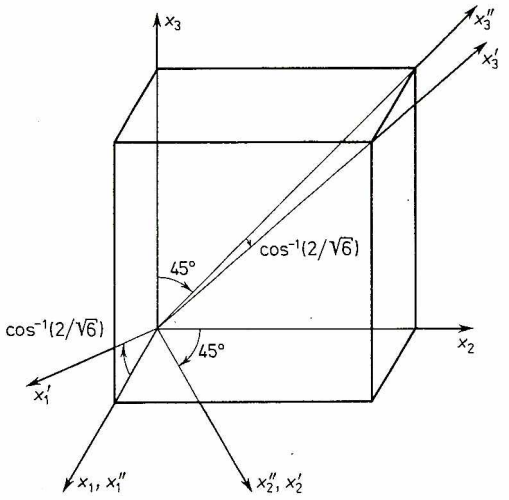
$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}$$

Należy go sprowadzić do układu osi głównych.

W tym przypadku wiadomo, że jedną z osi głównych jest $x_3' \| [111]$, pozostałymi są $x_1' \perp x_2' \perp x_3'$. Przejście od układu $x_1 x_2 x_3$ do $x_1' x_2' x_3'$ może być dokonane za pomocą dwóch kolejnych przekształceń (rys. 3.25):

1. Obrót o kąt 45° wokół x_1, któremu odpowiada macierz $\mathbf{c}_1$

$$\mathbf{c}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$



Rys. 3.25. Schemat transformacji $x_1 x_2 x_3 \rightarrow x_1'' x_2'' x_3'' \rightarrow x_1' x_2' x_3'$

2. Obrót wokół osi x_2'' o kąt φ taki, że $\cos\varphi = 2/\sqrt{6}$. Związek między x_i'' i x_i' przedstawia macierz $\mathbf{c}_2$

$$\mathbf{c}_2 = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & 0 & -1/\sqrt{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{6} \end{pmatrix}$$

Zatem przejście od układu x_i do x_i' określa macierz $\mathbf{a}$ taka, że

$$\mathbf{a} = \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{c}_1 = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Macierz ta powinna sprowadzić $\mathbf{T}$ do postaci diagonalnej. Istotnie

$$\mathbf{aTa}^T = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & 0 & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} A-B & 0 & 0 \\ 0 & A-B & 0 \\ 0 & 0 & A+2B \end{bmatrix} \tag{3.61}$$

Wynik tej transformacji dowodzi, że obrazem tensora w krysztale, w którym występuje trójkrotna oś obrotu o kierunku [111], jest kwadryka obrotowa wokół tej osi.

PRZYKŁAD 3.7.9

Równanie płaszczyzny cząsteczki antracenu

Dane są współrzędne ułamkowe atomów węgla cząsteczki antracenu w krysztale w dwóch temperaturach: 290 i 95 K. Znaleźć równanie płaszczyzny przechodzącej przez te atomy w obu temperaturach oraz orientację normalnej do tych płaszczyzn w układzie *abc**.

Antracen krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna $P2_1/a$. Komórka elementarna ma parametry podane dla obu temperatur w tab. 3.7 i jest wypełniona dwiema cząsteczkami. Zajmują one położenia szczególne o symetrii C_i, wobec czego wystarczy podać położenia połowy atomów (tab. 3.8 i 3.9). Współrzędne ortogonalne obliczone zostały z współrzędnych ułamkowych, zaczerpniętych z pracy Masona [6]. Numerację atomów węgla i orientację osi symetrii przedstawiono na rys. 3.26. Rozwiązanie problemu zaczniemy od znalezienia normalnej N do płaszczyzny cząsteczki, następnie poszukamy orientacji pozostałych osi symetrii, L i M.

Tabela 3.7

Parametry sieci prostej antracenu (a_i, β) [6] i sieci odwrotnej (b_i, β^*)

Parametr	Temperatura	
	290 K	95 K
a_1, nm	0,8562 ± 0,0006	0,8443 ± 0,0006
a_2, nm	0,6038 ± 0,0008	0,6002 ± 0,0007
a_3, nm	1,1184 ± 0,0008	1,1124 ± 0,0008
β, stopień	124,7 ± 0,1	125,6 ± 0,1
b_1, nm^{-1}	1,4206	1,4567
b_2, nm^{-1}	1,6562	1,6661
b_3, nm^{-1}	1,0876	1,1056
β^*, stopień	55,3	54,4

Tabela 3.8

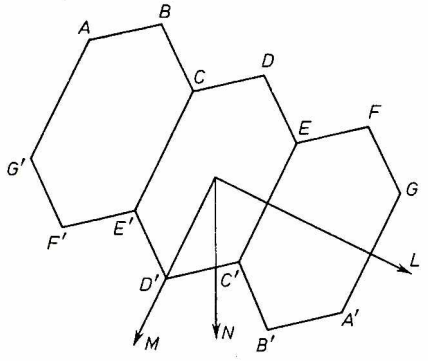
Współrzędne ułamkowe i ortogonalne atomów węgla cząsteczki antracenu w krysztale w temp. 290 K (na podstawie danych z pracy [6])

Atom	Współrzędne ułamkowe			Współrzędne ortogonalne, nm		
A	0,08728	0,02712	0,36562	−0,15805	0,01638	0,33618
B	0,11875	0,15775	0,28072	−0,07706	0,09525	0,25812
C	0,05864	0,08030	0,13816	−0,03776	0,04848	0,12704
D	0,08786	0,20936	0,04738	0,04506	0,12641	0,04356
E	0,03038	0,13067	−0,08990	0,08325	0,07890	−0,08266
F	0,06055	0,25943	−0,18346	0,16865	0,15663	−0,16869
G	0,00336	0,18060	−0,31659	0,20444	0,10905	−0,29100

Tabela 3.9

Współrzędne ułamkowe i ortogonalne atomów węgla cząsteczki antracenu w krysztale w temp. 95 K (na podstawie danych z pracy [6])

Atom	Współrzędne ułamkowe			Współrzędne ortogonalne, nm		
A	0,08617	0,02613	0,36813	−0,16563	0,01568	0,33297
B	0,11793	0,15850	0,28352	−0,08403	0,09513	0,25644
C	0,05886	0,07899	0,14027	−0,04114	0,04741	0,12687
D	0,08783	0,20916	0,05076	0,04128	0,12554	0,04591
E	−0,03011	−0,13488	0,08974	0,08353	0,08096	−0,08117
F	−0,06123	−0,26634	0,18215	0,16965	0,15986	−0,16475
G	−0,00391	−0,18761	0,31834	0,20944	0,11260	−0,28794



Rys. 3.26. Szkielet węglowy cząsteczki antracenu z oznaczeniem atomów i osi symetrii *LMN*

Wychodząc z współrzędnych ułamkowych obliczamy wpierw macierze **B** i **g** według definicji (3.33) oraz (3.30). W temperaturze 290 K otrzymujemy (ze względu na małą wartość wyznaczników rachunek trzeba prowadzić z dokładnością do szóstego miejsca)

$$10^2\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 7{,}495585 & 12{,}897612 & 12{,}521582 \\ 12{,}897612 & 38{,}579036 & -8{,}261099 \\ 12{,}521582 & -8{,}261099 & 75{,}156706 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} 2{,}018161 & 0 & 0{,}879543 \\ 0 & 2{,}742932 & 0 \\ 0{,}879543 & 0 & 1{,}182787 \end{pmatrix}$$

Ponieważ $\det(\mathbf{B}) = 2{,}3912 \cdot 10^{-6}$ jest różny od zera, możemy obliczyć $\mathbf{B}^{-1}$

$$10^{-2}\mathbf{B}^{-1} = \begin{pmatrix} 1184{,}02 & -448{,}64 & -246{,}58 \\ & 170{,}02 & 93{,}43 \\ & & 51{,}36 \end{pmatrix}$$

oraz

$$(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g}) = \begin{pmatrix} 217266 & -123059 & 74974 \\ -82325 & 46635 & -28409 \\ -45246 & 25627 & -15613 \end{pmatrix}$$

Szukając wektorów własnych macierzy $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})$, wybieramy jako zerowe przybliżenie kolumnę o największych elementach. Jest nią

$$\varrho_0 = \begin{pmatrix} 217266 \\ -82325 \\ -45246 \end{pmatrix}$$

Następnie obliczamy pierwsze przybliżenie

$$\varrho_1 = (\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})\varrho_0 = \begin{pmatrix} 5{,}39431 \\ -2{,}04403 \\ -1{,}12337 \end{pmatrix} \cdot 10^{10}$$

Jeżeli podzielimy składowe ϱ_1 przez analogiczne składowe ϱ_0, to otrzymamy

$$\begin{pmatrix} 248281 \\ 248287 \\ 248281 \end{pmatrix}$$

Składowe te różnią się między sobą tak niewiele, że ϱ_1 możemy uznać za wystarczająco dobre przybliżenie $\boldsymbol{m}^{(1)}$, a średnią wartość 248 283 jako wartość własną $1/\lambda^{(1)}$. Stąd

$$\lambda^{(1)} = 4{,}027 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{nm}^2$$

Liczba ta przedstawia sumę kwadratów odchyleń atomów od płaszczyzny. Po znormalizowaniu ϱ_1

$$\varrho_1^T \mathbf{g} \varrho_1 = 61{,}018540 \cdot 10^{20} = f \qquad f^{1/2} = 7{,}811436 \cdot 10^{10}$$

otrzymujemy wektor $\boldsymbol{m}$

$$\boldsymbol{m}^T = (0{,}69056 \quad -0{,}26167 \quad -0{,}14381)$$

tak że równanie płaszczyzny całej cząsteczki we współrzędnych ukośnokątnych ma postać

$$0{,}69056x^{(1)} - 0{,}26167x^{(2)} - 0{,}14381x^{(3)} = 0$$

Dla sprawdzenia tego równania policzmy odchylenia atomów węgla oraz ich kwadraty. Otrzymujemy

	A	B	C	D	E	F	G	
$\sigma_i \cdot 10^3$	0,60	0,36	−0,39	−0,92	−0,28	0,31	0,59	nm
$\sigma_i^2 \cdot 10^6$	0,355	0,126	0,149	0,854	0,081	0,097	0,350	nm^2

$$2\sum \sigma_i^2 = 4{,}024 \cdot 10^{-6} = S \cong \lambda^{(1)}$$

Zgodność obu wartości $\lambda^{(1)}$ jest zupełnie zadowalająca.

Podstawienie m_1, a_i oraz β do równ. (3.40) pozwala napisać równanie płaszczyzny cząsteczki (w temp. 290 K) we współrzędnych ortogonalnych

$$0{,}80654x_1 - 0{,}43337x_2 + 0{,}40207x_3 = 0$$

Wektor

$$N^T = (0{,}80654 \quad -0{,}43337 \quad 0{,}40207)$$

jest normalny do tej płaszczyzny.

W celu znalezienia drugiego wektora własnego, M, nie możemy odwrócić macierzy $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{g})$ i ponownie skorzystać z rachunku kolejnych przybliżeń, ponieważ wyznacznik tej macierzy jest równy zeru. Wobec tego wybieramy zbiór wektorów AG', BF', ..., w przybliżeniu równoległych do M, i obliczamy średni kierunek

$$\langle \mu^T \rangle = (-0{,}3234 \quad -0{,}8922 \quad -0{,}3151)$$

Korekta do ścisłej ortonormalności z N poprzez nałożenie warunków (3.44) [z uwzględnieniem przybliżenia (3.45)] prowadzi do poprawek

$$\delta_1 = 201 \cdot 10^{-5} \qquad \delta_2 = -6 \cdot 10^{-5} \qquad \delta_3 = -195 \cdot 10^{-5}$$

Po ich wprowadzeniu otrzymujemy

$$M^T = (-0{,}32143 \quad -0{,}89230 \quad -0{,}31701)$$

W końcu

$$L^T = (-0{,}49615 \quad -0{,}12644 \quad 0{,}85897)$$

Pełna orientacja osi LMN cząsteczki antracenu w układzie abc^* podana jest dla temp. 290 K w tab. 3.10.

Tabela 3.10

Orientacja osi LMN cząsteczki antracenu względem ortogonalnych osi kryształu abc^* (temp. 290 K)

Oś	a	b	c^*
L	−0,49615	−0,12644	0,85897
M	−0,32143	−0,89230	−0,31701
N	0,80654	−0,43337	0,40207

Wyniki te różnią się nieco od podanych przez Masona, co jest spowodowane zapewne trochę inną procedurą aproksymacyjną. Najłatwiej określić precyzję przybliżenia za pomocą normalnej N, ponieważ dla atomu „i" leżącego dokładnie na płaszczyźnie $\boldsymbol{R}_i \cdot \boldsymbol{N} = 0$. Jako precyzję wyznaczenia równania płaszczyzny możemy zatem przyjąć błąd standardowy

$$\sigma_N = \left\{ \frac{\sum_i^n (\boldsymbol{R}_i \cdot \boldsymbol{N})^2}{n(n-1)} \right\}^{1/2} \tag{3.62}$$

przy czym n jest liczbą atomów. Otrzymujemy dla temp. 290 K

$$N \text{ (Mason)} \qquad \sigma_N = \pm 8{,}6 \cdot 10^{-4}$$

$$N \text{ (niniejsze obliczenia)} \qquad \sigma_N = \pm 1{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Na tej podstawie wyniki przytoczone w tab. 3.10 można uważać za trochę dokładniejsze.

Podobna procedura, zastosowana do danych kryształu dla temp. 95 K, prowadzi do wyników zamieszczonych w tab. 3.11.

Tabela 3.11

Orientacja osi *LMN* cząsteczki antracenu względem ortogonalnych osi kryształu *abc** **(temp. 95 K)**

Oś	*a*	*b*	*c**
L	−0,51135	−0,13030	0,84947
M	−0,30191	−0,89822	−0,31952
N	0,80461	−0,41983	0,41995

PRZYKŁAD 3.7.10
Symetryczne położenia atomów

Mając wektor

$$\boldsymbol{R}_1^T = (0{,}03776 \;\; 0{,}04848 \;\; 0{,}12704) \text{ nm}$$

opisujący położenie atomu węgla C w cząsteczce antracenu w *abc** w temp. 290 K (tab. 3.8), znaleźć „idealne" położenia pozostałych atomów węgla pierścienia środkowego i porównać wyniki z położeniami rzeczywistymi.

Ponieważ środek cząsteczki (centroid) przypada w punkcie [000], w równ. (3.22) mamy $s = 0$ i $t = 0$. Zatem

$$\boldsymbol{R}_m = \mathbf{c}^T \mathbf{A}^{(m-1)} \mathbf{c} \boldsymbol{R}_1$$

Macierz **c** odpowiada operacji $C_6^{(z)}$, kolejność atomów widoczna jest na rys. 3.26.

Wyniki obliczeń zebrane są w tab. 3.12. Jak wynika z danych zawartych w tabeli, położenia idealne różnią się od rzeczywistych w granicach $1 \cdot 10^{-3}$ nm. Podobny rachunek wykonany dla pierścieni skrajnych ($t = 0$, $s \neq 0$) wskazuje na różnice około trzy razy większe. Można stąd wnosić, że anizotropia sił w krysztale, działających na cząsteczkę, powoduje niewielkie odstępstwa do jej pełnej symetrii.

Przytoczony tu rachunek może być bardzo przydatny do określania położeń atomów wodoru, znanych z badań rentgenograficznych zwykle z małą dokładnością.

Tabela 3.12

„Idealne" (R'_m) i rzeczywiste (R_m) położenia atomów węgla środkowego pierścienia cząsteczki antracenu

m	Atom	$\mathbf{A}^{(m-1)}$	$\mathbf{c}^T\mathbf{A}^{(m-1)}\mathbf{c} = \mathbf{D}$	$\mathbf{D}R_1 = R'_m$, 10^{-2} nm	R_m	$\delta \cdot 10^4$, nm
1	C	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3{,}776 \\ 4{,}848 \\ 12{,}704 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3{,}776 \\ 4{,}848 \\ 12{,}704 \end{pmatrix}$	–
2	E'	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0{,}8275 & -0{,}5212 & -0{,}2088 \\ 0{,}1742 & 0{,}5919 & -0{,}7870 \\ 0{,}5337 & 0{,}6149 & 0{,}5806 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -8{,}303 \\ -7{,}786 \\ 8{,}342 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -8{,}325 \\ -7{,}890 \\ 8{,}266 \end{pmatrix}$	$-2{,}2$ $-10{,}4$ $-7{,}6$
3	D'	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0{,}4826 & -0{,}8681 & 0{,}1162 \\ -0{,}1727 & -0{,}2244 & -0{,}9591 \\ 0{,}8587 & 0{,}4428 & -0{,}2582 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -4{,}555 \\ -12{,}620 \\ -4{,}376 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -4{,}506 \\ -12{,}641 \\ -4{,}356 \end{pmatrix}$	$4{,}9$ $-2{,}1$ $2{,}0$
4	C'	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0{,}3101 & -0{,}6939 & 0{,}6499 \\ -0{,}6939 & -0{,}6325 & -0{,}3442 \\ 0{,}6499 & -0{,}3442 & -0{,}6776 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3{,}721 \\ -4{,}819 \\ -12{,}731 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3{,}776 \\ -4{,}848 \\ -12{,}704 \end{pmatrix}$	$5{,}5$ $-2{,}9$ $2{,}7$
5	E	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0{,}4826 & -0{,}1727 & 0{,}8586 \\ -0{,}8681 & -0{,}2244 & 0{,}4428 \\ 0{,}1162 & -0{,}9591 & -0{,}2582 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 8{,}249 \\ 7{,}815 \\ -8{,}369 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 8{,}325 \\ 7{,}890 \\ -8{,}266 \end{pmatrix}$	$7{,}6$ $7{,}5$ $10{,}3$
6	D	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0{,}8275 & 0{,}1742 & 0{,}5337 \\ -0{,}5212 & 0{,}5919 & 0{,}6149 \\ -0{,}2088 & -0{,}7870 & 0{,}5806 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4{,}500 \\ 12{,}649 \\ 4{,}349 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4{,}506 \\ 12{,}641 \\ 4{,}356 \end{pmatrix}$	$0{,}6$ $-0{,}8$ $0{,}7$

Literatura

1. Żeludiew I. S., „Elektriczeskije kristałły", Izd. „Nauka", Moskwa 1969.
2. Kleber W., Meyer K., Schoenborn W., „Einführung in die Kristallphysik", Akademie Verlag, Berlin 1968.
3. „International Tables for X-Ray Crystallography", The Kynoch Press, England 1959.
4. Jeffery J. W., „Methods in X-Ray Crystallography", Academic Press, London 1971.
5. Schomaker V., Waser J., Marsh R. E., Bergman G., *Acta Cryst.*, **12**, 600 (1959).
6. Mason R., *Acta Cryst.*, **17**, 547 (1964).

4. MODEL GAZU ZORIENTOWANEGO

4.1. Opis modelu, zastosowania i ograniczenia

W molekularno-kinetycznym opisie właściwości zwykłego gazu przyjmujemy, że składa się on z cząsteczek słabo oddziałujących z sobą, a jeśli zajmujemy się gazem idealnym, to oddziaływania te z definicji równe są zeru. Przyjmujemy też zwykle, iż rozmiary cząsteczek w porównaniu z odległościami między nimi są znikomo małe, co odpowiada traktowaniu cząsteczek jako tworów punktowych.

W analogii do tego obrazu możemy opisać wiele właściwości kryształu molekularnego zakładając, że składa się on z cząsteczek zajmujących określone położenia w przestrzeni oraz że rozmiary cząsteczek są małe w porównaniu z odległościami między nimi w krysztale. W pierwszym przybliżeniu możemy też zaniedbać oddziaływania między cząsteczkami. Różnica między zwykłym gazem a kryształem polegać więc będzie w pierwszym rzędzie na tym, że w tym ostatnim przypadku cząsteczki tworzą określoną strukturę periodyczną, w której zajmują określone położenia i mają określone orientacje względem wybranego układu odniesienia. Zależnie od interesującego nas problemu możemy każdej cząsteczce przypisać wektor lub tensor, a wtedy *rzeczywistą strukturę kryształu można zastąpić zbiorem wektorów lub tensorów o takiej samej periodyczności i symetrii, jak jego sieć molekularna.*

Ta koncepcja stanowi istotę modelu gazu zorientowanego i pozwala napisać relacje między fizycznymi właściwościami samych cząsteczek a właściwościami komórki elementarnej. Dalsze przejście, od komórki elementarnej do właściwości kryształu makroskopowego, zależy już od właściwości fizycznej, jaką zamierzamy interpretować. Jeśli jest nią taka właściwość materiałowa, jak podatność magnetyczna kryształu diamagnetycznego, to mikroskopowym odpowiednikiem tensora podatności kryształu jest tensor podatności cząsteczki. W takim przypadku utożsamia się właściwości komórki elementarnej z właściwościami kryształu, żądając przy tym, najczęściej, by ślady tensorów mikro- i makroskopowego były identyczne (zgodnie z zasadą niezmienniczości śladu tensora względem przesunięcia lub obrotu układu współrzędnych). Podobnie moglibyśmy sformułować problem w

odniesieniu do przenikalności dielektrycznej kryształu, gdyby mikroskopowym jej odpowiednikiem był tensor podatności dielektrycznej cząsteczki. Tak jednak nie jest. Jak wiadomo, statyczną (przenikalność dielektryczna) i dynamiczną (współczynnik refrakcji) właściwość ośrodka przezroczystego zwykło się uzasadniać polaryzowalnością obiektów mikroskopowych (atomów, jonów, cząsteczek), z których zbudowany jest kryształ. Przejście od tensora polaryzowalności komórki elementarnej, który możemy otrzymać przez zastosowanie modelu gazu zorientowanego, do tensora przenikalności dielektrycznej wymaga znajomości równań makroskopowych, które wiążą obie te wielkości między sobą. Porównanie polaryzowalności cząsteczek, otrzymanej z pomiarów współczynnika refrakcji, z polaryzowalnościami wynikającymi z innych obserwacji, na przykład efektu Kerra, wypada więc lepiej lub gorzej w zależności nie tylko od precyzji pomiarów i lepszej czy gorszej stosowalności modelu gazu zorientowanego, lecz także od naszego zrozumienia związku między polaryzowalnością komórki elementarnej a współczynnikiem refrakcji kryształu. I wreszcie możliwe są takie przypadki, a znakomitym przykładem jest rozszerzalność termiczna, że właściwość kryształu nie ma odpowiednika mikroskopowego. Właściwym bowiem sposobem wytłumaczenia zjawiska rozszerzalności jest – jak się wydaje – ruch termiczny elementów strukturalnych, a w szczególności pewne jego cechy, takie jak anharmoniczność.

Model gazu zorientowanego może odnosić się do wielkości molekularnych, dających się przedstawić jako wektor lub tensor drugiego rzędu. Konsekwencją potraktowania kryształu jako zbioru zorientowanych wektorów lub kwadryk, przy podanych założeniach, będzie addytywność: wiele właściwości ciał makroskopowych można opisać za pomocą właściwości cząsteczek, dodając je według zasad odpowiadających matematycznemu charakterowi reprezentujących je wielkości. Dla przykładu można zaproponować następujące obszary zastosowań tego modelu:

1. Wyznaczenie wypadkowego elektrycznego momentu dipolowego kryształu w fazie ferroelektrycznej. W zwykłym krysztale, tworzącym fazę paraelektryczną w stanie niespolaryzowanym, suma momentów dipolowych cząsteczek w komórce elementarnej równa jest zeru, ponieważ kryształ nie ma wypadkowego momentu dipolowego pod nieobecność pola. Inaczej jest w kryształach należących do grupy ferroelektryków. W kryształach pyroelektrycznych, które są dielektrykami liniowymi o jednej domenie ferroelektrycznej, istnieje polaryzacja spontaniczna: cały kryształ pod nieobecność pola ma dipolowy moment elektryczny, tj. stanowi elektrostatyczne ogniwo elektryczne. Pochodzi to stąd, że każda cząsteczka takiego związku ma trwały moment dipolowy. Suma tych momentów nie znika w pewnym kierunku, stanowiącym oś (uni)polarną dielektryka. Kryształy wykazujące takie właściwości należą do jednej z dziesięciu grup punktowych, wymienionych w rozdz. 3.

2. Obliczanie dichroizmu, tj. anizotropii absorpcji promieniowania spolaryzowanego w krysztale molekularnym. W zakresie spektralnym, odpowiadającym obszarowi tzw. drgań wewnętrznych cząsteczki, każdemu przejściu absorpcyjnemu możemy przypisać wektor wzbudzonego momentu dipolowego, związany w prosty sposób z elementami symetrii cząsteczki. Absorpcję całego kryształu można opisać

za pomocą sumowania wzbudzeń poszczególnych cząsteczek, tworzących przestrzenny gaz zorientowany. Problemem tym zajmiemy się szerzej w rozdz. 7.

3. Wyjaśnienie i opis szeregu makroskopowych właściwości fizycznych, reprezentowanych tensorem drugiego rzędu, takich jak diamagnetyzm, optyczna przenikalność dielektryczna i inne, na podstawie fizycznych właściwości samych cząsteczek. Niektóre z tych zagadnień będą przedmiotem bardziej szczegółowych rozważań w następnych rozdziałach.

4. Opis wpływu temperatury na właściwości fizyczne kryształów. Mimo iż średnie właściwości kryształu, na przykład podatność diamagnetyczna proszku, praktycznie nie zależą od temperatury, podatność kryształu w określonym kierunku zmienia się wyraźnie wraz ze zmianą temperatury. Jeśli możemy uznać, że właściwości samych cząsteczek są niezmienne w tym sensie, że od temperatury nie zależą, to obserwowana zależność temperaturowa dla kryształu świadczy o tym, że zmianie ulega przestrzenne rozmieszczenie cząsteczek, a więc ich liczba w jednostce objętości i ich orientacja. Efekty te są wprawdzie niewielkie, ale mają znaczenie fundamentalne, świadczą bowiem o anharmoniczności dynamiki sieci.

5. Wiele kryształów ma tę właściwość, że w pewnej temperaturze (lub w pewnym zakresie temperatur) ulega „katastrofie strukturalnej", zwanej przemianą fazową. Zjawiska takie są bardzo pospolite wśród kryształów molekularnych, a liczba odkrywanych przykładów rośnie lawinowo. Przyczynia się do tego w niemałym stopniu fakt, iż coraz więcej uwagi i inwencji poświęca się starannemu oczyszczeniu substancji przed przystąpieniem do badań. Znane są bowiem przykłady, gdy niewielka domieszka obcego związku (mniej niż 1% mol.), wbudowująca się substytucyjnie w sieć macierzystego kryształu molekularnego, powoduje znaczne zmniejszenie szybkości przemiany fazowej, a nieco większe jej stężenie całkowicie blokuje przemianę i stabilizuje na okres rzędu miesięcy metastabilną fazę krystaliczną [1]. Badania zjawiska polimorfizmu, a zwłaszcza kinetyki przemian fazowych, powinny więc być poprzedzone starannym rozpoznaniem stopnia czystości substancji.

Liczne właściwości fazy wysokotemperaturowej są inne niż fazy niskotemperaturowej. W temperaturze przemiany fazowej niektóre z nich ulegają skokowym zmianom. Do najbardziej elementarnych właściwości kryształu należą: funkcje termodynamiczne, określające ich trwałość, oraz symetria. Nie mamy dziś jeszcze pewności co do tego, która z tych właściwości winna być uważana za „bardziej pierwotną", tj. która jest przyczyną, a która skutkiem. Być może fakt, że w określonej temperaturze faza krystaliczna przestaje być termodynamicznie trwała, zmusza cząsteczki do zajmowania nowych położeń i przyjmowania nowych orientacji, co określa odmienną symetrię nowej fazy. Można jednak na rolę tych czynników spojrzeć odwrotnie: to swoista i anharmoniczna dynamika sieci oraz przekroczenie pewnych krytycznych amplitud ruchu doprowadzają cząsteczki do nowych położeń i orientacji, co pociąga za sobą zmianę funkcji termodynamicznych.

Niezależnie od tego, który z tych dwóch punktów widzenia jest słuszniejszy, badania relacji między zmianą wielkości fizycznej w przemianie fazowej a strukturą kryształu należą do niezwykle interesujących, ponieważ informują nas o mole-

kularnym mechanizmie obserwowanych zjawisk makroskopowych. Ilościowe powiązanie tych dwu czynników możliwe jest wówczas, gdy przemianie fazowej towarzyszy niezbyt drastyczna zmiana objętości kryształu i symetrii. W takich przypadkach termodynamicznie sąsiadujące z sobą fazy są krystaliczne, wobec czego próbka zachowuje mechaniczną spójność. Pozwala to na zastosowanie modelu gazu zorientowanego do opisu procesów molekularnych pod warunkiem, że konformacja samej cząsteczki nie uległa zmianie.

Na koniec wypada krótko wspomnieć o ograniczeniach w stosowalności modelu gazu zorientowanego do opisu fizycznych właściwości kryształów. W modelu tym interesują nas w zasadzie dwa parametry: położenie środka masy cząsteczki oraz orientacja w przestrzeni związanego z nią układu współrzędnych. Te dwa zbiory danych są wystarczające do napisania relacji między wielkością przypisywaną komórce elementarnej a jej odpowiednikiem molekularnym. *Pomijamy* w tych rozważaniach *przestrzenną rozciągłość cząsteczki*, co już stanowi przybliżenie i ogranicza stosowalność modelu. Na przykład, nie będziemy w stanie opisać właściwości sprężystych ani też dynamiki ruchu cząsteczek, ponieważ w tych zagadnieniach istotną rolę odgrywają właśnie skończone rozmiary cząsteczek i natura oddziaływań między nimi.

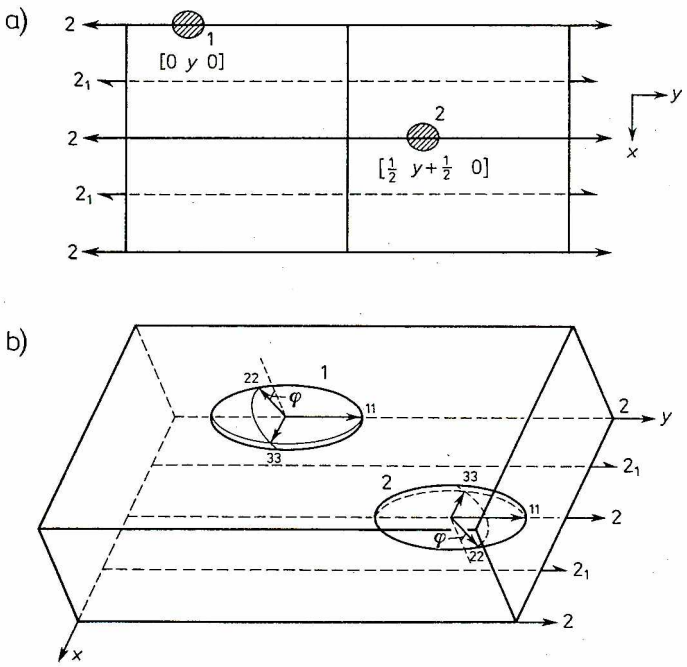
Mimo iż z punktu widzenia zasady addytywności pragnęlibyśmy zaniedbać oddziaływania międzycząsteczkowe w krysztale molekularnym, przecież nie możemy całkowicie o nich zapomnieć. Wprawdzie w kryształach molekularnych są one znacznie słabsze niż w kryształach jonowych, jednak decydują o spójności całego kryształu, a mają też często znaczący wpływ na konformację cząsteczki w ciele stałym. Jeśli więc mówimy — jak w opisie diamagnetyzmu — że oddziaływania między wzbudzonymi dipolami magnetycznymi można pominąć, to pozwala nam to na skorzystanie z zasady addytywności, w myśl której podatność magnetyczna komórki elementarnej równa jest sumie podatności wypełniających ją cząsteczek. Nie znaczy to jednak, że tym samym pomijamy wszelkie inne oddziaływania, niemagnetyczne. *Pośredni wpływ* tych innych *oddziaływań przejawi się w tym, że tensor* podatności magnetycznej *cząsteczki w krysztale będzie trochę inny niż tej samej cząsteczki w stanie swobodnym.* Może mieć na to wpływ drobna zmiana konformacji cząsteczki, na przykład zahamowanie rotacji grup metylowych, lub planarność cząsteczki w stanie swobodnym niepłaskiej, wywołana presją pola molekularnego, czy wreszcie przesunięcie ładunku spowodowane polaryzacją otaczających cząsteczek. Gdy znamy szczegóły struktury kryształu i wiemy coś o naturze występujących w nim oddziaływań międzycząsteczkowych, potrafimy zwykle skonstruować rozsądny model cząsteczki, pozwalający zrozumieć, dlaczego, na przykład, podatność jakiegoś kryształu w kierunku krystalograficznym *a* jest dwa razy większa niż w kierunku *c*. Jeśli jednak — jak w przypadku interpretacji współczynnika refrakcji — oddziaływania między wzbudzonymi dipolami elektrycznymi są silne, to zasada addytywności będzie jedynie przybliżeniem, od którego rzeczywisty moment dipolowy komórki elementarnej będzie mniej lub bardziej odbiegał. W takich sytuacjach molekularna interpretacja makroskopowej wielkości fizycznej jest bardzo złożona, jeśli nie wręcz niemożliwa.

Czynnikiem ograniczającym stosowalność modelu jest również termiczny ruch

cząsteczek. Amplituda drgań translacyjnych, nawet z uwzględnieniem anharmoniczności, nie ma bezpośredniego wpływu na wielkość składowych wektora czy tensora drugiego rzędu z uwagi na ich niezmienniczość względem przesunięcia układu współrzędnych. Występujący wpływ pośredni poprzez zmianę gęstości ciała stałego nie jest trudny do uwzględnienia i dyskutowany będzie w rozdz. 6. Natomiast większość obserwowanych eksperymentalnie temperaturowych zależności wielkości fizycznych, mierzonych w określonym kierunku, przypisać można anharmoniczności ruchów libracyjnych. W niektórych strukturach, np. w bifenylu, amplituda libracji jest na tyle duża, że przyjęcie stacjonarnej orientacji cząsteczek prowadzi do wyraźnych rozbieżności w interpretacji wyników doświadczalnych (por. p. 8.5). Ogólnie jednak anharmoniczność ruchów libracyjnych powoduje zależność od temperatury średniej orientacji cząsteczki w komórce elementarnej. Prowadzi to w konsekwencji do wpływu temperatury na wszystkie właściwości fizyczne kryształów, które od tej orientacji zależą. Pewne koncepcje opisu tych zależności przedstawimy w punktach 4.5 i 8.5.

4.2. Rola symetrii

Istotną cechą modelu gazu zorientowanego jest to, że zbiór molekularnych odpowiedników badanej wielkości fizycznej, a więc wektorów dla wielkości wektorowej lub kwadryk dla wielkości tensorowej, tworzy sieć periodyczną. Sieć ta jest izomorficzna ze strukturą kryształu i zawiera dokładnie te same elementy symetrii, co grupa przestrzenna kryształu. Przykładem takiej reprezentacji jest rys. 4.1, na



Rys. 4.1. Obraz reprezentacji tensorowej komórki elementarnej przy obsadzeniu dwiema cząsteczkami w położeniach szczególnych (C_2): *a*) schematycznie, *b*) kwadryki w komórce elementarnej

którym dwie cząsteczki w komórce elementarnej zastąpione zostały przez trójosiowe elipsoidy podatności diamagnetycznej. Zajmują one, tak jak i cząsteczki, położenia szczególne: jedna z osi głównych elipsoidy pokrywa się z makroskopową osią symetrii (oś *b* kryształu), orientacja zaś pozostałych dwóch osi ma w płaszczyźnie *xz* jeden stopień swobody (kąt φ). Orientacja osi elipsoidy 2 wynika z zastosowania do elipsoidy 1 operacji symetrii, zawartych w grupie wymiennej komórki elementarnej. Anizotropia komórki elementarnej wynika więc z dwóch powodów: z anizotropii samej cząsteczki oraz z usytuowania jej w przestrzeni. W celu uściślenia pojęć wprowadzimy obecnie definicje grup symetrii, ważnych w opisie fizycznych właściwości kryształów.

1. *Grupa przestrzenna*, G_p, obejmuje wszystkie operacje symetrii, które przekształcają w sieci krystalicznej dowolny punkt, prostą lub płaszczyznę w analogiczny (odpowiednio) punkt, prostą lub płaszczyznę. Analogiczność dwóch punktów, prostych lub płaszczyzn oznacza ich symetryczną równoważność: dwa analogiczne twory mają identyczne otoczenia w przestrzeni. Grupa przestrzenna opisuje więc symetrię rozmieszczenia materii w określonej strukturze.

2. *Grupa komórki elementarnej*, G_c, zawiera wszystkie operacje symetrii grupy przestrzennej po wyłączeniu translacji prymitywnych, tj. przedstawionych wektorem $\boldsymbol{t}$

$$\boldsymbol{t} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3$$

gdzie $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ są krawędziami komórki elementarnej (która nie musi być prymitywna), n_i są zaś liczbami całkowitymi. Grupa komórki elementarnej może, ale nie musi, być grupą punktową, ponieważ: (1) może zawierać osie śrubowe lub płaszczyzny poślizgu, które mają nieprymitywną składową translacji; (2) nie wszystkie elementy tej grupy muszą się przecinać w jednym punkcie. Grupa symetrii komórki elementarnej ma największe znaczenie w opisie symetrii fizycznych właściwości kryształów.

Ze względu na translacyjną symetrię sieci każdy wektor lub tensor, przedstawiający jakąś wielkość fizyczną nieskończenie dużego kryształu, musi mieć identyczne składowe w każdym punkcie translacyjnie równoważnym. Innymi słowy, właściwości fizyczne nieskończonego kryształu są niezmiennicze względem prostych translacji sieciowych, opisywanych wektorem $\boldsymbol{t}$. Określenie „nieskończenie duży kryształ", użyte w powyższym stwierdzeniu, pozwala ominąć szczególne sytuacje, występujące na granicy faz kryształ/próżnia. Na przykład, natężenie pola elektrycznego wewnątrz spolaryzowanego kryształu różni się znacznie od pola występującego w punktach bliskich jego powierzchni.

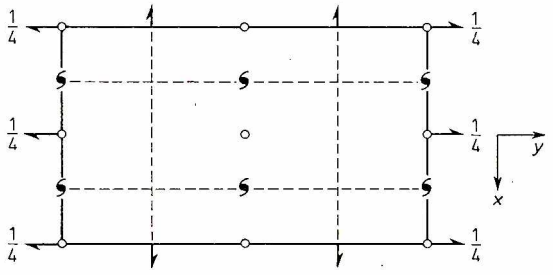
3. *Grupa węzła*, G_s, jest zawsze grupą punktową, ponieważ zbiór operacji, z których się składa, nie zmienia w przestrzeni położenia co najmniej jednego punktu — węzła. Jest ona podgrupą jednocześnie grupy przestrzennej i grupy komórki elementarnej. Jednak każda rzeczywista cząsteczka ma skończoną objętość, wobec czego pojęcie symetrii węzła należy odnosić do położenia jej środka masy. Przyjmuje się najczęściej — choć z pewnym przybliżeniem — że cała cząsteczka w danej strukturze ma symetrię grupy G_s.

4. *Grupę wymienną*, G_w, można zdefiniować dla określonego punktu sieci,

najczęściej węzła. Obejmuje ona wszystkie operacje grupy komórki elementarnej z wyłączeniem operacji zawartych w G_s i z dodaniem operacji identyczności. Grupa wymienna zawiera więc wszystkie operacje, których trzeba użyć, aby wygenerować położenia wszystkich symetrycznie równoważnych cząsteczek, mieszczących się w komórce elementarnej idealnego kryształu. Najczęściej G_w również nie jest grupą punktową.

Dla zilustrowania powyższych definicji wybierzmy do analizy jedną z grup przestrzennych układu ortorombowego, np. *Pbca*. Symbol ten wskazuje, że sieć przestrzenna ma trzy rodzaje płaszczyzn poślizgu; dwa rodzaje płaszczyzn prostopadłych do płaszczyzny rzutu zaznaczone są kreską przerywaną na rys. 4.2. Prowadzą one do operacji symetrii, które można przedstawić symbolicznie w następujący sposób:

$$\{\sigma_x|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\} \qquad \{\sigma_y|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\} \qquad \{\sigma_z|\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2}\}$$



Rys. 4.2. Rozkład elementów symetrii komórki elementarnej w grupie przestrzennej *Pbca* (według [3])

Każda z tych formuł, według symboliki wprowadzonej przez Seitza [2], składa się z dwóch części. Pierwsza jest operacją grupy punktowej (w tym przypadku odbiciem w płaszczyźnie zwierciadlanej), druga zaś wektorem translacji, którego składowe podane są w ułamkach periodów sieci przestrzennej. Biorąc pod uwagę, na przykład, pierwszy z symboli, możemy w prosty sposób określić nowe położenie $x'x'z'$ punktu xyz, poddanego działaniu płaszczyzny poślizgu, prostopadłej do krystalograficznej osi $x \| a$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}-x \\ \frac{1}{2}+y \\ z \end{pmatrix}$$

Wynik ten otrzymany został według definicji, określającej działanie operacji $\{A|\tau\}$ na wektorze r, która ma następującą postać [4]:

$$r' = \{A|\tau\} \cdot r = \mathbf{A}r + \tau \tag{4.1}$$

Definicja (4.1) jest szczególnym przypadkiem prawa mnożenia elementów grupy. W symbolice Seitza prawo to wyraża się wzorem

$$\{A_1|\tau_1\} \cdot \{A_2|\tau_2\} = \{A_1 \cdot A_2|A_1\tau_2 + \tau_1\} \tag{4.2}$$

Prócz płaszczyzn poślizgu trzech typów i nieskończonej grupy prymitywnych translacji, grupa przestrzenna obejmuje jeszcze dwa następujące elementy: element identyczności, $\{E|000\}$, oraz centrum symetrii, $\{C_i|000\}$, przy czym oba mają składową translacyjną równą zeru. Dokonując asocjacji centrum symetrii z każdą z trzech płaszczyzn poślizgu zgodnie z ogólną definicją (4.2), otrzymamy zbiór trzech osi śrubowych. Na przykład

$$\{C_i|000\}\cdot\{\sigma_y|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\} = \{\sigma_y|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}\cdot\{C_i|000\} = \{C_{2y}|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}$$

Nie powinien dziwić nas fakt, że oś śrubowa $2_1\|y$ ma nie jedną, lecz dwie niezerowe składowe translacyjne. Wartość $y=\frac{1}{2}b$ wynika bowiem z definicji, natomiast składowa $z=\frac{1}{2}c$ związana jest z faktem, że oś symetrii przebija płaszczyznę xz w punkcie $[0\frac{1}{4}]$, a nie w punkcie $[00]$. W wyniku tego punkt z przekształca się w punkt z' taki, że

$$z' = 2\cdot(\tfrac{1}{4}-z)+z = \tfrac{1}{2}-z$$

W sumie G_c składa się z ośmiu elementów

$$\{E|000\}\quad \{C_i|000\}\quad \{\sigma_x|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\}\quad \{\sigma_y|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}$$
$$\{\sigma_z|\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2}\}\quad \{C_{2x}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\}\quad \{C_{2y}|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}\quad \{C_{2z}|\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2}\}$$

Zauważmy obecnie, że komórkę elementarną *Pbca* można wypełnić materią na dwa różne sposoby.

a) Komórka może zawierać cząsteczki całkowicie asymetryczne, które wówczas muszą zajmować położenia ogólne, tj. również asymetryczne. W takim przypadku grupa węzła jest trywialna, ponieważ zawiera tylko element tożsamości, $\{E|000\}$. Grupa wymienna staje się identyczna z grupą komórki elementarnej. Prowadzi to do obsadzenia komórki elementarnej ośmioma cząsteczkami, których położenia związane są operacjami grupy wymiennej.

b) W drugim przypadku komórka elementarna wypełniona jest cząsteczkami posiadającymi centra symetrii. Mogą one zajmować węzły o symetrii C_i (przypadek benzenu). Grupa symetrii węzła jest wówczas rzędu drugiego i zawiera następujące elementy:

$$G_s \ni \{E|000\},\ \{C_i|000\}$$

W tym przypadku grupa wymienna jest czwartego rzędu, co prowadzi do obsadzenia komórki czterema cząsteczkami w położeniach szczególnych, C_i. Cztery elementy grupy G_w można wybrać z 3σ, $3C_2$ i E na szereg różnych sposobów. Najlepszy zbiór zawierać będzie osie śrubowe, ponieważ te operacje nie zmieniają skrętności układu współrzędnych [5]

$$G_w \ni \{E|000\},\ \{C_{2x}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\},\ \{C_{2y}|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\},\ \{C_{2z}|\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2}\} \tag{4.3}$$

Z tych wyników skorzystamy dalej w przykładzie 4.6.2 na końcu tego rozdziału.

Zastosowanie zasad symetrii do badania fizycznych właściwości kryształów streścić można w postaci następujących czterech zasad.

1. Symetria translacyjna sieci przestrzennej powoduje, że *do opisu fizycznych właściwości kryształu wystarczy wziąć pod uwagę tylko jedną komórkę elementarną.*

2. Obliczając wkład, wnoszony do makroskopowej wielkości fizycznej przez każdą cząsteczkę zawartą w komórce elementarnej, *można pominąć składowe translacyjne operacji grupy wymiennej.* Jeśli w krysztale istnieje kilka symetrycznie niezależnych podsieci, to sumowanie trzeba rozciągnąć na każdą z podsieci osobno, a wyniki następnie dodać.

3. Oznaczmy ogólnie przez w molekularny (mikroskopowy) odpowiednik wielkości fizycznej kryształu opisywanej wektorem W, a przez $\mathbf{t}$ odpowiednik wielkości opisywanej tensorem $\mathbf{T}$. *Sumę* w (lub $\mathbf{t}$) *dla wszystkich cząsteczek* zawartych *w komórce elementarnej utożsamiać będziemy z wielkością makroskopową* W (lub $\mathbf{T}$). Składowe W (lub $\mathbf{T}$) nie zawsze muszą być wielkościami bezpośrednio dostępnymi w eksperymencie.

4. *Wielkości molekularne,* w lub $\mathbf{t}$, przypisywane są cząsteczce umieszczonej w węźle określonej sieci – *muszą* zatem *być niezmiennicze względem wszystkich operacji symetrii grupy węzła,* G_s. Na ogół symetria własna w lub $\mathbf{t}$ jest wyższa od symetrii G_s.

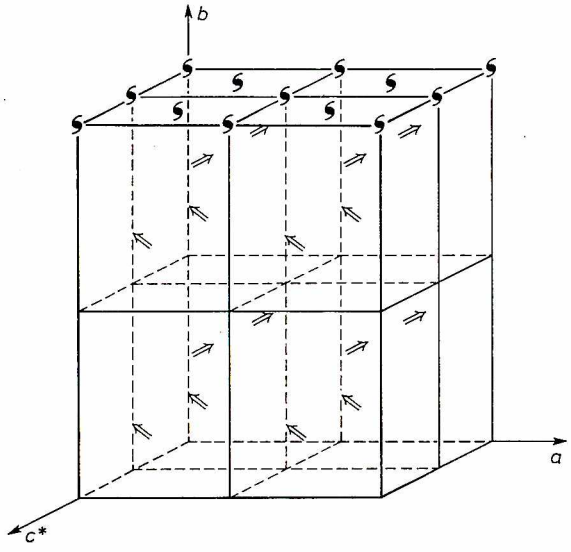
Czwarty postulat jest w skali molekularnej odpowiednikiem zasady Neumanna, obowiązującej mierzalne, makroskopowe właściwości fizyczne kryształów. Oczywiście, przestrzenny rozkład atomów tworzących cząsteczkę musi być zgodny z symetrią węzła, w którym przypada środek jej masy w krysztale idealnie uporządkowanym. Przyjmujemy, iż ta zgodność z symetrią węzła jest prawdą również w odniesieniu do każdego wektora lub tensora, opisującego dowolną wielkość fizyczną cząsteczki. W szczególności cząsteczka, której środek masy spoczywa w centrum symetrii kryształu, nie może mieć trwałego momentu dipolowego. W obecności pola elektrycznego sytuacja jest inna: kryształ ulega polaryzacji, przez co jego symetria zmienia się w sposób, który prowadzi do utraty centrum symetrii. W tej nowej sytuacji cząsteczka może mieć niezerowy wzbudzony moment dipolowy.

4.3. Model gazu zorientowanego dla wielkości wektorowej

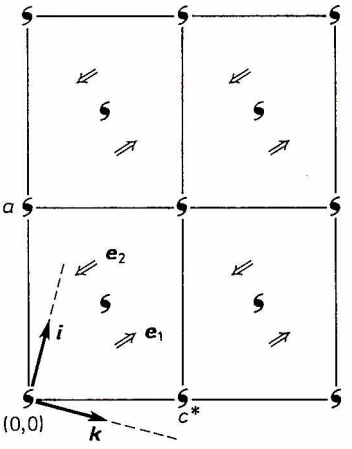
Przypuśćmy, że komórka elementarna interesującego nas kryształu zawiera Z cząsteczek, których położenia związane są wzajemnie operacjami grupy wymiennej. Niech operacjom tym odpowiadają macierze $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_Z$. Schemat takiej struktury w ortogonalizowanym układzie współrzędnych dla $Z = 2$ przedstawiony jest na rys. 4.3. Cząsteczki zastąpione są wektorami ilustrującymi, na przykład, momenty dipolowe wzbudzone przyłożonym statycznym polem elektrycznym lub polem padającej fali elektromagnetycznej. Rzut płaski tej sieci przedstawiony jest na rys. 4.4. Wybierzmy wektor jednostkowy e_m w kierunku dipola m (kierunek w), natomiast $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ niech oznaczają wektory jednostkowe, równoległe odpowiednio do osi x_1, x_2, x_3 ortogonalnego układu współrzędnych, związanego z kryształem. W tym makroskopowym układzie dokonywać będziemy sumowania wielkości mikroskopowych.

Zwróćmy w tym miejscu uwagę, że wybór zarówno wektora e_m, jak i wektorów

i, j, k zależny jest od rozpatrywanego problemu i nie może być zupełnie dowolny. Jeśli interesuje nas, na przykład, problem absorpcji promieniowania w krysztale, to e_m winien być równoległy do jednego z możliwych momentów przejścia absorpcyjnego w cząsteczce. Zbiór takich kierunków określają reguły wyboru na podstawie symetrii cząsteczki, o czym będzie mowa w rodz. 7. W innych zagadnieniach wektor e_m może być wybrany inaczej. Oczywiście może zdarzyć się tak, że nie mamy żadnych fizycznych przesłanek do zdefiniowania e_m. Można wówczas wybrać e_m w kierunku osi symetrii L, M lub N cząsteczki, a nawet przyjąć dlań kierunek dowolny. Porównanie wyników eksperymentu z obliczeniami, opartymi na modelu gazu zorientowanego pozwala na ogół rozpoznać, czy wybór e_m był sensowny.



Rys. 4.3. Chwilowy rozkład dipoli wzbudzonych w krysztale, którego komórka elementarna obsadzona jest dwiema cząsteczkami w położeniach ogólnych (schematycznie). Moment wypadkowy nie znika wzdłuż osi b



Rys. 4.4. Płaski rzut rozkładu dipoli z rys. 4.3, reprezentowanych wektorami jednostkowymi e_1, e_2 (schematycznie). Wektory jednostkowe i, k są równoległe do kierunków optycznie ważnych (por. rozdz. 6)

Podobnie jest z definicją wektorów i, j, k, odpowiadających wielkości makroskopowej. Winniśmy je zawsze wybrać w takich kierunkach, w jakich pomiar wielkości makroskopowej ma sens. W pierwszym rzędzie wybór ten zależny jest od symetrii układu krystalograficznego, do którego należy kryształ. Jeśli więc w dalszym ciągu mamy na myśli absorpcję promieniowania elektromagnetycznego, to kierunki i, j, k muszą leżeć w głównych płaszczyznach optycznych próbki. Tylko bowiem dla tak zdefiniowanych i, j, k obserwacja absorpcji promieniowania może być ściśle interpretowana z punktu widzenia zasad optyki. Szerzej ten problem omówiony jest w p. 6.2.

Po tych uwagach możemy przystąpić do sumowania udziałów molekularnych w wielkości makroskopowej W. Pomiar W w kierunku i daje nam wartość W_i, natomiast *udział m-tej cząsteczki w wielkości mierzonej jest proporcjonalny do iloczynu skalarnego* $e_m \cdot i$. Wkład wszystkich cząsteczek, zawartych w komórce

elementarnej, wynosi więc w tym kierunku

$$W_i = B \sum_{m=1}^{Z} e_m \boldsymbol{i} = B \sum_{m=1}^{Z} (\mathbf{A}_m e_1) \cdot \boldsymbol{i} \tag{4.4}$$

B jest współczynnikiem proporcjonalności, nieistotnym, jeśli zależy nam jedynie na porównywaniu wyników pomiarów w dwóch różnych kierunkach. W pozostałych kierunkach, j oraz k, mamy analogicznie

$$W_j = B \sum_{m} (\mathbf{A}_m e_1) \cdot \boldsymbol{j}$$

$$W_k = B \sum_{m} (\mathbf{A}_m e_1) \cdot \boldsymbol{k}$$

Jeśli komórka elementarna zawiera nie jeden, lecz dwa zbiory cząsteczek symetrycznie od siebie niezależnych, to w równ. (4.4) należy napisać dwie osobne sumy

$$W_i = B \left\{ \sum_{m=1}^{Z/2} (\mathbf{A}_m e_1') \cdot \boldsymbol{i} + \sum_{n=1}^{Z/2} (\mathbf{A}_n e_1'') \cdot \boldsymbol{i} \right\} \tag{4.5}$$

e' i e'' oznaczają wektory jednostkowe cząsteczek odpowiednio jednego i drugiego zbioru.

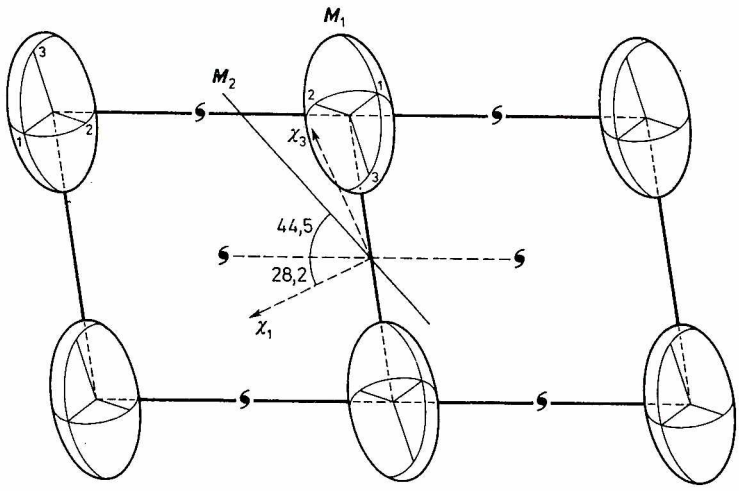
Związek (4.4) lub (4.5) wyraża model gazu zorientowanego w odniesieniu do wielkości molekularnych, które można zdefiniować jako wektory. Jeśli dla jakiegoś kryształu możemy wykonać pomiary wielkości W w trzech kierunkach wzajemnie prostopadłych, to w zasadzie możliwe jest wyznaczenie orientacji e_1 — w naszym przykładzie orientacji absorbującego oscylatora.

4.4. Model gazu zorientowanego dla wielkości tensorowej

Z kolei przyjmiemy, że w określonej strukturze *każdej cząsteczce możemy przypisać identyczny tensor molekularny* **t**, zadany w układzie osi cząsteczki $u_1 u_2 u_3$. Jeśli wszystkie trzy główne składowe **t** są dodatnie, to *zbiór cząsteczek tworzący strukturę można zastąpić zbiorem elipsoid.* Przykład takiej reprezentacji dla $Z = 2$ pokazany jest na rys. 4.5. Naszym zadaniem będzie obecnie znalezienie relacji między tensorem cząsteczki **t** a tensorem kryształu **T**. W sprzyjających warunkach relacja taka pozwala na obliczenie **t** na podstawie znanego z doświadczenia tensora makroskopowego **T**. Związek ten znajdziemy na razie dla kryształu o symetrii nie niższej niż układu jednoskośnego.

Sumowanie poszczególnych tensorów **t** wykonywać będziemy w ortogonalnym układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$, wybranym równolegle do kierunków ortogonalizowanego układu osi krystalograficznych *abc** lub *a*bc*. Dla końcowego wyniku nie ma znaczenia, w którym z dwu układów pracujemy, jednak z punktu widzenia symetrii poprawniejsza jest taka ortogonalizacja, która nie narusza kierunku poślizgu, zawartego często w symbolu grupy przestrzennej. W kryształach o symetrii wyższej od symetrii układu jednoskośnego ortogonalizacja nie jest, oczywiście, potrzebna. Układ $x_1 x_2 x_3$ nazywać będziemy krystalograficznym układem

współrzędnych. Zwróćmy uwagę na to, że nie jest on na ogół układem osi własnych tensora **T**, które oznaczać będziemy przez $X_1 X_2 X_3$. Jeśli mimo to decydujemy się na wykonanie operacji sumowania w takim pośrednim układzie współrzędnych, to czynimy tak ze względu na operacje symetrii $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_Z$ grupy wymiennej: są one słuszne nie w układzie $X_1 X_2 X_3$, lecz w $x_1 x_2 x_3$.



Rys. 4.5. Rozkład kwadryk w położeniach szczególnych (C_i) komórki elementarnej układu jednoskośnego [6]

Również wybór osi molekularnych $u_1 u_2 u_3$ wymaga pewnej ostrożności. Tensor molekularny musi być niezmienniczy względem wszystkich operacji symetrii grupy węzła, G_s. Jeśli ma on wysoką symetrię, np. C_{2h}, to wybór $u_1 u_2 u_3$ jest jednoznaczny: *osie molekularne muszą pokrywać się z osiami symetrii grupy węzła*, co redukuje liczbę niezerowych składowych **t** do trzech składowych głównych. Jeśli jednak symetria G_s jest niska, to możemy nie mieć wystarczających przesłanek do wyboru osi $u_1 u_2 u_3$, a nadto liczba składowych **t** może nawet w ogóle nie ulec redukcji. Może się wówczas zdarzyć, że tensor molekularny zawierać będzie sześć składowych, natomiast makroskopowa symetria kryształu z pewnością obniży nam liczbę dostępnych w doświadczeniu parametrów do co najwyżej czterech. W takiej sytuacji liczba równań, jakie możemy napisać, jest mniejsza od liczby niewiadomych, wobec czego w ścisły sposób problemu rozwiązać nie można. Przybliżone rozwiązanie można osiągnąć na dwa sposoby:

a) Jeśli cząsteczka ma w stanie swobodnym jakieś osie lub płaszczyzny symetrii, to można niekiedy uznać, że zachowuje je również w krysztale, mimo iż nie wynika to z symetrii węzła. Założenie to można uznać za słuszne wtedy, gdy nie podnosimy symetrii zbyt radykalnie i gdy możemy uznać cząsteczkę za sztywną. Przykładem może być cząsteczka benzenu, której z powodu względnej sztywności można przypisać w krysztale symetrię co najmniej C_{2h}, mimo iż zajmuje węzeł o symetrii C_i. Jeśli cząsteczka nie jest dostatecznie sztywna lub ma wyraźną asymetrię, to w celu oszacowania **t**, można próbować skorzystać z zasady dodawania tensorów submolekularnych (por. p. 5.8).

b) Zjawiskiem występującym dość często wśród kryształów molekularnych jest ich polimorfizm. Jeśli na podstawie znajomości struktury dwu lub więcej odmian polimorficznych można uznać, że konformacja cząsteczki jest w nich taka sama, to pomiar właściwości fizycznych kryształów tych odmian, różniących się jedynie symetrią, pomaga na ogół w rozwiązaniu problemu.

Po tych uwagach możemy przystąpić do bardziej szczegółowego omówienia zagadnienia. Niech $\mathbf{c}^{(r)}$ oznacza macierz orientacji osi $u_1 u_2 u_3$ r-tej cząsteczki względem $x_1 x_2 x_3$; $r = 1, 2, \ldots, Z$. Macierz $\mathbf{c}$ zdefiniowana jest tak, że $c_{ij} = \cos(u_i, x_j)$. Poszczególne macierze $\mathbf{c}^{(r)}$ otrzymuje się z pierwszej, $\mathbf{c}^{(1)}$, którą znamy ze struktury, przez działanie operacjami symetrii grupy wymiennej

$$\mathbf{c}^{(r)T} = \mathbf{A}_r \mathbf{c}^{(1)T} \tag{4.6}$$

przy czym $\mathbf{c}^{(r)T}$ oznacza macierz $\mathbf{c}^{(r)}$ transponowaną, $\mathbf{A}_r$ odpowiadają zaś kolejno wszystkim operacjom grupy wymiennej G_w. Transponowanie macierzy $\mathbf{c}^{(r)}$ po obu stronach równości wynika z faktu, że osie molekularne $u_1 u_2 u_3$ muszą występować we wzorze (4.6) jako wektory kolumnowe. Udział r-tej cząsteczki w tensorze τ, odpowiadającym komórce elementarnej, wynosi $\mathbf{c}^{(r)T}\mathbf{t}\mathbf{c}^{(r)}$, dla całej komórki otrzymamy zatem

$$\tau(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{Z} \sum_{r=1}^{Z} \mathbf{c}^{(r)T}\mathbf{t}\mathbf{c}^{(r)} \tag{4.7}$$

Wynik dodawania udziałów Z tensorów molekularnych, (4.7), oznaczony dla lepszej przejrzystości dalszych przekształceń przez τ, podzielony został przez liczbę cząsteczek w komórce elementarnej, Z. Odpowiada to zwyczajowo zachowaniu śladów obu tensorów tak, by

$$\mathrm{Tr}\,\tau = \mathrm{Tr}\,\mathbf{t}$$

Tensor τ zadany jest w krystalograficznym układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$ i — jak pokazaliśmy w rozdz. 3 — w kryształach o symetrii wyższej od trójskośnej ma zawsze jakieś składowe równe zeru. Które z nich ulegają zerowaniu, możemy zobaczyć bezpośrednio, podstawiając $\mathbf{c}^{(r)}$ z rów. (4.6) do rów. (4.7). Otrzymamy

$$\tau(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{Z} \sum_{r=1}^{Z} \mathbf{A}_r \{\mathbf{c}^{(1)T}\mathbf{t}\mathbf{c}^{(1)}\} \mathbf{A}_r^T$$

Jeśli udział pierwszej cząsteczki oznaczymy przez $\tau^{(1)}$

$$\tau^{(1)} = \mathbf{c}^{(1)T}\mathbf{t}\mathbf{c}^{(1)} \tag{4.8}$$

to rów. (4.7) możemy zapisać w postaci

$$\tau(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{Z} \sum_{r} \mathbf{A}_r \tau^{(1)} \mathbf{A}_r^T \tag{4.9}$$

Wpływ operacji $\mathbf{A}_r$ na postać $\tau(x_1 x_2 x_3)$ ilustruje przykład 4.6.1.

Jeśli zatem pomiary wykonujemy w układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$, to równania opisujące związki między τ kryształu i $\mathbf{t}$ cząsteczki mają, w najogólniejszym

przypadku układu trójskośnego, następującą postać:

$$\tau_{pq} = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_i \sum_k c_{ip}^{(r)} c_{kq}^{(r)} t_{ik} \tag{4.10}$$

W układzie jednoskośnym, którego symetria ingeruje poprzez macierze $\mathbf{A}_r$, powodując znikanie czterech składowych $\tau(x_1 x_2 x_3)$, mamy

$$\begin{aligned}
\tau_{11} &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_i \sum_k c_{i1}^{(r)} c_{k1}^{(r)} t_{ik} \\
\tau_{22} &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_i \sum_k c_{i2}^{(r)} c_{k2}^{(r)} t_{ik} \\
\tau_{33} &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_i \sum_k c_{i3}^{(r)} c_{k3}^{(r)} t_{ik} \\
\tau_{mn} &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_i \sum_k c_{im}^{(r)} c_{kn}^{(r)} t_{ik}
\end{aligned} \tag{4.11}$$

przy czym wskaźniki m, n zależą od położenia elementu symetrii (płaszczyzny lub osi dwukrotnej). W układach ortogonalnych τ_{mn} znika, a w układach o wyższej symetrii na ogół $\tau_{11} = \tau_{22}$ (jeśli oś o krotności wyższej od 2 jest równoległa do x_3).

Alternatywnym rozwiązaniem jest napisanie równ. (4.9) w układzie osi własnych $X_1 X_2 X_3$ tensora $\mathbf{T}$. Niech położenie $X_1 X_2 X_3$ względem $x_1 x_2 x_3$ określa macierz $\mathbf{a}$ taka, że $a_{ik} = \cos(X_i, x_k)$. Słuszny jest związek

$$\mathbf{T} = \mathbf{a}\tau(x_1 x_2 x_3)\mathbf{a}^T \tag{4.12}$$

przy czym dla $i \neq k$ znikają wszystkie T_{ik}. W celu znalezienia związków między składowymi $\mathbf{T}$ i $\mathbf{t}$ rozważmy określoną konfigurację w układzie jednoskośnym. Niech $X_2 \| x_2$ będzie dwukrotną osią symetrii; wtedy X_1 i X_3 leżą w płaszczyźnie osi $x_1 x_3$, ale nie są do nich równoległe. Oznaczmy kąt między X_1 i x_1 prze φ; uważamy go za dodatni wtedy, gdy jest liczony od x_1 do X_1 w obrębie rozwartego kąta krystalograficznego β (konwencje mogą tu być inne, por. na przykład p. 5.6). Macierz $\mathbf{a}$ ma wówczas postać

	x_1	x_2	x_3
X_1	$\cos\varphi$	0	$\sin\varphi$
X_2	0	1	0
X_3	$-\sin\varphi$	0	$\cos\varphi$

a związek (4.12) przedstawia cztery następujące równania:

$$\begin{aligned}
T_1 &= \tau_{11}\cos^2\varphi + \tau_{33}\sin^2\varphi + 2\tau_{13}\sin\varphi\cos\varphi \\
T_2 &= \tau_{22} \\
T_3 &= \tau_{11}\sin^2\varphi + \tau_{33}\cos^2\varphi - 2\tau_{13}\sin\varphi\cos\varphi \\
T_{13} &= 0 = (\tau_{33} - \tau_{11})\sin\varphi\cos\varphi - \tau_{13}(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Ostatnie równanie możemy zapisać również w postaci

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2\tau_{13}}{\tau_{11} - \tau_{33}} \tag{4.14}$$

Z pomiarów T_1, T_2, T_3 i φ możemy wyznaczyć cztery składowe τ, a mianowicie τ_{11}, τ_{22}, τ_{33} i τ_{13}.

Z dotychczasowych rozważań wynika jasno, że nie tylko w tej szczególnej, lecz i *w każdej* innej *orientacji mamy dla kryształu układu jednoskośnego do dyspozycji cztery równania, z których możemy wyznaczyć cztery składowe molekularne.* Jeśli teraz grupa symetrii węzła obejmuje grupę punktową C_{2h}, to problem znalezienia składowych molekularnych może być rozwiązany jednoznacznie. Przyniższej symetrii węzła liczba składowych **t** jest większa niż **T**, wobec czego liczba równań jest za mała.

Z jednoznaczną sytuacją spotykamy się jedynie w przypadku kryształów należących do układu trójskośnego. W tym układzie grupy przestrzenne są albo asymetryczne, albo zawierają centrum symetrii. W obu przypadkach wszystkie (sześć) składowe tensora makroskopowego (3 składowe główne oraz 3 kąty określające położenie osi głównych względem $x_1\, x_2\, x_3$) są, przynajmniej w zasadzie, dostępne pomiarowi. Niska symetria węzła nie powoduje redukcji liczby różnych od zera składowych molekularnych, wobec czego możemy dysponować sześcioma równaniami. Inna sprawa, że wycięcie odpowiednich próbek i rozpoznanie ich orientacji krystalograficznej jest pracą żmudną i czasochłonną – bardziej szczegółową analizą tego najogólniejszego przypadku nie będziemy się zajmowali.

4.5. Wpływ temperatury na wielkości tensorowe

Rozpatrywaliśmy dotąd struktury, w których elementy mikroskopowe zajmują określone położenia i przyjmują określone orientacje względem jakiegoś ustalonego układu współrzędnych. Przyjmowaliśmy zatem milcząco, że owe elementy strukturalne są nieruchome.

W rzeczywistości *w każdej strukturze pojawia się ruch termiczny atomów w temperaturze wyższej od 0 K.* Jeśli wszystkie atomy cząsteczki powiązane są między sobą dostatecznie sztywno, to ruch termiczny atomów można rozpatrywać w kategoriach ruchu cząsteczki jako całości (przybliżenie ciała sztywnego). W najprostszym przypadku, gdy sztywne i centrosymetryczne cząsteczki obsadzają w krysztale centrosymetryczne węzły, chaotyczny ruch termiczny możemy podzielić na dwa typy: oscylacje translacyjne, czyli *translacje*, polegające na periodycznym przemieszczaniu się w określonym kierunku wszystkich atomów równolegle do siebie, oraz oscylacje kątowe, czyli *libracje*, polegające na periodycznej zmianie orientacji całej cząsteczki względem nieruchomego układu współrzędnych. Przy braku w krysztale centrum symetrii ruch cząsteczek nie może być złożony w prosty sposób z tych dwóch typów, ponieważ są one sprzężone. W takim przypadku rzeczywiste przemieszczenia atomów odbywają się po spirali, tj. niewielkiemu

przesunięciu towarzyszy mały obrót wokół określonej osi, którą jest na oś z osi głównych momentu bezwładności cząsteczki.

Niezależnie od wymogów symetrii, w każdym krysztale ruch termiczny ma pewne cechy wspólne. Można wyróżnić trzy takie cechy:

1. Częstość oscylacji jest rozmaita i zmienia się w sposób przypadkowy od jednej cząsteczki do drugiej. W określonej temperaturze kryształowi odpowiada *quasi-ciągłe widmo częstości* ruchu translacyjnego i libracyjnego. Wraz z podwyższeniem temperatury widmo to poszerza się od strony wysokich częstości.

2. Amplituda ruchu termicznego jest również różna dla różnych cząsteczek i przypadkowa w małym przedziale czasu. Jednak dla przedziału czasu dostatecznie długiego w porównaniu z okresem drgań istnieje pojęcie średniego kwadratu amplitudy drgań, jednakowego dla wszystkich cząsteczek. *Średni kwadrat amplitudy* wiąże się z energią kinetyczną ruchu termicznego poprzez zasadę ekwipartycji energii.

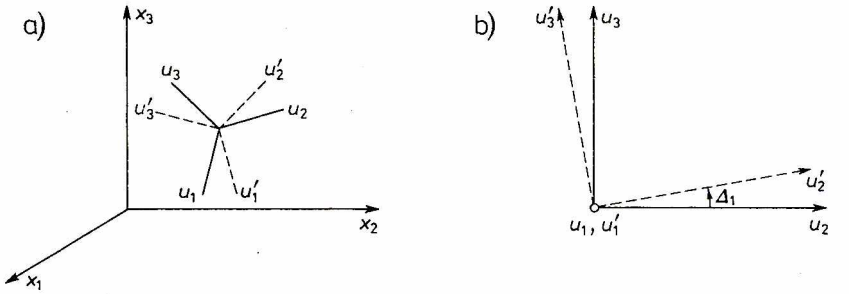
3. Translacje i libracje są ruchami anharmonicznymi, tj. takimi, dla których krzywa energii potencjalnej różni się trochę od paraboli drugiego stopnia (por. p. 8.1). Ta cecha jest dla naszych obecnych rozważań najważniejsza. *Anharmoniczność powoduje* bowiem *zarówno przemieszczanie się środka masy cząsteczki, jak też i małe zmiany orientacji związanego z nią układu współrzędnych.* Oba efekty towarzyszą zmianie temperatury i prowadzą bezpośrednio do rozszerzalności termicznej kryształu i związanej z nią zmiany jego gęstości. W konsekwencji efekty te odpowiedzialne są za zależność od temperatury wszystkich wielkości fizycznych, które zależą od położenia i orientacji cząsteczek. Związkami anharmoniczności z rozszerzalnością termiczną zajmiemy się w rozdz. 8, w którym poruszony będzie również problem krzywej energii potencjalnej. Obecnie rozważymy wpływ małej zmiany orientacji cząsteczek na fizykochemiczne właściwości kryształu. Rozwiązanie tego zagadnienia równoważne będzie wprowadzeniu temperatury do modelu gazu zorientowanego. Towarzyszące zmianie temperatury małe zmiany gęstości kryształu są łatwe do opisu i omówione zostaną później (por. rozdz. 6).

Postawmy wpierw następujące pytanie. Przypuśćmy, że każdej cząsteczce w określonej strukturze przypisaliśmy sztywno z nią związany układ współrzędnych $u_1 u_2 u_3$. Czy istnieją przesłanki doświadczalne świadczące o tym, że przy zmianie temperatury zmienia się orientacja $u_1 u_2 u_3$ względem makroskopowego układu odniesienia, na przykład *abc**, uważanego za niezmienny?

Odpowiedzi na to pytanie dostarczają nam wyniki rentgenograficznych badań struktury kryształu, wykonanych w kilku temperaturach. Jeśli macierz orientacji $u_1 u_2 u_3$ względem *abc** oznaczymy przez **c**, to z badań rentgenograficznych wynika, że dla fazy krystalicznej termodynamicznie trwałej w pewnym zakresie temperatur, **c** jest ciągłą funkcją temperatury. Ten wynik mógłby być uważany jedynie za formalny skutek naszego sposobu interpretacji drgań termicznych poszczególnych atomów, uwarunkowany przyjętym sposobem ich porządkowania. Okazuje się jednak, że *ze znajomości* **c** *w dwóch różnych temperaturach możemy wydedukować tensor obrotu całej cząsteczki,* potraktowanej jako ciało sztywne. Zanim to uczynimy, przyjrzymy się wpierw, jaką postać ma taki tensor.

Przypuśćmy, że molekularny układ współrzędnych, $u_1 u_2 u_3$, ma jakąś ogólną

orientację względem układu makroskopowego, $x_1 x_2 x_3$. Pod wpływem niewielkiej zmiany temperatury (albo ciśnienia) osie $u_1 u_2 u_3$ obróciły się nieco, tak że ich nowymi położeniami są $u'_1 u'_2 u'_3$ (rys. 4.6*a*). Macierz ogólnego obrotu **R** możemy



Rys. 4.6. Obrót układu współrzędnych $u_1 u_2 u_3$, zastępujący obrót ciała sztywnego: *a*) ogólny, *b*) wokół osi u_1

złożyć jako iloczyn trzech macierzy: $\mathbf{R}_1$ obrotu wokół u_1, $\mathbf{R}_2$ obrotu wokół u_2 i $\mathbf{R}_3$ obrotu wokół u_3. Rozpatrzmy pierwszy z nich; względną orientację $u_1 u_2 u_3$ i $u'_1 u'_2 u'_3$ przedstawiono na rys. 4.6*b*. Oba układy związane są tabelą kosinusów kierunkowych

	u_1	u_2	u_3
u'_1	1	0	0
u'_2	0	$\cos\Delta_1$	$\sin\Delta_1$
u'_3	0	$-\sin\Delta_1$	$\cos\Delta_1$

w której Δ_1 oznacza mały kąt obrotu wokół u_1. Wobec małej wartości Δ_i możemy zastosować przybliżenie $\cos\Delta_i \cong 1$, $\sin\Delta_i \cong \Delta_i$, a wtedy otrzymamy

$$\mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \Delta_1 \\ 0 & -\Delta_1 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.15}$$

Postępując analogicznie, znajdujemy pozostałe macierze obrotu wokół u_2

$$\mathbf{R}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\Delta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \Delta_2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.16}$$

oraz wokół u_3

$$\mathbf{R}_3 = \begin{pmatrix} 1 & \Delta_3 & 0 \\ -\Delta_3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.17}$$

Ogólną macierzą obrotu będzie zatem

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_3 = \begin{pmatrix} 1 & \Delta_3 & -\Delta_2 \\ -\Delta_3 & 1 & \Delta_1 \\ \Delta_2 & -\Delta_1 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.18}$$

przy zaniedbaniu w rachunku wyrazów rzędu wyższego niż pierwszy. Jeśli ze względu na małą wartość Δ_i możemy to uczynić, to wynik (4.18) nie zależy od porządku czynników.

Jest widoczne, że **R** *możemy rozłożyć na część symetryczną, która jest macierzą jednostkową,* $\mathbf{1}$, *i część antysymetryczną* $\boldsymbol{\Delta}$, *przedstawiającą „czysty" obrót*

$$\mathbf{R} = \mathbf{1} + \boldsymbol{\Delta} \tag{4.19}$$

Mając obecnie tensor obrotu $\boldsymbol{\Delta}$, możemy napisać związek między macierzą orientacji $u_1 u_2 u_3$ w temperaturze T_1, $\mathbf{c}(1)$, oraz macierzą $\mathbf{c}(2)$ orientacji $u_1 u_2 u_3$ w temperaturze T_2

$$\mathbf{c}(2) = \mathbf{R}\mathbf{c}(1) = (\mathbf{1} + \boldsymbol{\Delta})\mathbf{c}(1)$$

skąd

$$\boldsymbol{\Delta} = \mathbf{c}(2) \cdot \mathbf{c}(1)^T - \mathbf{1} \tag{4.20}$$

Pisząc tak *uważamy, że jedynym powodem zmiany* $\mathbf{c}(1)$ *do* $\mathbf{c}(2)$ *jest obrót układu współrzędnych* $u_1 u_2 u_3$.

Związek (4.20), zapisany przy użyciu wskaźników, przyjmuje postać trzech równań

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= \frac{1}{2}\sum_i \{c_{2i}^{(1)} c_{3i}^{(2)} - c_{3i}^{(1)} c_{2i}^{(2)}\} \\
\Delta_2 &= \frac{1}{2}\sum_i \{c_{3i}^{(1)} c_{1i}^{(2)} - c_{1i}^{(1)} c_{3i}^{(2)}\} \\
\Delta_3 &= \frac{1}{2}\sum_i \{c_{1i}^{(1)} c_{2i}^{(2)} - c_{2i}^{(1)} c_{1i}^{(2)}\}
\end{aligned} \tag{4.21}$$

pozwalających obliczyć średnie kąty obrotu cząsteczki wokół osi, odpowiednio, $u_1 u_2 u_3$, w zakresie temperatur od T_1 (niższa) do T_2 (wyższa).

Jak duże są te zmiany orientacji? Aby odpowiedzieć na to pytanie, posłużmy się badanym już przykładem antracenu [7]. Staranną analizę strukturalną tego kryształu w temperaturze $T_2 = 290$ i $T_1 = 95$ K wykonał Mason [8]. Jako układ $u_1 u_2 u_3$ przyjmiemy osie symetrii *LMN* cząsteczki (tab. 5.2, nr 29); elementy macierzy $\mathbf{c}(2)$ i $\mathbf{c}(1)$ mają wówczas następujące wartości liczbowe:

$$\begin{aligned}
290\ \text{K}: \quad \mathbf{c}(2) &= \begin{pmatrix} -0{,}49409 & -0{,}12738 & +0{,}86003 \\ -0{,}31752 & -0{,}89444 & -0{,}31490 \\ +0{,}80935 & -0{,}42867 & +0{,}40149 \end{pmatrix} \\
95\ \text{K}: \quad \mathbf{c}(1) &= \begin{pmatrix} -0{,}51171 & -0{,}13109 & +0{,}84910 \\ -0{,}30351 & -0{,}89699 & -0{,}32140 \\ +0{,}80376 & -0{,}42218 & +0{,}41920 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Korzystając z równań (4.21), otrzymujemy $[10^{-5}\,\text{rad}\cdot\text{K}^{-1}]$

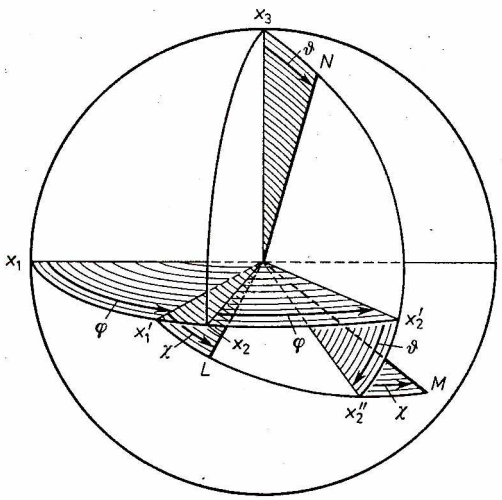
$$\Delta_1 = 4{,}98 \pm 0{,}06 \qquad \Delta_2 = 8{,}78 \pm 0{,}03 \qquad \Delta_3 = 6{,}29 \pm 0{,}04 \tag{4.23}$$

Wyrazy diagonalne są rzędu $\Delta_{ii} = 1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{rad} \cdot \mathrm{K}^{-1}$, a więc znacznie mniejsze od wartości (4.23). Te właściwości macierzy Δ wskazują, iż – istotnie – opisuje ona obrót cząsteczki jako sztywnej całości przy zmianie temperatury od T_1 do T_2. *Średnie przemieszczenia cząsteczki antracenu na 1 K są* wprawdzie niewielkie – *rzędu kilkunastu sekund kątowych* – ale znaczące.

To samo zagadnienie możemy również rozwiązać posługując się kątami Eulera – tymi samymi, których używa się w mechanice do opisu ruchu obrotowego bryły sztywnej. Droga prowadząca do wyniku (4.23) jest może trochę dłuższa, lecz bardziej bezpośrednia i przedstawia się następująco.

Kąty Eulera φ, ϑ i χ określają orientację $u_1 u_2 u_3$ (ruchomy lub wewnętrzny układ współrzędnych) względem układu $x_1 x_2 x_3$ (nieruchomy lub zewnętrzny układ współrzędnych) (rys. 4.7). Przejście od $x_1 x_2 x_3$ do $u_1 u_2 u_3$ (LMN) określają trzy następujące obroty:

1. Obrót $x_1 x_2$ wokół x_3 o kąt φ: $x_1 x_2 x_3 \rightarrow x_1' x_2' x_3$
2. Obrót $x_2' x_3$ wokół x_1' o kąt ϑ: $x_1' x_2' x_3 \rightarrow x_1' x_2'' u_3$ (4.24)
3. Obrót $x_1' x_2''$ wokół u_3 o kąt χ: $x_1' x_2'' u_3 \rightarrow u_1 u_2 u_3$



Rys. 4.7. Geometryczna interpretacja kątów Eulera (według [9])

Oczywiście, między kosinusami kierunkowymi $u_1 u_2 u_3$ i kątami Eulera muszą istnieć związki; są one zebrane w tab. 4.1 według [9]. Wybierając trzy odpowiednie, ale w zasadzie dowolne elementy macierzy **c** możemy obliczyć kąty Eulera w obu temperaturach. Na przykład, ϑ można obliczyć bezpośrednio z c_{33}, φ z c_{31} i c_{32}, χ zaś z c_{13} i c_{23}. Dla cząsteczki antracenu otrzymujemy następujące wyniki:

	φ	ϑ	χ
290 K	62,09218(2)	66,32864(0)	110,10988(42)
95 K	62,28889(22)	65,21591(0)	110,73268(14)

(4.25)

Tabela 4.1

Związki między kosinusami kierunkowymi i kątami Eulera

$$\begin{array}{c} \\ u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} a & b & c^* \end{array} \\ \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \end{array} = \begin{pmatrix} \cos\chi\cos\varphi - \sin\chi\cos\vartheta\sin\varphi & \cos\chi\sin\varphi + \sin\chi\cos\vartheta\cos\varphi & \sin\chi\sin\vartheta \\ -\sin\chi\cos\varphi - \cos\chi\cos\vartheta\sin\varphi & -\sin\chi\sin\varphi + \cos\chi\cos\vartheta\cos\varphi & \cos\chi\sin\vartheta \\ \sin\vartheta\sin\varphi & -\sin\vartheta\cos\varphi & \cos\vartheta \end{pmatrix}$$

Liczby w nawiasach oznaczają w jednostkach piątego miejsca błędy, jakie towarzyszą obliczaniu kątów Eulera z różnych elementów macierzy (4.22). Z danych (4.25) można obliczyć zmiany tych kątów przypadające na 1 K $[10^{-3}\,\mathrm{rad}\cdot\mathrm{K}^{-1}]$

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = 3{,}433 \qquad \frac{\Delta\vartheta}{\Delta T} = -19{,}421 \qquad \frac{\Delta\chi}{\Delta T} = 10{,}870 \tag{4.26}$$

Liczby powyższe nie przedstawiają, oczywiście, kątów obrotu cząsteczki wokół $u_1 u_2 u_3$. Te ostatnie możemy otrzymać z (4.26) przez zastosowanie znanych z mechaniki wzorów [9], wiążących prędkości kątowe $\dot{\varphi}$, $\dot{\vartheta}$, $\dot{\chi}$, wyrażone przez kąty Eulera, i prędkości kątowe $\dot{\Delta}_1$, $\dot{\Delta}_2$, $\dot{\Delta}_3$, wyrażone przez obrót wokół, odpowiednio, $u_1 u_2 u_3$. Kropki nad literami oznaczają różniczkowanie po czasie. Opuszczając w tych wzorach czas i zastępując nieskończenie małe przyrosty zmianami skończonymi, otrzymamy następujące związki na przemieszczenia kątowe, wyrażone przez oba typy zmiennych

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (\Delta\varphi)\sin\chi_1\sin\vartheta_1 + (\Delta\vartheta)\cos\chi_1 \\ \Delta_2 &= (\Delta\varphi)\cos\chi_1\sin\vartheta_1 - (\Delta\vartheta)\sin\chi_1 \\ \Delta_3 &= (\Delta\varphi)\cos\vartheta_1 + (\Delta\chi) \end{aligned} \tag{4.27}$$

Wskaźnik „1" po prawej stronie oznacza wartość kątów Eulera w temperaturze T_1. Z (4.26) i (4.27) otrzymujemy w końcu $[10^{-5}\,\mathrm{rad}\cdot\mathrm{K}^{-1}]$

$$\Delta_1 = 5{,}02 \qquad \Delta_2 = 8{,}75 \qquad \Delta_3 = 6{,}31$$

Porównanie z (4.23) wskazuje na bardzo bliskie siebie wartości obu wyników. Warto zauważyć, iż pierwsza metoda, wyrażająca się układem równań (4.21), jest bardziej dokładna, ponieważ prowadzi do wartości uśrednionych z wykorzystaniem wszystkich elementów macierzy $\mathbf{c}(1)$ i $\mathbf{c}(2)$.

Strukturę naftalenu w dwóch temperaturach oznaczyli Kożyn i Kitajgorodski [10]. Macierze kosinusów kierunkowych $\mathbf{c}(2)$ i $\mathbf{c}(1)$, obliczone z podanych w tej pracy współrzędnych atomów, podane są w tab. 4.2. Średnie kąty obrotu cząsteczki naftalenu w zakresie temperatur od $T_1 = 78$ do $T_2 = 293$ K, obliczone według równań (4.21), wynoszą w tych samych jednostkach $[10^{-5}\,\mathrm{rad}\cdot\mathrm{K}^{-1}]$

$$\Delta_1 = -15{,}81 \pm 0{,}61 \qquad \Delta_2 = -15{,}36 \pm 0{,}05 \qquad \Delta_3 = 3{,}40 \pm 0{,}29 \tag{4.28}$$

Tabela 4.2

Kosinusy kierunkowe osi $u_1 u_2 u_3$ cząsteczki naftalenu, obliczone ze współrzędnych atomów, podanych w pracy [10]

c		a	b	c^*
c(2) (293 K)	u_1	0,4320	0,2049	−0,8783
	u_2	0,3258	0,8726	0,3638
	u_3	0,8420	−0,4405	0,3114
c(1) (78 K)	u_1	0,4620	0,1971	−0,8647
	u_2	0,2925	0,8866	0,3583
	u_3	0,8372	−0,4188	0,3518

W obu tych przykładach otrzymujemy wyniki średnie dla stosunkowo dużego przedziału temperatury. Nie możemy z nich wnioskować, na przykład, w jaki sposób Δ_i zależą od temperatury.

Tabela 4.3

Kosinusy kierunkowe osi $u_1 u_2 u_3$ i kąty Eulera cząsteczki antrachinonu, obliczone ze współrzędnych atomów, podanych w pracy [11]

c		a	b	c^*	φ	χ	ϑ
c (293,8 K)	u_1	0,52355	0,48701	0,69908	21,5643	48,2478	69,5634
	u_2	−0,77927	−0,05797	0,62400			
	u_3	0,34441	−0,87147	0,34917			
c (260,8 K)	u_1	0,52644	0,46082	0,71449	19,4729	49,4620	70,0768
	u_2	−0,79034	−0,04453	0,61105			
	u_3	0,31340	−0,88637	0,34076			
c (201 K)	u_1	0,52623	0,45014	0,72143	18,5296	50,0588	70,2114
	u_2	−0,79603	−0,03757	0,60409			
	u_3	0,29903	−0,89217	0,33855			
c (161 K)	u_1	0,52843	0,44334	0,72402	17,8694	50,2842	70,2602
	u_2	−0,79834	−0,03063	0,60143			
	u_3	0,28882	−0,89583	0,33775			
c (103 K)	u_1	0,52332	0,43493	0,73277	17,0455	51,1095	70,2961
	u_2	−0,80621	−0,02577	0,59107			
	u_3	0,27596	−0,90009	0,33716			

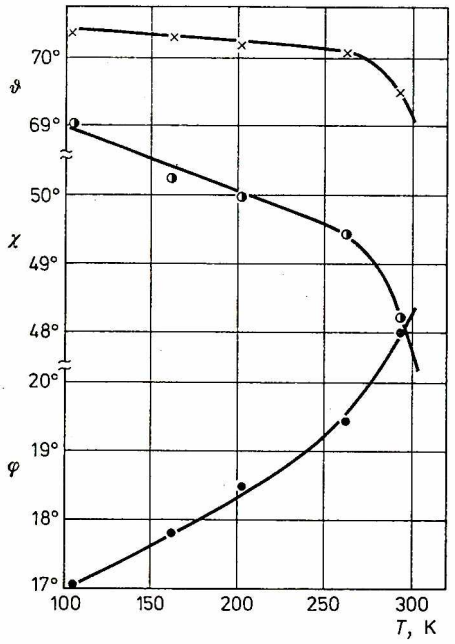
Bardziej szczegółowych danych dostarcza przykład antrachinonu, którego struktura wyznaczona została w pięciu temperaturach [11]. Tabele kosinusów kierunkowych oraz kąty Eulera, podane w tab. 4.3, obliczone zostały z podanych w cytowanej pracy współrzędnych atomów przy następującej definicji osi $u_1 u_2 u_3$:

1. u_3 jest normalną do najlepszej płaszczyzny, poprowadzonej przez atomy od C(1) do C(8) cząsteczki antrachinonu;

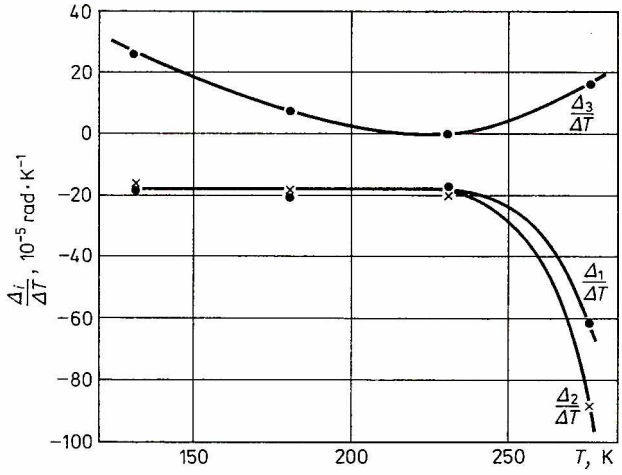
2. u_2 jest średnim kierunkiem poprowadzonym przez cztery pary odpowiednich atomów, a następnie skorygowanym przez mały obrót do ścisłej ortogonalności z u_3 według procedury opisanej w p. 5.7;

3. $u_1 = u_2 \times u_3$.

W rezultacie ortogonalność wektorów $u_1\, u_2\, u_3$ nie jest gorsza niż $\pm 1 \cdot 10^{-5}$, a błędy w kątach Eulera nie większe niż $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ stopnia. Temperaturowe funkcje kątów Eulera przedstawione są na rys. 4.8. W temperaturach niższych od 240 K funkcje te są praktycznie liniowe, przy czym dwa z kątów maleją ze wzrostem temperatury, a φ rośnie. W temperaturze bliskiej 260 K zmiany kątów Eulera przypadające na 1 K zaczynają być duże, co wskazuje na łączność z jakimś — bliżej nie rozpoznanym — procesem w sieci krystalicznej. Potwierdzenie tego zachowania się odnajdujemy również na rys. 4.9, na którym przedstawione są



Rys. 4.8. Funkcje temperaturowe kątów Eulera cząsteczki antrachinonu w krysztale



Rys. 4.9. Zmiany kątowego położenia cząsteczki antrachinonu, Δ_i, w funkcji temperatury

zmiany kątowego położenia cząsteczki, Δ_i, w funkcji temperatury, wykreślone z danych zawartych w tab. 4.4. Na możliwość występowania osobliwości strukturalnej w tym zakresie temperatur zwracają uwagę również autorzy pracy [11] w związku z tym, że współczynnik rozszerzalności termicznej α_3, ujemny w temp. niższej od 263 K, staje się dodatni w pobliżu temp. 273 K (por. nr 33 w tab. 8.1). Przykład antrachinonu dowodzi, że w szerszym zakresie temperatur Δ_i są na ogół funkcją temperatury, niekoniecznie liniową.

Tabela 4.4

Przemieszczenia kątowe cząsteczki antrachinonu

Zakres temperatury, K	Przemieszczenie kątowe, 10^{-3} rad			Przemieszczenie kątowe, 10^{-5} rad·K^{-1}		
	Δ_1	Δ_2	Δ_3	$\Delta_1/\Delta T$	$\Delta_2/\Delta T$	$\Delta_3/\Delta T$
293,8–260,8	$-19,9\pm0,1$	$-29,28\pm0,09$	$+8,6\pm0,3$	$-60,3$	$-88,7$	$+26,0$
260,8–201	$-10,29\pm0,03$	$-11,79\pm0,03$	$+4,82\pm0,06$	$-17,2$	$-19,7$	$+8,1$
201–161	$-7,782\pm0,004$	$-7,599\pm0,001$	$+(4\pm3)\cdot10^{-2}$	$-19,4$	$-19,0$	$+0,1$
161–103	$-10,08\pm0,05$	$-9,06\pm0,05$	$+9,55\pm0,05$	$-17,4$	$-15,6$	$+16,5$

Struktura kryształu benzenu badana była w trzech temperaturach: rentgenograficznie w temp. 270 K przez Coxa i innych [12] oraz neutronograficznie w temp. 218 i 138 K przez Bacona i innych [13]. W tabeli 4.5 zamieszczone są kosinusy kierunkowe osi $u_1 u_2 u_3$ cząsteczki, odpowiadające osiom symetrii *LMN* (dla definicji por. nr 1 w tab. 5.2). Dane zamieszczone w tej tabeli obliczone zostały ze współrzędnych podanych w cytowanych pracach metodą już opisaną. Warunki ortonormalności macierzy **c** spełnione są z błędami nie przekraczającymi $1\cdot10^{-4}$.

Tabela 4.5

Kosinusy kierunkowe osi $u_1 u_2 u_3$ cząsteczki benzenu, obliczone ze współrzędnych atomów, podanych w pracy [12] (270 K) i pracy [13] (218 i 138 K)

c		*a*	*b*	*c*
c (270 K)	u_1	$-0,2770$	0,9604	$-0,0307$
	u_2	$-0,6510$	$-0,1641$	0,7411
	u_3	0,7067	0,2252	0,6707
c (218 K)	u_1	$-0,2970$	0,9546	$-0,0200$
	u_2	$-0,6425$	$-0,1844$	0,7436
	u_3	0,7063	0,2337	0,6682
c (138 K)	u_1	$-0,3209$	0,9466	$-0,0315$
	u_2	$-0,6537$	$-0,1973$	0,7306
	u_3	0,6854	0,2551	0,6821

Przemieszczenia kątowe cząsteczki benzenu, Δ_i, obliczone według równ. (4.21) zawiera tab. 4.6, przy czym wyrazy diagonalne tensora Δ są nie mniejsze niż $-0{,}7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{rad \cdot K^{-1}}$. Zagadkowe jest, że dwa z przemieszczeń mają większe wartości w zakresie niższych temperatur, przy czym jedno z nich (Δ_1) zmienia znak.

Tabela 4.6

Przemieszczenia kątowe cząsteczki benzenu $[10^{-5}\ \mathrm{rad \cdot K^{-1}}]$

Zakres temperatury, K	$\Delta_1/\Delta T$	$\Delta_2/\Delta T$	$\Delta_3/\Delta T$
270–218	$5{,}92 \pm 0{,}17$	$15{,}93 \pm 0{,}06$	$42{,}10 \pm 0{,}03$
218–138	$-24{,}66 \pm 0{,}14$	$33{,}04 \pm 0{,}10$	$10{,}63 \pm 0{,}32$

Przytoczone przykłady wskazują, że *wpływ temperatury na zmianę orientacji osi* $u_1 u_2 u_3$ *cząsteczki można opisać za pomocą antysymetrycznego tensora* Δ, wiążącego z sobą macierze orientacji tych osi w dwóch temperaturach

$$\mathbf{c}(2) = (\mathbf{1} + \Delta)\,\mathbf{c}(1) \tag{4.29}$$

Związek ten może posłużyć do oceny zależności od temperatury wszystkich wielkości tensorowych, które zależą od orientacji cząsteczki w komórce elementarnej. Przyjmując – jak dotąd – że $\mathbf{c}(2)$ jest macierzą zadaną w temperaturze T_2, wyższej od T_1, której odpowiada macierz $\mathbf{c}(1)$, możemy $\mathbf{c}(1)$ z równ. (4.29) podstawić do równ. (4.8). Otrzymamy

$$\mathbf{c}(1) = (\mathbf{1} - \Delta)\,\mathbf{c}(2)$$

ponieważ $\Delta^T = -\Delta$ ze względu na antysymetryczność tego tensora. Otrzymujemy dalej dla pierwszej cząsteczki

$$\tau(1)^{(1)} = \{[\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T + [\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T \Delta\}\,\mathbf{t}\,\{\mathbf{c}(2)^{(1)} - \Delta\mathbf{c}(2)^{(1)}\} =$$

$$= [\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T \mathbf{t}\mathbf{c}(2)^{(1)} - [\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T \mathbf{t}\Delta\mathbf{c}(2)^{(1)} + [\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T \Delta\mathbf{t}\mathbf{c}(2)^{(1)} - [\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T \Delta\mathbf{t}\Delta\mathbf{c}(2)^{(1)}$$

W tej równości $\mathbf{t}$ jest tensorem molekularnym w układzie $u_1 u_2 u_3$. Komentując ostatnie rozwinięcie po prawej stronie, można zauważyć, że pierwszy człon jest udziałem pierwszej cząsteczki w temperaturze T_2, $\tau(2)^{(1)}$, ostatni człon można zaś pominąć ze względu na małą wartość elementów Δ. Dla całej komórki elementarnej otrzymamy zatem

$$\tau(1) - \tau(2) = \sum_{r=1}^{Z} \mathbf{A}_r [\mathbf{c}(2)^{(1)}]^T \{\Delta\mathbf{t} - \mathbf{t}\Delta\}\,\mathbf{c}(2)^{(1)}\,\mathbf{A}_r \tag{4.30}$$

Tym razem nie ma powodu, by dzielić prawą stronę przez liczbę cząsteczek w komórce elementarnej, ponieważ $\mathrm{Tr}\,\Delta = 0$. Ze względu na występowanie po prawej

stronie równ. (4.30) operacji symetrii grupy wymiennej obie strony tej równości są tensorami o tej samej liczbie niezerowych składowych. Równanie to wyraża średnią zmianę wielkości tensorowej w określonym przedziale temperatur. Oparte jest na założeniu, że jedynym powodem tej zmiany jest obrót molekularnych osi $u_1 u_2 u_3$.

Zastosowaniem równ. (4.30) do badania wpływu temperatury na wielkości fizyczne zajmiemy się w następnych rozdziałach.

Stosując analogiczne rozumowanie, można też opisać wpływ temperatury na wielkości fizyczne reprezentowane wektorami. Nie będziemy się jednak zajmowali szczegółowo tym problemem, pozostawiając go do rozwiązania zainteresowanemu Czytelnikowi.

4.6. Problemy i przykłady

PRZYKŁAD 4.6.1
Wpływ symetrii na postać tensora w krysztale jednoskośnym

Przypuśćmy, że kryształ należący do układu jednoskośnego, ma komórkę elementarną o symetrii (z pominięciem elementów translacji) C_{2h}, przy czym oś symetrii C_2 jest równoległa do x_1; symetrią węzła jest E. Które składowe τ będą miały wartości niezerowe?

Grupa wymienna składa się z czterech operacji

$$E, C_i, C_{2x}, \sigma_h$$

którym odpowiadają macierze

$$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{A}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Przedstawmy tensor (4.8) symbolicznie w postaci

$$\tau^{(1)} \to \begin{pmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{pmatrix}$$

Ponieważ operacje $\mathbf{A}_r$ nie zmieniają wskaźników składowych $\tau^{(1)}$, lecz tylko ich znaki, wynik działania $\mathbf{A}_r$ możemy zapisać również symbolicznie w taki sam

sposób. Mamy zatem

$$\mathbf{A}_1\,\tau^{(1)}\mathbf{A}_1^T = \begin{bmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{bmatrix} \qquad \mathbf{A}_2\,\tau^{(1)}\mathbf{A}_2^T = \begin{bmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}_3\,\tau^{(1)}\mathbf{A}_3^T = \begin{bmatrix} + & - & - \\ - & + & + \\ - & + & + \end{bmatrix} \qquad \mathbf{A}_4\,\tau^{(1)}\mathbf{A}_4^T = \begin{bmatrix} + & - & - \\ - & + & + \\ - & + & + \end{bmatrix}$$

Sumowanie prowadzi do

$$\tau(x_1\,x_2\,x_3) = 4\begin{bmatrix} + & 0 & 0 \\ 0 & + & + \\ 0 & + & + \end{bmatrix}$$

Szczegółową postać czterech niezerowych składowych, τ_{11}, τ_{22}, τ_{33}, τ_{23}, podają równania (4.11).

PROBLEM 4.6.2
Relacja między liczbą składowych tensora mikro- i makroskopowego w krysztale benzenu

Jak powiedzieliśmy w p. 4.2, kryształowi benzenu odpowiada grupa przestrzenna o symbolu *Pbca*, należąca do układu ortorombowego. Cząsteczki mają symetrię C_i i zajmują węzły o takiej samej grupie punktowej, grupa węzła składa się zatem z dwóch elementów

$$G_s \ni \{E|000\},\ \{C_i|000\}$$

Nie powoduje to redukcji liczby elementów tensora molekularnego **t**, ich liczba wynosi zatem 6.

Grupa wymienna jest czwartego rzędu i zawiera, na przykład, następujące operacje symetrii (4.3):

$$G_w \ni \{E|000\},\ \{C_{2x}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\},\ \{C_{2y}|0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\},\ \{C_{2z}|\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2}\}$$

Opuszczając składowe translacyjne, możemy je przedstawić za pomocą następujących macierzy:

$$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{A}_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ponieważ żadna z nich nie miesza porządku wskaźników składowych tensora $\tau^{(1)}$

$$\tau^{(1)} = \mathbf{c}^{(1)T}\mathbf{t}\mathbf{c}^{(1)} \rightarrow \begin{bmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{bmatrix}$$

udziały czterech cząsteczek w tensorze makroskopowym możemy przedstawić w postaci symbolicznej

$$1: \begin{bmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{bmatrix} \quad 2: \begin{bmatrix} + & - & - \\ - & + & + \\ - & + & + \end{bmatrix} \quad 3: \begin{bmatrix} + & - & + \\ - & + & - \\ + & - & + \end{bmatrix} \quad 4: \begin{bmatrix} + & + & - \\ + & + & - \\ - & - & + \end{bmatrix}$$

Po dodaniu otrzymujemy tensor makroskopowy w postaci diagonalnej

$$\tau(x_1\, x_2\, x_3) = 4 \begin{bmatrix} + & 0 & 0 \\ 0 & + & 0 \\ 0 & 0 & + \end{bmatrix}$$

która odpowiada trzem różnym i dostępnym doświadczalnie wartościom głównym τ. Jest to zgodne z faktem, że do opisu każdej wielkości tensorowej, reprezentowanej tensorem drugiego rzędu, wystarczy i potrzeba znać w krysztale ortorombowym jedynie wartości główne. Stąd w równ. (4.11) $\tau_{mn} = 0$.

Trzy równania nie wystarczają, oczywiście, do wyznaczenia sześciu składowych molekularnych. Możemy jednak podwyższyć symetrię cząsteczki w krysztale tak, by liczbę składowych niezerowych zredukować do trzech. Z punktu widzenia symetrii nie jest to zabieg niedozwolony, ponieważ symetria węzła, G_s, określa jedynie minimalną symetrię cząsteczki w tym węźle; efektywna symetria cząsteczki może być wyższa. Postępowanie takie jest jednak spekulacją, której uzasadnieniem może być symetria rozkładu atomów, wynikająca z rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wnioski płynące z takich rozważań mogą być niekiedy interesujące (por. problem 5.11.2, dotyczący diamagnetyzmu cząsteczki heksachlorobenzenu).

Zauważmy na koniec, że nic nie stoi na przeszkodzie, by pomiarów wielkości makroskopowej τ wykonać więcej niż 3. Nie będą to, oczywiście, informacje niezależne. Możemy je jednak wykorzystać w celu zwiększenia dokładności w obliczeniu wartości głównych metodą najmniejszych kwadratów. Dyskusję taką przedstawiliśmy w rozdz. 2 (por. problem 2.8.1).

Literatura

1. Rohleder J. W., Fulińska-Wójcik G., *Roczniki Chemii*, **46**, 493 (1972).
2. Seitz F., *Ann. Math.*, **37**, 17 (1936).
3. „International Tables for X-Ray Crystallography", t. I, No 61, The Kynoch Press, England 1959.
4. Decius J. C., Hexter R. M., „Molecular Vibrations in Crystals", McGraw-Hill Inc., New York 1977.
5. Bernstein E. R., Colson S. D., Kopelman R., Robinson G. W., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5596 (1968).

6. Rohleder J. W., Mierzejewski A., *Materials Sci.*, **4**, 97 (1978).
7. Rohleder J. W., *Faraday Disc.*, **69**, 183 (1980).
8. Mason R., *Acta Cryst.*, **17**, 547 (1964).
9. Weizel W., „Fizyka teoretyczna", t. I.1, PWN, Warszawa 1958 (tłum. z niem.).
10. Kożyn W. M., Kitajgorodski A. I., *Ż. fiz. chim.*, **29**, 1897 (1955).
11. Lonsdale K., Milledge H. J., El Sayed K., *Acta Cryst.*, **20**, 1 (1966).
12. Cox E. G., Cruickshank D. W. J., Smith J. A. S., *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A247**, 1 (1958).
13. Bacon E. G., Curry N. A., Wilson S. A., *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A279**, 98 (1964).

5. DIAMAGNETYZM KRYSZTAŁÓW

Badania właściwości diamagnetycznych ciał stałych rozpoczęto na serszą skalę dopiero od r. 1933, gdy Krishnan odkrył anizotropię podatności kryształów i opisał metody pomiaru tej wielkości. Wkrótce stało się jasne, że wyniki tych doświadczeń mogą być pomocne w określaniu struktur szczególnie kryształów molekularnych, ponieważ w tych substancjach diamagnetyzm kryształu w szczególnie prosty sposób może być złożony z diamagnetyzmu cząsteczek. Dodatkowym argumentem był wcześnie odkryty fakt, że *kryształ molekularny jest praktycznie przezroczysty dla pola magnetycznego*. Jest tak dlatego, że indukowane w poszczególnych cząsteczkach w obecności pola magnetyczne momenty dipolowe mają w diamagnetykach nadzwyczaj małe wartości i ich oddziaływanie można zwykle pominąć. Dzięki temu *z pomiarów podatności kryształów możemy wprost wydedukować podatności cząsteczek*, a jeśli możemy je określić w inny sposób, to badania właściwości kryształów prowadzą do oceny orientacji samych cząsteczek w strukturze krystalicznej. Ułatwiało to znakomicie rozwiązanie struktury, badanej metodami rentgenograficznymi.

Współcześnie sytuacja w dziedzinie badań strukturalnych uległa radykalnej zmianie. Wobec znacznego rozwoju metod instrumentalnych aktualnie budowane dyfraktometry, współpracujące z maszynami cyfrowymi, stanowią tak skuteczne narzędzie badań, że nikt dziś nie szuka pomocy w metodach diamagnetycznych. Niemniej jednak podatności cząsteczek, dedukowane z badań kryształów, stanowią w dalszym ciągu ważny zbiór informacji, potrzebny przynajmniej w trzech kierunkach badań:

1. Obliczenia *ab initio* podatności magnetycznej cząsteczek. Obecnie istniejące teorie dalekie są jeszcze od doskonałości, skoro nie tłumaczą ilościowo anizotropii cząsteczki, a nawet teoretyczny wynik dla średniej podatności niekiedy znacznie odbiega od wartości znanych z doświadczenia.

2. Metody magnetyczne są bardzo skutecznym narzędziem wykrywania przemian fazowych w kryształach molekularnych i badania ich mechanizmu. Wynika to z faktu, że podatność kryształu w określonym kierunku bezpośrednio zależy od orientacji cząsteczek. Wobec tego nawet niewielkie zmiany orientacji, spowodowa-

ne zmianą temperatury, pociągają za sobą znaczne zmiany podatności kryształu. Obserwowany efekt jest jeszcze większy, gdy mierzoną wielkością jest nie podatność, lecz anizotropia kryształu: ponieważ średnia podatność praktycznie nie zależy od temperatury, spadkowi tej wielkości w określonym kierunku towarzyszy często jej wzrost w kierunku do niego prostopadłym. Warto też zauważyć, że pomiary zmian podatności można wykonać dla każdego kryształu anizotropowego, podczas gdy dielektryczne metody badania przemian fazowych zawodzą dla substancji zbudowanych z cząsteczek niepolarnych.

3. Szczególną rolę odgrywa pole magnetyczne w grupie substancji zwanych ciekłymi kryształami. W fazach ciekłych, lecz wykazujących anizotropię optyczną, pole działa porządkująco na ustawienie cząsteczek. Zrozumienie i ścisły opis właściwości zwykłych faz krystalicznych z pewnością ma znaczenie dla lepszego poznania właściwości ciekłych kryształów i rozszerzenia ich nadzwyczaj interesujących zastosowań.

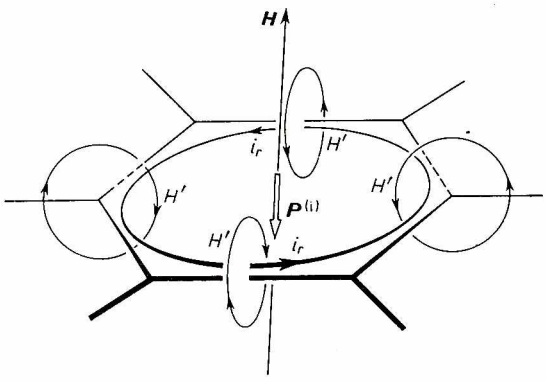
W niniejszym rozdziale analizować będziemy właściwości magnetyczne klasy substancji, która obejmuje ciała stałe nie przewodzące prądu elektrycznego. Skoncentrujemy uwagę głównie na ciałach zbudowanych z cząsteczek mających zamknięte powłoki elektronowe, a więc nie wykazujących trwałego momentu magnetycznego. Ta klasa substancji, nosząca nazwę diamagnetyków, obejmuje bardzo wiele związków zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Spora część dyskusji w tym rozdziale może być odniesiona również do substancji, których elementy strukturalne mają nieparzystą liczbę elektronów, a więc jeden z nich jest niesparowany; takie materiały określa się nazwą paramagnetyków. *Paramagnetyzm jest cechą substancji raczej rzadko spotykaną, podczas gdy diamagnetyzm jest uniwersalną cechą materii.* Substancja może być więc jednocześnie dia- i paramagnetykiem, ale jeśli występuje paramagnetyzm, to jest on na tyle silny, że całkowicie przysłania właściwości diamagnetyczne. Obie te klasy substancji łącznie stanowią grupę tzw. materiałów słabo magnetycznych.

Celem naszym będzie przedstawienie metod doświadczalnych używanych w pomiarach anizotropii a następnie opisanie, jak z właściwości kryształu można otrzymać informacje o właściwościach cząsteczki przy założeniu, że struktura kryształu jest znana. Innymi słowy, będziemy się zajmować w tym rozdziale strukturalną interpretacją diamagnetyzmu kryształów. Opis makroskopowej właściwości fizycznej ciała stałego za pomocą właściwości pojedynczych cząsteczek jest jednym z głównych zadań współczesnej fizyki chemicznej. Bardziej klasyczne przedstawienie magnetycznych właściwości materii może Czytelnik znaleźć w monografiach [1–8].

5.1. Definicje wielkości podstawowych

Każde ciało, umieszczone w zewnętrznym i jednorodnym polu magnetycznym, staje się spolaryzowane magnetycznie. Efekt ten, zwany *namagnesowaniem*, wywołany jest wpływem pola magnetycznego na atomy i cząsteczki, z których zbudowane jest ciało. Zależnie od charakteru tych elementów strukturalnych mechanizm

namagnesowania może być dwojakiego rodzaju. Jeśli mają one trwały moment magnetyczny, $\boldsymbol{p}^{(0)}$, to zewnętrzne pole $\boldsymbol{H}$ powoduje uporządkowanie tych momentów zgodnie z kierunkiem $\boldsymbol{H}$. Istnienie trwałego momentu magnetycznego może być spowodowane obecnością w cząsteczce atomu, który taki moment posiada, np. Fe^{2+} w $FeCO_3$, lub może być związane z obecnością niesparowanego elektronu w układach o nieparzystej liczbie elektronów. Taki układ elektronów, charakterystyczny dla cząsteczek związków, zwanych wolnymi rodnikami, spotykany jest na przykład w tlenku azotu, NO, lub difenylopikrylohydrazylu. Jeśli cząsteczki nie mają trwałego momentu magnetycznego, to substancja z nich zbudowana jest diamagnetykiem. Ale we wszystkich cząsteczkach, niezależnie od wykazywanego przez nie trwałego momentu, *przyłożone pole indukuje moment magnetyczny*, $\boldsymbol{p}^{(i)}$, którego wielkość jest proporcjonalna do $\boldsymbol{H}$, a kierunek (w cząsteczce izotropowej) jest *przeciwny* do $\boldsymbol{H}$.



Rys. 5.1. Prąd pierścienia wzbudzony w cząsteczce benzenu przez zewnętrzne pole magnetyczne i kierunek indukowanego momentu magnetycznego, $\boldsymbol{p}^{(i)}$

Efekt ten można zilustrować prostym modelem elektrodynamicznym cząsteczki benzenu, opisanym przez Pople'a [9] i przedstawionym na rys. 5.1. Przypuśćmy, że wektor $\boldsymbol{H}$ jest prostopadły do płaszczyzny pierścienia. Sześć ruchomych elektronów π wykonuje wówczas larmorowską precesję wokół kierunku $\boldsymbol{H}$ z częstością kątową $\omega = \mu_0 eH/(2m)$, co jest równoważne przepływowi „prądu pierścienia" o natężeniu i_r; e oraz m oznaczają odpowiednio ładunek i masę elektronu, μ_0 jest bezwzględną przenikalnością magnetyczną próżni

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\,\mathrm{Wb \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}} \tag{5.1}$$

Prąd pierścienia wywołuje z kolei pojawienie się wtórnego pola magnetycznego, H', którego linie wewnątrz obszaru pierścienia skierowane są przeciwnie do linii pola przyłożonego. Indukowany moment magnetyczny, liczbowo równy iloczynowi natężenia prądu i powierzchni S objętej konturem, wynosi

$$p^{(i)} = i_r S = (6e)\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)(\pi a^2) = \frac{3}{2}\mu_0 e^2 a^2 H/m \tag{5.2}$$

Przyjęto tutaj, że kontur jest okręgiem o promieniu a. Jak więc widać, pole magnetyczne wewnątrz pierścienia jest odrobinę słabsze, a na peryferiach pierścienia odrobinę silniejsze od pola przyłożonego. Tym efektem wyjaśnił Pople fakt znany z pomiarów częstości rezonansowej w magnetycznym rezonansie jądrowym protonów cząsteczki benzenu. Polega on na tym, że częstość rezonansową dla tych protonów obserwuje się przy wartościach $\boldsymbol{H}$ nieco mniejszych niż dla protonów cząsteczki etylenu, przyjętej za wzorzec. Przesunięcie chemiczne, obliczone przez Pople'a, wynosi $+1{,}7$ ppm, co doskonale zgadza się z wielkością obserwowaną, $+1{,}4$ ppm.

Koncentracja zarówno trwałych jak i indukowanych *momentów magnetycznych, liczona na jednostkę objętości, określa wielkość zwaną wektorem namagnesowania substancji*, $\boldsymbol{I}[\mathrm{A}\cdot\mathrm{m}^{-1}]$

$$\boldsymbol{I} = \frac{\sum_n \boldsymbol{p}_n^{(0)} + \sum_n \boldsymbol{p}_n^{(i)}}{\Delta V} \tag{5.3}$$

ΔV oznacza element objętości ciała, w obrębie którego liczona jest suma wektorowa. *Namagnesowanie jest* zatem *równe liczbowo momentowi magnetycznemu jednostki objętości.* Zależy ono od wielkości przyłożonego pola: dla substancji dia- i paramagnetycznych, dla niezbyt silnych pól, spełniona jest zależność

$$\boldsymbol{I} = \psi \boldsymbol{H} \tag{5.4}$$

przy czym ψ jest stałą materiałową niezależną od natężenia pola, zwaną podatnością magnetyczną substancji. Najczęściej tę właśnie wielkość wyznacza się eksperymentalnie. W równaniu (5.4) zarówno $\boldsymbol{I}$ jak i $\boldsymbol{H}$ mają ten sam wymiar, którym jest — zgodnie z równ. (5.3) — $\mathrm{A}\cdot\mathrm{m}^{-1}$.

W częstym użyciu są również inne podatności magnetyczne: jednostki masy, $\varkappa$, i jednego mola, χ

$$\varkappa = \psi/\varrho \qquad \chi = \varkappa \cdot M = \psi M/\varrho \tag{5.5}$$

ϱ jest gęstością substancji $[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}]$, a M — masą molową $[\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1}]$. Podatności $\varkappa$ i χ mają wymiary: $[\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}]$ i $[\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}]$, nie spełniają zatem równ. (5.4).

Podatność magnetyczna jest wielkością fizyczną, która może być użyta jako podstawa klasyfikacji substancji chemicznie i fizycznie jednorodnych. W takim podziale znaczenie mają zarówno wielkość, jak i znak podatności. Uprzedzając nieco przedstawienie metod pomiaru podatności (p. 5.5), wspomnimy obecnie krótko o samej zasadzie. Polega ona na pomiarze wielkości i kierunku siły, jaka działa na próbkę sproszkowanej substancji po umieszczeniu jej w niejednorodnym polu magnetycznym. W trzech zasadniczych klasach magnetyków może być ona mała i dodatnia (paramagnetyk), mała i ujemna (diamagnetyk), wreszcie bardzo duża i dodatnia (ferromagnetyk). Na tej podstawie zaproponowano następującą, rozwiniętą później, klasyfikację substancji pod względem magnetycznym [1].

1. *Diamagnetyki.* Jest to obszerna klasa substancji o podatności małej i uje-

mnej, rzędu 10^{-6}, niezależnej od H i praktycznie niezależnej również od temperatury. Niezależność od temperatury dotyczy średniej podatności, tj. takiej, jaką mierzy się dla drobno sproszkowanej i starannie wymieszanej próbki. Jak zobaczymy dalej, w kryształach anizotropowych podatność w określonym kierunku może nawet znacznie zależeć od temperatury, co ma ważne znaczenie eksperymentalne. Przy podatności ujemnej swobodna w przestrzeni cząstka diamagnetyka przesuwa się od miejsc o większym natężeniu pola do miejsc o natężeniu mniejszym. Do tej klasy substancji należy ogromna większość czystych związków organicznych i nieorganicznych w stanie gazowym, ciekłym lub stałym, np. woda, benzen, chlorek sodu, antracen, niektóre metale, jak np. ołów, miedź.

2. *Paramagnetyki.* Te substancje mają podatność dodatnią, rzędu 10^{-6}–10^{-4}, i są wciągane w obszar pola magnetycznego o większym natężeniu. Zależnie od zachowania się podatności przy zmianie temperatury wprowadza się jeszcze dalszy podział paramagnetyków:

a) *Dielektryki paramagnetyczne.* Są to ciała nie przewodzące prądu elektrycznego, a odwrotność ich podatności, $1/\psi$, jest liniową funkcją temperatury zgodnie z prawem Curie lub Curie–Weissa. Ta klasa substancji obejmuje niektóre sole metali z grupy żelaza (np. $FeCO_3$), a także pierwiastków ziem rzadkich. Należą do niej również związki organiczne, posiadające niesparowane spiny (wolne rodniki).

b) *Metale paramagnetyczne* mają małą podatność (10^{-6}), związaną z istnieniem w nich elektronów przewodnictwa (paramagnetyzm Pauliego). Podatność tych metali, np. Na, Al, bardzo słabo zależy od temperatury.

c) *Antyferromagnetyki* podatność mają zbliżoną do zwykłych paramagnetyków, ale wpływ temperatury wykazuje bardzo interesujące cechy osobliwe. W pewnej temperaturze, zwanej temperaturą Neela, ψ przechodzi przez maksimum (MnS, MnO).

3. *Ferromagnetyki.* Ta klasa ciał obejmuje metale grupy żelaza (Fe, Ni, Co) i niektóre ich stopy. Podatność jest bardzo duża (10^3–10^4) i zależy od temperatury (powyżej temperatury Curie, T_C, stają się zwykłymi paramagnetykami), od natężenia pola magnetycznego i od magnetycznej, termicznej i mechanicznej historii próbki. Spośród ferromagnetyków wyodrębnia się zwykle ferryty, tworzące małą grupę ferrimagnetyków. Różnią się one od ferromagnetyków bardziej złożonym typem zależności $\psi(T)$ powyżej T_C i charakterystycznymi cechami strukturalnymi uporządkowania magnetycznego (uporządkowane spiny w przynajmniej jednej z podsieci mają zwrot przeciwny do zwrotu spinów w pozostałych podsieciach, też uporządkowanych).

W powyższej klasyfikacji pominęliśmy diamagnetyki anomalne i tak zwane metamagnetyki, stanowiące grupy o bardzo niewielu przedstawicielach. W dalszej części będziemy się zajmowali wyłącznie diamagnetykami, odsyłając Czytelnika zainteresowanego właściwościami innych grup do wykazu literatury, zamieszczonego na końcu rozdziału.

Wektor indukcji magnetycznej $\boldsymbol{B}$ określony jest związkiem

$$\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{I}) \tag{5.6}$$

Korzystając z zależności (5.4), otrzymujemy

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \mu_0 \psi \boldsymbol{H} = \mu_0 (1+\psi) \boldsymbol{H} = \mu_0 \mu \boldsymbol{H} \tag{5.7}$$

μ jest *przenikalnością magnetyczną* materiału.

Warto zauważyć, że *diamagnetyzmowi substancji towarzyszy zawsze niewielki na ogół udział paramagnetyzmu.* Zgodnie z teorią Van Vlecka magnetyczne właściwości cząsteczki wieloatomowej opisuje wyrażenie, składające się z dwóch członów [3, 6]

$$\psi = -\mu_0 \frac{Ne^2}{6m} \sum_{i=1}^{k} \langle r_i^2 \rangle + 2N\mu_0 \sum_n \frac{|\langle 0|M_H|n\rangle|^2}{E_n - E_0} \tag{5.8}$$

Pierwszy z nich opisuje diamagnetyzm, wywołany larmorowską precesją orbity elektronu w polu magnetycznym. Średni kwadrat promienia tej orbity wynosi $\langle r_i^2 \rangle$, N jest liczbą Avogadra, e i m oznaczają zaś ładunek i masę spoczynkową elektronu. Suma rozciąga się na wszystkie elektrony cząsteczki. W drugim członie $\langle 0|M_H|n\rangle$ jest elementem macierzowym składowej orbitalnej momentu pędu w kierunku wektora $\boldsymbol{H}$ dla przejścia od stanu podstawowego (indeks 0, energia E_0) do wzbudzonego (indeks n, energia E_n). Jak wiadomo, kąt między wektorem momentu magnetycznego elektronu i kierunkiem $\boldsymbol{H}$ może przyjmować tylko określone wartości, przy czym każdej orientacji odpowiada trochę inna energia. Tak więc aktualna wartość rzutu momentu na kierunek $\boldsymbol{H}$ rządzona jest czynnikiem temperaturowym (w przybliżeniu czynnikiem Boltzmanna), ale wobec dużej liczby elektronów zależność od temperatury średniego rzutu jest słaba. Niemniej jednak najniższym energiom odpowiada dodatnia wartość rzutu, co równoważne jest pewnemu udziałowi paramagnetyzmu. Sumując można stwierdzić, że obok ujemnej podatności ψ_d, występującej zawsze, w układach wieloelektronowych pojawia się słaby udział paramagnetyczny ψ_p, zwykle rzędu kilku procent, przy czym zarówno ψ_d jak i ψ_p praktycznie nie zależą od temperatury. *W doświadczeniu mierzy się zawsze sumę*

$$\psi_{\text{dośw}} = \psi_d + \psi_p \tag{5.9}$$

Ocena części paramagnetycznej potrzebna jest wtedy, gdy interesujemy się porównaniem doświadczenia z wynikiem teorii w zakresie bezwzględnych wartości podatności. Ponieważ porównań takich czynić nie będziemy, potraktujemy wyniki doświadczalne diamagnetyzmu kryształów jako podatności efektywne.

Wyrażenie Van Vlecka (5.8) możemy odnieść również do cząsteczki w krysztale. Ale wtedy $\langle r_i^2 \rangle$ oraz E_0 i E_n oznaczać będą trochę co innego niż dla cząsteczki swobodnej. Różnice te spowodowane będą istnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych występujących także wtedy, gdy oddziaływania wzbudzonych dipoli magnetycznych można pominąć. Rozważania te prowadzą do wniosku, że *podatność cząsteczki w krysztale może się różnić, choć niewiele, od podatności magnetycznej cząsteczki swobodnej.*

Związki między wektorami magnetycznymi pisaliśmy dotąd dla ciał izotropowych. Rozszerzenie ich na takie ciała, których właściwości magnetyczne zależą od

kierunku w przestrzeni, nie przedstawia szczególnych trudności. W takim przypadku stałe materiałowe są tensorami, a relacja (5.7) przechodzi w

$$\boldsymbol{B} = \mu_0(\mathbf{1} + \boldsymbol{\psi})\boldsymbol{H} \tag{5.10}$$

Stąd mamy

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{1} + \boldsymbol{\psi} \tag{5.11}$$

gdzie $\boldsymbol{\psi}$ jest tensorem podatności magnetycznej kryształu, $\boldsymbol{\mu}$ – tensorem względnej przenikalności magnetycznej kryształu, $\mathbf{1}$ oznacza zaś macierz jednostkową. Wszystkie tensory są rzędu drugiego. W postaci rozwiniętej

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{bmatrix} 1+\psi_{11} & \psi_{12} & \psi_{13} \\ \psi_{21} & 1+\psi_{22} & \psi_{23} \\ \psi_{31} & \psi_{32} & 1+\psi_{33} \end{bmatrix} \tag{5.12}$$

Z równań termodynamiki, opisujących energię namagnesowanego ciała, wynika, że $\boldsymbol{\psi}$ i $\boldsymbol{\mu}$ są tensorami symetrycznymi, a więc

$$\psi_{ij} = \psi_{ji} \tag{5.13}$$

Nie będziemy przytaczali dowodu tego twierdzenia, który Czytelnik może znaleźć w monografii Nye'a [4]. Poświęcimy natomiast trochę uwagi problemowi tzw. pola wewnętrznego w diamagnetyku.

Jak wynika z relacji (5.7), indukcja magnetyczna we wnętrzu materiału różni się od indukcji w próżni wyrażeniem $\mu_0 \psi H$. Różnica ta spowodowana jest obecnością pola wtórnego, $H' = \psi H$, wytwarzanego przez indukowane molekularne momenty magnetyczne (5.2). Spróbujmy ocenić wielkość tego pola. Biorąc znów cząsteczkę benzenu jako przykład, możemy napisać wyrażenie na H' w odległości r od środka cząsteczki

$$H' = \frac{p^{(i)}}{r^3} = \frac{1}{3} \cdot \frac{3\mu_0 e^2 a^2}{2mr^3} H \tag{5.14}$$

Czynnik $\frac{1}{3}$ pochodzi z średniowania na wszystkie kierunki [9]. Przyjmując $r = r(\mathrm{CC}) + r(\mathrm{CH}) = 0{,}25$ nm oraz $a = r(\mathrm{CC}) = 0{,}14$ nm, z równ. (5.14) otrzymujemy

$$\frac{H'}{H} = 2 \cdot 10^{-5} \tag{5.15}$$

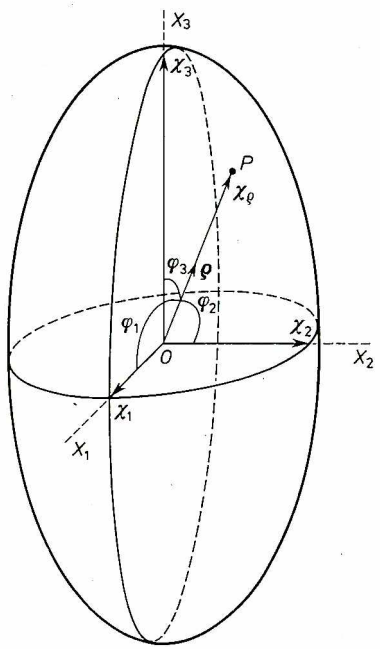
Podobny wynik otrzymamy korzystając bezpośrednio z podatności kryształu benzenu

$$\frac{H'}{H} = \langle \psi \rangle = 8 \cdot 10^{-6}$$

Obie liczby są zbliżone i wskazują, że *pole wytworzone przez dipol indukowany ma na peryferiach cząsteczki natężenie około 10^5 razy mniejsze od natężenia pola przyłożonego*. Wynik ten słuszny jest ogólnie, ponieważ absolutne podatności

materiałów diamagnetycznych są rzędu 10^{-5}. W wielu problemach możemy więc zaniedbać obecność pola wtórnego. Innymi słowy możemy uznać, że diamagnetyk jest praktycznie zupełnie przezroczysty dla pola magnetycznego. Sytuacja ta jest krańcowo odmienna od tej, jaką spotykamy w elektrostatyce lub optyce dielektryków, gdzie generowane wewnątrz materiału pole molekularne może mieć wielkość zbliżoną do pola przyłożonego.

Tensor podatności magnetycznej, ψ lub χ, *może być przedstawiony jako trójwymiarowa powierzchnia w kształcie elipsoidy.* Powierzchnię tę można rozpiąć na ortogonalnym i prawoskrętnym układzie współrzędnych $X_1 X_2 X_3$ w taki sposób, że każdy z kierunków X_i pokrywa się z kierunkiem jednej z trzech osi elipsoidy. Kierunki X_i zwane są wówczas *osiami głównymi* lub *osiami własnymi* χ, a trzy wartości wzdłuż tych osi, χ_1, χ_2 i χ_3, odcinane powierzchnią, zwane są *wartościami głównymi* lub *wartościami własnymi* χ. *W krysztale diamagnetyka wszystkie wartości własne są ujemne*; nie znamy przypadku o jednej lub więcej wartości χ_i dodatnich.



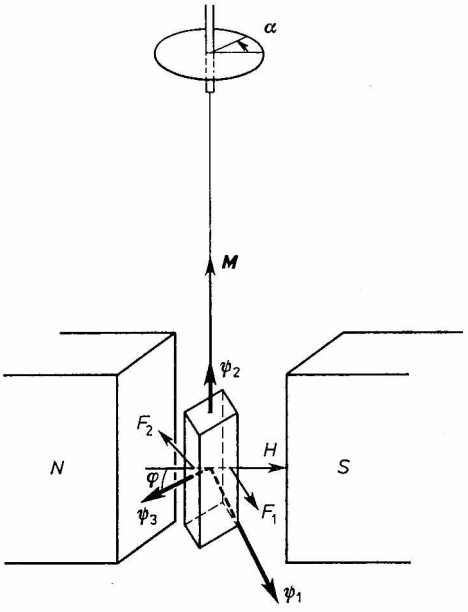
Rys. 5.2. Podatność magnetyczna w kierunku wektora jednostkowego ϱ

W tym szczególnym układzie współrzędnych tensor χ ma postać diagonalną, tj. $\chi = (\chi_1\ 0\ 0/0\ \chi_2\ 0/0\ 0\ \chi_3)$. *Każdy punkt położony na elipsoidzie określa wartość podatności w kierunku wektora jednostkowego* ϱ, skierowanego od O do P (rys. 5.2). Zgodnie z równaniem (2.42) mamy

$$\chi_\varrho = \varrho^T \chi \varrho = \chi_1 \varrho_1^2 + \chi_2 \varrho_2^2 + \chi_3 \varrho_3^2 \tag{5.16}$$

5.2. Para sił w jednorodnym polu magnetycznym

Rozważmy obecnie zachowanie się kryształu diamagnetyka, zawieszonego na cienkiej i sprężystej nici w jednorodnym polu magnetycznym. Niech kierunek zawieszenia będzie równoległy do jednej z osi głównych tensora podatności, np. do osi ψ_2 (rys. 5.3). Pozostałe dwie osie, ψ_1 i ψ_3, leżą wówczas w płaszczyźnie poziomej. Przyjmiemy dalej, że $|\psi_1| > |\psi_3|$. Kierunek osi algebraicznie krótszej, ψ_3, możemy poznać z obserwacji zachowania się próbki w polu magnetycznym: jeśli przy nieruchomym krysztale włączymy pole i kryształ pozostanie dalej nieruchomy, to kierunek krótszej z dwu osi jest równoległy do kierunku linii pola. Stan równowagi mechanicznej w polu magnetycznym osiągamy zatem wtedy, gdy $\psi_3 \| H$ oraz $\psi_1 \perp H$.



Rys. 5.3. Para sił w jednorodnym polu magnetycznym

Przypuśćmy teraz, że zaburzamy tę równowagę przez obrót górnego zawieszenia nici o znany kąt α (rys. 5.3). Dzięki elastyczności zawieszenia kryształ obróci się również w tym samym kierunku, lecz o kąt φ, mniejszy od α. W nowym położeniu równowagi *działa na kryształ para sił*, F_1 i F_2, starająca się przywrócić kryształ do poprzedniej orientacji. Moment pary sił, M, zależy od wielkości wzbudzonego w krysztale momentu magnetycznego $\boldsymbol{P}_m$ i od natężenia pola $\boldsymbol{H}$

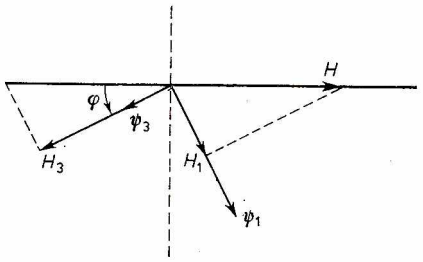
$$\boldsymbol{M} = \mu_0 \boldsymbol{P}_m \times \boldsymbol{H} \tag{5.17}$$

Korzystając z zależności (5.4) i definicji wektora namagnesowania, możemy napisać wyrażenie na moment magnetyczny próbki o objętości V

$$\boldsymbol{P}_m = V \cdot \boldsymbol{I} = V \boldsymbol{\psi} \boldsymbol{H} \tag{5.18}$$

Przy wybranym przez nas kierunku zawieszenia kryształu wystarczy znać tylko składową M_2 momentu, działającą w tym kierunku. Oznaczając przez H_i składowe $\boldsymbol{H}$ wzdłuż głównych kierunków ψ_i (rys. 5.4), mamy

$$M_2 = \mu_0 (P_3 H_1 - P_1 H_3) = \mu_0 V (\psi_3 - \psi_1) H_1 H_3$$



Rys. 5.4. Składowe natężenia pola wzdłuż kierunków głównych

Ponieważ

$$H_1 = H \sin \varphi \qquad H_3 = H \cos \varphi$$

oraz

$$V\psi = \frac{m}{\varrho} \chi \frac{\varrho}{M} = \frac{m}{M} \chi$$

gdzie m/M jest liczbą moli cząsteczek substancji zawartej w próbce, otrzymujemy

$$M_2 = \tfrac{1}{2} \mu_0 \frac{m}{M} (\chi_3 - \chi_1) H^2 \sin 2\varphi \tag{5.19}$$

W tym prostym przypadku *moment pary sił działających na próbkę jest* więc *proporcjonalny do różnicy głównych podatności*, leżących w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku zawieszenia. Ta różnica zwana jest anizotropią kryształu w określonym przekroju. Gdybyśmy zawiesili kryształ wzdłuż innej osi głównej tensora, na przykład wzdłuż ψ_3, to otrzymalibyśmy składową M_3 momentu pary sił proporcjonalną do wielkości $(\chi_2 - \chi_1)$, określającej anizotropię innego przekroju kryształu. Bardziej ogólny przypadek, w którym żadna z osi głównych ψ nie jest równoległa do kierunku zawieszenia, dyskutowany będzie w następnym punkcie.

Wyrażenie na moment siły, działającej na kryształ w jednorodnym polu magnetycznym, podał po raz pierwszy Krishnan [10, 11]. Krishnan również opisał kilka metod pomiaru anizotropii, którymi zajmiemy się w dalszej kolejności.

5.3. Statyczne metody pomiaru anizotropii

W stanie równowagi mechanicznej moment pary sił, działających na kryształ umieszczony w jednorodnym polu magnetycznym, równoważony jest przez przeciwnie skierowany moment M'_2, wytwarzany przez skręcenie sprężystego zawieszenia (nici). W zakresie odkształceń sprężystych moment M'_2 jest proporcjonal-

ny do kąta skręcenia, $\alpha - \varphi$. Ogólniej

$$M_2' = k(\alpha - \alpha_0 - \varphi) \tag{5.20}$$

przy czym α jest kątem, o który zostało obrócone górne zawieszenie nici, a φ jest kątem, o który obrócił się kryształ w polu magnetycznym o natężeniu H. Dla $\varphi = 0$ również $M_2' = 0$, a stąd $\alpha = \alpha_0$. α_0 jest zatem początkiem odczytu kątów skręcenia. Indykatorem kątowego położenia kryształu jest zwykle małe zwierciadełko, umieszczone poza zasięgiem pola magnetycznego i odbijające promień świetlny w kierunku podziałki milimetrowej.

Przyrównując oba momenty otrzymujemy

$$\frac{1}{2}\mu_0 \frac{m}{M}(\chi_3 - \chi_1) H^2 \sin 2\varphi = k(\alpha - \alpha_0 - \varphi)$$

Jeśli oznaczymy

$$\chi_3 - \chi_1 = \Delta_{31}\chi \tag{5.21}$$

oraz

$$(\mu_0 m H^2)/(2Mk) = A$$

to otrzymamy

$$\alpha - \alpha_0 - \varphi = A \cdot \Delta_{31}\chi \cdot \sin 2\varphi \tag{5.22}$$

Jeśli kryształ zostanie zawieszony na bardzo cienkim włóknie kwarcowym, to $(\alpha - \alpha_0)$ jest znacznie większe od φ. W tych warunkach można zaniedbać φ po lewej stronie równ. (5.22), wobec czego względny kąt skręcenia zawieszenia, $(\alpha - \alpha_0)$, stanie się liniową funkcją $\sin 2\varphi$. Z kilku obserwacji kątów φ dla rosnących wartości α można otrzymać $\Delta_{31}\chi$ z dobrą dokładnością zwłaszcza wtedy, gdy skorzystamy z rachunku wyrównawczego dla linii prostej [12].

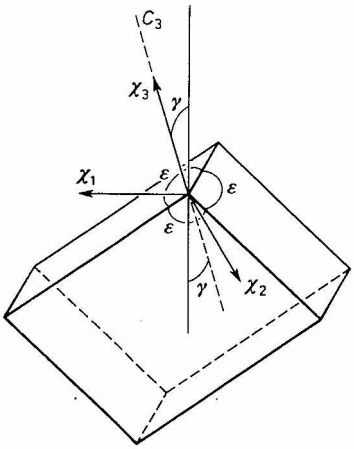
Inny sposób pomiaru anizotropii opisany został przez Krishnana [11]. Powiększaniu kąta α towarzyszy wzrost φ aż do pewnej wartości krytycznej, która wynosi 45°, czyli $\varphi_{max} = \pi/4$. Takie położenie kryształu jest metastabilne – każdy, najmniejszy nawet wzrost α wyzwala szybkie wirowanie kryształu wokół kierunku zawieszenia. Dla φ_{max} kąt α przyjmuje wartość krytyczną, α_{kr}, a nadto $\sin 2\varphi_{max} = 1$. Wobec tego z równ. (5.22) otrzymujemy

$$\Delta_{31}\chi = \frac{1}{A}(\alpha_{kr} - \alpha_0 - \pi/4) \tag{5.23}$$

Korzystając z jednej z tych metod można określić anizotropię kryształu pod warunkiem, że znamy stałą sprężystości nici, k. Można ją wyznaczyć w eksperymencie z kryształem, np. kalcytem, którego główne podatności i kierunki ich osi są znane. Kalcyt ma trójkrotną oś symetrii, co znacznie ułatwia rozpoznanie głównych kierunków. Oś ta przechodzi przez naroże, w którym spotykają się trzy krawędzie pod tym samym kątem rozwartym $\varepsilon = 103°$ (rys. 5.5). Jedna z głównych

podatności, χ_3, musi być równoległa do tego kierunku, a prostopadły do niego przekrój musi być izotropowy. Wartości podatności wynoszą [13]

$$\chi_1 = \chi_2 = -456 \cdot 10^{-12} \qquad \chi_3 = -509 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$



Rys. 5.5. Główne osie podatności magnetycznej w krysztale kalcytu

W najprostszym przypadku można zawiesić płytkę wzdłuż dwusiecznej płaskiego kąta ε. Jeśli kąt zawarty między tym kierunkiem a osią trójkrotną oznaczymy przez γ, to $\sin\gamma = (\sqrt{3}/3)\,\mathrm{tg}\,(\varepsilon/2)$. Anizotropia mierzona przy tej orientacji wynosi

$$\Delta\chi = (\chi_1 - \chi_3) \cdot \sin^2\gamma = 27{,}8 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

5.4. Dynamiczna metoda pomiaru anizotropii

Kryształ zawieszony między biegunami magnesu na cienkiej nici może wykonywać oscylacje kątowe, jeśli zostanie wyprowadzony z położenia równowagi przez obrót o mały kąt ε wokół zawieszenia i pozostawiony swobodnie. Przy zaniedbaniu tłumienia równanie ruchu takiego oscylatora ma postać taką samą jak wahadła torsyjnego

$$I_b\,\ddot{\varepsilon} = -Ak\Delta\chi \sin 2\varepsilon - k\varepsilon \tag{5.24}$$

W tym równaniu I_b jest momentem bezwładności kryształu, a $\ddot{\varepsilon} = d^2\varepsilon/dt^2$ oznacza przyspieszenie kątowe. Pierwszy wyraz po prawej stronie jest momentem siły wywołanym przez pole magnetyczne, drugi wynika z reakcji sprężystej zawieszenia. Korzystając z przybliżenia małych kątów, $\sin 2\varepsilon \cong 2\varepsilon$, równ. (5.24) możemy napisać w postaci

$$\ddot{\varepsilon} + \frac{k}{I_b}(1 + 2A\Delta\chi)\,\varepsilon = 0 \tag{5.25}$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązaniem takiego równania jest funkcja

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega_H t) \tag{5.26}$$

w której ε_0 oznacza kątową amplitudę ruchu, t – czas. Częstość kątową drgań, ω_H, określa czynnik stały w równ. (5.25)

$$\omega_H^2 = \frac{k}{I_b}(1 + 2A\Delta\chi) \tag{5.27}$$

Równanie (5.27) określa częstość drgań w polu magnetycznym. Pod nieobecność pola $A = 0$, a częstość kątowa jest mniejsza i wynosi

$$\omega_0^2 = \frac{k}{I_b} \tag{5.28}$$

Łącząc równania (5.27) i (5.28), otrzymujemy

$$\frac{\omega_H^2 - \omega_0^2}{\omega_0^2} = \frac{T_0^2 - T_H^2}{T_H^2} = 2A\Delta\chi \tag{5.29}$$

Pomiary okresów drgań T_H (w polu magnetycznym) *i* T_0 (z polem wyłączonym) *prowadzą więc bezpośrednio do wyznaczenia wielkości anizotropii kryształu.*

W eksperymencie dynamicznym potrzebna jest również znajomość stałej sprężystości nici. Można ją wyznaczyć na podstawie pomiaru okresu drgań T_r ciała o prostej geometrii, zastępującego kryształ. Na przykład, pręt w kształcie cylindra o długości l i masie m, zawieszony w połowie długości, ma moment bezwładności

$$I_r = \tfrac{1}{12} ml^2$$

a odpowiednia częstość wahań wynika z wzoru

$$\omega_r^2 = \frac{4\pi^2}{T_r^2} = \frac{k}{I_r}$$

Pomiary anizotropii wykonuje się zwykle w celu wyznaczenia głównych podatności kryształu. W rozważanych dotąd prostych sytuacjach pomiary możemy wykonać w trzech różnych kierunkach zawieszenia, kolejno równoległych do każdego z głównych kierunków χ. Uzyskane stąd wielkości anizotropii prowadzą do następującego zbioru równań liniowych:

$$\chi_3 - \chi_1 = a$$

$$\chi_2 - \chi_1 = b$$

$$\chi_3 - \chi_2 = c$$

w których a, b, c są liczbami znanymi z pomiarów. Łatwo jednak dostrzec, że tylko dwie z tych trzech informacji są niezależne, ponieważ wyznacznik charakterystyczny tego układu znika. Dla znalezienia poszczególnych χ_i potrzebujemy nowej, niezależnej informacji, którą najczęściej jest średnia podatność proszkowa $\langle\chi\rangle$ badanej substancji. Metodę jej pomiaru omówimy w następnym punkcie.

Często się zdarza, że nie potrafimy na pierwszy rzut oka odgadnąć kierunków osi głównych w interesującej nas próbce. Jest tak w szczególności wtedy, gdy próbka ma kształt nieregularny i pozbawiona jest płaszczyzn łupliwości, które zawsze ułatwiają rozpoznanie orientacji krystalograficznej. Dowolnie wybrany kierunek zawieszenia może nie odpowiadać żadnej z osi głównych χ. *Przekrój tensora prostopadle do kierunku zawieszenia jest jednak zawsze elipsą.* W szczególności, gdy przez przypadek kierunek ten pokrywa się z osią magnetyczną kryształu (definicja – por. p. 5.9), to przekrój w płaszczyźnie prostopadłej degeneruje się do okręgu. Dla sprecyzowania opisu wybierzmy laboratoryjny układ współrzędnych xyz w taki sposób, że oś z jest równoległa do kierunku zawieszenia i skierowana jest w górę, x jest równoległa do linii $\boldsymbol{H}$, które biegną poziomo, y kompletuje zaś prawoskrętny układ współrzędnych. Ponadto niech $\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{m}$ i $\boldsymbol{n}$ będą wektorami jednostkowymi układu współrzędnych związanego z próbką i wybranego w taki sposób, że $\boldsymbol{n} \| z$, a równoległość $\boldsymbol{l} \| x$ oraz $\boldsymbol{m} \| y$ zachodzi tylko wtedy, gdy orientacja próbki po włączeniu pola nie ulega zmianie. Spełnienie tego warunku oznacza, że $\boldsymbol{l}$ *determinuje kierunek krótszej osi elipsy badanego przekroju,* $\boldsymbol{m}$ zaś kierunek jej osi dłuższej. Mierzona w takim przekroju anizotropia wynosi

$$\Delta\chi = \boldsymbol{l}^T \chi \boldsymbol{l} - \boldsymbol{m}^T \chi \boldsymbol{m} \tag{5.30}$$

Pierwszy z członów prawej strony równ. (5.30) przedstawia wartość χ w kierunku $\boldsymbol{l}$, drugi w kierunku $\boldsymbol{m}$. Oczywiście, musimy znać orientację $\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{m}$, $\boldsymbol{n}$ względem krystalograficznego układu współrzędnych $a_1 a_2 a_3$. Można to osiągnąć przez pomiar periodów identyczności kryształu lub obserwacje w mikroskopie polaryzacyjnym, jeśli właściwości optyczne kryształu są rozpoznane.

Rozwiązanie układu złożonego z dwóch równań (5.30), napisanych dla dwóch różnych kierunków zawieszenia, oraz trzeciego, wynikającego z definicji średniej podatności, prowadzi i w tym ogólniejszym przypadku do wyznaczenia głównych podatności kryształu. Wykonanie większej liczby pomiarów dla szerszego zakresu różnych kierunków zawieszenia pozwala obliczyć χ_i z większą dokładnością przez zastosowanie metody najmniejszych kwadratów, ale nowych informacji nie dostarcza.

5.5. Średnia podatność substancji

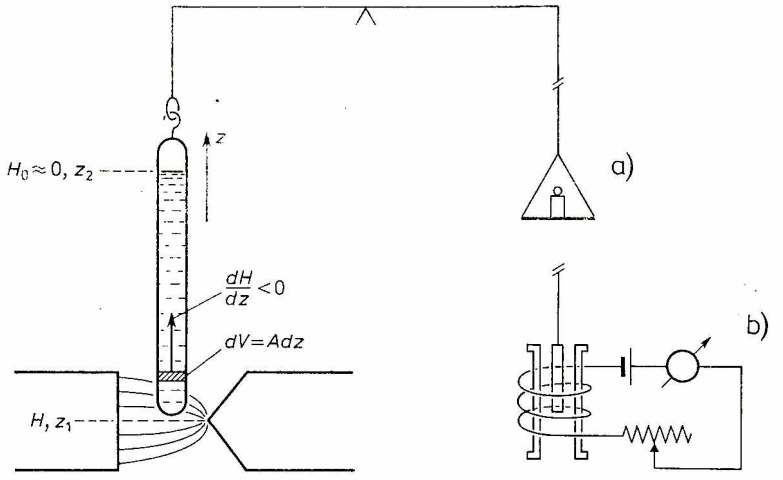
Średnia podatność substancji jest wielkością często używaną dla jej scharakteryzowania, a również łatwo dostępną w drodze bezpośredniego pomiaru. Definiuje się ją jako jedną trzecią śladu tensora podatności, tj.

$$\langle\chi\rangle = \tfrac{1}{3}\operatorname{Tr}\chi = \tfrac{1}{3}(\chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33}) \tag{5.31}$$

Wybór takiej definicji podyktowany jest faktem, że ślad każdego tensora drugiego rzędu jest niezmiennikiem każdej transformacji układu współrzędnych, która pozostawia go ortogonalnym i prawoskrętnym. Taką też podatność będzie miał proszek, złożony z drobnych kryształków substancji, starannie wymieszanych w taki

sposób, by każdy kierunek kryształu reprezentowany był w proszku jednakowo często.

Najbardziej rozpowszechniona a zarazem dokładna metoda pomiaru średniej podatności magnetycznej opisana została przez Gouya [14] (rys. 5.6). Można ją równie dobrze stosować do badania substancji izotropowych, polikrystalicznych, a także anizotropowych. Obszerniejszy niż w tym punkcie przegląd metod pomiaru $\langle\chi\rangle$ znaleźć można, na przykład, w doskonałej monografii Batesa [15].



Rys. 5.6. Siła działająca na próbkę proszku diamagnetycznego w polu niejednorodnym

W metodzie Gouya korzysta się z siły, działającej na próbkę magnetyka w niejednorodnym polu magnetycznym. Sproszkowana substancja zawarta jest w ampułce szklanej, o jednolitym przekroju wzdłuż całej długości. Zawiesza się ją na jednym z ramion wagi i wstawia w obszar pola w taki sposób, by dolny koniec próbki znalazł się w obszarze największego natężenia pola, natomiast górny powinien przypadać na obszar znacznie mniejszego natężenia pola. Jeśli próbka jest diamagnetykiem i nie wykazuje efektów anizotropowych, to w tych warunkach działa na nią siła skierowana pionowo do góry, przez co jej efektywny ciężar maleje. Różnicę tę możemy mierzyć używając odważników albo stosując elektrodynamiczną metodę równoważenia (rys. 5.6*b*). Związek między podatnością materiału a wielkością siły wynika z następującego rozumowania.

Siła działająca na element objętości proszku, $dV = Adz$, zależy od wielkości indukowanego przez pole momentu magnetycznego, $P_m = IdV$. A jest powierzchnią przekroju poprzecznego ampułki, a I – namagnesowaniem substancji. Siła działająca na element objętości skierowana jest zatem wzdłuż osi z i wynosi

$$dF_z = \mu_0 IdV \cdot \frac{dH}{dz} = \mu_0 \langle\psi\rangle HA \frac{dH}{dz} dz =$$

$$= \mu_0 A \langle\psi\rangle HdH$$

Całkując między początkiem (natężenie pola H) i końcem próbki (natężenie pola H_0), otrzymamy siłę działającą na całą próbkę

$$F_z = \int_H^{H_0} \mu_0 A \langle \psi \rangle H dH = \frac{1}{2} \mu_0 A \langle \psi \rangle (H_0^2 - H^2) \tag{5.32}$$

lub w przybliżeniu (jeśli H_0 można zaniedbać)

$$F_z = -\tfrac{1}{2} \mu_0 A \langle \psi \rangle H^2 \tag{5.33}$$

Znak minus wynika z tego faktu, że siła działająca na próbkę o ujemnej średniej podatności skierowana jest zgodnie z kierunkiem osi z. Dla osiągnięcia dobrej dokładności wysokość próbki nie powinna być mniejsza niż 15 cm, średnica ampułki winna zaś być tylko trochę mniejsza od odległości między nabiegunnikami magnesu. Dokładność wyników można zwiększyć, wykonując pomiary porównawcze, zwykle w odniesieniu do czystej wody, umieszczonej w tej samej ampułce i w tym samym miejscu pola. Takim postępowaniem eliminuje się błędy związane ze zmiennymi warunkami eksperymentu. Podatność wody w różnych temperaturach podana jest w tab. 5.1. W dokładniejszych pomiarach trzeba również zadbać o zastąpienie powietrza zawartego w ampułce azotem lub wodorem. Powietrze, dzięki obecności tlenu, wykazuje małą dodatnią podatność, która w temperaturze pokojowej wynosi $0{,}36 \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$.

Tabela 5.1

Podatność wody destylowanej w funkcji temperatury [1]

t, °C	1	10	30	70
$-\psi \cdot 10^6$	9,034	9,05	9,07	9,10

Metoda Gouya, w zasadzie prosta i dokładna, ma jednak tę niedogodność, iż z jej pomocą mierzy się objętościową podatność substancji. Tymczasem zwykle potrzebujemy wielkości podatności odniesionej do jednostki masy. Przeliczenie jednej z tych wielkości na drugą jest bardzo proste, jeśli zajmujemy się badaniem cieczy lub gazów; nie jest to takie łatwe z proszkiem, którego gęstość zależy od sposobu sprasowania w rurce. Trudności te znikają w metodzie Faradaya, w której używa się nabiegunników magnesu o takim kształcie, by iloczyn $H(\partial H/\partial z)$ był stały w kierunku zawieszenia próbki. Dzięki temu siła działająca na elementy objętości w dwóch różnych punktach pola jest taka sama i nie jest potrzebne całkowanie na całą objętość próbki. W metodzie Faradaya otrzymujemy więc bezpośrednio podatność jednostki masy substancji. Dalszą jej zaletą jest fakt, iż pomiary możemy wykonywać ze znacznie mniejszymi próbkami, bez ograniczenia dokładności. Szczegóły aparaturowe tej metody i opis jej zastosowania do badania próbek o masie nie większej niż 20 miligramów w zakresie temperatur od 5 do 300 K znaleźć można w pracy Morrisa [16]. Podana jest tam również metoda eliminowania błędów wynikających z obecności ładunku elektrostatycznego w świeżo sproszkowanej próbce nieprzewodzącego materiału. Opis innych jeszcze metod znaleźć można również w monografii Batesa [15].

5.6. Zastosowanie modelu gazu zorientowanego do opisu podatności kryształów i cząsteczek

W punkcie 5.1 wykazaliśmy, że małe wartości podatności diamagnetyków powodują, iż pole wewnętrzne w krysztale jest praktycznie takie samo, jak pole przyłożone. Taka sytuacja jest nadzwyczaj rzadka wśród różnych fizycznych właściwości kryształów, a jednocześnie bardzo korzystna. Badając relacje między właściwością kryształu i cząsteczki, możemy w tej sytuacji zastosować bezpośrednio relacje (4.9) lub (4.11).

Tensor podatności kryształu utworzonego z jednego mola cząsteczek oznaczać będziemy przez χ, tensor cząsteczki zaś przez $\mathbf{K}$. Uważać też będziemy, że ślady obu tensorów są sobie równe

$$\mathrm{Tr}\,\chi = \mathrm{Tr}\,\mathbf{K}$$

Sumowania udziałów poszczególnych cząsteczek dokonywać będziemy w makroskopowym układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$, o osiach równoległych do ortogonalnego układu osi krystalograficznych. W układach o symetrii nie niższej niż układu ortorombowego można bezpośrednio posługiwać się układem *abc*, oznaczanym często przez $a_1 a_2 a_3$. W układzie jednoskośnym trzeba dokonać wpierw ortogonalizacji do $a^* bc$ lub abc^*, wybierając taką wersję ortogonalizacji, która nie narusza kierunku poślizgu równoległego do osi, odpowiednio, *c* lub *a*. Jeśli kierunkiem poślizgu jest przekątna komórki elementarnej, a także w układzie trójskośnym, ortogonalizacja może być dokonana dowolnie.

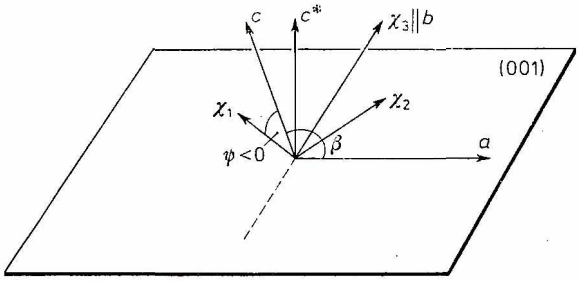
Oznaczenia wartości własnych, χ_1, χ_2, χ_3 i osi własnych $X_1 X_2 X_3$ oraz opis ich orientacji względem $x_1 x_2 x_3$ zostały wprowadzone po raz pierwszy przez Krishnana i współpracowników [10]. Późniejsza modyfikacja, dokonana przez Lasheena [17], dotyczy jedynie innego oznaczenia χ_i w układzie jednoskośnym. Podajemy niżej konwencję z uwzględnieniem tych zmian, dziś powszechnie przyjętą.

1. *W kryształach posiadających oś symetrii o krotności wyższej niż 2 powierzchnia reprezentująca wszystkie właściwości fizyczne o tensorach rzędu drugiego ma symetrię obrotową*, przy czym oś obrotu pokrywa się z kierunkiem tej osi (zasada Naumanna). Dlatego tylko dwie wartości są potrzebne do opisu właściwości magnetycznych kryształu: $\chi_{\parallel}$ i $\chi_{\perp}$, odpowiednio równolegle i prostopadle do osi symetrii. Jedna z osi głównych, zwykle X_3, jest równoległa do osi symetrii, pozostałe mogą być wybrane dowolnie. Ponieważ $\chi_{\parallel}$ i $\chi_{\perp}$ mogą mieć wartości dowolne, przypadkowi temu odpowiadają dwa stopnie swobody.

2. *W kryształach ortorombowych powierzchnia reprezentująca χ jest elipsoidą trójosiową, której osie pokrywają się z a, b, c.* Osie własne χ mają więc kierunki ustalone w przestrzeni, a trzy różne wartości własne, oznaczane przez χ_a, χ_b, χ_c, mogą mieć wartości dowolne. Odpowiada to trzem stopniom swobody.

3. W kryształach należących do układu jednoskośnego wartości własne oznacza się przez χ_1, χ_2, χ_3, przy czym tradycyjnie wybiera się $\chi_3 \| b$; wtedy χ_1 i χ_2 leżą w płaszczyźnie (010). Kąt zawarty między X_1 i kierunkiem [100] oznaczany jest przez θ. Niekiedy używa się kąta zawartego między X_1 i [001], oznaczając go

przez ψ. Kąty θ i ψ uważane są za dodatnie, jeśli znajdują się wewnątrz kąta β; na zewnątrz niego są ujemne. Przykład orientacji z $\psi < 0$ przedstawiony jest na rys. 5.7. W drugiej, nowszej konwencji X_2 oraz χ_2 przyjmuje się za równoległe do osi b, a orientację X_1 i X_3 w płaszczyźnie (010) opisuje się podobnie jak poprzednio. *Elipsoida reprezentująca χ ma w układzie jednoskośnym cztery stopnie swobody: trzy wartości własne i kąt orientacji* w płaszczyźnie (010).



Rys. 5.7. Przykład orientacji kierunków głównych χ w krysztale jednoskośnym

4. W układzie trójskośnym nie ma ograniczeń nałożonych przez symetrię na wartości własne ani na orientację osi własnych χ. W tym przypadku elipsoida ma maksymalną liczbę sześciu stopni swobody.

Jak widzimy, wybór makroskopowego układu współrzędnych $x_1 x_2 x_3$ i osi własnych tensora, $X_1 X_2 X_3$, jest jednoznaczny i opiera się na symetrii kryształu oraz na wybranej konwencji oznaczeń. Podobnie jest z wyborem mikroskopowego układu współrzędnych dla wyrażenia tensora **K**: jest on zdeterminowany symetrią grupy węzła, G_s. Jeśli obejmuje ona tylko centrum symetrii lub jest asymetryczna, to wybór $u_1 u_2 u_3$ jest dowolny, a w takim układzie **K** ma maksymalną liczbę sześciu niezerowych składowych, odpowiadającą sześciu stopniom swobody. Wyższa symetria G_s precyzuje w przestrzeni kierunki niektórych osi układu współrzędnych i jednocześnie redukuje liczbę stopni swobody **K**, podobnie jak czyni to grupa wymienna z tensorem makroskopowym.

Ogólny związek, łączący podatność magnetyczną kryształu z podatnościami cząsteczki, można zapisać w postaci analogicznej do równ. (4.9)

$$\chi(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{Z} \sum_{r=1}^{Z} \mathbf{c}^{(r)T} \mathbf{K} \mathbf{c}^{(r)} \tag{5.34}$$

Tensor kryształu, $\chi(x_1 x_2 x_3)$, zdefiniowany jest w układzie krystalograficznym, w którym działają operacje symetrii grupy wymiennej, określone macierzami $\mathbf{A}_r$. Liczba tych operacji wynosi Z i dokładnie odpowiada liczbie cząsteczek zawartych w komórce elementarnej. Tensor mikroskopowy zdefiniowany jest w układzie $u_1 u_2 u_3$, w którym działają operacje symetrii grupy węzła. Determinują one liczbę niezerowych składowych **K**. Każdą z macierzy orientacji $\mathbf{c}^{(r)}$ otrzymuje się z $\mathbf{c}^{(1)}$ przez działanie operacją $\mathbf{A}_r$ [p. równ. (4.8)]:

$$\mathbf{c}^{(r)T} = \mathbf{A}_r \mathbf{c}^{(1)T}$$

Oznaczając zatem

$$\mathbf{c}^{(1)T}\mathbf{K}\mathbf{c}^{(1)} = \mathbf{K}^* \tag{5.35}$$

możemy równ. (5.34) zapisać w postaci zawierającej *explicite* operacje $\mathbf{A}_r$

$$\chi(x_1\, x_2\, x_3) = \frac{1}{Z}\sum_r \mathbf{A}_r \mathbf{K}^* \mathbf{A}_r^T \tag{5.36}$$

Tensor $\mathbf{K}^*$ nie jest niczym innym, jak tylko tensorem cząsteczki 1, wyrażonym w układzie makroskopowym.

Przykłady zastosowania tych związków do konkretnych struktur, a mianowicie dla benzenu (problem 5.11.1) i heksachlorobenzenu (problem 5.11.2) przedstawione są przy końcu tego rozdziału.

5.7. Wyniki doświadczalne badań podatności kryształów i cząsteczek

Przegląd poznanych magnetycznych właściwości kryształów, przede wszystkim molekularnych, zestawiony jest w tab. 5.2. Przy układaniu tabeli nie podjęto szczególnych starań, by uczynić ją kompletną. Zwrócono raczej uwagę na wyszukanie nowszych danych strukturalnych, ponieważ dane te rzutują w zasadniczy sposób na wyniki uzyskane dla cząsteczek. Przeliczonych zostało od nowa kilkanaście przypadków budzących wątpliwości.

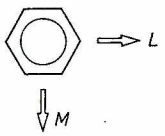
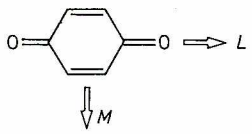
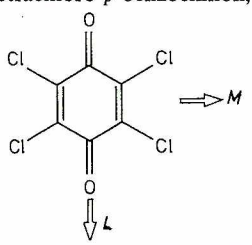
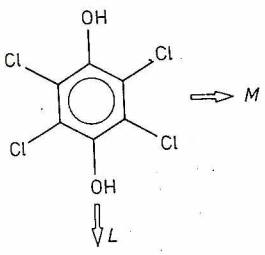
W zestawieniu interesujące są w pierwszym rzędzie *benzen, naftalen i antracen*, reprezentujące związki aromatyczne. Te trzy związki są również w pewnym sensie *wzorcami* dla poszukiwań teoretycznych, zmierzających do wyjaśnienia przyczyn anizotropii cząsteczek.

Przy sporządzaniu tabeli koncentrowano również uwagę na problemach, które wynikają z badań magnetycznych właściwości kryształów i cząsteczek. W tym celu włączone zostały do tabeli podstawowe informacje, potrzebne do przejścia od właściwości kryształu do właściwości cząsteczki, zgodnie z modelem gazu zorientowanego. Należą do nich parametry komórki elementarnej i symbol grupy przestrzennej, stanowiące metrykę identyfikacyjną określonej fazy krystalicznej. *Właściwości kryształu opisują wartości własne* χ_i *i orientacja osi własnych*, podane według konwencji przyjętej w p. 5.6. Tabele kosinusów kierunkowych zaczerpnięto z prac opisujących struktury kryształów. Jednak nie wszyscy autorzy podają orientację osi cząsteczki w sposób jednolity, odpowiadający orientacji układu trzech osi symetrii cząsteczki LMN względem ortogonalnego układu osi krystalograficznych. W takich przypadkach punktem wyjścia było równanie najlepszej płaszczyzny cząsteczki, definiujące kierunek osi N. Dla płaskich cząsteczek jest to kierunek zadany najbardziej dokładnie. Jeśli cząsteczka nie jest płaska, wybór trzech ortogonalnych osi może nie być jednoznaczny; w takim przypadku podatności K_L, K_M i K_N mają znaczenie umowne.

Najlepszą płaszczyznę prowadzono z reguły przez atomy węgla szkieletu; jeśli wybór był inny, zaznaczono to w tabeli. Kierunki pozostałych osi poszukiwane

Tabela 5.2

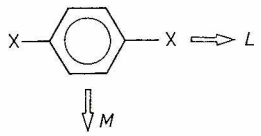
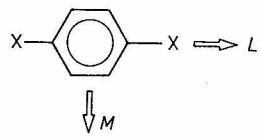
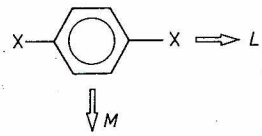
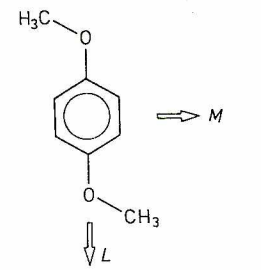
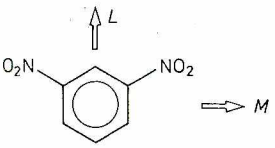
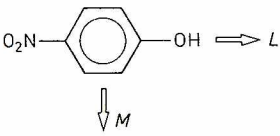
Magnetyczne właściwości kryształów i cząsteczek oraz podstawowe informacje o kryształach molekularprzez 10. Podatności molowe χ lub K podane są w jednostkach $m^3 \cdot mol^{-1}$; dla otrzymania ich w jednostczone są w nawiasach kątowych

Lp.	Nazwa związku	Opis struktury	Geometria cząsteczki
1	2	3	4
1	Benzen, C_6H_6 	ortorombowa *Pbca*, $Z = 4$ $a = 0{,}746$ $b = 0{,}9666$ $c = 0{,}7033$ (270 K) [18]	cz. płaska: swobodna — sym. 6/*mmm*, w kryszt. $\bar{1}$ (odchyl. od pełnej sym. niewielkie). W eksperymencie cz. przejawia sym. od 2/*m* do 6/*mmm* [19]
2	1,4-Benzochinon, $C_6H_4O_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}7055$ $b = 0{,}6795$ $c = 0{,}5767$ $\beta = 101{,}47°$ [23]	cz. płaska (odchyl. atomów +0,0007 nm): swobodna — sym. *mmm*, w kryszt. $\bar{1}$ [23]
3	Tetrachloro-*p*-benzochinon, $C_6Cl_4O_2$ 	jednoskośna $P2_1/c$, $Z = 2$ $a = 0{,}8708$ $b = 0{,}5755$ $c = 0{,}8603$ $\beta = 105{,}85°$ [25]	pierścień chinon. płaski — śr. odchyl. podstawników 0,005 nm, co odpowiada zgięciu C—Cl o kąt 1,5°, a C=O o kąt 2,1°
4	Tetrachlorohydrochinon, $C_6Cl_4(OH)_2$ 	jednoskośna $P2_1/c$, $Z = 2$ $a = 0{,}8214$ $b = 0{,}4843$ $c = 1{,}2441$ $\beta = 123{,}82°$ [27]	cz. płaska

nych. Parametry sieci podano w nanometrach; dla otrzymania ich w Å należy dane z tabeli pomnożyć kach układu cgsM ($cm^3 \cdot mol^{-1}$) należy dane z tabeli pomnożyć przez $10^6/4\pi$. Średnie wartości umiesz-

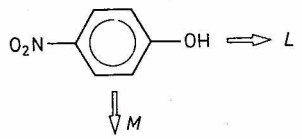
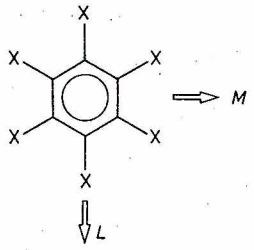
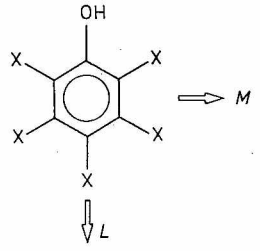
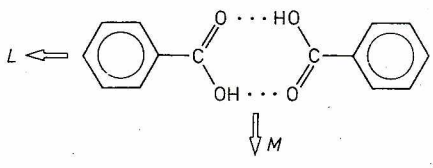
Podatność kryształu × 10^{12}	Macierz orientacji osi *LMN* cząsteczki × 10^4	Podatność cząsteczki × 10^{12}
5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$	a b c [22]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$
689 819 476 770 [20] (261 K)	−2756,5 9608,1 −296,6	438 438 1189 [20]
689 819 476 770 [21] (261 K)	−6486,8 −1633,9 7433,2	437 405 1224 [22]
	7093,9 2239,4 6683,0	
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ	a^* b c [23]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$
503 340 843 325 +31,2° [11]	3120 8178 4835	305 361 843 [24]
482 323 820 305 +30,7° [17]	4207 −5740 7025	289 339 819 [17]
	8522 −153 −5229	
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ	a^* b c [25]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17]
− 1180 1460 1209 +90° [26]	5390 8306 −1399	1061 1238 1740
1346 1238 1530 1271 +90° [17]	2604 −64 9655	
	−8011 5569 2197	
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [17]	a^* b c [27]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17]
1517 1301 1624 1626 +29,9°	9820 −1080 1550	1294 1436 1821
	−2010 −6940 6910	
	−350 7100 7030	

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
5	1,4-Dichlorobenzen, $C_6H_4Cl_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}480$ $b = 0{,}578$ $c = 0{,}399$ $\beta = 113°$ [28]	cz. płaska, reg. sześciobok; sym. podstawiona ma sym. $\bar{1}$ [28]
6	1,4-Chlorobromobenzen, C_6H_4ClBr 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}520$ $b = 0{,}586$ $c = 0{,}411$ $\beta = 113{,}2°$ [29]	cz. płaska, reg. sześciobok; sym. podstawiona ma sym. $\bar{1}$ [28]
7	1,4-Dibromobenzen, $C_6H_4Br_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}536$ $b = 0{,}575$ $c = 0{,}410$ $\beta = 112{,}63°$ [30]	cz. płaska, reg. sześciobok; sym. podstawiona ma sym. $\bar{1}$ [28]
8	1,4-Dimetoksybenzen, $C_6H_4(OCH_3)_2$ 	ortorombowa $Pbca$, $Z = 4$ $a = 0{,}729$ $b = 0{,}630$ $c = 1{,}655$ [31]	pierścień benzenowy płaski: sym. $\bar{1}$ [31]
9	1-3-Dinitrobenzen, $C_6H_4(NO_2)_2$ 	ortorombowa $Pbn2_1$, $Z = 4$ $a = 1{,}320$ $b = 1{,}397$ $c = 0{,}380$ [33]	atomy C i N leżą w jednej płaszczyźnie, grupy NO_2 są z niej wykręcone o kąty 11,8° i 9,6°
10	α-*p*-Nitrofenol, $C_6H_4(OH)(NO_2)$ 	jednoskośna $P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 1{,}166$ $b = 0{,}878$ $c = 0{,}6098$ $\beta = 107{,}53°$ [34]	pierścień benzenowy płaski ($\pm 0{,}0004$ nm), pł. NO_2 tworzy z nim kąt 1,5°

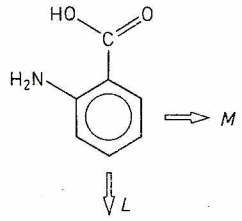
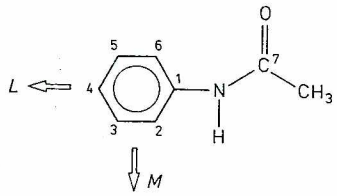
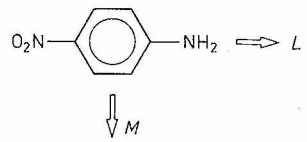
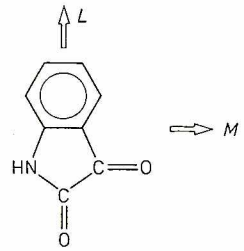
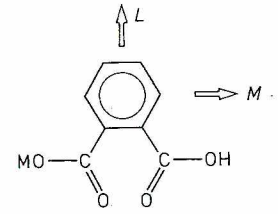
5					6				7			
$-\langle\chi\rangle$	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	ψ	a	b	c^*	[17]	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	[17]
1073	880	1334	1004	+86,9°	[11]	7898	−6116	474	984	632	1510	
1042	846	1304	976	+87,4°	[17]	4417	6206	6478				
						4255	4909	−7602				
$-\langle\chi\rangle$	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	ψ	[17]	a	b	c^*	[17]	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	[17]
1158	971	1411	1092	+87,2°		8092	−5871	−213		1101	753	1621	
						4752	6328	6112					
						3527	4993	−7915					
$-\langle\chi\rangle$	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	ψ		a	b	c^*	[17]	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	[17]
1258	1084	1489	1199	+87,0°	[11]	7995	−5994	131		1220	886	1718	
1274	1093	1517	1211	+87,1°	[17]	4585	6267	6295					
						3891	4951	−7759					
						(orient. uśredn.)							
$-\langle\chi\rangle$	$-\chi_a$		$-\chi_b$	$-\chi_c$	[32]	a	b	c	[31]	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	[32]
1089	1313±2		1084±4	870±4		290	3635	9313		824±5	988±9	1455±6	
						5499	−7836	2887					
						8348	5038	−2228					
$-\langle\chi\rangle$	$-\chi_a$		$-\chi_b$	$-\chi_c$		a	b	c	[32]	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	[32]
866	548		720	1330	[26]	5786	−7238	3744		628±87	524±26	1505±84	
886	567±29		740±30	1351±58	[32]	8109	5596	−1713					
						871	−4048	−9103					
$-\langle\chi\rangle$	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	θ	[35]	a	b	c^*	[34]	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	[35]
825	604	1033	838	−40°		−8417	−4426	3094		621	560	1293	
						762	−6646	−7433					
						5346	−6020	5931					

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
11	β-*p*-Nitrofenol, $C_6H_4(OH)(NO_2)$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 4$ $a = 1{,}5403$ $b = 1{,}1117$ $c = 0{,}3785$ $\beta = 107{,}10°$ [34]	pierścień benzenowy płaski ($\pm 0{,}0002$ nm), pł. NO_2 tworzy z nim kąt 7,2°
12	Heksachlorobenzen, C_6Cl_6 	jednoskośna PC_1/c, $Z = 2$ $a = 0{,}808$ $b = 0{,}387$ $c = 1{,}665$ $\beta = 117{,}0°$ [36]	cz. płaska o kształcie sześcioboku [36]
13	Heksachlorobenzen (wersja II)	$P2_1/n$, $Z = 2$ $a = 0{,}80476(8)$ $b = 0{,}38363(5)$ $c = 1{,}48208(29)$ $\beta = 92{,}134(14)°$ [37]	szkielet C jest płaski ($\pm 0{,}00008$ nm), 3 kolejne atomy Cl są wychyl. o (14, 20, 15)$\cdot 10^{-4}$ nm. Sym. w kryszt. bliska 6/*mmm* [37]
14	Pentachlorofenol C_6Cl_5OH 	jednoskośna $C2/c$, $Z = 8$ $a = 2{,}911$ $b = 0{,}4930$ $c = 1{,}209$ $\beta = 93{,}63°$ (dane dla odmiany nisko-temp. [39]). Kr. jest dimorficzny, $t_p = 63°C$ [40, 41]	pierścień benzenowy płaski (por. poz. 13) [39]
15	Kwas benzoesowy (dimer) $(C_6H_5COOH)_2$ 	jednoskośna $P2_1/c$, $Z = 4$ $a = 0{,}552$ $b = 0{,}514$ $c = 2{,}190$ $\beta = 97°$ [42]	cz. w kryszt. są całkowicie zasocj. w centrosymetr. dimery, połączone 2 wiązaniami typu OH···O [42]

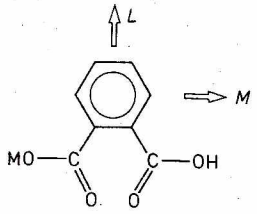
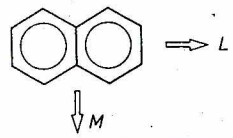
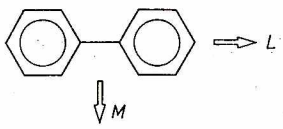
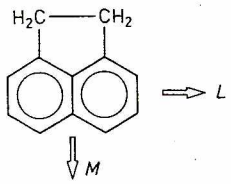
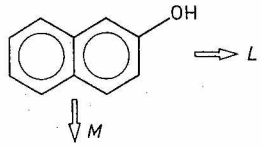
5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [35]	a b c^* [34]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [35]
825 621 1221 633 −5°	9208,3 3882,2 368,9 −3848,2 8892,6 2472,5 631,9 −2418,7 9682,5	627 588 1260
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ	a b c^* [17]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [32]
1830 1626 1712 2150 +53° [11] 1854 1661 1733 2168 6° [32]	9253 1988 3229 2590 2907 −9212 2691 −9375 −2202	1663 1663 2229
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [13, 38]	a b c^* [22]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [22]
1854 1661 1733 2165 93,6°	8952,2 3080,0 −3220,4 2511,4 2482,6 9355,6 3681,1 −9184,2 1449,0	1645 1654 2261
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [32]	a^* b c [39]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [32]
1778 1576 1889 1871 81,4°	9814 769 1758 1778 −7094 −6823 651 7006 −7114	1577 1575 2184
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [43–45]	a b c^* [22]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [22]
885 638 1039 979 −42°	2118 7189 6621 −8229 −2342 5176 5276 −6546 5420	689 588 1378

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
16	Kwas antranilowy, $C_6H_4NH_2COOH$ 	ortorombowa *Pcn2*, $Z = 8$ $a = 1{,}283$ $b = 1{,}077$ $c = 0{,}928$ (dwa zbiory cz. symetrycznie niezależne) [17]	pierścień benzenowy pofałdowany ($\pm 0{,}0015$ nm), cz. zasocj. w pary $A+B$: cz. obojętna + jon obojnaczy [17]
17	Acetanilid, $C_6H_5NHCOCH_3$ 	ortorombowa, *Pbca*, $Z = 8$ $a = 1{,}9640$ $b = 0{,}9483$ $c = 0{,}7979$ [46]	cz. występuje w formie amidowej, atomy leżą w 2 płaszczyznach [46]
18	*p*-Nitroanilina, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$ 	jednoskośna $P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 1{,}2336$ $b = 0{,}607$ $c = 0{,}8592$ $\beta = 91{,}45°$ [47]	pierścień benzenowy płaski, podstawniki wykręcone z pł. pierścienia (NO_2: 1,9°, NH_2: 16°) [47]
19	Izatyna $C_8H_5O_2N$ 	jednoskośna $P2_1/c$, $Z = 4$ $a = 0{,}619$ $b = 1{,}446$ $c = 0{,}717$ $\beta = 94{,}82°$ [49]	cz. płaska w granicach błędu dośw. [49]
20	Wodoroftalan sodu, $C_6H_4(COOH)(COONa)$ 	ortorombowa *B2ab*, $Z = 8$ $a = 0{,}676$ $b = 0{,}931$ $c = 2{,}642$ [50]	wszystkie atomy C leżą w płaszczyźnie, pł. grup karbonylowych tworzą z nią kąty 21° i 65° [50]

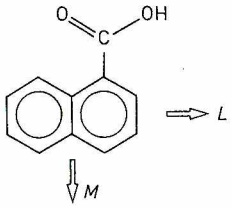
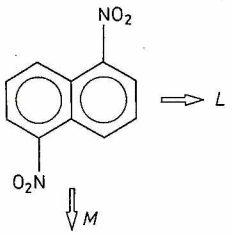
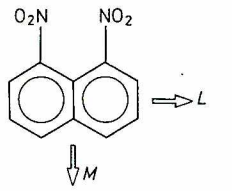
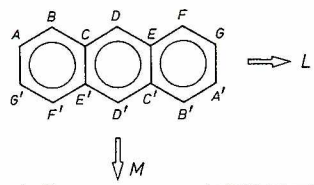
5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 993 1414 745 820	cząsteczka A [17] a b c 3109 −2934 9038 1865 9470 2624 −9304 837 3568 cząsteczka B [17] a b c −2897 3713 8823 2138 9295 −3014 9356 −1045 3388	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 725 739 1514
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 907 721 834 1169	a b c [17] 9289 −1404 3428 3073 8211 −4811 2074 −5512 −8082	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 701 557 1465
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ 837 628 1191 690 −47° [17] 833 604 1220 675 −47° [48]	a^* b c [47] 7501 −4334 −4994 730 8030 −5915 6563 4077 6348	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ 653 540 1317 [17] 630 514 1355 [48]
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [17] 1020 722 1556 781 +22°	a b c^* [49] 1814 −9815 611 9095 1911 3694 3736 123 −9261	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 779 720 1561
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 1450 994 994 1130	a b c [50] 2382 4578 −8565 4873 −8192 −3024 8368 3390 4300	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 743 961 1685

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
21	Wodoroftalan potasu, $C_6H_4(COOH)(COOK)$ 	ortorombowa $P2_12_12$, $Z = 4$ $a = 0{,}647$ $b = 0{,}961$ $c = 1{,}326$ [50]	wszystkie atomy C leżą w płaszczyźnie [50]
22	Naftalen, $C_{10}H_8$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}8235$ $b = 0{,}6003$ $c = 0{,}8658$ $\beta = 122{,}92°$ [51]	cz. płaska (±0,0007 nm) [51]
23	Bifenyl, $(C_6H_5)_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}8124$ $b = 0{,}5635$ $c = 0{,}9153$ $\beta = 95{,}1°$ [52, 53]	cz. płaska w granicach błędu dośw. [52]
24	Acenaften $C_{10}H_6(CH_2)_2$ 	ortorombowa $Pcm2_1$, $Z = 4$ $a = 0{,}8290$ $b = 1{,}4000$ $c = 0{,}7225$ (15°C, dwa zbiory cz. symetrycznie niezależne) [54]	cz. płaska, w kryszt. ma sym. m [54]
25	β-Naftol, $C_{10}H_7OH$ 	jednoskośna Ia, $Z = 8$ $a = 0{,}8185$ $b = 0{,}5950$ $c = 3{,}629$ $\beta = 119{,}87°$ (dwa zbiory cz. symetrycznie niezależne) [55]	cz. w krysztale jest asymetryczna [55]

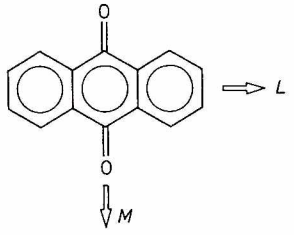
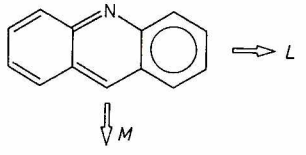
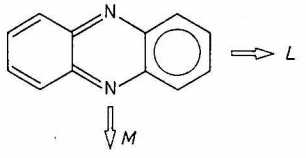
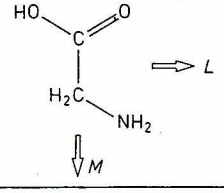
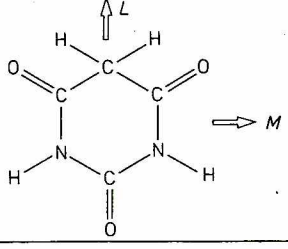
5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 1570 1123 1046 1246	a b c [50] 2382 4578 −8565 4873 −8192 −3024 8368 3390 4300	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 834 1104 1801
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [24] 1169 704 1840 962 +12°	a b c^* [51] −4379 −2103 8741 −3207 −8718 −3704 8399 −4425 3143	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ 705 677 2124 [24] 705 678 2122 [22]
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ $\dot{\psi}$ 1293 797 1841 1243 +20° [10] 1312 847 1821 1268 +22° [17]	a b c^* [17] 2966 −256 9545 5355 −8233 −1881 7928 5669 −2243	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 851 775 2310
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ 1404 1478 906 1830 [10] 1374 1444 905 1773 [17]	cząsteczka A [54] a b c 0 10000 0 10000 0 0 0 0 10000 cząsteczka B [54] a b c 0 10000 0 4772 0 8788 8788 0 −4772	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 905 886 2331
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ 1219 783 1864 1010 +9,4° [10] 1219 789 1861 1006 +11° [17]	cząsteczka A [17] a b c^* −4005 2430 8835 2913 −8918 3438 8625 4269 2718 cząsteczka B [17] a b c^* −4190 −1616 8936 3860 8610 3305 −8188 4954 −2902	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 803 652 2202

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
26	Kwas naftoesowy, $C_{10}H_7COOH$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 4$ $a = 3{,}112$ $b = 0{,}387$ $c = 0{,}692$ $\beta = 92{,}2°$ [56]	pierścień naftalenowy płaski ($\pm 0{,}004$ nm) [56]
27	1,5-Dinitronaftalen, $C_{10}H_6(NO_2)_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}776$ $b = 1{,}632$ $c = 0{,}370$ $\beta = 101{,}8°$ [57]	cz. ma centrum sym.; pł. grup nitrowych tworzą z pierścieniem kąt 48,7° [57]
28	1,8-Dinitronaftalen, $C_{10}H_6(NO_2)_2$ 	ortorombowa $P2_12_12_1$, $Z = 4$ $a = 1{,}1352$ $b = 1{,}4934$ $c = 0{,}5376$ [59]	cz. jest asym. i niepłaska; grupy nitrowe obrócone względem pierścienia w tę samą stronę o kąty 45,1° i 41,7° [59]
29	Antracen, $C_{14}H_{10}$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}8562$ $b = 0{,}6038$ $c = 1{,}1184$ $\beta = 124{,}70°$ (290 K) [60]	cz. płaska ($\pm 0{,}0004$ nm), ma sym. *mmm* [60]

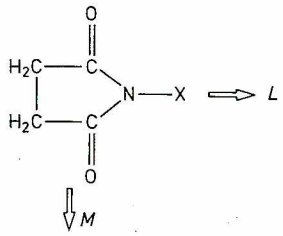
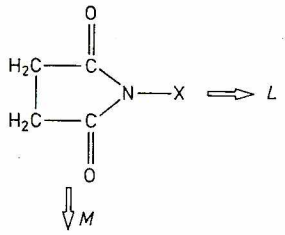
5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [17] 1349 820 1069 2157 −10°	a^* b c [56] 7646 2472 5952 6441 −3217 −6939 238 9152 −4022	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 886 741 2419
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [58] 1347 2503 686 847 118°	pierścień naftalenowy [58] a b c^* 2132 −8982 3845 8867 3431 3098 −4102 2749 8696 grupa nitrowa [58] a b c^* −4799 7904 3808 −8535 −3202 −4111 −2029 −5223 8282	$-K_1$ $-K_2$ $-K_3$ [58] 911 621 2509 orient. osi gł. **K** [58] L M N K_1 −9599 −1391 2433 K_2 −953 9784 1834 K_3 −2636 1528 −9524
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ 1347 2121 689 1232 [12] 1347 2146 745 1148 [22]	pierścień naftalenowy [59] a b c L 1047 −9742 −1997 M 6567 −831 7495 N −7468 −2097 6311 grupa nitrowa 1 [59] a b c u −3618 8885 2822 v −97 2990 −9540 w −9320 −3479 −996 grupa nitrowa 2 [59] a b c u 1961 9713 1346 v −595 1487 −9866 w −9783 1855 870	$-K_1$ K_2 $-K_3$ [22] 1023 538 2481 orient. osi gł. **K** [22] L M N K_1 9232 −3635 −1247 K_2 −3825 −9003 −2077 K_3 341 −2384 9706
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ 1635 949 2662 1293 +8° [24] 1686 964 2727 1367 +8° [61] 1634 910 2675 1317 +9,4° [32]	a b c^* −4940,9 −1273,8 +8600,3 −3175,2 −8944,4 −3149,0 +8093,5 −4286,7 +4014,9 (290 K, por. przykład 3.7.9)	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ 952 787 3164 [24] 908 922 3071 [22] 966 962 3128 [61] 910 902 3088 [32]

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
30	Antrachinon, $C_{14}H_8O_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}5810$ $b = 0{,}3942$ $c = 0{,}7865$ $\beta = 102{,}72°$ [62]	cz. płaska w granicach błędu dośw. [49]
31	Antrachinon (wersja II)	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}583$ $b = 0{,}397$ $c = 0{,}789$ $\beta = 102{,}5°$ [63]	(por. poz. 30)
32	Akrydyna III, $C_{13}H_9N$ 	jednoskośna $P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 1{,}1375$ $b = 0{,}5988$ $c = 1{,}3647$ $\beta = 98{,}97°$ [64]	cz. zgięta wzdłuż N—C^5; kąt między normalnymi do obu połówek wynosi 2,1° [64]
33	α-Fenazyna $C_{12}H_8N_2$ 	jednoskośna $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}322$ $b = 0{,}5061$ $c = 0{,}7088$ $\beta = 109{,}22°$ [65]	cz. płaska w granicach błędu dośw.; sym. swob. *mmm*, w kryszt. $\bar{1}$ [65]
34	Glicyna, $CH_2(NH_2)COOH$ 	jednoskośna $P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 0{,}5102$ $b = 1{,}197$ $c = 0{,}54575$ $\beta = 111{,}7°$ [67]	atomy C i O leżą w jednej płaszczyźnie [67]
35	Kwas barbiturowy (dwuwodny) $C_4H_4N_2O_3 \cdot 2H_2O$ 	ortorombowa $Pnma$, $Z = 4$ $a = 1{,}274$ $b = 0{,}624$ $c = 0{,}889$ cz. leżą w pł. sym. (010) i tworzą sieć powiązaną wiąz. wodor. [68]	cz. ma sym. *mmm* [68]

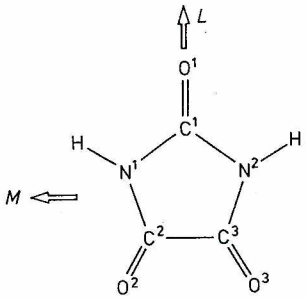
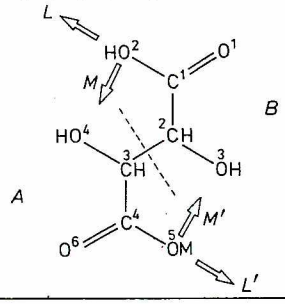
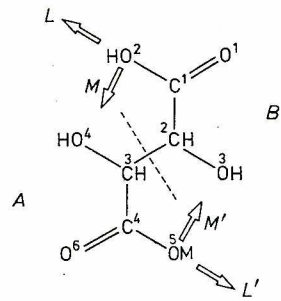
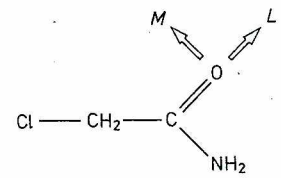
5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [17]	a b c^* [62]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17]
1503 805 1335 2369 −38°	5310 4510 7130 7880 360 −6150 −3050 8890 −3410	956 811 2738
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ θ [17]	a b c^* [22]	$-K_L$ $-K_M$ K_N [22]
1503 798 1342 2369 −44°	5235,5 4870,1 6990,8 −7792,7 −579,7 6240,0 3444,1 −8714,7 3491,7 (293,8 K)	866 798 2845
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [17]	a b c^* [17]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$
1549 771 2628 1246 −12°	4725 1562 −8674 4369 −8962 766 7652 4151 4921	772 886 2991 [17] 690 867 3091 [22]
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [66]	a b c^* [22]	$-K_L$ $-K_M$ K_N
1470 764 1885 1762 −15°	4029 6979 5921 −6852 −1989 7006 6064 −6886 3976	580 777 3054 [66] 598 777 3036 [22]
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [32]	a^* b c [32]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [32]
506 473 495 551 +48°	8731 −2903 3899 4127 195 −9105 2616 9550 1390	464 495 561
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17]	a b c [68]	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17]
988 919 1138 907	7650 0 6439 −6440 0 7650 0 10000 0	946 880 1138

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
36	Kwas barbiturowy (dwuwodny) (wersja II)	por. poz. 35	por. poz. 35
37	*N*-Chloroimid kwasu bursztynowego, $C_4H_4O_2NCl$ 	ortorombowa $P2_12_12_1$, $Z = 4$ $a = 0{,}641$ $b = 0{,}711$ $c = 1{,}169$ [71]	cz. płaska w granicach błędu dośw. [71]
38	*N*-Bromoimid kwasu bursztynowego, $C_4H_4O_2NBr$ 	ortorombowa $P2_12_12_1$, $Z = 4$ $a = 0{,}684$ $b = 0{,}725$ $c = 1{,}186$ [71]	cz. płaska w granicach błędu dośw. [71]

5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 988 919 1138 907	cząsteczka kwasu [22] a b c 7581 0 6522 6522 0 −7581 0 10000 0 cząsteczka wody I [22] a b c u 1642 0 −9864 v −9864 0 −1642 w 0 10000 0 cząsteczka wody II [22] a b c u −9540 0 2999 v 2999 0 9540 w 0 10000 0	cząsteczka kwasu [22] $-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ 635 542 819 cząsteczka wody $-K_u$ $-K_v$ $-K_w$ 170 152 172 [69] 172 152 160 [70]
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 809 743 912 780	a b c [71] 3569 2612 −8967 8062 3987 4370 −4732 8783 675	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 810 650 967
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 942 871 1034 909	a b c [71] 3569 2612 −8967 8062 3987 4370 −4732 8783 675	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 955 774 1097

tab. 5.2 cd.

1	2	3	4
39	Kwas parabanowy, $CO(NH \cdot CO)_2$ 	jednoskośna $P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 1{,}0685$ $b = 0{,}8194$ $c = 0{,}5074$ $\beta = 92{,}73°$ [72]	pięć atomów pierścienia tworzy płaską strukturę [72]
40	(+)-Wodorowinian amonu, $C_4H_4O_6H(NH_4)$ 	ortorombowa $P2_1\,2_1\,2_1$, $Z = 4$ $a = 0{,}7648$ $b = 1{,}1066$ $c = 0{,}7843$ [73]	łańcuch węglowy i atomy O połowy cz. są prawie płaskie [73]; układ odniesienia $L \parallel C^1O^2$, $L' \parallel C^4O^5$, $M \perp C^1O^2$ i w pł. $C^1O^1O^2$; $M' \perp C^4O^5$ i w pł. $C^4O^5O^6$; $N \perp L$, M; $N' \perp L'$, M' [17]
41	(+)-Wodorowinian potasu, $C_4H_4O_6HK$ 	ortorombowa $P2_1\,2_1\,2_1$, $Z = 4$ $a = 0{,}764$ $b = 1{,}062$ $c = 0{,}775$ [73]	łańcuch węglowy i atomy O połowy cz. są prawie płaskie [73]; układ odniesienia $L \parallel C^1O^2$, $L' \parallel C^4O^5$, $M \perp C^1O^2$ i w pł. $C^1O^1O^2$; $M' \perp C^4O^5$ i w pł. $C^4O^5O^6$; $N \perp L$, M; $N' \perp L'$, M' [17]
42	Chloroacetamid, $CH_2ClCONH_2$ 	jednoskośna $P2_1/c$, $Z = 4$ $a = 1{,}026$ $b = 0{,}515$ $c = 0{,}741$ $\beta = 98{,}82°$ [74] (chloroacetamid jest dimorf., właściwości magn. zbadano tej odmiany, która krystalizuje z EtOH)	w tej odmianie fazowej cz. jest prawie płaska [74]

5	6	7
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [17] 444 346 450 536 −77°	a b c^* [72] 547 5758 −8158 −9904 1191 176 1076 8094 5768	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 359 346 627
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 1028 970 1067 1048	część A cząsteczki [17] a b c L 3773 8325 4056 M 8684 −4702 1574 N 3218 2929 −9005 część B cząsteczki [17] a b c L' 7324 −1655 −6605 M' 6786 988 7278 N' 551 9808 −1845	podatność połowy cz. zawierającej gr. [CH(OH)COO·] i średni podst. $-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 470 485 588
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_a$ $-\chi_b$ $-\chi_c$ [17] 1044 986 1082 1063	część A cząsteczki [17] a b c L 3773 8325 4056 M 8684 −4702 1574 N 3218 2929 −9005 część B cząsteczki [17] a b c L' 7324 −1655 6605 M' 6786 988 7278 N' 551 9808 −1845	podatność połowy cz. zawierającej gr. [CH(OH)COO·] i średni podst. $-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 481 490 594
$-\langle\chi\rangle$ $-\chi_1$ $-\chi_2$ $-\chi_3$ ψ [17] 644 616 675 642 −56°	a b c^* [74] 3516 −9190 −1780 8890 3875 −2439 2788 −355 9597	$-K_L$ $-K_M$ $-K_N$ [17] 650 612 671

były w następujący sposób. Wybierano pary atomów, leżące na prostych o kierunkach zbliżonych do osi M i obliczano średnie wartości składowych wektora jednostkowego $\langle M \rangle$. Okazuje się najczęściej, że tak znaleziony wektor $\langle M \rangle$ nie jest prostopadły do N. Jeśli oznaczymy

$$\langle M \rangle \cdot N = \cos \delta \tag{5.37}$$

to $(\delta - 90)$ jest małym kątem, najczęściej mniejszym od 1°. Położenie osi $\langle M \rangle$ można wówczas skorygować przez obrót układu współrzędnych wokół L. Poprawionym kierunkiem M jest

$$M = \langle M \rangle \cos(\delta - 90) + N \sin(\delta - 90) \tag{5.38}$$

Położenie trzeciej osi definiuje iloczyn wektorowy

$$L = M \times N \tag{5.39}$$

W ten sposób otrzymujemy na ogół wystarczająco dokładne położenie osi LMN. Przykład takiej korekcji dla cząsteczki antracenu podany jest w p. 5.11.

W rzeczywistości *składowe tensora* **K** *zawsze obarczone są błędami*, mającymi dwa główne źródła. Pierwszy rodzaj błędów powstaje na skutek ograniczonej dokładności pomiaru anizotropii kryształu, a także dokładności wyznaczenia parametrów, takich jak masa próbki, stała sprężystości nici itp. Również strukturalna doskonałość kryształu może mieć pewne znaczenie. Drugi rodzaj popełnianych błędów ma charakter czysto rachunkowy i występuje w układach krystalograficznych o wyższej symetrii. Na przykład, dla kryształu ortorombowego związki (5.34) możemy zapisać w prostszej postaci

$$\mathbf{D} \cdot \begin{pmatrix} K_L \\ K_M \\ K_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \end{pmatrix} \tag{5.40}$$

przy czym elementy macierzy **D** są funkcjami c_{ik}. Rozwiązania układu równań (5.40) są wtedy dokładne, gdy wyznaczniki macierzy **D** oraz $\mathbf{D}_i$ są dostatecznie duże. Jeśli przypadkiem dwie kolumny **D** lub $\mathbf{D}_i$ są bliskie proporcjonalności, to — według znanego twierdzenia — wyznacznik ma wartość bliską zera. Wielkości błędów stąd wynikających dyskutują szczegółowo Lasheen i Tadros dla kryształów ortorombowych [75]. Autorzy ci pokazują na przykład, że jeśli $\chi_a : \chi_b : \chi_c = c_{11}^2 : c_{12}^2 : c_{13}^2$, to składowe K_M i K_N wyznaczone będą z dużymi błędami.

Spora część wyników, zamieszczonych w tab. 5.2, została zaczerpnięta z prac Krishnana i współpracowników. Dane te są niekiedy nieścisłe, a miejscami niekompletne — głównie z tego powodu, że dokładne rozwiązania struktur krystalicznych pojawiły się dopiero w latach, które nastąpiły po odkryciu przez Krishnana diamagnetyzmu kryształów. Wyniki te trzeba było uzupełniać, a czasami dokonać pełnych przeliczeń, cytowanych w tabeli jako obliczenia własne autora książki. Nowszym i obfitym źródłem informacji o anizotropii kryształów są dwie prace Lasheena [17, 32]. Niewątpliwie lista poznanych związków będzie się powiększała, ponieważ zainteresowanie diamagnetyzmem nie słabnie i w naszych czasach.

Ogólną prawidłowością wśród cząsteczek związków aromatycznych jest fakt, że *podatność K_N w kierunku normalnej do płaszczyzny pierścieni znacznie przewyższa podatności w tej płaszczyźnie*, K_L, K_M, oraz że te dwie podatności mają na ogół zbliżone wartości. Jako miarę anizotropii cząsteczki często podaje się w literaturze wielkość wprowadzoną przez Lasheena [17]

$$\Delta K = \tfrac{1}{2}(K_L + K_M) - K_N \tag{5.41}$$

Jeśli jednak interesujemy się relacją między **K** lub ΔK i strukturą różnych cząsteczek, nie zawsze możemy uzyskać z tych liczb przejrzyste wnioski. Jest bowiem rzeczą jasną, że średnia podatność cząsteczki, na przykład benzenu, będzie wzrastać przy wprowadzaniu podstawników do pierścienia. Ale czy anizotropia cząsteczki również wzrośnie po dokonaniu określonego podstawienia? Wiadomo również, iż w szeregu benzen, naftalen, antracen rosną wszystkie trzy główne podatności cząsteczki, ale czy anizotropia również ulega zmianie? Grafit, który jest kryształem o strukturze warstwowej, powinien mieć w tym szeregu największą anizotropię, a tymczasem jego podatności molowe wzdłuż warstwy, $\chi_{\parallel}$, i prostopadle do niej, $\chi_{\perp}$, są najmniejsze [1]

$$\chi_{\parallel} = -6{,}3 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$\chi_{\perp} = -264 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Spróbujemy odpowiedzieć na te pytania przez obliczenie *podatności zredukowanych*, k_i, zdefiniowanych w następujący sposób:

$$k_i = \frac{K_i}{\frac{1}{3}\sum_n K_n} \qquad i = 1, 2, 3 \tag{5.42}$$

k_i są zatem liczbami względnymi, zawsze dodatnimi, których suma dla każdej cząsteczki jest taka sama i wynosi 3. Zostały one wprowadzone w pracy [48] ale – jak dotychczas – nie znalazły odbicia w literaturze naukowej.

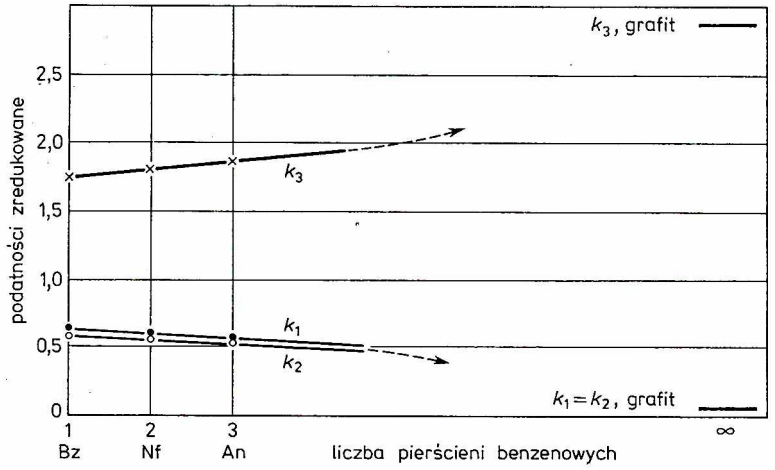
Dla zilustrowania przydatności k_i przy rozważaniu relacji między podatnościami różnych cząsteczek, zajmijmy się wpierw szeregiem benzen, naftalen, antracen, grafit. Ze względu na dość znaczne przewodnictwo elektryczne wzdłuż warstw, podatność diamagnetyczna grafitu ulega zmniejszeniu wskutek pewnego udziału dodatniego paramagnetyzmu Pauliego, związanego z obecnością elektronów przewodnictwa. Ponieważ jednak elektronowe przewodnictwo właściwe grafitu w tem-

Tabela 5.3

Podatności cząsteczek bezwzględne, K_i [10^{-12} $\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$], i zredukowane, k_i

Cząsteczka	$-K_1$	$-K_2$	$-K_3$	k_1	k_2	k_3
Benzen	437	405	1224	0,635	0,588	1,777
Naftalen	705	678	2122	0,603	0,581	1,816
Antracen	950	895	3059	0,581	0,547	1,871
Grafit	6,2	6,2	263	0,068	0,068	2,864

peraturze pokojowej jest 10 rzędów mniejsze od przewodnictwa metali, udział paramagnetyczny ma charakter poprawki, którą w tych rozważaniach można pominąć. Tabela 5.3 zawiera zestawienie K_i oraz k_i cząsteczek tych materiałów. Wynika z niej, iż *podatności zredukowane w płaszczyźnie cząsteczki,* k_1 i k_2, *systematycznie maleją, natomiast* k_3, *prostopadle do niej, systematycznie rośnie.* Regularności te widoczne są jeszcze lepiej na rys. 5.8. Staje się jasne, że *anizotropia cząsteczek w tym szeregu rośnie, a* k_i *grafitu są wielkościami granicznymi, do których zmierzają podatności cząsteczek* w miarę wzrostu liczby pierścieni. Zrozumiałe jest także, że k_1 i k_2 mają wspólną granicę.



Rys. 5.8. Zredukowane podatności magnetyczne skondensowanych węglowodorów aromatycznych

Drugim przykładem niech będą chlorowcowe pochodne benzenu, zestawione w tab. 5.4. Jeśli przez n oznaczymy liczbę atomów chloru w cząsteczce, to mamy dwa związki graniczne: benzen ($n = 0$) i heksachlorobenzen ($n = 6$). Z rysunku 5.9, sporządzonego na podstawie danych z tab. 5.4 wynika, że istnieje liniowa zależność k_2 i k_3 od n. Nie ma prostego związku między k_1 i n, ponieważ oś L wyznacza w cząsteczce benzenu w przybliżeniu kierunek wiązania C—H, a w pozostałych dwu cząsteczkach C—Cl.

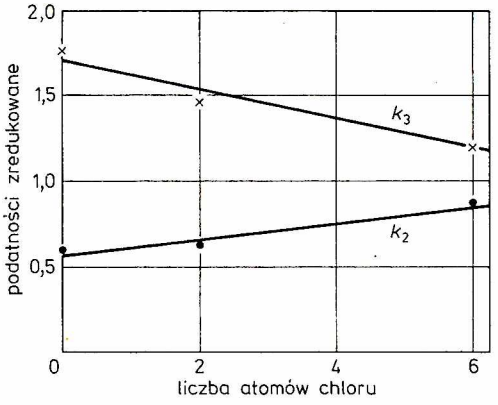
Te dwa przykłady wskazują, że zredukowane podatności magnetyczne cząsteczki, k_i, mogą być wielkościami użytecznymi w poszukiwaniach korelacji między

Tabela 5.4

Podatności cząsteczek bezwzględne, K_i $[10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}]$, **i zredukowane,** k_i

Cząsteczka	$-K_1$	$-K_2$	$-K_3$	k_1	k_2	k_3
Benzen	437	405	1224	0,635	0,588	1,777
1,4-Dichlorobenzen	984	632	1510	0,944	0,606	1,449
Heksachlorobenzen	1704	1640	2217	0,919	0,885	1,196

właściwościami magnetycznymi określonej klasy związków a jakimś wybranym parametrem. Może być nim liczba wprowadzonych atomów chlorowca albo sposób podstawienia, czy też rodzaj atomów wprowadzonych. Zredukowane podatności ułatwiają ponadto uszeregowanie cząsteczek w obrębie określonej ich grupy według wzrastającej anizotropii, co nie zawsze jest łatwe, jeśli korzystamy z podatności bezwzględnych. Wyniki poszukiwań tego typu nie są wprawdzie zbyt odkrywcze, mają jednak wielką przydatność w ustalaniu tensora **K** takich cząsteczek, dla których nie mamy dostatecznych informacji o krysztale. Poprzemy obecnie wygłoszone tezy dalszymi przykładami.



Rys. 5.9. Zależność zredukowanych podatności k_i od liczby atomów chloru w chlorowcowych pochodnych benzenu

Spośród różnych klas związków chemicznych chlorowcowe pochodne benzenu wydają się szczególnie interesujące w takiej analizie. Sprawia to zapewne zarówno prostota symetrii, jak i planarność ich cząsteczek. Wybierzmy przeto jako kolejny przykład *para*-dwupodstawione chlorowcowe pochodne benzenu, typu $X_1—C_6H_4—X_2$. Skorzystamy z wyników zawartych w tab. 5.2, nr 5, 6, 7, i spróbujemy ustalić związek między głównymi podatnościami cząsteczki a typem wprowadzonych do cząsteczki atomów chlorowca. Dla uzyskania korelacji wpro-

Tabela 5.5

Definicja zmiennej n dla 1,4-dwupodstawionych chlorowcowych pochodnych benzenu typu $X_1—C_6H_4—X_2$

X_1	X_2	n
H	H	0
H	F	1
F	F	2
F	Cl	3
Cl	Cl	4
Cl	Br	5
Br	Br	6
Br	I	7
I	I	8

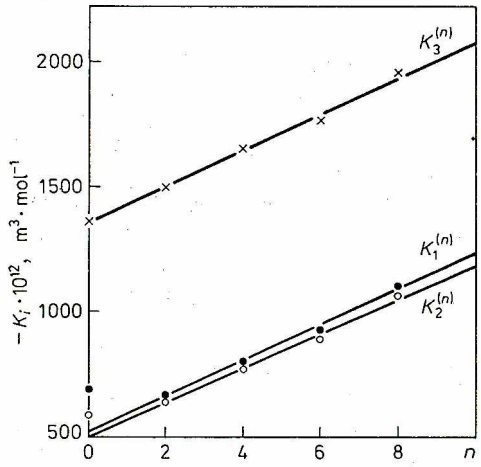
wadzimy zmienną n, zdefiniowaną za pomocą tab. 5.5. Główne podatności cząsteczek, $K_i^{(n)}$, jako funkcje zmiennej n, przybliżymy liniowym związkiem

$$A_i + nB_i = K_i^{(n)} \tag{5.43}$$

w którym A_i i B_i są stałymi, które trzeba wyznaczyć, zaś $i = 1, 2, 3$ oraz $n = 4, 5, 6$. Związek (5.43) przedstawia 3 zbiory równań; na przykład, rozpisanie (5.43) dla $i = 2$ prowadzi do

$$A_2 + 4B_2 = K_2^{(4)}$$
$$A_2 + 5B_2 = K_2^{(5)}$$
$$A_2 + 6B_2 = K_2^{(6)}$$

przy czym, na przykład, $K_2^{(5)}$ oznacza podatność K_M cząsteczki 1,4-chlorobromobenzenu.



Rys. 5.10. Związek między głównymi podatnościami 1,4-dihalogenobenzenów i parametrem n (por. tab. 5.5)

Przedstawienie graficzne funkcji (5.43) wskazuje na trafność wyboru zmiennej n (rys. 5.10). Jeszcze bardziej upewnia nas o tym przeprowadzenie rachunku, mającego na celu wyznaczenie stałych A i B. Każdy z układów równań możemy zapisać w postaci

$$\mathbf{M}\boldsymbol{X}_i = \boldsymbol{K}_i$$

gdzie

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 1 & 5 \\ 1 & 6 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{X}_i = \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{K}_i = \begin{pmatrix} K_i^{(4)} \\ K_i^{(5)} \\ K_i^{(6)} \end{pmatrix}$$

Zastosowanie metody najmniejszych kwadratów do trzech równań o dwóch niewiadomych prowadzi, w znany już sposób, do rozwiązań

$$\boldsymbol{X}_i = (\mathbf{M}^T \mathbf{M})^{-1} (\mathbf{M}^T \boldsymbol{K}_i)$$

Po wykonaniu obliczeń otrzymujemy następujące równania, ilustrujące zależność głównych podatności cząsteczek [10^{-12} m$^3 \cdot$ mol^{-1}] od rodzaju (n) wprowadzonych dwóch atomów chlorowca

$$K_1 = -511{,}0 - 118{,}1n$$
$$K_2 = -122{,}2 - 126{,}9n \qquad (5.44)$$
$$K_3 = -1098{,}0 - 103{,}6n$$

Podobne postępowanie, zastosowane do średnich podatności cząsteczki (kryształu), prowadzi do związku

$$\langle K \rangle = \langle \chi \rangle = -(577{,}1 + 116{,}2n) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \qquad (5.45)$$

Wyniki obliczeń według równań (5.44) i (5.45) zestawione są wraz z odpowiednimi danymi, wziętymi z tab. 5.2, w tab. 5.6. Porównanie ich pozwala wyciągnąć następujące wnioski.

Tabela 5.6

Przewidywane główne podatności [10^{-12} m$^3 \cdot$ mol^{-1}] **cząsteczek 1,4-dwupodstawionych pochodnych benzenu,** $X_1—C_6H_4—X_2$

X_1	X_2	n	$-\langle\chi\rangle$	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	Δk	Uwagi
H	H	0	577	511	122	1098	1,355	obl.*
		0	689	438	438	1189	1,089	eksp.**
H	F	1	693,3	629,1	249,1	1201,6	1,094	obl.
F	F	2	809,5	747,2	376,0	1305,2	0,818	obl.
F	Cl	3	925,7	865,3	502,9	1408,8	0,783	obl.
Cl	Cl	4	1041,9	983,4	629,8	1512,4	0,677	obl.
		4	1042,1	984	632	1510	0,674	eksp.
Cl	Br	5	1158,1	1101,5	756,7	1616,0	0,593	obl.
		5	1158,1	1101	753	1621	0,600	eksp.
Br	Br	6	1274,3	1219,6	883,6	1719,6	0,524	obl.
		6	1274	1220	885,9	1718	0,522	eksp.
Br	I	7	1390,5	1337,7	1010,5	1823,2	0,467	obl.
I	I	8	1506,7	1455,8	1137,4	1926,8	0,418	obl.

* Obliczone z równań (5.45), (5.44) i (5.46).
** Dane z tab. 5.2.

1. Podatności molowe cząsteczek 1,4-dwupodstawionych chlorowcowych pochodnych benzenu bardzo dobrze stosują się do przybliżenia (5.43), nie wyłączając średniej podatności proszkowej [równ. (5.45)]. Można o tym wnosić na podstawie porównania wielkości K_i obliczonych z równ. (5.44) kolejno dla $n = 4, 5, 6$ z analogicznymi wartościami wziętymi z tab. 5.2; różnice nie przekraczają $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ m$^3 \cdot$ mol^{-1}. Wyjątek stanowi cząsteczka benzenu, $n = 0$.

2. Cząsteczka benzenu swymi właściwościami magnetycznymi zupełnie odbiega od szeregu $X_1—C_6H_4—X_2$. Jest tak dlatego, że oba atomy chlorowca powodują

charakterystyczną polaryzację pierścienia, czym zajmiemy się jeszcze w dalszym tekście.

3. Wkład atomów chlorowca do podatności magnetycznych cząsteczki jest wyraźnie anizotropowy, jak o tym świadczą współczynniki B_i w równ. (5.44). Wskutek zmiany atomów chlorowca najsłabiej zmienia się podatność prostopadle do płaszczyzny pierścienia (K_3), a najsilniej w kierunku prostopadłym do osi X_1–X_2 (K_2).

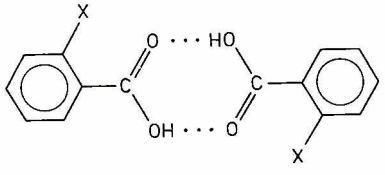
4. Stosując zbiór równań (5.44) dla różnych n możemy przewidzieć wartości K cząsteczek związków jeszcze nie badanych, a także ich podatności proszkowe, (5.45). Wiarygodność tych przewidywań uzasadnia punkt 1.

5. Z tabeli wynika, iż względna anizotropia cząsteczek, określona analogicznie do definicji Lasheena (5.41)

$$\Delta k = \tfrac{1}{2}(k_1 + k_2) - k_3 = \tfrac{3}{2}(1 - k_3) \tag{5.46}$$

maleje systematycznie ze wzrostem parametru n, tj. ze wzrostem liczby porządkowej wprowadzonych atomów chlorowca. Największą anizotropię ma hipotetyczna cząsteczka, umieszczona w pierwszym wierszu tab. 5.6. Nie jest to cząsteczka benzenu; jej właściwości otrzymane zostały przez ekstrapolację właściwości związków $X_1—C_6H_4—X_2$ do wartości $n = 0$. Duża różnica między K_L i K_M wskazuje na silną polaryzację w płaszczyźnie pierścienia. Wprowadzanie do cząsteczki coraz cięższych atomów chlorowca wybitnie tę anizotropię zmniejsza. Przy okazji warto zauważyć, że w definicji (5.46), wyrażonej za pomocą zredukowanych podatności k_i, o wielkości anizotropii cząsteczki decyduje wyłącznie podatność k_3 w kierunku normalnym do płaszczyzny cząsteczki.

Interesujący komentarz do udziału wiązania wodorowego w podatności cząsteczki zawarty jest w pracy [76]. Przedstawimy tu krótko wyniki rozważań autora, dotyczące chlorowcowych pochodnych kwasu benzoesowego, typu $X—C_6H_4—COOH$, przy czym atom X = F, Cl, Br, I umieszczony jest w pozycji sąsiadującej z grupą karboksylową. Związki takie w fazie stałej są w pełni zasocjowane w centrosymetryczne dimery



Problem polega na obliczeniu podatności środkowego pierścienia, składającego się ze skrajnych atomów węgla oraz dwóch identycznych wiązań wodorowych OH···O. Podatności monomerów badanych cząsteczek zebrane są w tab. 5.7.

Analizy tych danych dokonuje autor dwiema metodami. Pierwsza metoda opiera się na znanym od dawna fakcie, że *przynajmniej część anizotropii cząsteczek związków aromatycznych* i ich pochodnych *wynika z delokalizacji elektronów* π, prowadzącej do pojawienia się tzw. *prądu pierścienia*. Udział tego efektu w

Tabela 5.7

Podatności K_i [10^{-12} m$^3 \cdot$mol^{-1}] monomerów kwasów 2-halogenobenzoesowych, X—C_6H_4—COOH, zaczerpnięte z prac [76] i [43, 44], oraz udział wiązania wodorowego w anizotropii cząsteczki $\Delta^*_{HB} = \Delta K'_m - \Delta K'_b$ (metoda I) i $\Delta^{**}_{HB} = \Delta K_0 - \Delta K_C$ (metoda II)

X	$-\langle\chi\rangle$	$-K_L$	$-K_M$	$-K_N$	$-\Delta K'_m$	$-\Delta^*_{HB}$	$-\Delta K_0$	$-\Delta^{**}_{HB}$
F	937,4	657,2	630,8	1523,0	534,0	54,0	878,7	61,9
Cl	1089,5	809,2	784,1	1677,6	535,9	55,9	881,1	64,4
Br	1205,1	932,4	893,4	1793,2	533,9	53,9	880,1	63,3
I	1389,8	1110,8	1088,2	1977,9	537,4	57,9	878,5	61,7
					śr. 535,4	55,4	879,7	62,8
H	884,6	688,6	588,1	1378,5				

anizotropii, $\Delta K'_m$, oszacowany przez Masona [77, 78] oraz Craiga i współpracowników [79], podaje wyrażenie

$$\Delta K'_m = K_3 - \sum \chi_{at} \tag{5.47}$$

w którym χ_{at} oznaczają średnie wartości podatności atomów, wchodzących w skład danej cząsteczki, czyli tzw. inkrementy atomowe. Różnica między $\Delta K'_m$ a analogicznym udziałem delokalizacji elektronów π w anizotropii niepodstawionego pierścienia benzenu, $\Delta K'_b$

$$\Delta^*_{HB} = \Delta K'_m - \Delta K'_b \tag{5.48}$$

jest właśnie udziałem jednego wiązania wodorowego w anizotropii cząsteczki badanego kwasu. W przypadku benzenu przyjęta dla $\Delta K'_b$ wartość wynosi [80]

$$\Delta K'_b = -480{,}0 \cdot 10^{-12}\,\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aby obliczyć $\Delta K'_m$, trzeba znać inkrementy χ_{at} poszczególnych atomów. Autor przyjął dla nich następujące wartości [10^{-12} m$^3 \cdot$mol^{-1}]: $\chi_C = -92{,}9$, $\chi_H = -25{,}1$, $\chi_O = -66{,}6$, $\chi_N = -113{,}0$, $\chi_F = -79{,}1$, $\chi_{Cl} = -232{,}4$, $\chi_{Br} = -349{,}3$, $\chi_I = -530{,}3$. Obliczone stąd wartości $\Delta K'_m$ podane są w kolumnie 6 tab. 5.7. Są one prawie stałe; średnia wartość wynosi $\langle\Delta K'_m\rangle = -535{,}4 \cdot 10^{-12}\,\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Stąd też *średni udział wiązania wodorowego*, $\langle\Delta^*_{HB}\rangle = -55{,}4 \cdot 10^{-12}\,\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, *nieznacznie tylko zależy od wprowadzonego chlorowca.*

W drugiej metodzie, którą autor uważa za dokładniejszą, anizotropię danej cząsteczki kwasu, ΔK_0, porównuje się z anizotropią takiej samej cząsteczki, lecz pozbawionej atomu chlorowca, ΔK_C. Pierwszą z tych wielkości oblicza się według definicji

$$\Delta K_0 = K_3 - \tfrac{1}{2}(K_1 + K_2) \tag{5.49}$$

Wartości ΔK_0 cząsteczek podane są w kolumnie 8 tab. 5.7. ΔK_C oblicza się natomiast z sumy anizotropii pierścienia benzenu, ΔK_b, i grupy karboksylowej, ΔK_k

$$\Delta K_C = \Delta K_b + \Delta K_k \tag{5.50}$$

Jest to słuszne przy założeniu, że atom chlorowca jest izotropowy, tzn. że jego udział w ΔK_C wynosi zero. Na podstawie dokonanej przez nas poprzednio analizy wpływu atomu chlorowca na właściwości magnetyczne 1,4-dwupodstawionych pochodnych benzenu wydaje się, iż uwagi tej nie należy pozostawić bez komentarza. Poświęcimy tej sprawie trochę miejsca nieco dalej w tym paragrafie.

Udział wiązania wodorowego w anizotropii magnetycznej cząsteczki oblicza się więc w tej metodzie ze wzoru

$$\Delta_{HB}^{**} = \Delta K_0 - \Delta K_C \tag{5.51}$$

Dla ΔK_b i ΔK_k przyjęto następujące, znane z literatury wartości:

$$\Delta K_b = -753{,}9 \cdot 10^{-12} \qquad \Delta K_k = -62{,}8 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

a więc

$$\Delta K_C = -816{,}8 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Obliczony według równ. (5.51) udział jednego wiązania wodorowego w anizotropii cząsteczki kwasu 2-halogenobenzoesowego podany jest w kolumnie 9 tab. 5.7. Również i tym razem udział wiązania wodorowego, Δ_{HB}^{**}, tylko nieznacznie zależy od rodzaju chlorowca. Uzyskana wartość średnia jest trochę większa niż w metodzie I i – zdaniem autora pracy [76] – jest bardziej wiarygodna. Ponieważ pierścień pośredni dimeru tworzą dwa wiązania wodorowe, sumaryczny ich udział w anizotropii cząsteczki wynosi zatem

$$\langle \Delta_{HB} \rangle = 2 \langle \Delta_{HB}^{**} \rangle = -126{,}0 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Autor cytowanej pracy [76] wykonuje podobne obliczenia również dla innych struktur, w których cząsteczki powiązane są w łańcuchy. Wyniki te są jednak mniej przejrzyste i nie będziemy ich tu komentowali.

Powróćmy natomiast do pytania, czy udział chlorowca w właściwościach magnetycznych cząsteczek kwasów 2-halogenobenzoesowych można uznać za izotropowy. Na przykładzie 1,4-dwupodstawionych chlorowcowych pochodnych benzenu mieliśmy okazję przekonać się, że nie zawsze musi to być słuszne. Stosując ten sam typ analizy, co poprzednio, możemy na podstawie tab. 5.5 przypisać kolejnym cząsteczkom kwasu chlorowcobenzoesowego wartości parametru $n = 2$, 4, 6, 8. Łatwo wtedy przekonać się za pomocą wykresu $K_i(n)$, $i = 1$, 2, 3, że poszczególne punkty odbiegają od prostych z dość znacznym rozrzutem. Punkty te możemy trochę wyrównać, stosując korekcję liniową (5.43) do podatności proszkowych tych związków, które z pewnością do takiego przybliżenia powinny się stosować. Otrzymujemy

$$\langle \chi_{kor} \rangle = (-787{,}4 - 73{,}6n) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

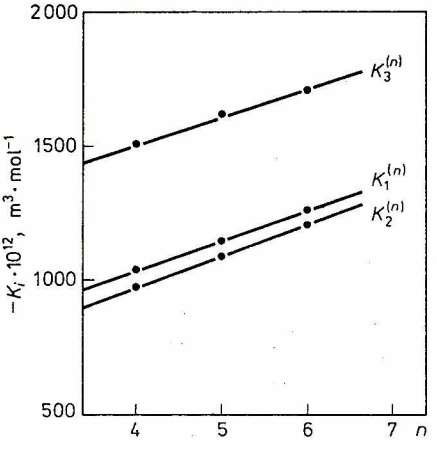
Wygładzenie polega na zastosowaniu korekcji

$$K_i^*(n) = K_i(n) \cdot \langle \chi_{kor} \rangle / \langle \chi \rangle$$

Wygładzone zależności $K_i^*(n)$ $[10^{-12}\,m^3 \cdot mol^{-1}]$ przedstawiają równania (rys. 5.11)

$$\begin{aligned} K_L^* &= -507{,}0 - 74{,}1n \qquad \sum\sigma^2 = 0{,}3 \\ K_M^* &= -478{,}7 - 73{,}8n \qquad \sum\sigma^2 = 199{,}8 \\ K_N^* &= -1372{,}2 - 74{,}1n \qquad \sum\sigma^2 = 199{,}8 \end{aligned} \tag{5.52}$$

$\sum\sigma^2$ oznacza sumę kwadratów błędów, tj. różnic między wartościami K_i podanymi w tab. 5.7 i obliczonymi z równań (5.52). Porównanie współczynników przy n wskazuje, że istotnie, udział chlorowca w anizotropii magnetycznej tych cząsteczek jest izotropowy. Potwierdza to założenie poczynione wcześniej. Zwróćmy jeszcze uwagę, iż podobnie, jak w poprzednim przykładzie, również i tu właściwości magnetyczne nie podstawionego kwasu benzoesowego (ostatni wiersz tab. 5.7) nie mieszczą się w szeregu kwasów halogenobenzoesowych.



Rys. 5.11. Podatności cząsteczek kwasów 2-halogenobenzoesowych w funkcji parametru chlorowca, n

Przejdziemy obecnie do przedstawienia uwag szczegółowych do niektórych pozycji tab. 5.2.

W grupie związków aromatycznych o jednym pierścieniu na wyróżnienie zasługują benzen i heksachlorobenzen ze względu na symetrię cząsteczek. W cząsteczce benzenu (nr 1) $K_L = K_M$; taka sama relacja wynika z danych dla heksachlorobenzenu (nr 12). Nowsze dane strukturalne (nr 13) wskazują na istnienie niewielkiej różnicy między dwiema podatnościami w płaszczyźnie cząsteczki heksachlorobenzenu (problem 5.11.2). Jeśli jednak przyjmiemy kształt cząsteczki wynikający z danych strukturalnych, to musimy zgodzić się z tym, że *cząsteczka heksachlorobenzenu ma w krysztale taką samą symetrię jak cząsteczka benzenu*, czyli obie są magnetycznie jednoosiowe. Warto przy tym zwrócić uwagę na różnie wybraną grupę przestrzenną w obu strukturach heksachlorobenzenu. Wskutek tego macierze **c** różnią się znacznie, a mimo to właściwości magnetyczne cząsteczek, dedukowane z obu struktur, są bardzo zbliżone.

Badania magnetyczne 4-nitrofenolu podjęte zostały z tego powodu, że substancja ta występuje w dwóch odmianach fazowych, pozostających między sobą najprawdopodobniej w relacji monotropowej, tj. nie ma między nimi przejścia fazowego pod normalnym ciśnieniem. Obie odmiany wykazują różną wrażliwość fotochemiczną na światło [35]: odmiana α ulega zabarwieniu na czerwono pod wpływem promieniowania widzialnego, podczas gdy odmiana β jest całkowicie niewrażliwa na naświetlanie. Badania magnetochemiczne wykazały, że podatności cząsteczek w obu odmianach są dostatecznie bliskie siebie, by można uznać ich magnetyczną równoważność. Niewielkie różnice K_i, widoczne przy porównaniu nr 10 z nr 11 tab. 5.2, mogą pochodzić po części z błędów doświadczalnych, częściowo zaś mogą być wywołane różną konfiguracją samych cząsteczek: w odmianie β kąt zawarty między płaszczyzną grupy nitrowej i płaszczyzną pierścienia benzenowego jest wyraźnie większy niż w cząsteczce odmiany α.

Badania anizotropii magnetycznej stałych roztworów pentachlorofenolu w heksachlorobenzenie [38] pomogły w ustaleniu ich struktury, która okazała się zbliżona do struktury kryształu czystego heksachlorobenzenu [81]. Przyczyniło się to do wyjaśnienia mechanizmu przemiany fazowej pentachlorofenolu. Zbadanie właściwości magnetycznych 2,3-dimetylonaftalenu również było przydatne w określeniu kierunków niektórych momentów przejść absorpcyjnych w tym krysztale o nieznanej strukturze [82].

W grupie cząsteczek o trzech pierścieniach skondensowanych akrydyna (nr 32) jest prawdopodobnie wyjątkiem [17]: numeryczna wartość K_L jest mniejsza niż K_M. Podobny wynik znaleziono jeszcze dla α-fenazyny (nr 33). Antrachinon należy do bardzo jeszcze nielicznych przypadków, w których strukturę kryształu zbadano w kilku temperaturach [63]. W tabeli 5.2 zamieszczono wyniki tylko dla temperatury pokojowej (nr 30 i 31), ponieważ wpływem temperatury na właściwości magnetyczne zajmiemy się osobno przy końcu rozdziału.

Przechodząc do kryształu kwasu barbiturowego (nr 35) wypada stwierdzić, że dedukcja magnetycznych właściwości cząsteczki tego związku w pracy Lasheena [17] jest błędna. Kryształ jest bowiem uwodniony, tymczasem w ewidentny sposób pominięto obecność wody, o czym można się łatwo przekonać, porównując ślady tensora kryształu i cząsteczki. Ponowne przeliczenie dla tego kryształu (nr 36) znaleźć można w przykładzie 5.11.4.

Na zakończenie tego przeglądu warto jeszcze wspomnieć o zastosowaniach badań magnetochemicznych do poznania struktury ciał o znaczeniu przemysłowym. Szczególnie często wykorzystuje się metody magnetochemiczne w badaniach polimerów i reakcji polimeryzacji; przegląd uzyskanych w tej dziedzinie wyników i osiągniętych postępów znaleźć można w pracy Selwooda [83]. Duże zainteresowanie budzi problem znalezienia orientacji cząsteczki w substancji zasadniczo bezpostaciowej, jaką jest na ogół polimer. Problem ten może być rozwiązany za pomocą pomiarów anizotropii podatności magnetycznej materiału z jednej strony, z drugiej wymaga określenia anizotropii monomeru lub jednostki strukturalnej, stanowiącej umowny „motyw powtarzania" w polimerze. Bardzo pomocne jest użycie w takich przypadkach substancji modelowych, a przykładem tego typu badań może być praca Selwooda i innych [84].

Interesujące wyniki przynoszą również magnetochemiczne badania folii uprzednio rozciągniętych, na przykład polistyrenu [85]. Zwykła folia, wykonana z tego materiału, jest magnetycznie bliska izotropii. Rozciągnięcie jej w temperaturze podwyższonej prowadzi do częściowego uporządkowania materiału, co powoduje pojawienie się anizotropii magnetycznej. Anizotropię przypisuje się głównie uporządkowaniu pierścieni fenylowych. Stan ten można zamrozić przez szybkie ochłodzenie próbki. Nie tylko podatność magnetyczna tak spreparowanej folii wykazuje anizotropię; anizotropowe są również inne jej właściwości, na przykład mechaniczne i optyczne. Dla folii badanych w cytowanej pracy uzyskano podatności $\chi_{\parallel} = (-9{,}5 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-12}$ i $\chi_{\perp} = (-8{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$. Indeks $\parallel$ oznacza wielkość mierzoną równolegle do kierunku rozciągnięcia, zaś $\perp$ – prostopadle do tego kierunku. Jeśli rozciągnięty uprzednio polistyren ogrzeje się do wyższej temperatury, to obserwuje się przejście do stanu izotropowego, odpowiadające przejściu fazowemu typu porządek–nieporządek.

Wielkość uzyskanej przez rozciągnięcie materiału anizotropii magnetycznej zależy w wysokim stopniu od rodzaju użytego materiału. Pokazali to Weir i Selwood [86] na przykładzie trzech rodzajów polimerów: polietylenu, polistyrenu i poli(2,5-dichlorostyrenu). Okazało się, że największe efekty występują w trzecim materiale, najmniejsze w pierwszym.

5.8. Zasada addytywności podatności cząsteczek w ujęciu tensorowym

Jak już o tym wspomniano uprzednio, model gazu zorientowanego w zastosowaniu do właściwości magnetycznych pozwala wydedukować tensor podatności cząsteczki **K** z pomiarów makroskopowego tensora χ kryształu. Z dyskusji zamieszczonej w rozdz. 4 wynika również, że ścisłe rozwiązanie tego problemu możliwe jest jedynie dla kryształów trójskośnych, dla których możemy uzyskać na drodze doświadczalnej sześć niezależnych informacji, potrzebnych do wyznaczenia sześciu niezależnych składowych **K**. W wyżej symetrycznych układach krystalograficznych symetria redukuje liczbę nietrywialnych informacji, co algebraicznie prowadzi do redukcji liczby równań, jakie możemy napisać dla składowych **K**. W takiej sytuacji dokonuje się zwykle mniej lub więcej spekulatywnego wyboru kierunków osi głównych **K**, co wprawdzie pozwala na rozwiązanie równań, ale jednocześnie usztywnia problem orientacji **K**. Słuszność określonego *a priori* wyboru osi **K** miałaby szanse weryfikacji, gdybyśmy dysponowali dobrą teorią, pozwalającą obliczyć **K** z danych bardziej podstawowych. Stan teorii w dziedzinie magnetochemii cząsteczki nie jest jednak obecnie na tyle zaawansowany, by można było obliczać składowe tensora podatności jakiejkolwiek cząsteczki wykazującej anizotropię. Nawet średnie wartości $\langle K \rangle$, uzyskiwane różnymi metodami teoretycznymi, są dość dalekie od zgodności z doświadczeniem.

W tej sytuacji interesująca jest propozycja, którą przedstawili Van den Bossche i Sobry [87]. Autorzy ci zakładają, że *każdą cząsteczkę można podzielić na rdzeń,*

będący szkieletem cząsteczki, *i szereg połączonych z nim podstawników*. Zakładają oni dalej, że *tensory* $\mathbf{K}(m)$ *szkieletu i podstawników w przybliżeniu nie zależą od tego, w jakim konkretnie krysztale lub cząsteczce elementy te występują*, czyli zaniedbują oddziaływania nie tylko między cząsteczkami, lecz także między szkieletem i podstawnikami. Słuszne to będzie jedynie w przybliżeniu, jednak autorzy są zdania, że właśnie porównanie wyników takich obliczeń z tensorem **K** dedukowanym z pomiarów wykonanych dla kryształu może nas poinformować o oddziaływaniach magnetycznych w cząsteczce. Hipoteza addytywności podatności magnetycznych nie jest nowa – znanych jest szereg schematów, pozwalających przewidzieć właściwości całej cząsteczki na podstawie inkrementów podatności atomów lub wiązań. Nie będziemy ich tu przytaczali, ponieważ wszystkie wcześniejsze propozycje dotyczą wartości średniej, $\langle K \rangle$.

W metodzie Van den Bossche i Sobry orientację tensorów $\mathbf{K}(m)$ wybiera się w zasadzie dowolnie. Najczęściej jednak i bez szkody dla ogólności rozwiązania jako osie $\mathbf{K}(m)$ można wybrać ich osie symetrii, oznaczane odpowiednio przez *LMN* (szkielet) i $u_m v_m w_m$ (podstawniki). Nawet gdy cząsteczka jako całość jest asymetryczna, jej fragmenty mają symetrię wystarczającą do uzasadnienia tego założenia. Oczywiście, osie podstawników nie pokrywają się z osiami głównymi szkieletu, jeśli podstawnik nie ma symetrii kulistej. *Dodawanie tensorów prowadzi się więc w jakimś układzie współrzędnych, wspólnym dla wszystkich fragmentów cząsteczki*; najczęściej jest to ortogonalizowany układ osi krystalograficznych. Uzyskany przez sumowanie tensor wypadkowy zawiera z reguły sześć składowych niezerowych, co pozwala na wyszukanie osi głównych **K** niezależnie od wszelkich założeń o symetrii cząsteczki. Opisywna metoda jest więc *modelem gazu zorientowanego w przybliżeniu tensorowym*, w odniesieniu do jednej cząsteczki.

Cząsteczkę, którą można podzielić na szkielet i $M-1$ podstawników, opisuje w układzie współrzędnych *abc** tensor **K** [87]

$$\mathbf{K} = \sum_{m=1}^{M} \sum_{r=1}^{s(m)} \mathbf{D}(r, m)\, \mathbf{K}(m)\, \mathbf{D}^T(r, m) \tag{5.53}$$

$\mathbf{D}(r, m)$ jest macierzą transformacji do układu *abc** r-tego podstawnika m-tego rodzaju. Przyjmujemy w tym zapisie, że r-ty podstawnik może się powtórzyć $s(m)$ razy.

Dla komórki elementarnej możemy napisać

$$\chi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{K} \tag{5.54}$$

przy czym $\chi_{i1,i2}$ oraz $K_{j1,j2}(m)$ równe są odpowiednio χ_i oraz $K_j(m)$ według konwencji

$$i = \begin{cases} i_1 & \text{dla} \quad i_1 = i_2 \\ i_1 + i_2 + 1 & \text{dla} \quad i_1 \neq i_2 \end{cases} \tag{5.55}$$

Analogiczna konwencja obowiązuje wskaźnik j. Elementy macierzy **B** można zapisać w następujący sposób:

$$B_{ij} = \frac{1}{1+\delta_{j1,j2}} \sum_{m=1}^{M} \sum_{r=1}^{s(m)} \sum_{\substack{p,q=1 \\ k,l=1}}^{3} R_{p,i1} R_{q,i2} A_{kp} A_{lq} \times$$

$$\times [D^{(r,m)}_{j1,k} D^{(r,m)}_{j2,l} + D^{(r,m)}_{j2,k} D^{(r,m)}_{j1,l}] \tag{5.56}$$

R jest macierzą transformacji podatności kryształu w układzie *abc** do układu osi głównych χ.

Ponieważ liczba niezależnych elementów χ nie przekracza 6, liczba elementów $K_{ij}(m)$ może zaś być znacznie większa, korzysta się z założenia, że $\mathbf{K}(m)$ jest charakterystyczne dla podstawnika i nie zależy od cząsteczki, w skład której wchodzi. Dla wyznaczenia wszystkich $\mathbf{K}(m)$ trzeba wykonać badania dla kilku kryształów różnych substancji, których cząsteczki zawierają takie same podstawniki.

Metoda Van den Bossche i Sobry pozwala więc na wyznaczenie wartości głównych i osi głównych dowolnej cząsteczki, a ponadto na skonstruowanie systematyki tensorów charakterystycznych dla szkieletów i podstawników. Tym samym możliwe jest oszacowanie anizotropii magnetycznej kryształów dotąd nie badanych.

Przykłady obliczenia tensorów rdzenia i podstawników na podstawie danych strukturalnych i podatności kryształów znaleźć można w pracy Sobry i Van den Bossche [88] oraz w pracy Mierzejewskiego [89]. Wybrane zastosowania przedstawione są w problemach 5.11.5 i 5.11.6.

5.9. Osie magnetyczne kryształu

Jak wiadomo, podatność magnetyczną kryształu można opisać za pomocą symetrycznego tensora drugiego rzędu, χ, mającego trzy osie główne. Orientacją tych osi względem krystalograficznego układu współrzędnych rządzą reguły symetrii właściwe klasie symetrii, do której należy kryształ. Odcinane na tych osiach trzy wartości główne są w krysztale diamagnetyka wszystkie ujemne; nie znamy dotąd przykładu o jednej lub dwu wartościach głównych dodatnich. Być może, iż przypadki takie są do pomyślenia w grupie kryształów związków donorowo-akceptorowych, jednak nie zostały dotąd poznane. Możemy zatem przyjąć, że obrazem właściwości magnetycznych typowego diamagnetyka jest elipsoida trójosiowa.

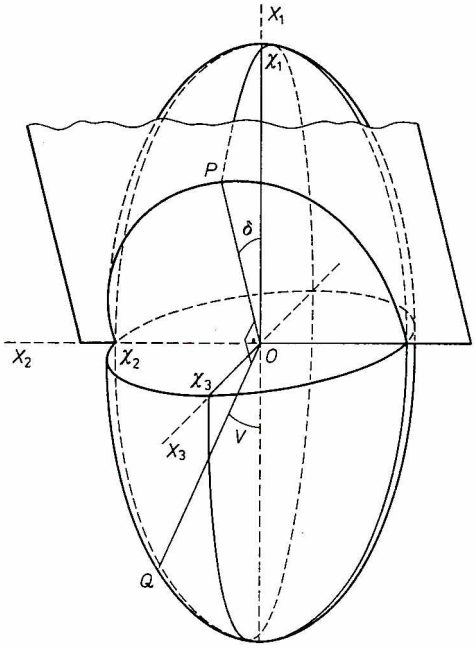
Analogicznie do sytuacji znanej w optyce, *możemy w każdym krysztale diamagnetycznym znaleźć przynajmniej jeden przekrój magnetycznie izotropowy*, tj. taką płaszczyznę, że w każdym kierunku w niej leżącym podatność magnetyczna jest taka sama. Normalna do takiego przekroju definiuje pewien charakterystyczny kierunek, który zwać będziemy *osią magnetyczną* kryształu.

Przypuśćmy, że mamy kryształ jednoskośny, w którym osie główne zorientowane są w sposób podany na rys. 5.12. Poza tym niech będzie

$$|\chi_1| > |\chi_2| > |\chi_3| \tag{5.57}$$

oraz $\chi_2 \| b$. Orientację χ_1 względem krystalograficznej osi a podaje kąt ψ. Przy tych założeniach zawsze możemy znaleźć taki kierunek OP, leżący w płaszczyźnie (010), że podatność kryształu w tym kierunku będzie równa χ_2. OP określa więc jeden z dwu możliwych w takim krysztale przekrojów kołowych o zerowej anizotropii magnetycznej. Innymi słowy, kryształ, zawieszony w polu magnetycznym wzdłuż $OQ \perp OP$, nie będzie przyjmował uprzywilejowanej orientacji. Niech kąt między normalnymi do takich przekrojów, czyli kąt między osiami magnetycznymi, wynosi $2V$; kąt ten jest równy $(180-2\delta)$, przy czym δ jest kątem determinującym zero anizotropii kryształu według równania

$$\Delta\chi = \chi_1 \cos^2\delta + \chi_3 \sin^2\delta - \chi_2 = 0 \tag{5.58}$$



Ryś. 5.12. Przekrój izotropowy (o promieniu OP) w krysztale diamagnetyka [58]

Stąd otrzymujemy

$$\sin V = \left(\frac{\chi_2 - \chi_3}{\chi_1 - \chi_3}\right)^{1/2} \tag{5.59}$$

W przypadku pokazanym na rys. 5.12 płaszczyzną osi magnetycznych jest (010), ale nie zawsze musi tak być. Położenie tej płaszczyzny zależy od nierówności (5.57).

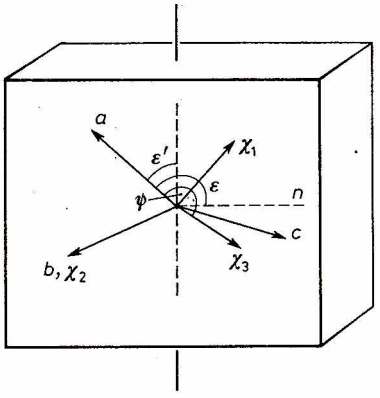
Warto zauważyć, że wyrażenie (5.59) różni się od znanego w optyce dla $\sin 2V$; różnica ta wynika stąd, że współczynnik refrakcji nie jest wielkością tensorową.

Postępując podobnie jak w optyce, możemy podzielić diamagnetyki na trzy klasy: magnetycznie dwuosiowe (kryształy należące do układu trójskośnego, jednoskośnego i ortorombowego), jednoosiowe (układy: tetragonalny i heksagonalny) oraz magnetycznie izotropowe (układ regularny).

Istnienie przekroju magnetycznie izotropowego pokazano doświadczalnie – jak się wydaje po raz pierwszy – na przykładzie 1,5-dinitronaftalenu (1,5-DNN, [58]). Dla kryształu otrzymujemy z tab. 5.2 (nr 27) po zamianie χ_2 z χ_3

$$\chi = \begin{bmatrix} -2508 & & \\ & -847 & \\ & & -686 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

oraz $\psi = 118{,}2°$. Płaszczyzną osi magnetycznych jest zatem płaszczyzna (010).



Rys. 5.13. Orientacja kierunków magnetycznych w krysztale 1,5-dinitronaftalenu

Płytkę wyciętą z kryształu zawieszamy w kierunku prostopadłym do osi b w sposób pokazany na rys. 5.13. Kąt zawieszenia ε_i', mierzony względem krystalograficznej osi a, jest znany i dla każdego pomiaru inny. Ponieważ $\varepsilon_i' + 90 = \varepsilon_i$, mierzona anizotropia wynosi

$$\Delta\chi_i = A\cos^2\varepsilon_i + B\sin\varepsilon_i\cos\varepsilon_i + C\sin^2\varepsilon_i \tag{5.60}$$

gdzie $i = 1, 2, 3, \ldots, n \geqslant 3$, oraz

$$\begin{aligned} A &= (\chi_1 - \chi_2)\cos^2\psi + (\chi_3 - \chi_2)\sin^2\psi \\ B &= 2(\chi_1 - \chi_3)\sin\psi\cos\psi \\ C &= (\chi_1 - \chi_2)\sin^2\psi + (\chi_3 - \chi_2)\cos^2\psi \end{aligned} \tag{5.61}$$

Wyniki $\Delta\chi_i$ w funkcji kąta zawieszenia ε_i przedstawione są na rys. 5.14. Wynika z niego, że istnieją dwa kierunki, L_1 i L_2, o zerowej anizotropii magnetycznej. Kąt między osiami, odczytany z wykresu wynosi

$$2V = 35{,}1 \pm 0{,}5°$$

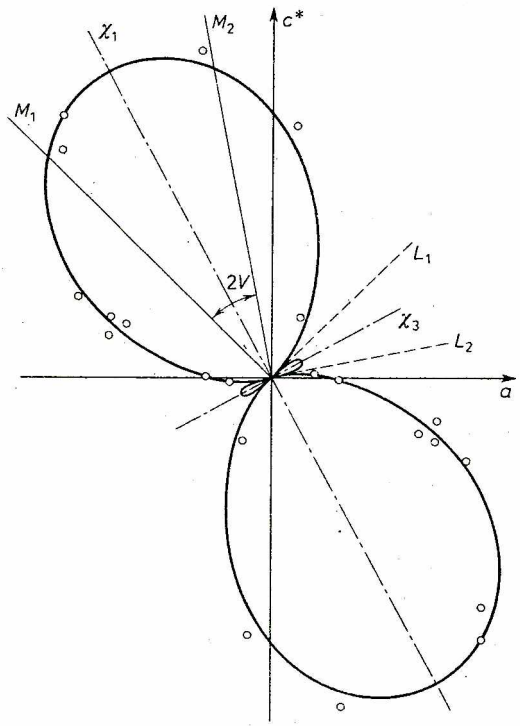
podczas gdy według (5.59)

$$2V = 34{,}6 \pm 0{,}2°$$

Orientację osi magnetycznych w tym krysztale w układzie *abc** podają wektory jednostkowe

$$M_1 = (-0{,}1886\ 0\ 0{,}9820)$$

$$M_2 = (-0{,}7136\ 0\ 0{,}7005)$$



Rys. 5.14. Kierunkowa zależność anizotropii diamagnetyzmu w płaszczyźnie (010) kryształu 1,5-dinitrobenzenu, wykazująca istnienie kierunków zerowej anizotropii (L_1 i L_2) [58]

5.10. Wpływ temperatury na diamagnetyzm kryształów

Staraliśmy się wykazać w tym rozdziale, że podatność kryształu diamagnetycznego jest właściwością stosunkowo łatwo poddającą się interpretacji molekularnej. Główne przyczyny tego stanu rzeczy są — powtórzmy — następujące:

1. W diamagnetyzmie praktycznie nie istnieje problem pola lokalnego, wobec czego relacje między podatnością kryształu, komórki elementarnej i cząsteczki mają charakter związków geometrycznych, opisywanych modelem gazu zorientowanego.

2. Problem zmiany gęstości ciała stałego, spowodowanej zmianą temperatury można pominąć, ponieważ efekty stąd wynikające są niewielkie i wobec niezbyt dużej dokładności metod eksperymentalnych nie są zauważalne.

W konsekwencji *podstawową przyczyną, dla której można oczekiwać zmian* χ *przy zmianie temperatury, jest zależność od temperatury orientacji osi* $u_1 u_2 u_3$ *tensora molekularnego* w każdej fazie krystalicznej, termodynamicznie stabilnej w

rozważanym przedziale temperatur. Zanim zajmiemy się bliżej tą zależnością, zauważmy, że średnia (proszkowa) podatność każdej substancji, $\langle\chi\rangle$, nie powinna zależeć od temperatury. Jeśli bowiem orientacja $u_1 u_2 u_3$ cząsteczki względem niezmiennego układu $x_1 x_2 x_3$ zadana jest w temperaturze T_2 macierzą $\mathbf{c}^{(2)}$, a w temperaturze T_1 macierzą $\mathbf{c}^{(1)}$, to związek (5.35) możemy zapisać w uproszczonej postaci następująco (opuszczamy wskaźnik numerujący cząsteczki):

$$\begin{aligned}\mathbf{K}'(1) &= \mathbf{c}^{(1)T}\mathbf{K}(1)\mathbf{c}^{(1)}\\ \mathbf{K}'(2) &= \mathbf{c}^{(2)T}\mathbf{K}(2)\mathbf{c}^{(2)}\end{aligned} \tag{5.62}$$

przy czym $\mathbf{K}'(1)$ i $\mathbf{K}'(2)$ oznaczają udział cząsteczki 1 w tensorze makroskopowym w temperaturze, odpowiednio, T_1 i T_2, a $\mathbf{K}(1)$ i $\mathbf{K}(2)$ są tensorami molekularnymi w obu tych temperaturach. Ale tensor drugiego rzędu ma tę właściwość, że jego ślad jest niezmiennikiem każdej transformacji, polegającej na obrocie układu współrzędnych. Wobec tego możemy napisać

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\mathbf{K}'(1) &= \mathrm{Tr}\,\mathbf{K}(1)\\ \mathrm{Tr}\,\mathbf{K}'(2) &= \mathrm{Tr}\,\mathbf{K}(2)\end{aligned} \tag{5.63}$$

Jeśli teraz możemy uznać, że cząsteczka jest dostatecznie sztywna, tak że odpowiadający jej tensor nie zależy od temperatury

$$\mathrm{Tr}\,\mathbf{K}(1) = \mathrm{Tr}\,\mathbf{K}(2)$$

to również

$$\mathrm{Tr}\,\mathbf{K}'(1) = \mathrm{Tr}\,\mathbf{K}'(2) \tag{5.64}$$

Równość (5.64) oznacza, że temperatura nie ma wpływu na udział pierwszej cząsteczki w podatności komórki elementarnej, jeśli ta cząsteczka jest sztywna. To samo słuszne jest w odniesieniu do udziałów pozostałych $Z-1$ cząsteczek. W rezultacie $\langle\chi\rangle$ nie powinno zależeć od temperatury. Stąd wynika drugi wniosek: *zależności $\chi_i(T)$ w poszczególnych głównych kierunkach powinny mieć charakter kompensacyjny.*

Słuszność obu tych wniosków potwierdzają wyniki pomiarów autorów francuskich [20, 90], których część została zebrana w tab. 5.8. Jak widzimy, suma liczb

Tabela 5.8

Główne podatności kryształów: χ_i' [10^{-12} $m^3 \cdot mol^{-1}$] w temperaturze ciekłego azotu, χ_i [10^{-12} $m^3 \cdot mol^{-1}$] w temperaturze pokojowej [90] (liczby w nawiasach podają błędy w jednostkach ostatniego miejsca)

Związek	$\chi_1'-\chi_1$	$\chi_2'-\chi_2$	$\chi_3'-\chi_3$
1,4-Dibromobenzen	2,7(3)	−7,5(3)	4,5(5)
1,4-Benzochinon	4(2)	−13(1)	9(2)
Naftalen	16(2)	−20(2)	3(3)
Bibenzyl	4(5)	−26(6)	24(10)
Stilben	0(4)	−24(2)	24(1)
Azobenzen	3(1)	−5,0(8)	2(1)

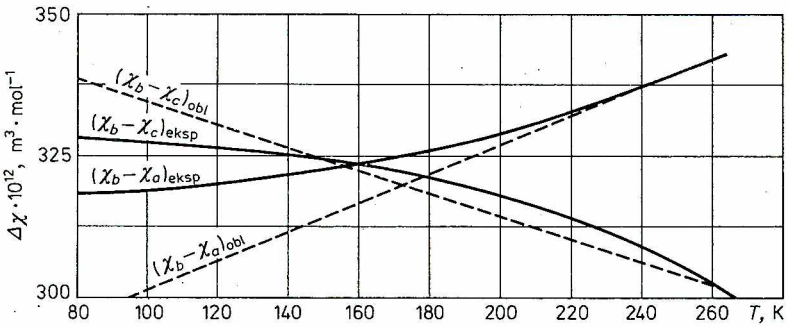
każdego wiersza równa jest zeru w granicach błędów doświadczalnych. Natomiast poszczególne χ_i wprawdzie niewiele, jednak niewątpliwie zależą od temperatury.

Bardziej szczegółowo zbadano funkcje $\chi_i(T)$ dla kryształu benzenu [20]. Niektóre z tych wyników przedstawione są na rys. 5.15, a mianowicie

$$\chi_a(T) - \chi_b(T) = \Delta_{12}\chi(T)$$

oraz

$$\chi_b(T) - \chi_c(T) = \Delta_{23}\chi(T)$$



Rys. 5.15. Zależność wyników anizotropii benzenu: doświadczalnych (krzywe ciągłe) i wynikających z modelu sztywnej skrzynki (krzywe przerywane) od temperatury

Odczytując wartości liczbowe z tych wykresów i przyjmując [20]

$$\langle\chi\rangle = -689(1)\cdot 10^{-12}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

możemy obliczyć χ_a, χ_b i χ_c w funkcji temperatury według równań

$$\chi_a + \chi_b + \chi_c = 3\langle\chi\rangle$$

$$\chi_a - \chi_b = \Delta_{12}\chi$$

$$\chi_b - \chi_c = \Delta_{23}\chi$$

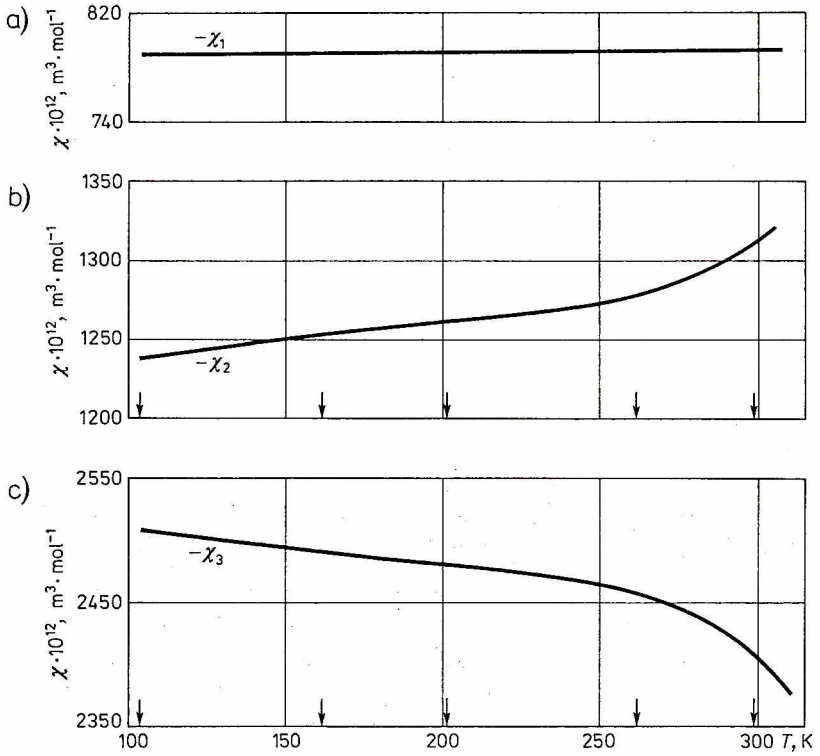
Tabela 5.9

Główne podatności diamagnetyczne, $\chi\cdot 10^{12}$, $m^3\cdot mol^{-1}$, kryształu benzenu w funkcji temperatury. Wartości doświadczalne zaczerpnięte z pracy [20], wartości obliczone – na podstawie modelu „sztywnej skrzynki" [91] (por. rozdz. 8)

T, K	$-\chi_a$		$-\chi_b$		$-\chi_c$	
	dośw.	obl.	dośw.	obl.	dośw.	obl.
260	816,3	815,9	472,2	472,2	777,2	777,7
240	810,6	811,1	471,9	472,6	783,1	782,1
200	803,1	801,4	472,1	473,6	790,6	790,8
160	797,7	791,9	471,9	474,3	796,2	799,5
120	793,9	782,2	471,8	475,2	800,1	808,3
80	792,1	772,7	471,7	476,0	802,1	817,1

Wyniki podane są w tab. 5.9. Okazuje się, że w krysztale benzenu χ_b praktycznie nie zależy od temperatury, wobec czego zmiany $\chi_a(T)$ kompensowane są zmianami $\chi_c(T)$ przeciwnego znaku. W tabeli podano dla porównania również wyniki temperaturowych funkcji $\chi_i(T)$, otrzymanych z modelu „sztywnej skrzynki" [91]. Model ten opiera się na rozważaniach skrajnych orientacji, jakie może przyjmować równoległościan o ustalonej wielkości krawędzi („sztywna skrzynka", odpowiadająca cząsteczce w temp. 0 K), wewnątrz równoległościanu o objętości równej $1/Z$ komórki elementarnej, zmieniającej się wskutek rozszerzalności cieplnej tego kryształu. Bardziej szczegółowym opisem modelu i wniosków odnoszących się do temperaturowych funkcji wielkości fizycznych zajmiemy się w rozdz. 8.

W ortorombowym krysztale benzenu przemieszczenia kątowe cząsteczki prowadzić mogą jedynie do zmiany głównych wartości tensora χ, ponieważ – wskutek symetrii kryształu – orientacja osi głównych χ jest ustalona względem krystalograficznego układu odniesienia. Ale *w kryształach o niższej symetrii zmianie z temperaturą ulegać mogą również kąty, zawarte między osiami głównymi* χ *a układem krystalograficznym.* Niech za przykład posłuży kryształ antrachinonu, którego struktura zbadana została w pięciu temperaturach. Obliczone w p. 4.5 przemieszczenia kątowe cząsteczki w funkcji temperatury (tab. 4.4) wraz z podatnościami cząsteczki (tab. 5.2, nr 31) są informacjami wystarczającymi do przewidzenia zachowania się $\chi_i(T)$ oraz kąta $\theta = \sphericalangle \chi_1, a$ w funkcji temperatury. Wyniki przedstawione są w tab. 5.10 i na rys. 5.16. Ponieważ χ_1 praktycznie nie zależy od



Rys. 5.16. Zależność głównych podatności kryształu antrachinonu od temperatury

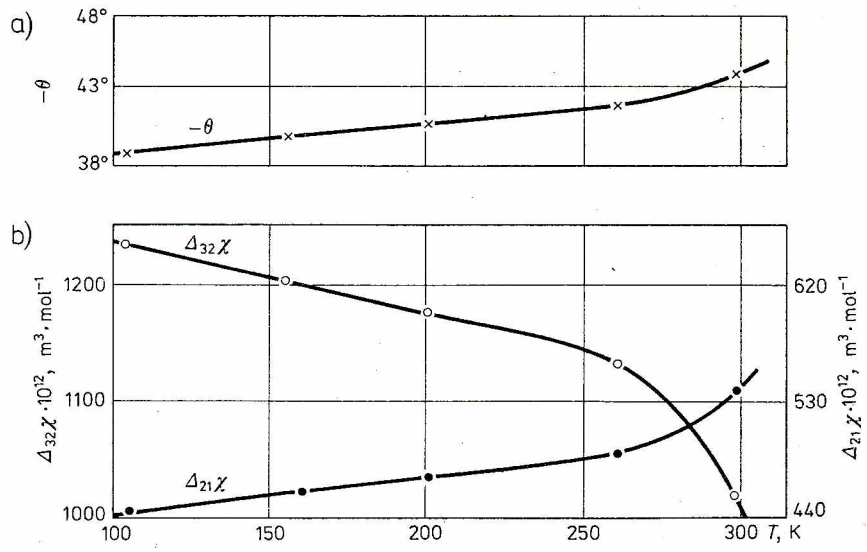
Tabela 5.10

Temperaturowa zależność głównych podatności, $\chi_i \cdot 10^{12}$, $m^3 \cdot mol^{-1}$, i kąta orientacji, θ, w krysztale antrachinonu, obliczona na podstawie przemieszczeń kątowych cząsteczki (tab. 4.4)

T, K	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	$-\theta$, stopień
298,3	798,4	1341,5	2368,7	43,87
260,8	798,2	1288,8	2420,6	41,93
201	798,1	1269,5	2441,1	40,84
161	798,0	1256,7	2454,0	40,01
103	797,8	1241,6	2469,2	38,83

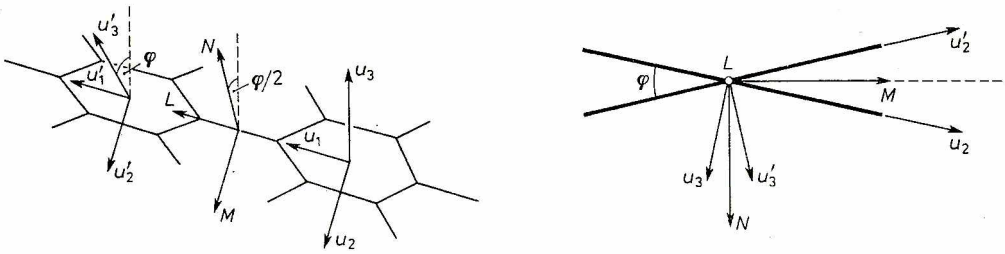
temperatury, zmiany χ_2 kompensowane są zmianami χ_3. Widzimy również wyraźną zależność $\theta(T)$ (rys. 5.17). Z eksperymentalnego punktu widzenia ciekawsze są raczej funkcje temperaturowe anizotropii kryształu niż samych podatności, ponieważ te pierwsze mierzone są bezpośrednio w doświadczeniu. Dla kryształu antrachinonu przedstawiono je na rys. 5.17. Wobec bardzo słabej zależności $\chi_1(T)$ największe efekty temperaturowe powinniśmy obserwować wtedy, gdy kryształ zawieszony jest wzdłuż χ_1. Pomiarów takich w krysztale antrachinonu jednak dotychczas nie wykonano.

Sądzimy, że omówione przykłady ilustrują problemy, jakie mogą być rozwiązywane za pomocą modelu gazu zorientowanego. Dotyczą one kryształów zbudowanych z cząsteczek sztywnych i stanowiących fazy termodynamicznie trwałe. Na zakończenie tego rozdziału pragniemy wskazać jeszcze na przypadki, w których pierwsze lub drugie założenie nie jest spełnione.



Rys. 5.17. Wpływ temperatury na anizotropię podatności magnetycznej kryształu antrachinonu

Interesującym przykładem kryształu zbudowanego z cząsteczek niesztywnych jest bifenyl. Cząsteczka tego związku, przedstawiona schematycznie na rys. 5.18, składa się z dwu połączonych z sobą liniowo pierścieni fenylowych, które mogą wykonywać względem siebie oscylacje kątowe o niespotykanie dużej amplitudzie.



Rys. 5.18. Skręcona cząsteczka bifenylu

Ma to oczywiście wpływ na podatności magnetyczne kryształu oraz jego rozszerzalność termiczną, tym bardziej, że amplituda tych ruchów silnie zależy od temperatury. W tym miejscu zajmiemy się jedynie związkiem między podatnością kryształu a amplitudą ruchów termicznych, przedstawiając punkt widzenia Charbonneau i Rivet [92]. Autorzy ci nie analizują niesztywności cząsteczki, lecz traktują ją w całości jako ciało sztywne, wykonujące ruchy libracyjne o amplitudzie zależnej od temperatury. Tabela kosinusów kierunkowych osi *LMN* (rys. 5.18) w temperaturach 293 i 80 K oraz tensory drgań libracyjnych podane są w tab. 5.11. Tensor libracyjny, **L**, zdefiniowany jest w taki sposób [93], że jego główne

Tabela 5.11

Cząsteczka bifenylu [92]: kosinusy kierunkowe osi *LMN* oraz tensory drgań libracyjnych [stopień ^{2}] (liczby w nawiasach oznaczają bezwzględne błędy standardowe)

T, K		*a*	*b*	*c**	L_{11}	L_{22}	L_{33}
	L	0,2960	−0,0001	0,9552			
293	c *M*	0,5160	−0,8415	−0,1599	109,2 (2,8)	8,4 (0,6)	11,5 (0,5)
	N	0,8038	0,5402	−0,2491			
110					45,7 (2,1)	2,5 (0,4)	3,4 (0,4)
	L	0,2890	−0,0140	0,9573			
80	c *M*	0,5015	−0,8492	−0,1696	33,2	1,8	2,5
	N	0,8157	0,5288	−0,2346			

składowe przedstawiają połowę kwadratu amplitudy drgań wokół osi, odpowiednio, *L*, *M* lub *N*. Z tabeli 5.11 wynika, że największą amplitudę, $\theta_1^{(m)}$, mają drgania cząsteczki wokół osi *L*. W temperaturze 293 K $\theta_1^{(m)} = (2L_{11})^{1/2} = 14{,}8°$ i nawet w temp. 80 K amplituda ta jest jeszcze znaczna (8,1°). Pominięcie tego faktu prowadzi do rozbieżności między wartościami głównych składowych **K** w obu temperaturach, jeśli do analizy danych doświadczalnych zastosuje się bezpośrednio

równania (4.8) i (4.9). Ilustruje to tab. 5.12: wartości K_2 (również K_3) w obu temperaturach różnią się o ok. $38 \cdot 10^{-12}\,m^3 \cdot mol^{-1}$. Rozumowanie autorów pracy [92], prowadzące do zmniejszenia tych rozbieżności, jest w skrócie następujące.

Tabela 5.12

Główne podatności magnetyczne $[10^{-12}\ m^3 \cdot mol^{-1}]$ **kryształu** (χ_i) **i cząsteczki** (K_i) **bifenylu [92]**

T, K	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	ψ	$-\mathrm{Tr}\ \chi$
293	863,3	1257,8	1873,6	22°40′	3994,8
80	855,7	1223,9	1911,3	21°40′	3991,0
	$-K_1$	$-K_2$	$-K_3$		$-\mathrm{Tr}\ \mathbf{K}$
293	863,3	830,6	2302,1		3996,1
80	864,1	792,9	2338,6		3996,1
	$-K_1^*$	$-K_2^*$	$-K_3^*$		$-\mathrm{Tr}\ \mathbf{K}^*$
293	859,5	780,3	2356,1		3996,1
80	863,3	790,4	2354,9		4008,6

Przyjmijmy, że cząsteczka wykonuje wokół każdej z osi symetrii LMN drgania harmoniczne

$$\theta_i = \theta_i^{(m)} \cdot \cos(\omega t - \varphi_i) \tag{5.65}$$

gdzie $\theta_i^{(m)}$ jest amplitudą, a φ_i fazą początkową tych ruchów. Połowa średniego kwadratu amplitudy równa jest z definicji odpowiedniej składowej głównej tensora libracji

$$\langle \theta_i^2 \rangle = \tfrac{1}{2} \langle (\theta_i^{(m)})^2 \rangle = L_{ii} \tag{5.66}$$

Wskutek tego *średnie w czasie położenie każdej z osi LMN jest inne niż osi L* M* N* w spoczynku*. Jeśli wybierzemy wektory jednostkowe wzdłuż tych osi, tj. $e_1 \| L$, $e_2 \| M$, $e_3 \| N$ oraz $e_1^* \| L^*$, $e_2^* \| M^*$, $e_3^* \| N^*$ i przypiszemy im postać macierzy kolumnowych, to oba układy można związać zależnością

$$e_i = \mathbf{a} e_i^* \tag{5.67}$$

w której **a** jest macierzą obrotu ogólnego, analogiczną do **R** (4.18)

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} (1-\theta_2^2-\theta_3^2)^{1/2} & -\theta_3 & \theta_2 \\ \theta_3 & (1-\theta_1^2-\theta_3^2)^{1/2} & -\theta_1 \\ -\theta_2 & \theta_1 & (1-\theta_1^2-\theta_2^2)^{1/2} \end{pmatrix} \tag{5.68}$$

Różnica między równaniami (5.68) i (4.18) polega na tym, że w pierwszym przypadku zastosowano dokładniejsze przybliżenie $\cos\theta_i = 1 - \theta_i^2/2$. Jeśli więc **K** jest tensorem obliczonym z χ dla cząsteczki wykonującej librację, a **K*** tensorem

cząsteczki w spoczynku, to związek między nimi polega na transformacji **K** z układu o bazie e_i do **K*** w bazie e_i^* za pomocą macierzy **a**

$$\mathbf{K} = \mathbf{a}\mathbf{K}^*\mathbf{a}^T \tag{5.69}$$

Rozpisanie równ. (5.69) z pominięciem wyrazów proporcjonalnych do $a_i a_j$ i wprowadzenie wartości średnich prowadzi do układu równań

$$\begin{aligned} K_1 &= \langle a_{11}^2 \rangle K_1^* + \langle a_{12}^2 \rangle K_2^* + \langle a_{13}^2 \rangle K_3^* \\ K_2 &= \langle a_{21}^2 \rangle K_1^* + \langle a_{22}^2 \rangle K_2^* + \langle a_{23}^2 \rangle K_3^* \\ K_3 &= \langle a_{31}^2 \rangle K_1^* + \langle a_{32}^2 \rangle K_2^* + \langle a_{33}^2 \rangle K_3^* \end{aligned} \tag{5.70}$$

W końcu, przez zastosowanie definicji (5.66) i (5.68), otrzymujemy podstawowy związek

$$\begin{aligned} K_1 &= (1 - L_{22} - L_{33}) K_1^* + L_{33} K_2^* + L_{22} K_3^* \\ K_2 &= L_{33} K_1^* + (1 - L_{11} - L_{33}) K_2^* + L_{11} K_3^* \\ K_3 &= L_{22} K_1^* + L_{11} K_2^* + (1 - L_{11} - L_{22}) K_3^* \end{aligned} \tag{5.71}$$

Znajomość **K** w układzie osi głównych oraz L_{ii} pozwala obliczyć **K*** cząsteczki w stanie spoczynku. Wyniki obliczeń powinny być takie same dla obu temperatur. Z tabeli 5.12 wynika, że największej zmianie uległy K_2 i K_3, zgodnie z faktem, że amplituda drgań wokół L jest największa. Poza tym, istotnie, różnice między K_i^* w obu temperaturach są na ogół mniejsze niż między K_i.

Na ten sam problem można też, oczywiście, spojrzeć inaczej. Przypuśćmy, na przykład, że cząsteczka bifenylu nie jest płaska w krysztale. Założenie takie nie jest bynajmniej oczywiste, ponieważ zagadnienie planarności bifenylu w fazie stałej jest jednym z najtrudniejszych w fizykochemii organicznego ciała stałego i właściwie nie zostało rozwiązane do dziś. Poświęcono mu wiele uwagi i prac, komentując wyniki badań zarówno czysto strukturalnych jak i fizykochemicznych, dotyczących różnych właściwości tej substancji. Nie będziemy tych prac tu przytaczać, ponieważ nie zamierzamy referować tego problemu szczegółowo. Gdyby jednak należało możliwie krótko streścić panujący aktualnie pogląd ze strukturalnego punktu widzenia, sytuacja zdaje się być taka, że w zakresie temperatur od 40 K do pokojowej *niepłaskość cząsteczki jest nie do pogodzenia z symetrią kryształu i obserwowanym zbiorem refleksów rentgenowskich.* Natomiast w temperaturze niższej od 40 K kryształ zbudowany jest z cząsteczek niepłaskich, przy czym kąt skręcenia obu pierścieni fenylowych względem siebie wynosi 10,2° [94].

Abstrahując jednak od trudności, jakie napotyka analiza strukturalna w pogodzeniu nieplanarności cząsteczki ze strukturą kryształu, przyjmijmy, że kąt skręcenia między pierścieniami fenylowymi wynosi φ i popatrzmy, czy ta hipoteza pozwala wyjaśnić pozorną zależność **K** od temperatury. Kąt φ traktujemy, oczywiście, jako wartość średnią, z pominięciem ruchu oscylacyjnego obu pierścieni względem siebie. Niech dalej $u_1 u_2 u_3$ oznacza układ współrzędnych związany z pierścieniem fenylowym w sposób analogiczny, jak w cząsteczce benzenu (rys.

5.18). W tym układzie tensor **h** podatności pierścienia ma postać diagonalną

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} h_1 & 0 & 0 \\ 0 & h_2 & 0 \\ 0 & 0 & h_3 \end{bmatrix}$$

przy czym $h_1 \neq h_2$, w odróżnieniu od cząsteczki benzenu. Dla całej cząsteczki definiujemy układ LMN w taki sposób, że $L \| u_1$, M jest dwusieczną φ, a N kompletuje układ prawoskrętny. W tym układzie tensor **K** ma również postać diagonalną

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{bmatrix}$$

Związek między **K** i **h** jest następujący:

$$\mathbf{K} = \mathbf{chc}^T + \mathbf{c}^T\mathbf{hc} \tag{5.72}$$

gdzie **c** jest macierzą, odpowiadającą obrotowi jednego pierścienia o kąt $+\varphi/2$. Macierz transponowana, $\mathbf{c}^T$, opisuje wówczas obrót drugiego pierścienia o kąt $-\varphi/2$. Ponieważ obroty liczone są względem płaszczyzny LM, mamy

	u_1	u_2	u_3			
L	1	0	0			
M	0	$\cos(\varphi/2)$	$\sin(\varphi/2)$	$= \mathbf{c}$	dla	$+\varphi/2$
N	0	$-\sin(\varphi/2)$	$\cos(\varphi/2)$			

Wykonując działania w (5.72), otrzymujemy

$$K = 2\begin{bmatrix} h_1 & 0 & 0 \\ 0 & h_2\cos^2(\varphi/2) + h_3\sin^2(\varphi/2) & 0 \\ 0 & 0 & h_2\sin^2(\varphi/2) + h_3\cos^2(\varphi/2) \end{bmatrix} \tag{5.73}$$

Jeśli oznaczymy **K**(293) przez **K'**, a **K**(80) przez **K''**, to związek (5.73) dla obu temperatur równoważny jest zbiorowi równań

$$\begin{aligned} K_1' &= K_1'' \\ \tfrac{1}{2}K_2' &= h_2 + (h_3 - h_2)\sin^2(\varphi'/2) \\ \tfrac{1}{2}K_3' &= h_3 - (h_3 - h_2)\sin^2(\varphi'/2) \\ \tfrac{1}{2}K_2'' &= h_2 + (h_3 - h_2)\sin^2(\varphi''/2) \\ \tfrac{1}{2}K_3'' &= h_3 - (h_3 - h_2)\sin^2(\varphi''/2) \end{aligned} \tag{5.74}$$

Jeśli pominąć pierwsze równanie, to pozostałe zawierają cztery niewiadome: h_2, h_3, φ', φ'' i pozornie stanowią układ czterech równań o czterech niewiadomych. Nie można go jednak rozwiązać ze względu na powiązania między równaniami. Z

układu (5.74) wynikają jednak pewne związki, które można uważać za testy przedstawianego tu poglądu, a mianowicie

1) $$K_1' = K_1'' \tag{5.75}$$

tj. podatność cząsteczki wzdłuż osi L nie powinna zależeć od temperatury, jeśli powodem tej zależności ma być zmiana kąta skręcenia, φ. Istotnie, różnica między $K_1(293)$ i $K_1(80)$ mieści się w granicach błędów doświadczalnych, jak na to wskazują wartości śladów tensorów w tab. 5.12, i jest mniejsza niż $K_1^*(293) - K_1^*(80)$.

2) $$K_2' + K_3' = K_2'' + K_3''$$

tj. suma podatności $K_2 + K_3$ również nie powinna zależeć od temperatury. Nie jest to jednak związek nowy, ponieważ wynika z (1) oraz stałości śladu **K**.

3) $$\frac{1-\sin^2(\varphi'/2)}{1-\sin^2(\varphi''/2)} = \frac{K_2' - K_3'}{K_2'' - K_3''} = C \tag{5.76}$$

$$C = 0{,}9520$$

Mimo że nie można rozwiązać równania (5.76) w taki sposób, by obliczyć osobno kąty skręcenia φ' i φ'' w obu temperaturach, wynikają z niego dwa interesujące wnioski.

a) Ponieważ $C > 0$, więc $\varphi' > \varphi''$, tj. kąt skręcenia w temp. 293 K jest większy niż w temp. 80 K. Wniosek ten wydaje się fizycznie bardziej uzasadniony niż przyjęcie, iż w całym zakresie temperatur $80 \leqslant T \leqslant 293$ K cząsteczka bifenylu jest płaska. Konformacja cząsteczki zależy bowiem co najmniej od trzech czynników, a mianowicie: sprzężenia między obu pierścieniami (energia ujemna), odpychania atomów wodoru w obu pierścieniach (energia dodatnia) oraz oddziaływań typu atom–atom z cząsteczkami otoczenia (energia ujemna). *Stan planarności wynikać może jedynie z równowagi sił*, generowanych przez te czynniki. Wskazuje na to również przyjęty przez wszystkich bezsporny fakt, że cząsteczka bifenylu w stanie gazowym nie jest płaska. Dlatego planarność – jeśli występuje w krysztale – zdarzyć się może w niewielkim zakresie temperatur.

b) Nie znając φ' ani φ'', możemy przyjąć $\varphi'' = 0$. Z równania (5.76) wynika wówczas, że kąt skręcenia w temp. 293 K wynosi

$$\varphi'_{\min} = 17{,}82^\circ$$

Jest to minimalna wartość kąta skręcenia cząsteczki w temp. 293 K, wynikająca z przytoczonych danych magnetycznych.

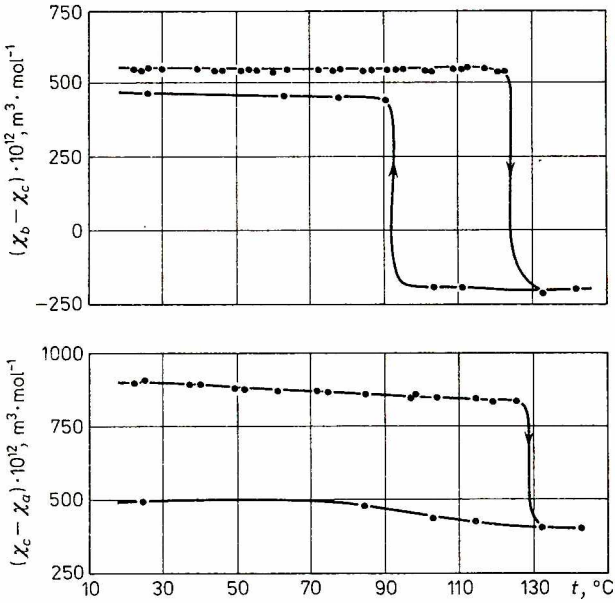
Przyjąwszy zatem $\varphi'' = 0^\circ$ w temp. 80 K, otrzymujemy $\varphi' = 17{,}82^\circ$ w temp. 293 K oraz główne wartości $2 \cdot \mathbf{h}$:

$$2h_1 = -864{,}6 \cdot 10^{-12} \quad 2h_2 = -2338{,}6 \cdot 10^{-12} \quad 2h_3 = -792{,}9 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

identyczne w obu temperaturach. Widoczne jest, że hipoteza o skręceniu cząsteczki prowadzi do uzgodnienia znanych faktów magnetochemicznych nie gorszego niż hipoteza poprzednia.

Do tej pory zajmowaliśmy się wpływem temperatury na podatność magnety-

czną fazy krystalicznej termodynamicznie trwałej w pewnym zakresie temperatur, a w każdym razie takiej, której symetria nie ulega zmianie. *Podczas przemiany fazowej występuje na ogół skokowa zmiana symetrii w temperaturze przejścia*, charakterystyczna dla przemiany pierwszego rodzaju. W punkcie przemiany *macierz orientacji* **c** *cząsteczek ulega stosunkowo bardzo znacznym zmianom*, pociągając za sobą kontrastowe i bardzo duże zmiany głównych podatności kryształu. Odnosi się to, oczywiście, do kryształów zbudowanych z cząsteczek magnetycznie anizotropowych. Przykładem takich badań mogą być eksperymenty wykonane z kryształami pentachlorofenolu (układ jednoskośny, [95]), których anizotropia w czasie ogrzewania maleje skokowo w pobliżu temp. 63°C, będącej temperaturą przejścia fazowego w tym związku. Jeszcze silniejsze efekty znaleziono w przypadku 1,8-dinitronaftalenu (układ ortorombowy, [96]). Obserwacje $\Delta_{23} = \chi_b - \chi_c$ wskazują (rys. 5.19, [91]), że po przejściu fazowym znak anizotropii ulega zmianie na



Rys. 5.19. Wpływ temperatury na anizotropię magnetyczną kryształu 1,8-dinitronaftalenu w okolicy przejścia fazowego [91, 96]

przeciwny. Powrotowi do temperatury pokojowej towarzyszy znaczna histereza, a kryształ nie osiąga struktury stanu wyjściowego. Jest to związane ze strukturalną nieodwracalnością przemiany fazowej, wywołaną przypuszczalnie zbyt dużą zmianą gęstości, towarzyszącą przemianie. Prowadzi to z reguły do zniszczenia uporządkowania dalekiego zasięgu, uniemożliwiając w ten sposób rekonstrukcję fazy wyjściowej. Takie przypadki wymykają się, oczywiście, interpretacji molekularnej, mimo znacznych i dobrze mierzalnych efektów. Wobec dużej czułości, metoda pomiarów anizotropii magnetycznej w zmienianej temperaturze może być uważana za *metodę detekcji przemiany fazowej* pod warunkiem, że same cząsteczki są magnetycznie anizotropowe i że możemy otrzymać interesującą nas substancję w postaci kryształów.

5.11. Problemy i przykłady

PROBLEM 5.11.1
Podatność cząsteczki benzenu

W rozdziale 4 (problem 4.6.2) pokazaliśmy, że makroskopowa symetria ortorombowego kryształu benzenu redukuje liczbę niezerowych składowych każdego tensora drugiego rzędu do trzech składowych głównych. Tymczasem cząsteczki benzenu zajmują węzły o symetrii C_i, wobec czego tensor $\mathbf{K}$ zawiera pełną liczbę, czyli sześć składowych różnych od zera. Dla uzyskania rozwiązań, tj. obliczenia K_{ij} z χ_i, musimy więc podnieść symetrię cząsteczki. Przedstawimy niżej dwie wersje rozwiązania tego zagadnienia.

a) Przyjmiemy, że *cząsteczka ma w krysztale sześciokrotną oś symetrii*, prostopadłą do płaszczyzny wyznaczonej przez atomy węgla. Jak wykazaliśmy w p. 3.4, oś taka redukuje tensor drugiego rzędu do postaci

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_1 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{bmatrix}$$

Równania wiążące K_i z χ_i [równ. (4.11)] są następujące:

$$(c_{11}^2 + c_{21}^2) K_1 + c_{31}^2 K_3 = \chi_a$$
$$(c_{12}^2 + c_{22}^2) K_1 + c_{32}^2 K_3 = \chi_b$$
$$(c_{13}^2 + c_{23}^2) K_1 + c_{33}^2 K_3 = \chi_c$$

Przy oznaczeniach

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1-c_{31}^2 & c_{31}^2 \\ 1-c_{32}^2 & c_{32}^2 \\ 1-c_{33}^2 & c_{33}^2 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{K} = \begin{pmatrix} K_1 \\ K_3 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_a \\ \chi_b \\ \chi_c \end{pmatrix}$$

powyższy układ równań możemy zapisać w postaci

$$\mathbf{M}\boldsymbol{K} = \boldsymbol{\chi}$$

Układ zawiera trzy równania o dwóch niewiadomych; w rozwiązaniu żadnego z tych równań nie powinniśmy pominąć. W tej sytuacji na rozwiązania należy przyjąć takie wartości K_i, dla których suma kwadratów błędów jest najmniejsza. Z takim sformułowaniem problemu zetknęliśmy się już w p. 2.6, wobec czego analogicznym rozwiązaniem będzie

$$\boldsymbol{K} = (\mathbf{M}^T \mathbf{M})^{-1} (\mathbf{M}^T \boldsymbol{\chi})$$

Mamy

$$(\mathbf{M}^T \mathbf{M}) = \begin{pmatrix} 1+d & 1-d \\ 1-d & d \end{pmatrix}$$

oraz

$$(\mathbf{M}^T\mathbf{M})^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{d}{3d-1} & \frac{d-1}{3d-1} \\ \frac{d-1}{3d-1} & \frac{d+1}{3d-1} \end{pmatrix}$$

gdzie

$$d = c_{31}^4 + c_{32}^4 + c_{33}^4$$

Jeśli oznaczymy

$$\chi_a + \chi_b + \chi_c = A$$
$$c_{31}^2\chi_a + c_{32}^2\chi_b + c_{33}^2\chi_c = B$$

to rozwiązania wyrażą się wzorami

$$K_1 = \frac{dA-B}{3d-1} \qquad K_3 = \frac{A(d-1)+2B}{3d-1} \tag{5.77}$$

Po podstawieniu danych z táb. 5.2 (nr 1) otrzymujemy

$$K_1 = K_2 = -438{,}1 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$
$$K_3 = -1189{,}6 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Rozwiązanie powyższe zupełnie dobrze spełnia wyjściowy układ równań, z błędami $|\sigma| < 4$ oraz z sumą kwadratów błędów $\sum \sigma^2 = 1{,}7$. Można jednak uważać, iż wybierając symetrię cząsteczki C_{6h} posunęliśmy się trochę za daleko, ponieważ narzuciliśmy równość $K_1 = K_2$, podczas gdy symetria kryształu takiego warunku nie wymaga.

b) W drugiej wersji przyjmiemy, że *cząsteczka ma w krysztale trzy wzajemnie prostopadłe dwukrotne osie obrotu*, pokrywające się z osiami LMN. Przy takiej symetrii **K** ma postać

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{bmatrix}$$

Układ równań (4.11) redukuje się do układu

$$c_{11}^2 K_1 + c_{21}^2 K_2 + c_{31}^2 K_3 = \chi_a$$
$$c_{12}^2 K_1 + c_{22}^2 K_2 + c_{32}^2 K_3 = \chi_b$$
$$c_{13}^2 K_1 + c_{23}^2 K_2 + c_{33}^2 K_3 = \chi_c$$

który w pełni odpowiada liczbie stopni swobody kryształu i jednocześnie cząsteczki. Korzystając ponownie z danych tab. 5.2 (nr 1), otrzymujemy rozwiązanie

$$K_1 = -437 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_2 = -405 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_3 = -1224 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

podane w tab. 5.2 (nr 1). Obecnie uzyskane rozwiązanie jest, oczywiście, dokładne, tj. dla niego $\sum \sigma^2 = 0$. Różni się ono od poprzedniego w pierwszym rzędzie tym, że $K_1 \neq K_2$, a nadto wartość $|K_3|$ jest trochę większa od poprzedniej. Trudno rozstrzygnąć, czy różnice te są znaczące, czy też wynikają z błędów w pomiarach χ_i.

PROBLEM 5.11.2
Podatność cząsteczki heksachlorobenzenu

Heksachlorobenzen krystalizuje w układzie jednoskośnym, a komórka elementarna zawiera dwie cząsteczki. Grupa przestrzenna ma symetrię $P2_1/c$, przy czym dwukrotna oś śrubowa jest równoległa do osi b kryształu. Podobnie jak w strukturze benzenu, centrosymetryczne cząsteczki umieszczone są w centrach symetrii kryształu. Grupa symetrii węzła obejmuje więc dwie operacje

$$G_s \ni \{E|000\},\ \{C_i|000\}$$

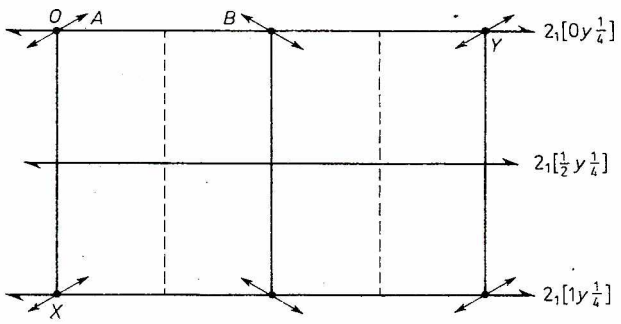
Grupę wymienną można wybrać na dwa sposoby

$$G_w \ni \{E|000\},\ \{C_{2y}|0\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}$$

lub

$$G_w \ni \{E|000\},\ \{\sigma_y|0\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}$$

Z powodów przytoczonych już wcześniej wybierzemy pierwszą reprezentację. Schematyczny rozkład cząsteczek w płaszczyźnie ab przedstawiony jest na rys. 5.20.



Rys. 5.20. Schematyczny rozkład cząsteczek w strukturze heksachlorobenzenu (rzut na płaszczyznę ab)

Operacjom grupy wymiennej odpowiadają macierze

$$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Przy symetrii węzła C_i tensor molekularny zawiera sześć elementów niezerowych, podczas gdy tensor kryształu w układzie *abc** ma cztery niezerowe elementy. Dla rozwiązania problemu musimy i tu podwyższyć efektywną symetrię cząsteczki w krysztale. Nie byłoby jednak racjonalnie przypisać cząsteczce symetrię, odpowiadającą istnieniu osi sześciokrotnej, ponieważ spowodowałoby to zbyt daleko posuniętą redukcję tensora **t** (problem 5.11.1). Zauważmy jednak, iż *obecność sześciu względnie dużych podstawników może spowodować niewielkie odstępstwa od planarności* całej cząsteczki. Mimo iż dotychczasowe wyniki analizy strukturalnej nie wskazują na to, przyjmiemy, iż środki atomów chloru odbiegają nieco od średniej płaszczyzny wyznaczonej przez atomy węgla, oczywiście, naprzemiennie. Cząsteczka ma wówczas symetrię σ_v (rys. 5.21). W układzie $u_1 u_2 u_3$ tensor **K** ma wówczas postać analogiczną do χ

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & \chi_{13} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi_{31} & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_{11} & 0 & K_{13} \\ 0 & K_{22} & 0 \\ K_{31} & 0 & K_{33} \end{bmatrix}$$

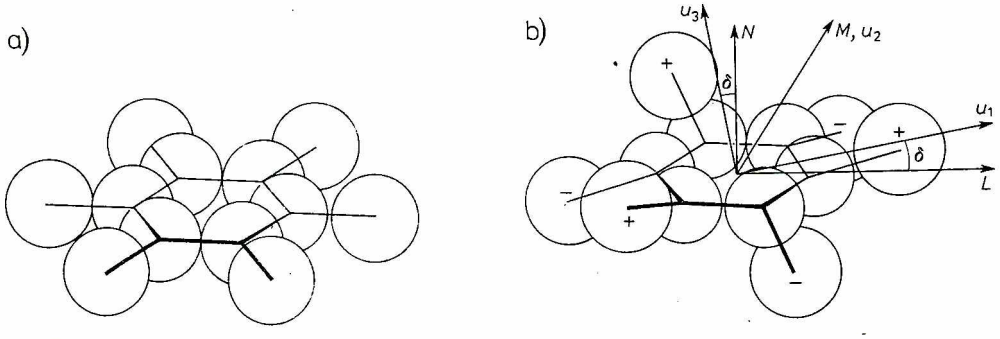
co prowadzi do układu równań

$$c_{11}^2 K_{11} + c_{21}^2 K_{22} + c_{31}^2 K_{33} + 2c_{11} c_{31} K_{13} = \chi_1 \cos^2\theta + \chi_2 \sin^2\theta$$

$$c_{12}^2 K_{11} + c_{22}^2 K_{22} + c_{32}^2 K_{33} + 2c_{12} c_{32} K_{13} = \chi_3$$

$$c_{13}^2 K_{11} + c_{23}^2 K_{22} + c_{33}^2 K_{33} + 2c_{13} c_{33} K_{13} = \chi_1 \sin^2\theta + \chi_2 \cos^2\theta$$

$$c_{11} c_{13} K_{11} + c_{21} c_{23} K_{22} + c_{31} c_{33} K_{33} + 2c_{11} c_{33} K_{13} = (\chi_1 - \chi_2) \sin\theta \cos\theta$$



Rys. 5.21. Cząsteczka heksachlorobenzenu: *a*) wszystkie atomy w płaszczyźnie, *b*) atomy chloru wychylone naprzemiennie (symulacja komputerowa)

Korzystając z podatności kryształu i macierzy **c** podanych w tab. 5.2 (nr 12), otrzymamy rozwiązania

$$K_{11} = -1693 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{22} = -1640 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{33} = -2227 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{13} = +44 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Element K_{13} jest mały w porównaniu ze składowymi głównymi, ale różny od zera. Wskazuje to, że układ $u_1 u_2 u_3$ różni się trochę od osi symetrii LMN pierścienia benzenowego. Obrót wokół $M \| u_2$ sprowadza **K** do postaci diagonalnej; potrzebny kąt δ możemy obliczyć z warunku

$$K_{11} \sin\delta\cos\delta - K_{13}\sin^2\delta + K_{13}\cos^2\delta - K_{33}\sin\delta\cos\delta = 0$$

lub

$$\operatorname{tg} 2\delta = -\frac{2K_{13}}{K_{11} - K_{33}} \tag{5.78}$$

Podstawiając wartości K_{ij}, otrzymujemy

$$\delta = -4{,}7^\circ$$

a główne wartości wynoszą

$$K_{11} = -1704 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{22} = -1640 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{33} = -2217 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Do wartości δ trzeba odnieść się raczej krytycznie. Jest ona mała, bardzo zatem czuła na niewielkie różnice w podstawianych danych. Na przykład, wyniki innych autorów, zamieszczone również w tab. 5.2 (nr 13), prowadzą do wartości

$$\delta = -6{,}8^\circ$$

oraz

$$K_{11} = -1733 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{22} = -1620 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$K_{33} = -2208 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Niemniej jednak *oba rozwiązania zdają się wskazywać na małą nieplanarność cząsteczki*, odpowiadającą naprzemiennemu przesunięciu jąder atomów chloru od średniej płaszczyzny pierścienia na odległości rzędu 0,03 nm.

PRZYKŁAD 5.11.3
Osie symetrii LMN cząsteczki antracenu

W celu znalezienia orientacji osi LMN cząsteczki antracenu względem krawędzi komórki elementarnej wykorzystamy współrzędne atomów węgla, podane w pracy Masona [60]. Po przeliczeniu współrzędnych do abc^* otrzymujemy w tym

układzie cztery wektory jednostkowe, poprowadzone przez odpowiednie pary atomów, o kierunkach zbliżonych do M, a mianowicie (oznaczenia atomów podane są w tab. 5.2, nr 29)

	a	b	c^*
AG'	−0,32865	−0,88855	−0,32009
BF'	−0,32416	−0,89149	−0,31650
CE'	−0,31957	−0,89482	−0,31171
DD'	−0,31936	−0,89592	−0,30876

Stąd średni kierunek M

$$\langle M\rangle = (-0{,}32294 \quad -0{,}89270 \quad -0{,}31426)$$

Kierunek normalny do płaszczyzny cząsteczki, znaleziony z równania najlepszej płaszczyzny, ma składowe

$$N = (0{,}80935 \quad -0{,}42867 \quad 0{,}40149)$$

Nieortogonalność średniego kierunku M do N jest nieduża

$$\langle M\rangle \cdot N = -0{,}00485$$

Kąt między tymi wektorami, δ, wynosi

$$\delta = 90° + 0{,}279°$$

Poprawniony kierunek M

$$M = \langle M\rangle \cos(\delta - 90) + N \sin(\delta - 90)$$

ma, po znormalizowaniu, następujące kosinusy kierunkowe

$$M = (-0{,}3190 \quad -0{,}8948 \quad -0{,}3123)$$

Pełna tabela orientacji osi cząsteczki antracenu, $\mathbf{c}_A$, jest następująca:

$$\mathbf{c}_A = \begin{pmatrix} -0{,}4931 & -0{,}1247 & 0{,}8610 \\ -0{,}3190 & -0{,}8948 & -0{,}3123 \\ 0{,}8094 & -0{,}4287 & 0{,}4015 \end{pmatrix}$$

Z porównania elementów tej macierzy z oryginalną tabelą Masona, $\mathbf{c}_M$, wynika, że różnice nie przekraczają 1%. Przy zwykle potrzebnej dokładności obliczeń nie ma to wpływu na wartości K_i, co ilustruje następująca tabela:

	K_L	K_M	K_N	
χ, Lasheen [32] $\mathbf{c}_M$, Mason [60]	−908	−922	−3071	$\times 10^{-12}$ m$^3 \cdot$ mol^{-1}
χ, Lasheen [32] $\mathbf{c}_A$, przybliż.	−908	−922	−3071	$\times 10^{-12}$ m$^3 \cdot$ mol^{-1}

PRZYKŁAD 5.11.4

Główne podatności magnetyczne cząsteczki kwasu barbiturowego

Obliczając główne podatności cząsteczki kwasu barbiturowego z danych dla kryształu, trzeba uwzględnić fakt, że komórka elementarna zawiera 4 cząsteczki kwasu i 8 cząsteczek wody (tab. 5.2, nr 35). Zgodnie z tymi danymi na jedną cząsteczkę kwasu przypadają dwie cząsteczki wody. Ponieważ obie mają współrzędne symetrycznie niezależne, musimy udział każdej z nich w podatności komórki elementarnej napisać z osobna. Oznaczając przez KB cząsteczkę kwasu, a przez WI i WII cząsteczki wody, mamy w układzie *abc* zgodnie z modelem gazu zorientowanego

$$\chi(\mathrm{KB}\cdot 2\mathrm{W}) = \chi(\mathrm{KB}) + \chi(\mathrm{WI}) + \chi(\mathrm{WII}) =$$

$$= \frac{1}{4}\left\{\sum_{k=1}^{4} \mathbf{c}_{\mathrm{KB}}^{(k)T}\,\mathbf{K}_{\mathrm{KB}}\,\mathbf{c}_{\mathrm{KB}}^{(k)}\right\} + \frac{1}{4}\left\{\sum_{k=1}^{4} \mathbf{c}_{\mathrm{WI}}^{(k)T}\,\mathbf{K}_{\mathrm{W}}\,\mathbf{c}_{\mathrm{WI}}^{(k)}\right\} + \frac{1}{4}\left\{\sum_{k=1}^{4} \mathbf{c}_{\mathrm{WII}}^{(k)T}\,\mathbf{K}_{\mathrm{W}}\,\mathbf{c}_{\mathrm{WII}}^{(k)}\right\} \quad (5.79)$$

Tabela kosinusów kierunkowych osi 1, 2, 3 cząsteczek wody jest typu (tab. 5.2, nr 36)

$$\mathbf{c}_{\mathrm{W}} = \begin{pmatrix} e & 0 & f \\ f & 0 & -e \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Stąd, po uwzględnieniu elementów symetrii grupy wymiennej (*mmm*), suma dla ośmiu cząsteczek wody I redukuje się do wyrażenia

$$\chi(\mathrm{WI}) = \begin{bmatrix} e_1^2 K_1 + f_1^2 K_2 & 0 & 0 \\ 0 & K_3 & 0 \\ 0 & 0 & f_1^2 K_1 + e_1^2 K_2 \end{bmatrix} \quad (5.80)$$

Analogiczny wynik otrzymamy dla cząsteczek WII. Udział podatności cząsteczek wody w podatności komórki elementarnej wynosi zatem numerycznie

$$\chi(\mathrm{WI}) + \chi(\mathrm{WII}) = \begin{bmatrix} -323 & 0 & 0 \\ 0 & -319 & 0 \\ 0 & 0 & -325 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

W obliczeniach skorzystaliśmy z dokładniejszych podatności cząsteczek wody, podanych przez Yen-Chi Pana i Hamekę [70].

Podatności molowe kryształu „bezwodnego", w którym cząsteczki kwasu barbiturowego zachowują swe oryginalne orientacje, wynoszą

$$\chi(\mathrm{KB}) = \begin{bmatrix} -591 & 0 & 0 \\ 0 & -819 & 0 \\ 0 & 0 & -582 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Obliczone stąd podatności K_L, K_M, K_N (tab. 5.2, nr 36) są równe

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} -634{,}7 & 0 & 0 \\ 0 & -542{,}2 & 0 \\ 0 & 0 & -819{,}3 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Wobec prawie izotropowego udziału cząsteczek wody w ogólnej podatności komórki elementarnej, sekwencja długości osi K_L, K_M i K_N kwasu jest taka sama, jak w wynikach Lasheena. Podatności te są jednak znacznie mniejsze niż podane w pracy [17].

PROBLEM 5.11.5

Zasada addytywności tensora molekularnego: 1,5-dinitronaftalen

Tensor **K** cząsteczki 1,5-dinitronaftalenu możemy złożyć z tensora podatności rdzenia naftalenowego, $\mathbf{H}_r$, podanego w układzie *LMN* [58]

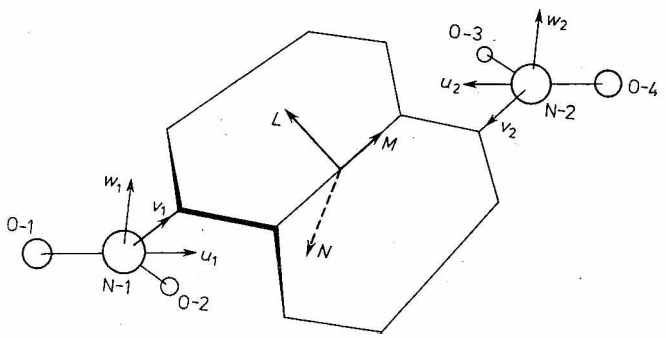
$$\mathbf{H}_r = \begin{bmatrix} -684{,}8 & 0 & 0 \\ 0 & -663{,}6 & 0 \\ 0 & 0 & -2181{,}3 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

oraz z tensora podatności grupy nitrowej, $\mathbf{h}_n$, zadanego w lokalnym układzie *uvw* [58]

$$\mathbf{h}_n = \begin{bmatrix} +73{,}3 & -97{,}7 & +4{,}1 \\ & +22{,}1 & -72{,}6 \\ & & -351{,}1 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Przykład ten zaczerpnięty został z pracy [58]. Schematycznie cząsteczka przedstawiona jest na rys. 5.22. Orientacje obu układów osi molekularnych względem *abc** w krysztale 1,5-dinitronaftalenu przedstawiają macierze

$$\mathbf{c}(LMN) = \begin{pmatrix} 0{,}2132 & -0{,}8982 & 0{,}3845 \\ 0{,}8867 & 0{,}3431 & 0{,}3098 \\ -0{,}4102 & 0{,}2749 & 0{,}8696 \end{pmatrix}$$



Rys. 5.22. Cząsteczka 1,5-dinitronaftalenu (schematycznie)

oraz

$$\mathbf{c}(uvw) = \begin{pmatrix} -0{,}4799 & 0{,}7904 & 0{,}3808 \\ -0{,}8535 & -0{,}3202 & -0{,}4111 \\ -0{,}2029 & -0{,}5223 & 0{,}8282 \end{pmatrix}$$

obliczone w pracy [58] na podstawie współrzędnych atomów [57]. Uwzględniając fakt, że cząsteczka ma centrum symetrii, mamy na podstawie modelu gazu zorientowanego

$$\mathbf{H}_m = \mathbf{c}(LMN)\,\mathbf{H}_r\,\mathbf{c}(LMN)^T + 2\mathbf{c}(uvw)\,\mathbf{h}_n\,\mathbf{c}(uvw)^T \tag{5.81}$$

w układzie *abc**. Po dokonaniu obliczeń otrzymujemy tensor cząsteczki

$$\mathbf{H}_m = \begin{bmatrix} -1091{,}6 & 85{,}8 & 757{,}7 \\ & -847{,}2 & 96{,}7 \\ & & -2101{,}9 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Po sprowadzeniu do osi głównych

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} -911{,}3 & & \\ & -620{,}7 & \\ & & -2509{,}1 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

przy czym orientację K_i w *abc** określa macierz

$$\mathbf{c}(K_1 K_2 K_3) = \begin{pmatrix} 0{,}4282 & -0{,}8812 & 0{,}2010 \\ 0{,}7717 & 0{,}4722 & 0{,}4260 \\ -0{,}4703 & -0{,}0273 & 0{,}8821 \end{pmatrix}$$

Wyniki te są zamieszczone w tab. 5.2, nr 27. Osie K_i różnią się orientacją od *LMN* o kilka stopni z powodu nieplanarności całej cząsteczki.

Dodawanie tensorów podstawników i rdzenia wykonaliśmy po sprowadzeniu wszystkich tensorów do układu *abc**. Oczywiście, dodawanie to możemy wykonać w każdym innym układzie, np. w *LMN*. W takim przypadku trzeba użyć macierzy **a** takiej, że np. $a_{23} = \cos(M, w)$

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} -0{,}6658 & -0{,}0524 & 0{,}7443 \\ -0{,}0364 & -0{,}9940 & -0{,}1025 \\ 0{,}7453 & -0{,}0954 & 0{,}6599 \end{pmatrix}$$

Mamy wówczas

$$\mathbf{H}_m = \mathbf{H}_r + 2\mathbf{a}\mathbf{h}_n\,\mathbf{a}^T \tag{5.82}$$

W układzie osi głównych

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} -911{,}1 & & \\ & -621{,}0 & \\ & & -2508{,}2 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Wynik ten jest zupełnie zgodny z poprzednim.

Zauważmy na koniec, że diagonalizacja $\mathbf{H}_m$ w pełnej postaci prowadzi, oczywiście, do wyznaczenia długości i orientacji osi głównych tensora molekularnego **K**. Gdybyśmy zastosowali do $\mathbf{H}_m$ operacje grupy wymiennej i dodali do siebie tensory, odpowiadające obu cząsteczkom w komórce elementarnej, otrzymalibyśmy – zgodnie ze znanymi już zasadami – tensor χ kryształu w *abc**

$$\chi(abc^*) = \begin{bmatrix} -1091{,}6 & 0 & 757{,}8 \\ & -847{,}2 & 0 \\ & & -2101{,}9 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Diagonalizacja macierzą

	a	*b*	*c**
1	−0,4719	0	0,8817
2	0,8817	0	0,4719
3	0	1	0

sprowadza $\chi(abc^*)$ do osi głównych

$$\chi = \begin{bmatrix} -2507{,}8 & & \\ & -685{,}9 & \\ & & -847{,}2 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Wynik ten zgodny jest z wartościami doświadczalnymi χ, podanymi w tab. 5.2, nr 27.

PROBLEM 5.11.6

Zasada addytywności tensora molekularnego: 1,8-dinitronaftalen

Korzystając z tensora podatności rdzenia naftalenowego i grupy nitrowej, podanych w problemie 5.11.5, oraz z danych strukturalnych zawartych w tab. 5.2 (nr 28), możemy obliczyć tensor podatności cząsteczki 1,8-dinitronaftalenu w układzie *abc* tego kryształu (układ ortorombowy). Obie grupy nitrowe tej cząsteczki należy potraktować jako niezależne, ponieważ nie ma relacji symetrii między położeniami atomów $N^1O^1O^2$ i $N^2O^3O^4$. Zatem

$$\mathbf{H}_m = \mathbf{c}(LMN)\,\mathbf{H}_r\,\mathbf{c}(LMN)^T + \mathbf{c}(u_1\,v_1\,w_1)\,\mathbf{h}_n\,\mathbf{c}(u_1\,v_1\,w_1)^T + \mathbf{c}(u_2\,v_2\,w_2)\,\mathbf{h}_n\,\mathbf{c}(u_2\,v_2\,w_2)^T \tag{5.83}$$

Po wykonaniu dodawania otrzymujemy

$$\mathbf{H}_m = \begin{bmatrix} -2145{,}7 & -256{,}6 & 559{,}4 \\ & -745{,}5 & 353{,}3 \\ & & -1149{,}0 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

Wartości i wektory własne $\mathbf{H}_m$ są następujące

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} -1022{,}2 & & \\ & -537{,}3 & \\ & & -2480{,}7 \end{bmatrix} \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$\mathbf{c}(K_1\ K_2\ K_3) = \begin{pmatrix} -0{,}4756 & 0{,}4908 & -0{,}7300 \\ 0{,}0511 & 0{,}8439 & 0{,}5341 \\ 0{,}8782 & 0{,}2167 & -0{,}4264 \end{pmatrix}$$

Główne podatności cząsteczki 1,8-dinitronaftalenu są trochę inne niż 1,5-dinitronaftalenu – największe różnice dotyczą K_1 i K_2, leżących w przybliżeniu w płaszczyźnie cząsteczki. Składowe diagonalne $\mathbf{H}_m$ stanowią bezpośrednio główne podatności kryształu.

Literatura

1. Michel A., „Phénomènes magnétiques", Masson et C^ie, Paris 1966.
2. Staliński B., „Magnetochemia", PWN, Warszawa 1966.
3. Wonsowski S. W., „Magnietizm", Izd. „Nauka", Moskwa 1971.
4. Nye J. F., „Własności fizyczne kryształów", PWN, Warszawa 1962 (tłum. z ang.).
5. Selwood P. W., „Magnetochemistry", Interscience Publ., New York 1963.
6. Van Vleck J. H., „The Theory of Electron and Magnetic Susceptibilities", University Press, Oxford 1932.
7. Dorfmann J. G., „Diamagnetismus und Chemische Bindung", Verlag H. Deutsch, Frankfurt/Main und Zürich 1964.
8. Selwood P. W., w „Physical Methods of Organic Chemistry" (Ed. A. Weissberger), Vol. I, Part III, New York 1954.
9. Pople J. A., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1111 (1956).
10. Krishnan K. S., Guha B. C., Banerjee S., *Phil. Trans.*, **A231**, 235 (1933).
11. Krishnan K. S., Banerjee S., *Phil. Trans.*, **A234**, 265 (1935).
12. Mierzejewski A., Praca dyplomowa, Wrocław 1971.
13. „International Critical Tables", Vol. 6, p. 362, McGraw-Hill, New York 1929.
14. Gouy L. G., *Compt. rend.*, **109**, 935 (1889).
15. Bates L. F., „Modern Magnetism", 4th ed., University Press, Cambridge 1961.
16. Morris B. L., *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 1937 (1968).
17. Lasheen M. A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A256**, 357 (1964).
18. Cox E. G., Cruickshank D. W. J., Smith J. A. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A247**, 1 (1958).
19. Kochubei S. M., *Opt. Spektr.*, **17**, 213 (1964).
20. Hoarau J., Lumbroso N., Pacault A., *Compt. rend.*, **242**, 1702 (1956).
21. Pacault A., Lemanceau B., Joussot-Dubien J., *Compt. rend.*, **242**, 1305 (1956).
22. Rohleder J. W., obliczenia własne.
23. Trotter J., *Acta Cryst.*, **13**, 86 (1960).
24. Lonsdale K., Krishnan K. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A156**, 597 (1936).
25. Chu S. S. C., Jeffrey G. A., Sakurai T., *Acta Cryst.*, **15**, 661 (1962).
26. Banerjee S., *Z. Kristallogr.*, **A100**, 316 (1938).
27. Sakurai T., *Acta Cryst.*, **15**, 443 (1962).
28. Croatto U., Bezzi S., Bua E., *Acta Cryst.*, **5**, 825 (1952).
29. Klug A., *Nature*, **160**, 57 (1947).
30. Bezzi S., Croatto U., *Gazz. Chim. Ital.*, **72**, 318 (1942).
31. Goodwin T. H., Przybylska M., Robertson J. M., *Acta Cryst.*, **3**, 279 (1950).

32. Lasheen M. A., *Acta Cryst.*, **A24**, 289 (1968).
33. Trotter J., *Acta Cryst.*, **14**, 244 (1961).
34. Coppens Ph., „Structure and Lightsensitivity of the Crystals of Some Aromatic Nitro Compounds", rozprawa doktorska, Amsterdam 1960.
35. Jarmakowicz J., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **35**, 897 (1969).
36. Tulinsky A., White J. G., *Acta Cryst.*, **11**, 7 (1958).
37. Brown G. M., Strydom O. A. W., *Acta Cryst.*, **B30**, 801 (1974).
38. Fulińska-Wójcik G., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **A45**, 3 (1974).
39. Sakurai T., *Acta Cryst.*, **15**, 1164 (1962).
40. Meinnel J., Balcou Y., Gregoire P., *Proc. Colloq. Ampère*, **12**, 429 (1963).
41. Rohleder J. W., Jakubowski B., *Acta Phys. Polon.*, **31**, 1047 (1967).
42. Sim G. A., Robertson J. M., Goodwin T. H., *Acta Cryst.*, **8**, 157 (1955).
43. Venkateswarlu K., Sriraman S., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 433 (1957).
44. French C. M., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1320 (1954).
45. Jarmakowicz J., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **28**, 513 (1965).
46. Brown C. J., Corbridge D. E. C., *Acta Cryst.*, **7**, 711 (1954).
47. Trueblood K. N., Goldish E., Donohue J., *Acta Cryst.*, **14**, 1009 (1961).
48. Rohleder J. W., *Zesz. Nauk. Politechniki Wrocl., Chemia*, **24**, 19 (1969).
49. Goldschmidt G. H., Llewellyn F. J., *Acta Cryst.*, **3**, 294 (1950).
50. Okaya Y., Pepinsky R., *Acta Cryst.*, **10**, 324 (1957).
51. Cruickshank D. W. J., *Acta Cryst.*, **10**, 504 (1957).
52. Trotter J., *Acta Cryst.*, **14**, 1135 (1961).
53. Hargreaves A., Hasan Rizvi S., *Acta Cryst.*, **15**, 365 (1962).
54. Ehrlich H. W. W., *Acta Cryst.*, **10**, 699 (1957).
55. Hargreaves A., Watson H. C., *Acta Cryst.*, **11**, 556 (1958).
56. Trotter J., *Acta Cryst.*, **13**, 732 (1960).
57. Trotter J., *Acta Cryst.*, **13**, 95 (1960).
58. Rohleder J. W., Mierzejewski A., *Materials Sci.*, **4**, 97 (1978).
59. Akopian Z. A., Kitajgorodski A. I., Struczkow J. T., *Ż. strukt. chim.*, **6**, 729 (1965).
60. Mason R., *Acta Cryst.*, **17**, 547 (1964).
61. Lumbroso-Bader N., *Ann. chim.*, **13**, 687 (1956).
62. Murty B. V. R., *Z. Kristallogr.*, **113**, 445 (1960).
63. Lonsdale K., Milledge H. J., El Sayed K., *Acta Cryst.*, **20**, 1 (1966).
64. Phillips D. C., *Acta Cryst.*, **9**, 237 (1956).
65. Herbstein F. H., Schmidt G. M. J., *Acta Cryst.*, **8**, 399 (1955).
66. Herbstein F. H., Schmidt G. M. J., *Acta Cryst.*, **8**, 406 (1955).
67. Marsh R. E., *Acta Cryst.*, **11**, 654 (1958).
68. Jeffrey G. A., Ghose S., Warwicker J. D., *Acta Cryst.*, **14**, 881 (1961).
69. Taft H., Dailey B. P., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1002 (1969).
70. Yen-Chi Pan, Hameka H. F., *J. Chem. Phys.*, **53**, 1265 (1970).
71. Brown R. N., *Acta Cryst.*, **14**, 711 (1961).
72. Davies D. R., Blum J. J., *Acta Cryst.*, **8**, 129 (1955).
73. Van Bommel A. J., Bijvoet J. M., *Acta Cryst.*, **11**, 61 (1958).
74. Dejace J., *Acta Cryst.*, **8**, 851 (1955).
75. Lasheen M. A., Tadros S., *Acta Cryst.*, **A24**, 287 (1968).
76. Abdel-Kader M. M., *Mol. Physics*, **48**, 1145 (1983).
77. Mason R., *Mol. Physics*, **4**, 191 (1961).
78. Mason R., *Acta Cryst.*, **14**, 720 (1961).
79. Craig D. F., Hefferman M. L., Mason R., Paddock N. L., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1376.
80. Davies D. W., *Nature*, **190**, 1102 (1961).
81. Wójcik G., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **A49**, 485 (1976).
82. Tomczak Z., Tramer A., Rohleder J. W., Luty T., *Acta Phys. Polon.*, **32**, 731 (1967).
83. Selwood P. W., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **41**, 151 (1948).
84. Selwood P. W., Parodi J. A., Pace A. jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1269 (1950).

85. Joussot-Dubien J., *J. chim. phys.*, **56**, 513 (1959).
86. Weir E. M., Selwood P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3484 (1951).
87. Van den Bossche G., Sobry R., *Acta Cryst.*, **A30**, 616 (1974).
88. Sobry R., Van den Bossche G., *Acta Cryst.*, **A30**, 721 (1974).
89. Mierzejewski A., Rozprawa doktorska, Wrocław 1976.
90. Lumbroso N., François H., *Compt. rend.*, **236**, 2308 (1953).
91. Rohleder J. W., *Faraday Disc.*, **69**, 183 (1980).
92. Charbonneau G. P., Rivet P., *Acta Cryst.*, **A36**, 51 (1980).
93. Cruickshank D. W. J., *Acta Cryst.*, **9**, 754 (1956).
94. Cailleau H., Baudour J. L., *Acta Cryst.*, **B35**, 426 (1979).
95. Rohleder J. W., *J. chim. phys.*, **67**, 1270 (1970).
96. Mierzejewski A., wyniki nie publikowane.

6. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

Przedmiotem naszego zainteresowania w niniejszym rozdziale będą właściwości optyczne ośrodka anizotropowego, będącego dia- lub paramagnetykiem i praktycznie nie przewodzącego prądu elektrycznego. Naszym celem będzie podjęcie próby wyjaśnienia makroskopowych właściwości kryształu poprzez właściwości samych cząsteczek i ich rozmieszczenie w komórce elementarnej – podobnie, jak to czyniliśmy w opisie diamagnetyzmu. Poświęcimy też trochę uwagi metodom pomiaru dwójłomności, ponieważ wielkość ta budzi zainteresowanie ze względu na postęp, jaki się dokonał w interpretowaniu wpływu temperatury na zmiany tej wielkości. Czytelnikowi, zainteresowanemu jeszcze innymi problemami z dziedziny optyki, warto zarekomendować znakomite wykłady na poziomie akademickim Crawforda [1] lub Feynmana [2] (zob. też [3]). Bardziej zaawansowany wykład z optyki kryształów można znaleźć w monografiach Nye'a [4] oraz Borna i Wolfa [5].

6.1. Fala elektromagnetyczna w ośrodku anizotropowym

Rozchodzenie się fali elektromagnetycznej w ośrodku materialnym opisują równania Maxwella

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \tag{6.1}$$

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{6.2}$$

przy czym $\boldsymbol{E}$ i $\boldsymbol{H}$ oznaczają odpowiednio wektory natężenia pól elektrycznego i magnetycznego sprzężonych z ruchem fali, $\boldsymbol{D}$ jest wektorem indukcji elektrostatycznej, $\boldsymbol{B}$ – wektorem indukcji magnetycznej, $\boldsymbol{j}$ oznacza zaś gęstość prądu przewodzonego. Interesować nas będą wnioski, wynikające z tych równań dla fali płaskiej danej związkiem

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \exp\{i\omega(t - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{l}/v)\} \tag{6.3}$$

Zakładamy przy tym, że fala rozchodzi się w ośrodku o następujących właściwościach:

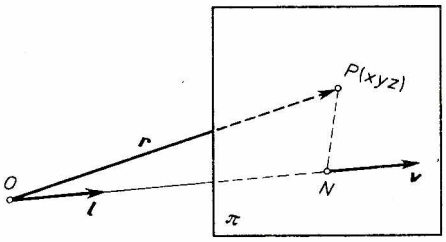
1) ośrodek nie przewodzi prądu elektrycznego, zatem $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{0}$,

2) ośrodek jest dia- lub paramagnetykiem, zatem $\mu \cong 1$.

W równaniu fali (6.3) ω jest częstością kątową drgań wektora $\boldsymbol{E}$, v jest prędkością fazową fali, $\boldsymbol{l}$ jest zaś wektorem normalnym do powierzchni określonej fazy, tj. do takiej powierzchni, której wszystkie punkty mają w ruchu drgającym takie same wychylenia, skierowane w tę samą stronę. Jeśli z dowolnego punktu O wykreślimy wektor $\boldsymbol{r}$ zakończony na powierzchni określonej fazy π (rys. 6.1), to

$$\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{l} = \text{const} = ON$$

jest równaniem tej powierzchni, a v określa prędkość jej przesuwania się w kierunku $\boldsymbol{l}$.



Rys. 6.1. Powierzchnia stałej fazy

Przy tych założeniach równania Maxwella zyskują postać

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{H} = \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \qquad \operatorname{rot} \boldsymbol{E} = -\mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t} \tag{6.4}$$

przy czym μ_0 jest bezwzględną przenikalnością magnetyczną próżni. Jeśli teraz skorzystamy ze związku (6.3) i rozpiszemy $\operatorname{rot} \boldsymbol{E}$, to po scałkowaniu po czasie drugiego z równań (6.4) otrzymamy

$$\mu_0 \boldsymbol{H} = \frac{1}{v} \boldsymbol{l} \times \boldsymbol{E} \tag{6.5}$$

oraz

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 \exp\{i\omega(t - \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{l}/v)\} \tag{6.6}$$

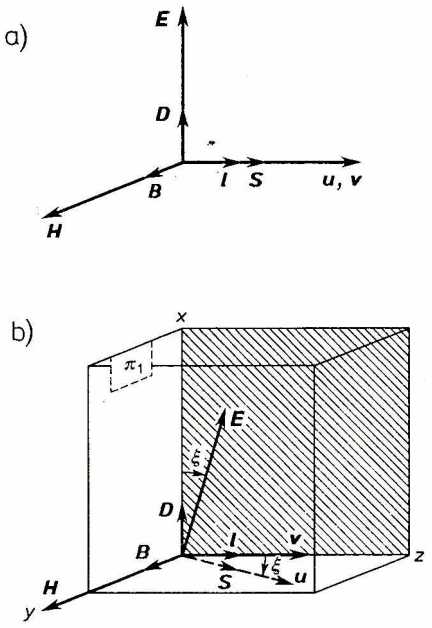
Szczegóły tego rachunku można znaleźć w monografii Nye'a [4]. Z równania (6.6) wynika, że w dielektryku $\boldsymbol{H}$ ma również postać fali płaskiej. Kierunek drgań $\boldsymbol{H}$ w każdym punkcie powierzchni π jest prostopadły do kierunku drgań $\boldsymbol{E}$, tak że $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{l}$ i $\boldsymbol{E}$ tworzą trójkę prawoskrętną.

Jeśli postąpimy podobnie z pierwszym z równań (6.4), to otrzymamy

$$\boldsymbol{D} = -\frac{1}{v} \boldsymbol{l} \times \boldsymbol{H} \tag{6.7}$$

czyli $-\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{l}$ i $\boldsymbol{H}$ tworzą również trójkę prawoskrętną. Wzajemną orientację

wszystkich wektorów, opisujących stan fali elektromagnetycznej, przedstawiono w sposób poglądowy na rys. 6.2. Warto zauważyć, że *w ośrodku anizotropowym* $\boldsymbol{D}$ *i* $\boldsymbol{E}$ *na ogół nie są równoległe*; kąt zawarty między nimi oznaczyliśmy przez ξ, a jego wielkością i znaczeniem fizycznym zajmiemy się nieco dalej w tym rozdziale. Ponieważ założyliśmy $\mu = 1$, wektor $\boldsymbol{B}$ jest, oczywiście, równoległy do $\boldsymbol{H}$. Zaznaczony na rysunku wektor Poyntinga, $\boldsymbol{S}$, określa kierunek przepływu strumienia energii, przenoszonej przez falę. Przepływ ten następuje z prędkością $\boldsymbol{u}$ inną, na ogół, niż prędkość fazowa $\boldsymbol{v}$.



Rys. 6.2. Przestrzenne związki między wektorami opisującymi stan fali elektromagnetycznej

Najważniejszy dla nas wniosek, który wynika z równań Maxwella dla rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w ośrodku anizotropowym, otrzymamy przez połączenie równań (6.5) i (6.7). Ma on następującą postać:

$$\boldsymbol{D} = -\frac{1}{\mu_0 v^2}\boldsymbol{l}\times(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{E}) \tag{6.8}$$

Rozpisanie równania (6.8) według tożsamości

$$\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C}) = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{AC}) - \boldsymbol{C}(\boldsymbol{AB})$$

prowadzi do równania

$$\boldsymbol{D} = -\frac{1}{\mu_0 v^2}\{\boldsymbol{l}(\boldsymbol{lE}) - \boldsymbol{E}\} \tag{6.9}$$

Wyprowadzając równanie (6.9) korzystaliśmy jedynie z równań Maxwella i kształtu fali (6.3). Jeśli chcemy obliczyć składowe $\boldsymbol{E}$ fali w ośrodku anizotropowym, to musimy wprowadzić do równ. (6.9) związek między wektorami $\boldsymbol{D}$ i $\boldsymbol{E}$

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{E} \tag{6.10}$$

w którym ε_0 jest bezwzględną przenikalnością dielektryczną próżni, ε jest zaś tensorem względnej przenikalności dielektrycznej ośrodka dla częstości optycznych, czyli tensorem tzw. optycznej przenikalności dielektrycznej. Najbardziej czytelną i dającą się łatwo interpretować postać równ. (6.9) otrzymamy wtedy, gdy napiszemy równ. (6.10) w układzie osi głównych ε; mamy mianowicie

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_i E_i \tag{6.11}$$

oraz

$$\left(\varepsilon_0 \varepsilon_i - \frac{1}{\mu_0 v^2}\right) E_i + \frac{1}{\mu_0 v^2} l_i (\boldsymbol{l}\boldsymbol{E}) = 0 \tag{6.12}$$

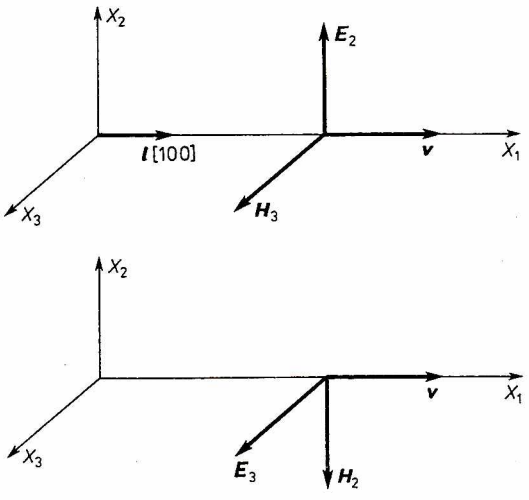
W celu zanalizowania równ. (6.12) wybierzmy sobie jakiś prosty kierunek $\boldsymbol{l}$. Niech, na przykład, $\boldsymbol{l} = [100]$, czyli niech $\boldsymbol{l}$ będzie równoległy do osi X_1 tensora ε. Kładąc kolejno $i = 1, 2, 3$, otrzymamy trzy równania dla składowych $\boldsymbol{E}$

$$\begin{aligned}
&\left(\varepsilon_0 \varepsilon_1 - \frac{1}{\mu_0 v^2}\right) E_1 + \frac{1}{\mu_0 v^2} E_1 = 0 \\
&\left(\varepsilon_0 \varepsilon_2 - \frac{1}{\mu_0 v^2}\right) E_2 = 0 \\
&\left(\varepsilon_0 \varepsilon_3 - \frac{1}{\mu_0 v^2}\right) E_3 = 0
\end{aligned} \tag{6.13}$$

Pierwsze z tych równań prowadzi do wniosku, że $E_1 = 0$, logicznego z fizycznego punktu widzenia: nie może istnieć składowa natężenia pola elektrycznego w kierunku propagacji fali. Z pozostałych dwóch równań wynika natomiast, że

$$v_k = (\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_k)^{-1/2} \qquad k = 2, 3 \tag{6.14}$$

Przy kierunku padania wzdłuż $\boldsymbol{l}[100]$ możemy więc mieć w krysztale dwie fale: w jednej z nich kierunek drgań $\boldsymbol{E}$ jest równoległy do ε_2, w drugiej do ε_3, a prędkości określone są związkiem (6.14). Stany polaryzacji tych fal przedstawiono na rys. 6.3.



Rys. 6.3. Dwa możliwe stany polaryzacji fali o normalnej $\boldsymbol{l}$, skierowanej wzdłuż osi X_1 indykatrysy

Dwa możliwe stany polaryzacji otrzymamy również przy kierunku padania $l[010]$ lub $l[001]$.

Jeśli zauważymy, że

$$(\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2} = c \tag{6.15}$$

gdzie c jest prędkością światła w próżni, to związki typu (6.14) można zapisać jako definicje trzech głównych współczynników refrakcji kryształu

$$\varepsilon_i = \left(\frac{c}{v_i}\right)^2 = n_i^2 \qquad i = 1, 2, 3 \tag{6.16}$$

Powierzchnia rozpięta na trzech wzajemnie ortogonalnych wektorach, których długości równe są odpowiednio n_1, n_2 i n_3 jest elipsoidą wielkości i nosi nazwę indykatrysy. Równaniem tej powierzchni jest

$$\frac{X_1^2}{n_1^2} + \frac{X_2^2}{n_2^2} + \frac{X_3^2}{n_3^2} = 1 \tag{6.17}$$

Trzeba podkreślić, że *współczynnik refrakcji nie ma właściwości tensorowych*, ponieważ n_1, n_2, n_3 nie transformują się przy zmianie układu współrzędnych zgodnie z regułami, właściwymi dla składowych tensora. Mimo to termin: „współczynnik refrakcji w określonym kierunku" ma sens, a jego określeniem zajmiemy się w następnym rozdziale. Tensorem jest natomiast przenikalność dielektryczna, ε.

6.2. Indykatrysa

Przy końcu poprzedniego paragrafu wprowadziliśmy pojęcie indykatrysy, tj. powierzchni rozpiętej na trzech głównych współczynnikach refrakcji n_1, n_2, n_3. Współczynniki te odmierzamy na trzech osiach ortogonalnego układu współrzędnych $X_1 X_2 X_3$, zwanych osiami głównymi indykatrysy. Są to zarazem osie główne tensora względnej przenikalności dielektrycznej ośrodka, ε.

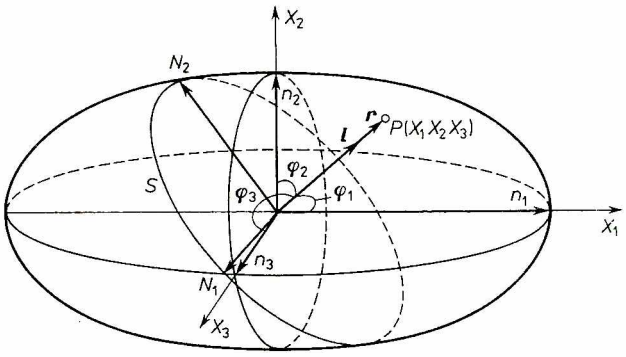
Współczynniki refrakcji są zawsze dodatnie i – z wyjątkiem szczególnych obszarów widma promieniowania elektromagnetycznego, gdzie występuje dyspersja anomalna – są również większe od jedności. W obszarach dyspersji anomalnej, sprzężonej z silną absorpcją promieniowania, współczynnik refrakcji staje się liczbą zespoloną. W niniejszym paragrafie pominiemy te obszary widma i będziemy uważać, że indykatrysa ma kształt elipsoidy trójosiowej o długościach półosi większych od jedności. Elipsoidę, w której każda z osi ma inną długość, przedstawiono na rys. 6.4.

Położenie dowolnego punktu $P(X_1 X_2 X_3)$ na powierzchni elipsoidy określają trzy współrzędne $X_1 X_2 X_3$ lub wektor wodzący $\boldsymbol{r}$. Definiujemy długość $|\boldsymbol{r}|$ jako wartość współczynnika refrakcji w kierunku $\boldsymbol{r}$, określonym wektorem jednostkowym $l(\cos\varphi_1 \ \cos\varphi_2 \ \cos\varphi_3)$

$$N_l = |\boldsymbol{r}| \tag{6.18}$$

Na tej podstawie mamy

$$X_i = |\boldsymbol{r}|\, l_i$$



Rys. 6.4. Indykatrysa o trzech różnych osiach

Korzystając z równania indykatrysy jako elipsoidy wielkości (6.17), możemy napisać ciąg równości

$$\sum_i \frac{X_i^2}{n_i^2} = \sum_i \frac{(|\boldsymbol{r}|\, l_i)^2}{n_i^2} = r^2 \sum_i \frac{l_i^2}{n_i^2} = 1$$

Stąd

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{N_l^2} = \sum_i \frac{l_i^2}{n_i^2}$$

czyli

$$N_l = \left(\sum_i \frac{l_i^2}{n_i^2} \right)^{-1/2} \tag{6.19}$$

Równanie (6.19) określa wartość współczynnika refrakcji w kierunku $\boldsymbol{l}$, zadanym względem osi głównych indykatrysy. Widzimy, że równ. (6.19) znacznie się różni od wyrażenia dla wartości T_l wielkości tensorowej [p. równ. (2.44)]

$$T_l = \sum_i \tau_i\, l_i^2$$

Przy zadanym kierunku $\boldsymbol{l}$ każdy prostopadły do niego i centralny (tj. przechodzący przez początek układu współrzędnych) przekrój indykatrysy jest elipsą; w szczególnym przypadku może być okręgiem. Długości półosi tej elipsy równe są współczynnikom refrakcji N_1 i N_2 (rys. 6.4), określającym prędkości fal o dwóch możliwych stanach polaryzacji: $\boldsymbol{D} \| N_1$ i $\boldsymbol{D} \| N_2$. Promieniowanie o kierunku $\boldsymbol{D}$ pośrednim między N_1 i N_2 nie może rozchodzić się w krysztale: fala ulega rozszczepieniu na dwie wiązki o stanach polaryzacji $D_1 \| N_1$ i $D_2 \| N_2$, poruszające się w krysztale niezależnie od siebie.

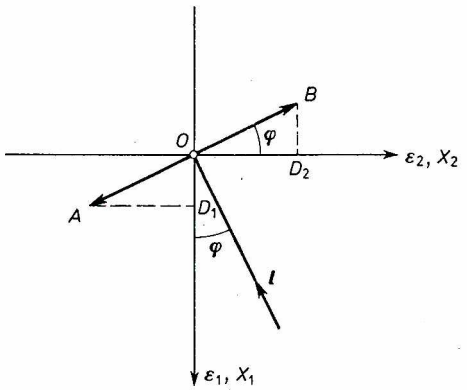
Te właściwości indykatrysy można pokazać również analitycznie. Zastosujmy w tym celu równanie (6.12) do trochę prostszego przekroju, pokazanego na rys. 6.5.

Wektor $\boldsymbol{l}$ wybieramy w kierunku $\boldsymbol{l}(\cos\varphi \ \sin\varphi \ 0)$; wtedy równ. (6.12) dla $i = 1, 2$ ma postać

$$\left(\varepsilon_0 \varepsilon_i - \frac{1}{\mu_0 v^2}\right) E_i + \frac{1}{\mu_0 v^2} l_i (\cos\varphi E_1 + \sin\varphi E_2) = 0 \tag{6.20}$$

natomiast dla $i = 3$

$$\left(\varepsilon_0 \varepsilon_3 - \frac{1}{\mu_0 v^2}\right) E_3 = 0 \tag{6.21}$$



Rys. 6.5. Składowe wektora $\boldsymbol{D}$ fali poruszającej się w kierunku normalnej $\boldsymbol{l}$ do powierzchni stałej fazy

Trzecie równanie od razu prowadzi do już nam znanego wyniku

$$\varepsilon_3 = \left(\frac{c}{v_3}\right)^2 = n_3^2$$

Jeśli do pierwszych dwóch równań wprowadzimy oznaczenie

$$(\varepsilon_0 \mu_0 v^2)^{-1} = G = c^2/v^2 = N^2 \tag{6.22}$$

to po przegrupowaniu wyrazów otrzymamy dwa równania jednorodne ze względu na E_i

$$\begin{aligned} (\varepsilon_1 - G\sin^2\varphi) E_1 + G\sin\varphi\cos\varphi E_2 &= 0 \\ G\sin\varphi\cos\varphi E_1 + (\varepsilon_2 - G\cos^2\varphi) E_2 &= 0 \end{aligned} \tag{6.23}$$

Przyrównanie do zera wyznacznika charakterystycznego tego układu prowadzi do wyrażenia

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{N^2} = \frac{\cos^2\varphi}{\varepsilon_2} + \frac{\sin^2\varphi}{\varepsilon_1} \tag{6.24}$$

Według równania (6.19) wyrażenie (6.24) przedstawia współczynnik refrakcji w kierunku AB, leżącym w linii przecięcia płaszczyzny jednakowej fazy płaszczyzną $X_1 X_2$ (rys. 6.5). Podstawienie G z równ. (6.24) do któregokolwiek z równań (6.23)

prowadzi do równości

$$\frac{D_1}{\sin\varphi}+\frac{D_2}{\cos\varphi}=0$$

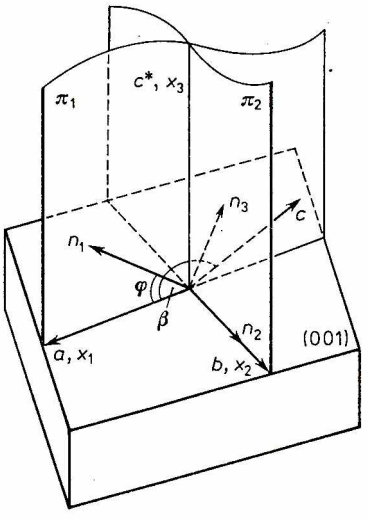
czyli

$$AO = OB$$

Składowe $\boldsymbol{D}$ wzdłuż linii AB są sobie równe, a ich zwroty przeciwne; kierunek AB, pokrywający się z jedną z osi przekroju eliptycznego, determinuje więc jeden z możliwych kierunków drgań wektora $\boldsymbol{D}$. Drugi kierunek, zgodnie z równ. (6.21), równoległy jest do X_3.

Spośród różnych przekrojów centralnych indykatrysy szczególne znaczenie mają jej przekroje kołowe. Zależnie od tego, czy indykatrysa jest elipsoidą trójosiową, elipsoidą obrotową, czy też kulą, ma odpowiednio dwa takie przekroje, jeden lub nieskończenie wiele. *Przekrój kołowy determinuje położenie płaszczyzny optycznej izotropii w krysztale*, tj. takiej płaszczyzny, że w każdym kierunku na niej leżącym współczynnik refrakcji jest taki sam. *Normalna do niej zwana jest osią optyczną kryształu.* Biegnąca przez kryształ fala o normalnej $\boldsymbol{l}$ równoległej do osi optycznej nie ulega podwójnemu załamaniu i przechodzi przez ośrodek bez zmiany kierunku przy dowolnym stanie polaryzacji. Te właściwości kryształów stanowią podstawę ich klasyfikacji na optycznie dwuosiowe, jednoosiowe i izotropowe, zależnie od symetrii. Szczegóły tego podziału nie będą tu przedmiotem bliższych rozważań. Zainteresowanego nimi Czytelnika odsyłamy do literatury podanej we wstępie do tego rozdziału oraz do pracy [6]. Obecnie zajmiemy się trochę bardziej szczegółowo analizą biegu wiązki promieniowania spolaryzowanego w krysztale anizotropowym. Problem ten ma ważne znaczenie w spektroskopii kryształów, co omówimy w rozdz. 7.

Rozważmy właściwości płytki krystalicznej, przedstawionej na rys. 6.6. Przypuśćmy, że płytka wycięta jest z kryształu jednoskośnego, jej płaszczyzna ma



Rys. 6.6. Dopuszczalne stany polaryzacji fali przechodzącej przez płytkę wyciętą równolegle do płaszczyzny (001); a, x_1, n_1, x_3, n_3 oraz c leżą w jednej płaszczyźnie π_1

wskaźniki (001). Płytkę tę przecina prostopadła do niej płaszczyzna π_1, w której leżą główne współczynniki refrakcji n_1 i n_3 oraz oś krystalograficzna c, a ślad jej przecięcia się z płaszczyzną (001) jest równoległy do osi krystalograficznej a. Drugą płaszczyznę π_2 wybieramy tak, by przechodziła przez $n_2 \| b$ i normalną do płytki, x_3. Pozostałe osie układu odniesienia x_1 i x_2 są odpowiednio śladami przecięcia π_1 i π_2 z płaszczyzną (001). Kąt zawarty między n_1 i x_1 oznaczamy przez φ; określa on orientację osi głównych indykatrysy w przekroju (010).

Przypuśćmy teraz, że na tę płytkę pada liniowo spolaryzowana, płaska fala elektromagnetyczna. Jeśli $\boldsymbol{l}$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż $\boldsymbol{D}$ i określającym jego orientację w układzie n_1, n_2, n_3, to składowe tego wektora w powietrzu wynoszą

$$\boldsymbol{D}(Dl_1\ Dl_2\ Dl_3)$$

W krysztale wektor $\boldsymbol{D}$ ma składowe takie same, ponieważ wektor indukcji nie doznaje nieciągłości przy przejściu przez granicę między dwoma ośrodkami. Natomiast składowe $\boldsymbol{E}$ w krysztale wynoszą

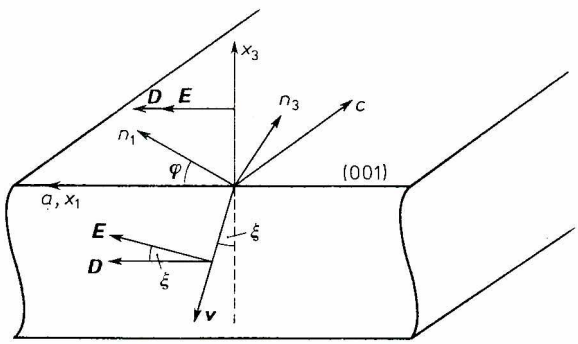
$$\boldsymbol{E}(Dl_1/(\varepsilon_0\varepsilon_1)\ \ Dl_2/(\varepsilon_0\varepsilon_2)\ \ Dl_3/(\varepsilon_0\varepsilon_3))$$

i są, oczywiście, inne niż w powietrzu. W krysztale oba wektory zawierają między sobą kąt ξ (rys. 6.7). Ten sam kąt zawarty jest między $-x_3$ i kierunkiem promienia w krysztale. Z iloczynu skalarnego otrzymujemy

$$\cos\xi = \frac{\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}}{|\boldsymbol{D}|\,|\boldsymbol{E}|} = \frac{\sum\left(l_i^2/(\varepsilon_0\varepsilon_i)\right)}{\left\{\sum\left(l_i^2/(\varepsilon_0^2\varepsilon_i^2)\right)\right\}^{1/2}}$$

zatem

$$\cos\xi = \frac{\sum(l_i/n_i)^2}{\left\{\sum(l_i/n_i^2)^2\right\}^{1/2}} \tag{6.25}$$



Rys. 6.7. Orientacja wektorów $\boldsymbol{D}$ i $\boldsymbol{E}$ fali przechodzącej przez płytkę wyciętą równolegle do płaszczyzny (001)

Znajomość głównych współczynników refrakcji oraz orientacji $\boldsymbol{D}$ względem n_i pozwala obliczyć odchylenie wiązki promieniowania w krysztale. W eksperymencie interesują nas na ogół proste sytuacje geometryczne, przy czym z reguły wybieramy prostopadłe padanie wiązki. Jeśli ponadto żądamy, by w krysztale wiązka nie

uległa rozdwojeniu, to możemy mieć tylko dwie dopuszczalne orientacje $\boldsymbol{D}$ dla każdej płytki anizotropowej. W odniesieniu do rys. 6.7 orientacje te są następujące:

1. $\boldsymbol{D} \| x_1$: wtedy $\boldsymbol{l}(\cos\varphi\ 0\ -\sin\varphi)$. Wewnątrz kryształu wektor $\boldsymbol{E}$ zawiera kąt ξ z $x_1 \| \boldsymbol{D}$, lecz w czasie przechodzenia fali przez kryształ pozostaje stale w płaszczyźnie $x_1 x_3$, tj. stanowi jedną wiązkę promieniowania o określonej prędkości tak w krysztale, jak i poza nim. Przy zadanych wartościach n_1 i n_3 ξ zależy tylko od φ. Łatwo się przekonać przez obliczenie pochodnej wyrażenia (6.25) i przyrównanie jej do zera, że *maksymalne odchylenie wiązki nastąpi dla kąta* $\varphi = 45°$. Wynosi ono

$$(\cos\xi)_{\max} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{1/n_1^2 + 1/n_3^2}{(1/n_1^4 + 1/n_3^4)^{1/2}} \tag{6.26}$$

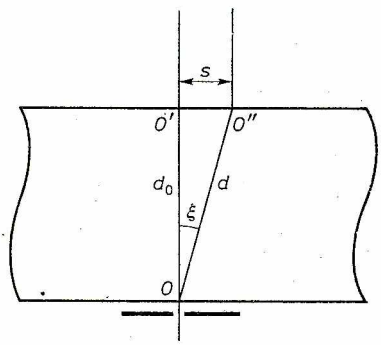
Jeśli przyjmiemy dla przykładu $n_1 = 1{,}5$ i $n_3 = 2{,}0$, to otrzymamy $\xi_{\max} = 15{,}6°$. Tak dużych wartości nie spotyka się w praktyce – w większości przypadków kąt ξ nie przekracza kilku stopni. Odchylenie wiązki jest jednak znaczące, a *zaniedbanie tego efektu w spektroskopii kryształów molekularnych prowadzi do wyraźnych rozbieżności między wynikami teorii i eksperymentu* (por. rozdz. 7).

2. $\boldsymbol{D} \| x_2$, czyli $\boldsymbol{l}(010)$. W tym przypadku

$$\cos\xi = 1 \tag{6.27}$$

Stan polaryzacji i kierunek $\boldsymbol{E}$ w powietrzu zachowują się po wejściu wiązki do kryształu.

Wniosek ten ma znaczenie ogólne: jeśli wektor $\boldsymbol{D}$ fali elektromagnetycznej, padającej prostopadle na powierzchnię próbki, jest równoległy do którejkolwiek z osi głównych indykatrysy, to odchylenie wiązki w krysztale nie występuje.



Rys. 6.8. Przesunięcie s punktu wyjścia O'' wiązki promieniowania, przechodzącej przez płytkę dwójłomną

Odchylenie wiązki może być również obserwowane bezpośrednio w prostym eksperymencie [7] (rys. 6.8). Umieszczamy płytkę krystaliczną na stoliku obrotowym mikroskopu polaryzacyjnego i oświetlamy ją przez mały otworek O, wykonany w nieprzezroczystej folii. Obracając stolikiem zauważymy na ogół dwie plamki światła, O' i O''. W pewnym położeniu płytki jasność obu plamek będzie jednakowa; w takim położeniu główne płaszczyzny optyczne płytki tworzyć będą kąt 45° z płaszczyznami optycznymi mikroskopu („położenie 45°"). Odległość obu plamek może być zmierzona za pomocą mikrometru okularowego. Jeśli ten odstęp ozna-

czymy przez s, to z rys. 6.8 wynika, że

$$\operatorname{tg}\xi = s/d_0 \tag{6.28}$$

przy czym d_0 jest rzeczywistą grubością płytki. Obie wielkości w równ. (6.28) są mierzalne, wobec czego ξ może być wyznaczony doświadczalnie. Zauważmy, że dla wiązki biegnącej jak na rys. 6.7 długość drogi w krysztale wynosi nie d_0, lecz

$$d = d_0/\cos\xi \tag{6.29}$$

6.3. Dwójłomność kryształów

Przez dwójłomność płytki krystalicznej rozumiemy różnicę dwóch ekstremalnych współczynników refrakcji tej płytki, leżących w jej płaszczyźnie. Jest to więc różnica między połowami długiej i krótkiej osi elipsy, stanowiącej centralny przekrój indykatrysy płaszczyzną płytki. W najprostszym przypadku, gdy płytka wycięta jest prostopadle do jednej z osi głównych indykatrysy, n_k, o osiach n_i, n_j, n_k, dwójłomność jest równa

$$B_{ij} = n_i - n_j \tag{6.30}$$

Dwójłomność tak zdefiniowana może być liczbą dodatnią lub ujemną. W doświadczeniu mierzymy jednak zawsze B_{ij}, które jest liczbą dodatnią. Do rozstrzygnięcia znaku służą metody opisane w monografiach, zajmujących się zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego do badania optycznych właściwości kryształów, np. [8]. Z każdego kryształu możemy wycinać płytki, których dwójłomność będzie wzrastać od zera do pewnej maksymalnej wartości, określonej wielkościami n_i, n_j, n_k.

Dwójłomność jest wielkością fizyczną, którą zajmujemy się z dwóch wzajemnie od siebie zależnych powodów:

a) Istnieją stosunkowo nieskomplikowane metody doświadczalne, pozwalające mierzyć różnice współczynników refrakcji z dokładnością o wiele przewyższającą dokładność konwencjonalnych metod pomiaru samego współczynnika refrakcji;

b) Wskutek dużej czułości metod pomiaru B możliwe jest dokładniejsze rozpoznanie właściwości optycznych ośrodka, na przykład udziału dwójłomności kołowej w ogólnej eliptycznej dwójłomności badanej płytki. O dwójłomności kołowej mówimy wtedy, gdy promień padający w określonym kierunku i spolaryzowany kołowo lewoskrętnie rozchodzi się w krysztale z prędkością inną niż promień padający w tym samym kierunku, lecz spolaryzowany kołowo prawoskrętnie. Możliwość pomiaru bardzo drobnych zmian dwójłomności pozwala na badanie wpływu czynników zewnętrznych na właściwości optyczne, takich jak temperatura, ciśnienie, a nawet przyłożenie pola elektrycznego.

Wielkością pokrewną dwójłomności jest *różnica dróg optycznych*

$$\Gamma_{ij} = n_i d - n_j d = B_{ij} d \tag{6.31}$$

Wiązka promieniowania padająca wzdłuż ε_k o wektorze $\boldsymbol{E}\|\varepsilon_i$ porusza się z prędkością v_i, inną niż wiązka o $\boldsymbol{E}\|\varepsilon_j$. W miarę przechodzenia przez coraz większą

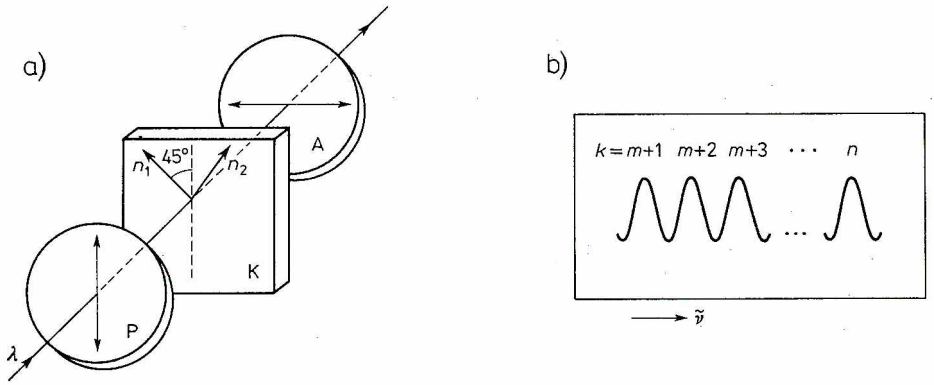
grubość kryształu rośnie wzajemne opóźnienie jednej wiązki względem drugiej

$$\tau = \frac{d}{v_i} - \frac{d}{v_j} = \frac{d}{c}(n_i - n_j) = \frac{1}{c} B_{ij} d \tag{6.32}$$

Z opóźnieniem związana jest różnica faz, z jaką obie wiązki opuszczają kryształ. Ponieważ fala płaska wytwarza w punkcie x różnicę faz $(2\pi x)/\lambda$ względem początku układu współrzędnych 0, mamy

$$\Phi = 2\pi d\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_j}\right) = \frac{2\pi}{\lambda_0} B_{ij} d \tag{6.33}$$

gdzie λ_0 jest długością fali w próżni wiązki padającej. Z tych definicji będziemy korzystali w dalszej dyskusji.



Rys. 6.9. Interferencyjna metoda pomiaru dwójłomności

Najprościej, choć niezbyt dokładnie, można mierzyć B_{ij} metodą interferencyjną przedstawioną na rys. 6.9*a*. Na układ złożony z dwóch skrzyżowanych filtrów polaryzacyjnych, polaryzatora P, analizatora A oraz z płytki dwójłomnej K, umieszczonej prostopadle do biegu wiązki i w położeniu 45°, pada promieniowanie monochromatyczne o długości fali λ, dającej się zmieniać. W zakresie λ odpowiednio dobranym do grubości płytki i dwójłomności dwie wiązki, opóźniane w różny sposób, interferują z sobą po sprowadzeniu ich przez A do jednakowego kierunku drgań. W wyniku interferencji natężenie I wiązki opuszczającej A jest periodyczną funkcją λ (rys. 6.9*b*). Maksima natężenia występują dla takich długości fali, dla których różnica długości dróg jest parzystą wielokrotnością połowy długości fali

$$(n_i - n_j) d = m\lambda \qquad m = 1, 2, \ldots \tag{6.34}$$

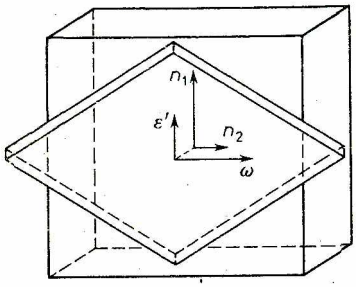
Stąd kolejnym maksimom odpowiadają liczby falowe

$$\tilde{\nu}_m = \frac{m}{(n_i - n_j) d} \tag{6.35}$$

Znajomość rzędu interferencji, czyli bezwzględnej wartości m, nie jest nieodzowna, ponieważ zależność $\tilde{\nu}(m)$ jest liniowa niezależnie od początkowej wartości m.

Występowanie w krysztale silnych pasm absorpcyjnych w badanym przedziale liczb falowych może spowodować odstępstwo niektórych punktów od linii prostej ze względu na anomalną dyspersję.

Często się zdarza, że dwójłomność płytki jest zbyt mała lub zbyt duża do wykonania pomiarów. W takich przypadkach pomocne jest sklejanie próbki z płytką dodatkową w położeniu addytywnym lub substraktywnym. Pierwszy sposób opisany został przez Wardzyńskiego w związku z pomiarami małej dwójłomności [9], indukowanej w kryształach pod wpływem naprężeń mechanicznych.



Rys. 6.10. Kompensacja dwójłomności płytki

Drugi sposób, przedstawiony w pracy [10], pokazany jest schematycznie na rys. 6.10. Badana płytka o grubości d_s sklejona jest z płytką pomocniczą o grubości d_c, wyciętą na przykład z kalcytu. Kierunki główne obu płytek muszą leżeć odpowiednio we wspólnych płaszczyznach, ponadto kierunek szybszego promienia w jednym krysztale powinien przypadać na kierunek wolniejszego w drugim. Użycie kalcytu jako płytki pomocniczej ma tę zaletę, że współczynniki refrakcji tego kryształu słabo zależą od temperatury [1]

$$\omega_t = 1{,}6544 + 0{,}19 \cdot 10^{-5}\, t$$

$$\varepsilon_t = 1{,}4846 + 1{,}18 \cdot 10^{-5}\, t$$

dla długości fali $\lambda = 656{,}3$ nm i temperatury t °C. Współczynnikami refrakcji w płaszczyźnie płytki, uzyskanej przez wykorzystanie naturalnych płaszczyzn łupliwości, są ω_t i ε'_t

$$\varepsilon'_t = \left(\frac{\cos^2\varphi}{\varepsilon_t^2} + \frac{\sin^2\varphi}{\omega_t^2}\right)^{-1/2} \tag{6.36}$$

przy czym $\varphi = 45{,}38°$ jest kątem między trójkrotną osią symetrii i płaszczyzną łupliwości. Wobec tego

$$\varepsilon'_t = 1{,}5638 + 0{,}762 \cdot 10^{-5}\, t \tag{6.37}$$

Dwójłomność układu złożonego z dwóch płytek jest równa

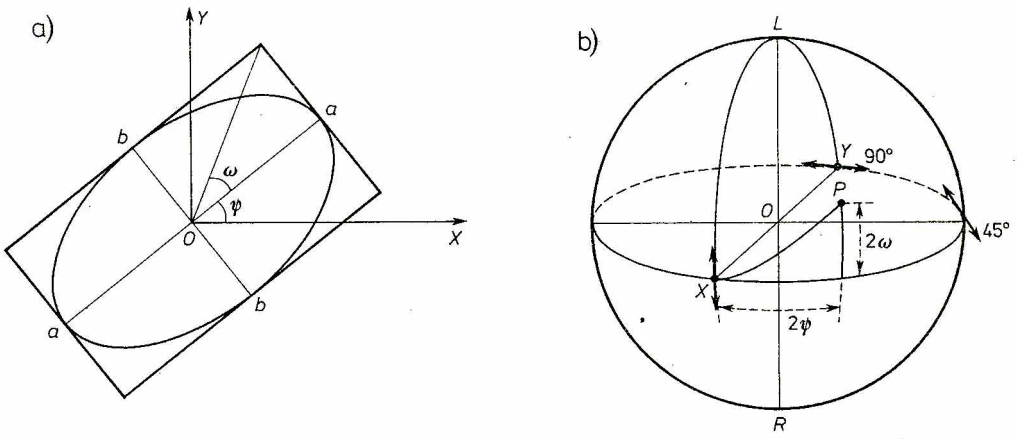
$$B_u = \frac{(\omega d_c + n_2 d_s) - (\varepsilon' d_c + n_1 d_s)}{d_c + d_s} \tag{6.38}$$

Możemy, oczywiście, tak dobrać grubość kalcytu, by dwójłomność układu zniknęła. Kompensacja nastąpi przy grubości d_c^0 równej

$$d_c^0 = \frac{n_1 - n_2}{\omega - \varepsilon'} d_s \tag{6.39}$$

Znacznie doskonalszą, a jednocześnie ogólniejszą metodę pomiaru dwójłomności kryształów opisał Verreault [12]. Polega ona na analizie stanu polaryzacji promieniowania rozpraszanego przez tzw. *centra rozpraszania*, którymi mogą być naturalne niedoskonałości struktury kryształu o rozmiarach atomowych albo sztucznie wytworzone niejednorodności powierzchni, na przykład przez jej zmatowienie. Metoda ta pozwala na pomiar ogólnej dwójłomności kryształu, składającej się z dwójłomności liniowej i kołowej. W celu lepszego jej zrozumienia zaczniemy od przedstawienia reprezentacji stanów polaryzacji promieniowania za pomocą kuli Poincarégo, opierając ten opis na cytowanej już pracy Verreaulta.

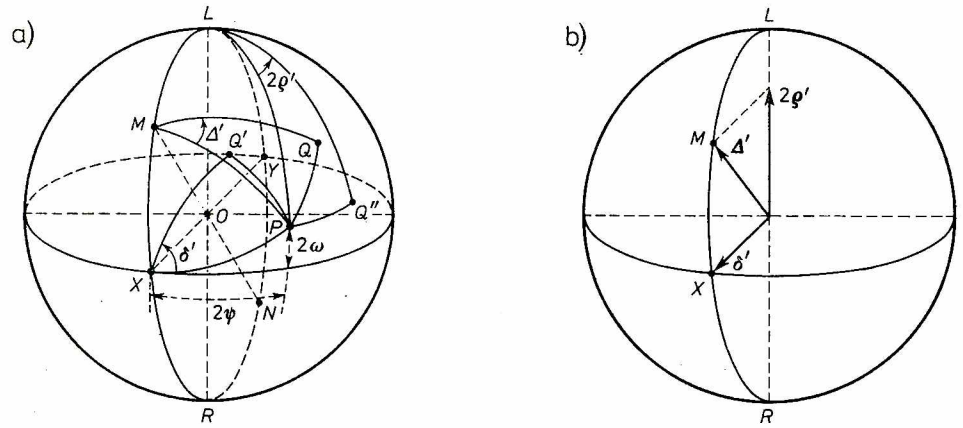
Ogólny stan polaryzacji fali elektromagnetycznej przedstawia elipsa, opisywana w płaszczyźnie XY przez wektor $\boldsymbol{D}$ w kierunku przeciwnym (+) lub zgodnym (−) z ruchem wskazówek zegara dla obserwatora patrzącego w kierunku źródła światła (rys. 6.11*a*). Kierunkiem rozchodzenia się fali jest oś Z, prostopadła do płaszczyzny rysunku. Oś długa elipsy tworzy z X kąt ψ, a eliptyczność fali charakteryzuje parametr ω taki, że $\operatorname{tg}\omega = b/a$. Dla $\omega = 0$ mamy falę spolaryzowaną liniowo, dla $\omega = 45°$ – kołowo.



Rys. 6.11. Ogólny stan polaryzacji fali (*a*) i jego przedstawienie za pomocą kuli Poincarégo (*b*) (oprac. według [12])

Te stany można zilustrować punktem P na powierzchni kuli o promieniu jednostkowym, zwanej kulą Poincarégo (rys. 6.11*b*). Kąt 2ψ jest „długością geograficzną", a kąt 2ω „szerokością geograficzną" punktu. Stany o polaryzacji liniowej przedstawiają punkty leżące na równiku ($\omega = 0$); osiom X i Y odpowiadają dwa przeciwległe punkty równika. Każde dwa stany, reprezentowane na kuli dwoma przeciwległymi punktami, zwane są stanami ortogonalnymi. Pozostałym dwóm

skrajnym stanom, $\omega = \pm\pi/4$, odpowiada fala spolaryzowana kołowo lewo- i prawoskrętnie, przedstawiona biegunami odpowiednio L i R kuli. Pozostałym punktom na powierzchni kuli odpowiadają stany o polaryzacji eliptycznej (kombinacja polaryzacji liniowej i kołowej).



Rys. 6.12. Przedstawienie różnych typów dwójłomności (*a*) i zasada addytywności (*b*) (oprac. według [12])

Właściwości optyczne dowolnej płytki dwójłomnej możemy jednoznacznie przedstawić na powierzchni kuli za pomocą dwóch punktów, M i N (z wyjątkiem polaryzacji czysto kołowej) (rys. 6.12*a*). Punkty te odpowiadają kierunkom długiej i krótkiej osi elipsy na rys. 6.4 i jeśli kryształ nie absorbuje promieniowania, to *stany* M *i* N *są ortogonalne*, a więc leżą na średnicy kuli (mówi się o płytce MN). Fala spolaryzowana zgodnie ze stanem M (lub N) przechodzi przez płytkę bez zmian. Każda fala o innym stanie polaryzacji, na przykład P na rys. 6.12*a*, ulega rozłożeniu przez kryształ na stany M i N. Ważne znaczenie może mieć znajomość stanu polaryzacji Q promieniowania opuszczającego kryształ. Otrzymamy go w ten sposób, że obracamy kulę wokół MN o kąt Δ', równy różnicy faz między stanem M i N; obrót jest zgodny z ruchem wskazówek zegara, jeśli dla obserwatora stojącego na zewnątrz bliższy jest ten stan na powierzchni kuli, któremu odpowiada szybszy promień w krysztale (tu M). Jeżeli płytka ma tylko liniową dwójłomność, a między stanami X (kierunek drgań szybszego promienia) i Y występuje różnica faz δ', to osią obrotu jest XY, a stan wiązki opuszczającej kryształ reprezentuje punkt Q'. W drugim skrajnym przypadku, gdy płytka ma dwójłomność czysto kołową, obracamy kulę Poincarégo wokół osi LR o kąt $2\varrho'$, przy czym ϱ' jest różnicą faz wytwarzaną przez płytkę. Przepuszczone promieniowanie Q'' ma tę samą eliptyczność co P, lecz oś dłuższa elipsy uległa obrotowi o kąt ϱ'. Jak widzimy, promieniowanie przepuszczone przez płytkę o dwójłomności liniowej może być spolaryzowane liniowo lub eliptycznie – zależy to od stanu fali na wejściu.

Ogólna dwójłomność złożona jest z dwójłomności liniowej i kołowej. Jeśli płytka jest bardzo cienka, to wytwarzane przez nią *różnice faz*, wynoszące odpowiednio Δ', δ' i $2\varrho'$, *mogą być dodawane jak wektory*, odpowiadające nieskończenie

małym obrotom kuli Poincarégo wokół odpowiednich osi (rys. 6.12*b*). Dzieląc przez grubość płytki d, otrzymamy związek między różnicami faz na jednostkę grubości płytki

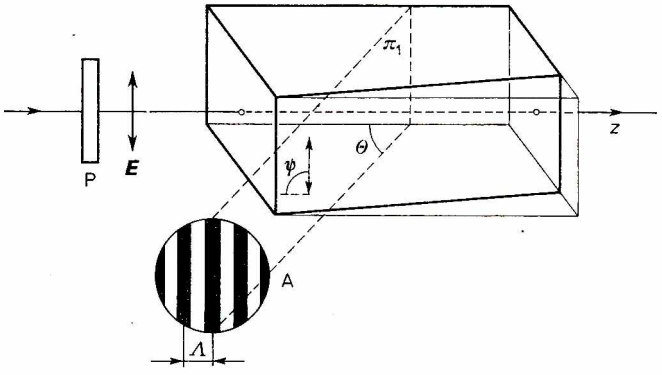
$$\Delta = \delta + 2\varrho \tag{6.40}$$

Ogólna dwójłomność płytki o grubości d będzie zatem równa

$$B = \frac{\lambda_0}{2\pi}\{\delta^2 + (2\varrho)^2\}^{1/2} \tag{6.41}$$

przy czym λ_0 oznacza długość fali promieniowania w próżni. Zastosowanie kuli Poincarégo pozwala więc w prosty sposób przewidzieć stan polaryzacji promieniowania po przejściu przez płytkę o znanych właściwościach lub analizować je, gdy znamy stany promieniowania.

Przejdziemy teraz do rozważenia polaryzacji promieniowania, rozpraszanego na niejednorodnościach struktury kryształu lub na sztucznie wytworzonych centrach. W przeciwieństwie do gazu lub cieczy, nawet całkowicie pozbawionych zawiesiny, idealny kryształ nie rozprasza promieniowania, jeśli pominiemy niesprężyste rozpraszanie typu Brillouina lub Ramana. Klasyczne rozpraszanie wiązki promieniowania występuje natomiast w krysztale rzeczywistym w obszarach, wykazujących jakieś odstępstwa od periodyczności, na przykład niedoskonałości stechiometrii, obce wtręty, dyslokacje, czy też domeny ferroelektryczne lub magnetyczne. Jeśli liniowe rozmiary takich centrów są mniejsze od długości fali, rozpraszanie sprężyste jest typu Rayleigha. Analiza stanu polaryzacji promieniowania rozproszonego pozwala na uzyskanie informacji o naturze centrów, ich rozmiarach i rozkładzie przestrzennym. Nie będziemy dyskutowali szerzej tych zagadnień, odsyłając zainteresowanego Czytelnika do oryginalnej pracy Verreaulta. Zajmiemy się natomiast drugim przypadkiem, gdy *struktura kryształu bliska jest doskonałości, a centra rozpraszania mają wymiary porównywalne z długością fali promieniowania.* Centra takie można wytworzyć sztucznie, na przykład przez delikatne zmatowienie tej ściany kryształu, przez którą promieniowanie rozproszone opuszcza kryształ. W takich warunkach eksperyment daje informacje o dwójłomności kryształu. Badana próbka ma kształt prostopadłościanu o ścianie czołowej prostopadłej do wiązki

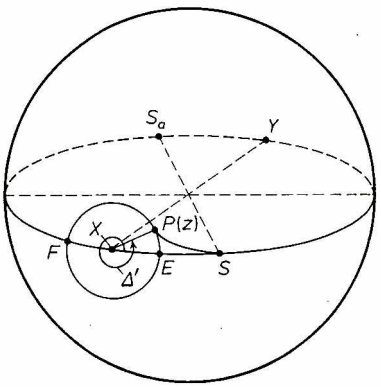


Rys. 6.13. Metoda Verreaulta pomiaru dwójłomności (oprac. według [12])

spolaryzowanego i monochromatycznego promieniowania, natomiast ściana obserwacyjna zeszlifowana jest tak, że tworzy niewielki kąt z kierunkiem wiązki padającej (rys. 6.13). Kryształ umieszcza się w wiązce promieniowania w taki sposób, by cała powierzchnia matowa była równomiernie oświetlona. *Centra rozpraszające są analizatorami stanu fazowego wiązek*, dochodzących do nich po przebyciu rosnącej drogi w krysztale. Sytuacja jest tu podobna jak w klinie, wyciętym z materiału anizotropowego i umieszczonym między skrzyżowanymi nikolami w położeniu 45°. Klin o kącie ostrza α wytwarza wówczas układ prążków interferencyjnych, których odstęp Λ_k związany jest następującą relacją z odstępem prążków w interesującej nas konfiguracji rozpraszania:

$$\Lambda_k = \Lambda \cdot \operatorname{ctg} \alpha \tag{6.42}$$

Zakładamy przy tym, że klin i kostka rozpraszająca są wycięte z tego samego materiału i w tej samej orientacji względem kierunku rozchodzenia się wiązki w krysztale. Obserwator patrzący na zmatowioną powierzchnię (ewentualnie przez mikroskop) z kierunku Θ widzi układ prążków interferencyjnych. Θ jest kątem rozpraszania, ψ zaś oznacza azymut płaszczyzny drgań promienia biegnącego w krysztale względem płaszczyzny π_1. Najprostszą geometrią jest $\Theta = 90°$: składowa $\boldsymbol{E}$ w płaszczyźnie π_1 jest wówczas równa zeru dla każdej wartości ψ. W tym szczególnym przypadku kierunek propagacji i kierunek drgań w wiązce rozproszonej leżą w płaszczyźnie prostopadłej do wiązki przechodzącej przez kryształ. *Stany polaryzacji wiązki rozproszonej mogą więc być opisane dwoma ortogonalnymi stanami S i* S_a, ujawnianymi przez analizator A umieszczony prostopadle do π_1 (rys. 6.13).



Rys. 6.14. Geometria rozpraszania promieniowania spolaryzowanego przez centra o małych rozmiarach (oprac. według [12])

Ograniczając się do kryształu z liniową dwójłomnością oraz fali padającej spolaryzowanej liniowo i liniowych polaroidów, możemy opisać geometrię rozproszenia za pomocą rys. 6.14. Niech z będzie osią równoległą do kierunku propagacji fali w krysztale, tak że wiązka o stanie polaryzacji P_0 wchodzi do płytki XY w punkcie $z = 0$ (por. rys. 6.13). Rozkład stanów polaryzacyjnych wzdłuż z jest taki, że reprezentujący je punkt P zatacza na kuli koło wokół XY w miarę wzrostu z. Rozkład natężeń w wiązce rozproszonej opisuje funkcja

$$I = kI_0 \sin^2(\tfrac{1}{2} PS)$$

w której PS oznacza duży łuk łączący $P(z)$ z S. Natężenie wiązki jest funkcją periodyczną, przy czym minima pojawiają się wtedy, gdy $P(z)$ pokrywa się z punktem E, a maksima, gdy $P(z)$ przypada na F. Odstęp tych prążków wynosi w ogólnym przypadku

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta} = 2\pi \{(\delta)^2 + (2\varrho)^2\}^{-1/2} \tag{6.43}$$

Ciemne prążki położone są w miejscach

$$z_m = \left(J + \frac{P_0 E}{2\pi}\right)\Lambda \qquad J = 0, 1, 2\ldots \tag{6.44}$$

W przypadku takim, jak na rys. 6.14, $P_0 E = 0$, pomiar położenia prążków z_m oraz grubości płytki d pozwala zatem na wyznaczenie dwójłomności liniowej δ. Posługując się płytką ćwierćfalową, można określić znak dwójłomności na podstawie kierunku przesunięcia układu prążków. Metoda ta może być stosowana w zakresie dwójłomności

$$10^{-6} < (n_N - n_M) < 0{,}2$$

z względnym błędem nie przekraczającym 1%. Na przykład, zmierzone przez Verreaulta dwójłomności kwarcu wynoszą

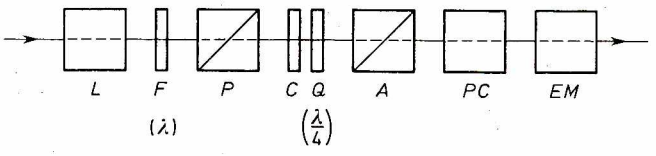
$$(n_\varepsilon - n_\omega)_t^\lambda = (8{,}99 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$$

$$\varrho_t^\lambda = (18{,}76 \pm 0{,}05) \quad \text{stopień} \cdot \text{mm}^{-1}$$

przy $\lambda = 632{,}8$ nm i $t = 27°\text{C}$. Przypadki innych kątów obserwacji, stanów polaryzacji i orientacji wiązki padającej, dyskutowane są szerzej w cytowanej pracy.

Metoda pomiaru dwójłomności liniowej, równoważna pod względem czułości z metodą Verreaulta a jednocześnie prostsza w zastosowaniu, opisana została w pracy [13]. Jest ona szczególnie przydatna do badania wpływu temperatury na właściwości optyczne cienkich płytek krystalicznych, które pod względem optycznym muszą być bardzo dobrej jakości. Najbardziej odpowiednie są cienkie płytki o naturalnych ścianach, jakie dość często można otrzymać ze związków organicznych przez powolną ich sublimację. Przy użyciu mikroskopu można badać płytki bardzo małych rozmiarów.

Metoda ta opiera się na zastosowaniu kompensatora ćwierćfalowego Senarmonta, a jej schemat przedstawiony jest na rys. 6.15. W przybliżeniu monochromatyczna i równoległa wiązka promieniowania lampy L, na przykład wiązka odpowiadająca linii lampy rtęciowej izolowana przez filtr interferencyjny F, polaryzo-



Rys. 6.15. Kompensacyjna metoda pomiaru dwójłomności [13]

wana jest liniowo przez polaryzator P. Płytka krystaliczna C znajduje się w położeniu 45° względem kierunku przepuszczania polaryzatora. Ponieważ wiązka opuszczająca kryształ jest na ogół spolaryzowana eliptycznie, płytka ćwierćfalowa Q służy do sprowadzania stanu polaryzacji do liniowego.

Azymut kierunku drgań promienia opuszczającego płytkę mierzony jest kątem obrotu analizatora A, potrzebnym do wygaszenia wiązki. Wskaźnikiem wygaszenia jest fotokomórka PC, połączona z elektrometrem EM. W celu uzyskania możliwie dużej dokładności pomiarów różnica dróg w płytce ćwierćfalowej musi być dokładnie równa 1/4 długości fali użytego promieniowania. Z tego powodu płytkę taką najlepiej przygotować we własnym zakresie, na przykład z kryształu gipsu.

Różnicę dróg (6.31) można przedstawić w postaci

$$\Gamma = m\lambda + k\lambda \tag{6.45}$$

gdzie m jest liczbą całkowitą, k zaś ułamkiem $0 \leqslant k < 1$. Powyższa metoda pozwala mierzyć składową $k\lambda$ z dokładnością do $\pm 1{,}5$ nm. Składowa $m\lambda$ musi być wyznaczona osobno, na przykład za pomocą mikroskopu interferencyjno-polaryzacyjnego. Błąd w wyznaczeniu różnicy dróg optycznych jest więc bardzo mały, końcową zatem dokładność określenia dwójłomności wyznacza w gruncie rzeczy błąd, jaki popełnia się w pomiarze grubości płytki.

6.4. Związek między właściwościami optycznymi i polaryzowalnością cząsteczek

Mikroskopowym odpowiednikiem współczynnika refrakcji jest polaryzowalność cząsteczki α. Wielkość ta jest w istotny sposób odpowiedzialna za optyczne właściwości ciała stałego: gdybyśmy mogli mieć do czynienia z ośrodkiem materialnym zbudowanym z cząsteczek, dla których $\alpha = 0$, okazałoby się, że współczynnik refrakcji tego ośrodka $n = 1$ w całym zakresie widma fal elektromagnetycznych, a więc tak, jak dla próżni. Jeśli więc ośrodek przezroczysty zmienia bieg wiązki promieniowania wskutek zjawiska załamania światła, to dzieje się tak dlatego, że zbudowany jest z cząsteczek mających właściwość polaryzowania się.

Przez polaryzowalność rozumiemy podatność cząsteczki na wpływ pola elektrycznego. Wpływ tego pola mierzymy wielkością indukowanego w cząsteczce momentu dipolowego $\boldsymbol{\mu}_i$

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha \cdot \boldsymbol{F} \tag{6.46}$$

przy czym $\boldsymbol{F}$ oznacza natężenie pola w miejscu, w którym znajduje się rozważana cząsteczka, a więc we wnętrzu cieczy czy kryształu. Zwykle przyjmuje się, że cząsteczka ma rozmiary zaniedbywalnie małe, co pozwala przyjąć $\boldsymbol{F}$ za stałe w objętości zajmowanej przez cząsteczkę. $\boldsymbol{F}$ jest więc polem lokalnym, co już stanowi grube przybliżenie stanu rzeczywistego, zważywszy, że w ciele stałym odległości między cząsteczkami są porównywalne z ich rozmiarami liniowymi. Mimo to można stwierdzić, że właściwie cała trudność mikroskopowego opisu optycznych właściwości kryształu sprowadza się do trudności znalezienia właściwego wyraże-

nia na natężenie pola lokalnego. Warto również zauważyć, że związek (6.46) słuszny jest przy niezbyt dużych natężeniach pola zewnętrznego. W bardzo silnych polach, wytwarzanych przez współczesne źródła promieniowania (masery i lasery), występują zjawiska nieliniowe powodujące, że μ_i zależy również od wyższych potęg F.

Przejdziemy obecnie do przedstawienia dwóch poglądów na pole lokalne lub – co jest równoważne – dwóch typów związków między n i α.

Punktem wyjścia w pierwszym z nich jest równanie Lorentza–Lorenza, uogólnione przez Rousseta na przypadek ośrodka anizotropowego [14]. Zastosowania tego modelu są jednak dość poważnie ograniczone przez fakt, że nie obejmuje on swym zasięgiem substancji zbudowanych z cząsteczek polarnych. Problematyczne jest również zastosowanie jednakowej stałej dla wszystkich trzech składowych pola lokalnego – jest to pewna sztuczność wobec jednoczesnego wprowadzenia anizotropii właściwości optycznych. Ta ostatnia niekonsekwencja powoduje, że wyniki obliczeń polaryzowalności cząsteczek nie zawsze możemy traktować z pełnym zaufaniem jako stałe molekularne. Niemniej jednak prostota tej teorii oraz fakt, że wartości α cząsteczki w krysztale bliskie są polaryzowalności cząsteczki swobodnej, powodują, że często się nią posługujemy. Możemy z niej korzystać przynajmniej w tych przypadkach, gdy celem jest w większym stopniu wyjaśnienie niewielkich zmian właściwości optycznych, wynikających na przykład z małej zmiany temperatury, niż absolutne wartości α_{ij}.

Przyjmiemy, jak to się zwykle czyni, iż F można zapisać jako sumę trzech udziałów: zewnętrznego (przyłożonego) pola o natężeniu E, pola E_p wytworzonego przez ładunki polaryzacyjne pojawiające się na powierzchni kuli otaczającej miejsce w krysztale, z którego usunięto rozważaną cząsteczkę, oraz pola, wynikającego z oddziaływań rozważanej cząsteczki z otaczającymi ją sąsiadami, E_s

$$F = E + E_p + E_s \tag{6.47}$$

Pole E_p obliczył po raz pierwszy Lorentz dla ośrodka izotropowego

$$E_p = \frac{1}{3\varepsilon_0} P \tag{6.48}$$

gdzie $\varepsilon_0 = 8{,}8542 \cdot 10^{-12}$ F·m^{-1}, P zaś jest wektorem polaryzacji dielektryka, zdefiniowanym jako moment elektryczny jednostki objętości. Szczegóły rozważań prowadzące do związku (6.48) można znaleźć w podręczniku [3] lub w monografii [15]. Jeśli pominie się E_s, co można uczynić tylko dla ciała stałego o wysokiej symetrii (symetria powoduje uśrednienie do zera wpływu cząsteczek otaczających kulistą wnękę) lub cieczy, czy gazu (podobne uśrednienie spowodowane jest przez ruch termiczny), to pole F możemy zapisać w postaci równania

$$F = E + \frac{1}{3\varepsilon_0} P \tag{6.49}$$

Podstawienie równ. (6.49) do równ. (6.46) i skorzystanie ze związku

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E$$

prowadzi po kilku przekształceniach do wyrażenia na polaryzację dielektryka

$$\boldsymbol{P} = N\boldsymbol{\mu} = N\left(1+\frac{\varepsilon-1}{3}\right)\langle\alpha\rangle\boldsymbol{E} \tag{6.50}$$

przy czym N jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości. Stąd otrzymujemy znane wyrażenie Clausiusa–Mossottiego na polaryzację 1 mola cząsteczek substancji

$$P_{\mathrm{m}} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{\varrho} = \frac{1}{3\varepsilon_0}N_0\langle\alpha\rangle \tag{6.51}$$

gdzie M jest masą molową substancji, ϱ jej gęstością, $\langle\alpha\rangle$ średnią polaryzowalnością cząsteczek, zaś N_0 liczbą Avogadra.

Związek (6.51) stosuje się ściśle do gazów, których cząsteczki nie mają momentu dipolowego. Ponieważ P_{m} nie zależy od stanu skupienia substancji, może być użyte również dla cieczy i ciała stałego z tymi samymi ograniczeniami.

Dotychczasowe wywody oparte były na równaniach elektrostatyki dielektryków. Następny krok polega na przejściu od polaryzacji molowej P_{m} do refrakcji molowej R_{m}, przez wprowadzenie relacji Maxwella

$$\mu\cdot\varepsilon = n^2 \tag{6.52}$$

co oznacza przejście od zakresu małych częstości (od 1 do 100 kHz) do częstości odpowiadających fali elektromagnetycznej $(4\text{–}8)\cdot 10^{14}$ Hz dla zakresu promieniowania widzialnego. Przy $\mu \cong 1$ relacja Maxwella spełniona jest jedynie dla takich substancji, których cząsteczki pozbawione są trwałego momentu dipolowego. Przy tych ograniczeniach otrzymujemy równanie znane pod nazwą równania Lorentza–Lorenza

$$R_{\mathrm{m}} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\varrho} = \frac{1}{3\varepsilon_0}N_0\langle\alpha\rangle \tag{6.53}$$

Ponieważ $M/\varrho = V_{\mathrm{m}}$ jest objętością jednego mola cząsteczek, $N_0/V_{\mathrm{m}} = N$ jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości. Wobec tego

$$\frac{N_0}{V_{\mathrm{m}}} = N = \frac{Z}{V_{\mathrm{k}}} \tag{6.54}$$

przy czym Z oznacza liczbę cząsteczek w komórce elementarnej o objętości V_{k}. Jeśli średnią polaryzowalność całej komórki elementarnej oznaczymy przez $\langle\Gamma\rangle$, to

$$\langle\Gamma\rangle = Z\langle\alpha\rangle \tag{6.55}$$

oraz

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\varepsilon_0}\cdot\frac{Z}{V_{\mathrm{k}}}\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{V_{\mathrm{k}}}\langle\Gamma\rangle \tag{6.56}$$

Uogólnienie Rousseta [14] polega na zastosowaniu równ. (6.56) do ośrodka anizotropowego w taki sposób, że piszemy to równanie osobno dla każdego z

kierunków głównych indykatrysy

$$\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}=\frac{1}{3\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{V_k}\Gamma_i \tag{6.57}$$

Każdemu z kierunków głównych indykatrysy jest więc przyporządkowana jedna z głównych składowych tensora polaryzowalności komórki elementarnej. Związek między Γ i α otrzymamy przez zastosowanie modelu gazu zorientowanego dla wielkości tensorowych (por. rozdz. 4)

$$\boldsymbol{\Gamma}=\mathbf{a}\left\{\sum_{r=1}^{=}\mathbf{c}^{(r)T}\boldsymbol{\alpha}\mathbf{c}^{(r)}\right\}\mathbf{a}^T \tag{6.58}$$

gdzie $\mathbf{a}$ jest macierzą transformacji $\Gamma(abc^*)$ do układu osi głównych, $\mathbf{c}$ opisuje orientację osi głównych α względem abc^*, a sumowanie rozciąga się na wszystkie cząsteczki symetrycznie zależne.

Równanie (6.57) oparte jest na założeniu, że pole lokalne ma postać wynikającą z równ. (6.50). Widzimy tu negatywny skutek zastosowanego przybliżenia, pole

$$F_i=\frac{1}{3}(n_i^2+2)\,E_i \tag{6.59}$$

zależy bowiem tylko od czynników makroskopowych: kierunków i długości osi głównych ε oraz pola przyłożonego E_i. Struktura mikroskopowa występuje jedynie w polaryzowalności komórki elementarnej (6.58) i na pole lokalne ma wpływ pośredni. Poza tym nie ma uzasadnienia fakt, że stała 1/3 jest dla każdego kierunku taka sama.

Problem osi głównych α przedstawia się podobnie, jak w diamagnetyzmie. Dla cząsteczek dostatecznie symetrycznych i zajmujących węzeł o symetrii co najmniej C_{2h} można przyjąć, że są nimi osie LMN. Dla cząsteczek mniej symetrycznych można poszukiwać osi głównych przy zastosowaniu zasady addytywności analogicznie, jak to uczynili Van den Bossche i Sobry na terenie diamagnetyzmu. O ile nam jednak wiadomo, systematycznych prób w tym kierunku nie podjęto. Jeżeli zaś nie uczynimy żadnego założenia odnośnie kierunku osi głównych, to problem jest nie do rozwiązania na poziomie molekularnym, z wyjątkiem kryształów trójskośnych i to tylko w tym przypadku, gdy komórka elementarna zawiera jedną cząsteczkę. Do tego zagadnienia jeszcze wrócimy.

Zastosowanie równań (6.57) i (6.58) do konkretnych struktur zilustrujemy przykładami kilku kryształów, dla których główne współczynniki refrakcji oraz ich orientacje są znane. Dane zawarte w tab. 6.1 zaczerpnięte zostały (z wyjątkiem ostatniej kolumny) z monografii Winchella [16]. W przyjętej tu konwencji $n_i \| X_i$, w układzie jednoskośnym $X_2 \| b$, a kąt między X_1 i osią krystalograficzną a oznaczony został przez φ. Przyjęto też, iż osiami głównymi α są osie symetrii LMN; orientację ich względem abc^* podaje macierz $\mathbf{c}$. Przy znajomości n_1, n_2, n_3 oraz $\mathbf{c}$ zadanie polega na wyznaczeniu głównych składowych α, a pośrednio również φ, którego wartość winna być uzgodniona z α.

Tabela 6.1

Wartości doświadczalne współczynników refrakcji niektórych kryształów molekularnych dla $\lambda = 546$ nm [16]

Kryształ	n_1	n_2	n_3	$\varphi = \sphericalangle n_1, a$	φ_{obl}
Benzen	1,544	1,646	1,550	0	0
Naftalen	1,525	1,722	1,945	42,3	22,6
Antracen	1,556	1,786	1,959	26,9	27,1
Fenantren	1,548	1,920	1,724	27,0	26,7
Fluoren	1,578	1,919	1,663	0	0

Tak postawionego zadania nie da się rozwiązać metodą algebraiczną. Nawet jeśli przyjmiemy, że w układzie LMN tensor α ma postać diagonalną – co oznacza nie zawsze uzasadnione podwyższenie symetrii cząsteczki do C_{2h} – musimy wyznaczyć cztery stałe z trzech danych wyjściowych. Problem można rozwiązać metodą kolejnych przybliżeń, uważając, że w zależności

$$n_i = n_i(\alpha, \mathbf{c}, \varphi) \qquad i = 1, 2, 3 \tag{6.60}$$

$\mathbf{c}$ oraz n_i są niezmiennikami przybliżeń. Szczegółowy opis postępowania na przykładzie typu naftalenu opisany został w problemie 6.6.1 na końcu rozdziału, a wyniki obliczeń dla pewnej liczby kryształów zebrane są w tab. 6.2. Najważniejszym wnioskiem, jaki z niej wynika, jest to, że *zastosowanie równań Rousseta prowadzi do składowych α dość bliskich wartości $\alpha^{(0)}$ cząsteczki swobodnej*. Zwróćmy uwagę na to, że składowe $\alpha^{(0)}$ obliczone zostały w sposób niezależny, a mianowicie przez skorzystanie z inkrementów polaryzowalności atomów i wiązań, otrzymanych przez Le Fèvre'a [17] z badań efektu elektrooptycznego roztworów (tab. 6.11). Zbieżność wartości składowych obu tensorów jest raczej zgodna z oczekiwaniem, słabe oddziaływania międzycząsteczkowe nie powinny bowiem prowadzić do znacznej modyfikacji fizycznych właściwości swobodnej cząsteczki po umieszczeniu jej we wnętrzu kryształu. Pogląd taki potwierdzają wyniki spektroskopowych badań kryształów w zakresie drgań wewnętrznych cząsteczki: częstości tych drgań różnią się od analogicznych częstości cząsteczki w roztworze o kilka cm^{-1}. Wyjątkiem w tab. 6.2 jest cząsteczka fenantrenu, a przypuszczalną przyczyną – jej moment dipolowy.

Innym przykładem, ilustrującym addytywność polaryzowalności komórki elementarnej, jest analiza właściwości optycznych kryształu gipsu. Zwróciliśmy już uwagę w rozdz. 1 na bezpośrednią korelację między orientacją głównych współczynników refrakcji a położeniem dipoli wody, widoczną na pierwszy rzut oka na rys. 1.9. Jak się okazuje, korelacja ta jest również ilościowa, co zostało przedstawione w problemie 6.6.2. Również i w tym przypadku główne polaryzowalności cząsteczki wody bliskie są wartości znanych dla cząsteczki swobodnej, mimo iż dipole wody znajdują się w tym krysztale w polu elektrycznym otaczających je jonów, o natężeniu zapewne znacznie większym niż pola występujące w kryształach molekularnych.

Nieco inny punkt widzenia na związek między n i α, oparty na pojęciu refrakcji

Tabela 6.2

Polaryzowalność niektórych cząsteczek w stanie swobodnym (według inkrementów podanych w tab. 6.11) oraz w krysztale

Cząsteczka	Warunki	Polaryzowalność $\alpha \cdot 10^{40}$, $F \cdot m^2$		
		α_L	α_M	α_N
Benzen	swobodna	12,5	12,5	8,2
	w krysztale	12,5	11,8	9,3
Naftalen	swobodna	21,8	19,6	12,9
	w krysztale	24,4	20,5	11,7
Antracem	swobodna	31,1	26,7	17,6
	w krysztale	30,7	28,5	18,5
Fenantren	swobodna	30,0	27,8	17,6
	w krysztale	33,4	38,7	5,1
Fluoren	swobodna	27,6	25,6	16,5
	w krysztale	28,9	24,6	18,7

molowej nie tylko kryształu, lecz także cząsteczki, prezentuje Lasheen i inni w dwóch publikacjach [18, 19]. Zgodnie z równ. (6.53) refrakcja molowa kryształu w jednym z kierunków głównych indykatrysy określona jest wyrażeniem

$$R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}$$

Wobec tego refrakcję molową jednej cząsteczki, r, możemy tak zdefiniować, by spełniony był związek

$$\sum R_i = Z \sum r_k \tag{6.61}$$

Zakładamy przy tym, że R i r stosują się do modelu gazu zorientowanego (6.58).

Wartości refrakcji molowej cząsteczki obliczone tą drogą pozbawione są przynajmniej jednej z dotychczasowych wad polaryzowalności, a mianowicie nie zawierają izotropowego czynnika 1/3, przenoszonego z równ. (6.49) do równ. (6.57). Dane uzyskane w obu pracach Lasheena wraz z innymi danymi z literatury zebrane są w tab. 6.3. Zostały one przeliczone tak, by konsekwentnie spełniony był związek (6.61). Przy opracowaniu tabeli stosowano następującą konwencję, wprowadzoną przez Lasheena:

1) w kryształach ortorombowych $R_a \| a$, $R_b \| b$, $R_c \| c$,

2) w kryształach jednoskośnych $R_3 \| b$; R_1, R_2 leżą w płaszczyźnie (010).

Współczynniki refrakcji mierzone były za pośrednictwem linii Beckego dla linii D lampy sodowej, λ_D, w temperaturze pokojowej (21–25°C, [18]). W tabeli podano błędy n, R i r oszacowane przez Lasheena. Niekiedy małe błędy w doświadczalnym wyznaczeniu n prowadzą do dużych błędów w wartościach r; odnoszą się do tego problemu te same uwagi, co i do pomiarów podatności magnetycznej (rozdz. 5). Związek między polaryzowalnością cząsteczki i jej refrakcją w tym samym kierun-

Tabela 6.3

Strukturalne i optyczne stałe kryształów molekularnych

M – masa molowa [kg·mol^{-1}], ϱ – gęstość [kg·m^{-3}], V/Z – objętość jednej cząsteczki [10^{-3} nm^3], a, b, c – parametry komórki elementarnej [nm], Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej, n_x, n_y, n_z – współczynniki refrakcji wzdłuż głównych kierunków drgań, n_a, n_b, n_c – współczynniki refrakcji wzdłuż osi krystalograficznych (układ ortorombowy), n_1, n_2, n_3 – współczynniki refrakcji wzdłuż osi głównych tensora (układ jedno- i trójskośny), R – refrakcja kryształu, r – refrakcja cząsteczki [cm^3·mol^{-1}] (dla otrzymania R i r w jednostkach układu SI [m^3·mol^{-1}] należy liczby w tabeli pomnożyć przez 10^{-6})

A. Kryształy ortorombowe								
Nazwa związku	Wzór sumaryczny i dane makroskopowe	Dane strukturalne	Współczynnik refrakcji (Na λ_D)				Refrakcja kryształu	Refrakcja cząsteczki
1,3,5-Trifenylobenzen	$(C_6H_5)_3C_6H_3$ $M = 306{,}14$ $\varrho = 1237$ $V/Z = 410{,}8$	$Pna2_1$ [20] $a = 0{,}747$ $b = 1{,}966$ $c = 1{,}119$ $Z = 4$	$n_x = 1{,}5241$ $n_y = 1{,}8670$ $n_z = 1{,}8725$ [16]	$n_a = 1{,}509$ $n_b = 1{,}843$ $n_c = 1{,}849$ [18]			$R_a = 73{,}9$ $R_b = 109{,}9$ $R_c = 110{,}5$ [18]	$r_L = 28{,}2$ $r_M = 28{,}9$ $r_N = 16{,}7$ [18]
Acenaften	$C_{10}H_6(CH_2)_2$ $M = 154{,}21$ $\varrho = 1190$ $V/Z = 209{,}6$	$Pcm2_1$ [21] $a = 0{,}8290$ $b = 1{,}4000$ $c = 0{,}7225$ $Z = 4$	$\alpha = 1{,}4065$ $\beta = 1{,}4678$ $\gamma = 1{,}6201$ [22]	$n_a = 1{,}489$ $n_b = 1{,}642$ $n_c = 1{,}396$ [18]			$R_a = 37{,}4$ $R_b = 46{,}8$ $R_c = 31{,}1$ [18]	$r_L = 11{,}7$ $r_M = 12{,}0$ $r_N = 5{,}1$ [18]
Wodoroftalan sodu	$C_6H_4(COOH)\cdot(COONa)$ $M = 188{,}13$ $\varrho = 1504$ $V/Z = 207{,}8$	$B2ab$ [23] $a = 0{,}676$ $b = 0{,}931$ $c = 2{,}642$ $Z = 8$	$n_x = 1{,}485$ $n_y = 1{,}661$ $n_z = 1{,}668$ [16]	$n_a = 1{,}476$ $n_b = 1{,}665$ $n_c = 1{,}678$ [18]			$R_a = 70{,}6$ $R_b = 92{,}8$ $R_c = 94{,}4$ [18]	$r_L = 12{,}4$ $r_M = 11{,}8$ $r_N = 8{,}1$ [18]
Wodoroftalan potasu	$C_6H_4(COOH)\cdot(COOK)$ $M = 204{,}22$ $\varrho = 1579$ $V/Z = 214{,}7$	$P2_1ab$ [24] $a = 0{,}646$ $b = 0{,}960$ $c = 1{,}385$ $Z = 4$	$n_x = 1{,}498$ $y_y = 1{,}659$ $n_z = 1{,}663$ [16]	$n_a = 1{,}494$ $n_b = 1{,}632$ $n_c = 1{,}674$ [18]			$R_a = 37{,}6$ $R_b = 46{,}1$ $R_c = 48{,}5$ [18]	$r_L = 12{,}8$ $r_M = 12{,}1$ $r_N = 8{,}3$ [18]

tab. 6.3 cd.

1,3-Dinitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)_2$ $M = 168{,}05$ $\varrho = 1593$ $V/Z = 175{,}2$	$Pbn2_1$ [25] $a = 1{,}320$ $b = 1{,}397$ $c = 0{,}380$ $Z = 4$	$n_x = 1{,}432$ $n_y = 1{,}765$ $n_z = 1{,}839$ [16]	$n_a = 1{,}746$ $n_b = 1{,}841$ $n_c = 1{,}482$ [18]	$R_a = 42{,}8$ $R_b = 46{,}8$ $R_c = 30{,}1$ [18]	$r_L = 12{,}4$ $r_M = 10{,}6$ $r_N = 7{,}0$ [18]
Acetanilid	$C_6H_5NHCOCH_3$ $M = 135{,}04$ $\varrho = 1206$ $V/Z = 185{,}8$	$Pbca$ [26] $a = 1{,}9640$ $b = 0{,}9483$ $c = 0{,}7979$ $Z = 8$	$n_x = 1{,}515$ $n_y = 1{,}620$ $n_z = 1{,}733$ [16]	$n_a = 1{,}748$ $n_b = 1{,}612$ $n_c = 1{,}524$ [18]	$R_a = 45{,}5$ $R_b = 38{,}9$ $R_c = 34{,}3$ [18]	$r_L = 5{,}8$ $r_M = 5{,}5$ $r_N = 3{,}6$ [18]
Kwas antranilowy	$C_6H_4(NH_2)\cdot(COOH)$ $M = 137{,}1$ $\varrho = 1420$ $V/Z = 160{,}3$	$Pcn2$ [27] $a = 1{,}283$ $b = 1{,}077$ $c = 0{,}928$ $Z = 8$	$n_x = 1{,}560$ $n_y = 1{,}730$ $n_z = 1{,}760$ [16]	$n_a = 1{,}508$ $n_b = 1{,}768$ $n_c = 1{,}736$ [18]	$R_a = 28{,}8$ $R_b = 40{,}0$ $R_c = 38{,}8$ [18]	$r_L = 5{,}1$ $r_M = 5{,}2$ $r_N = 3{,}2$ [18]
Chloroimid kwasu bursztynowego	$C_4H_4O_2NCl$ $M = 133{,}54$ $\varrho = 1650$ $V/Z = 133{,}2$	$P2_1\,2_1\,2_1$ [28] $a = 0{,}641$ $b = 0{,}711$ $c = 1{,}169$ $Z = 4$	$n_a = 1{,}668(3)$ $n_b = 1{,}616(3)$ $n_c = 1{,}661(4)$ [19]		$R_a = 30{,}9(2)$ $R_b = 28{,}3(2)$ $R_c = 29{,}9(3)$ [19]	$r_L = 7{,}4(3)$ $r_M = 8{,}1(4)$ $r_N = 6{,}8(2)$ [19]
Bromoimid kwasu bursztynowego	$C_6H_4O_2NBr$ $M = 178{,}00$ $\varrho = 2109$ $V/Z = 139{,}3$	$P2_1\,2_1\,2_1$ [28] $a = 0{,}648$ $b = 0{,}725$ $c = 1{,}186$ $Z = 4$	$n_a = 1{,}706(3)$ $n_b = 1{,}641(2)$ $n_c = 1{,}681(3)$ [19]		$R_a = 32{,}8(2)$ $R_b = 30{,}4(2)$ $R_c = 31{,}9(2)$ [19]	$r_L = 7{,}9(2)$ $r_M = 8{,}5(4)$ $r_N = 7{,}4(1)$ [19]
(+)-Wodorowinian amonu	$C_4H_4O_6(NH_4)\cdot H$ $M = 167{,}07$ $\varrho = 1680$ $V/Z = 165{,}94$	$P2_1\,2_1\,2_1$ [29] $a = 0{,}7648$ $b = 1{,}1066$ $c = 0{,}7843$ $Z = 4$	$n_a = 1{,}534(1)$ $n_b = 1{,}500(2)$ $n_c = 1{,}510(2)$ [19]		$R_a = 30{,}9(1)$ $R_b = 29{,}2(2)$ $R_c = 29{,}7(2)$ [19]	$r_L = 7{,}4(1)$ $r_M = 8{,}0(1)$ $r_N = 7{,}1(2)$ [19]

Tab. 6.3 cd.

Nazwa związku	Wzór sumaryczny i dane makroskopowe	Dane strukturalne	Współczynnik refrakcji (Na λ_D)	Refrakcja kryształu	Refrakcja cząsteczki
A. Kryształy ortorombowe					
(+)-Wodorowinian potasu	$C_6H_4O_6(K)\cdot H$ $M = 188{,}18$ $\varrho = 1954$ $V/Z = 157{,}20$	$P2_1\,2_1\,2_1$ [29] $a = 0{,}764$ $b = 1{,}062$ $c = 0{,}775$ $Z = 4$	$n_a = 1{,}566(2)$ $n_b = 1{,}534(2)$ $n_c = 1{,}544(2)$ [19]	$R_a = 31{,}4(2)$ $R_b = 29{,}9(3)$ $R_c = 30{,}4(2)$ [19]	$r_L = 7{,}5(5)$ $r_M = 8{,}0(1)$ $r_N = 7{,}3(1)$ [19]
B. Kryształy jednoskośne					
Antracen	$C_{14}H_{10}$ $M = 178{,}2$ $\varrho = 1026$ $V/Z = 237{,}08$ $Z = 2$	$P2_1/a$ [30] $a = 0{,}8561$ $b = 0{,}6035$ $c = 0{,}9163$ $\beta = 124{,}70$	$n_x = 1{,}556$ $n_1 = 1{,}959$ $n_y = 1{,}786$ $n_2 = 1{,}485$ $n_z = 1{,}959$ $n_3 = 1{,}837$ [16] [18]	$R_1 = 84{,}4$ $R_2 = 49{,}8$ $R_3 = 76{,}7$ [18]	$r_L = 42{,}3$ $r_M = 42{,}5$ $r_N = 20{,}8$ [18]
Bifenyl	$C_{12}H_{10}$ $M = 154{,}2$ $\varrho = 1224$ $V/Z = 221{,}4$ $Z = 2$	$P2_1/a$ [31] $a = 0{,}863$ $b = 0{,}563$ $c = 0{,}915$ $\beta = 95{,}1$	$n_x = 1{,}561$ $n_1 = 1{,}945$ $n_y = 1{,}658$ $n_2 = 1{,}550$ $n_z = 1{,}945$ $n_3 = 1{,}661$ [16] [18]	$R_1 = 60{,}6$ $R_2 = 40{,}1$ $R_3 = 46{,}6$ [18]	$r_L = 31{,}1$ $r_M = 26{,}9$ $r_N = 15{,}6$ [18]
Heksachlorobenzen	C_6Cl_6 $M = 284{,}74$ $\varrho = 1816$ $V/Z = 232{,}0$ $Z = 2$	$P2_1/c$ [32] $a = 0{,}808$ $b = 0{,}387$ $c = 1{,}665$ $\beta = 117{,}0$	$n_1 = 1{,}738$ $n_2 = 1{,}701$ $n_3 = 1{,}601$ [18]	$R_1 = 63{,}1$ $R_2 = 60{,}7$ $R_3 = 53{,}7$ [18]	$r_L = 31{,}4$ $r_M = 31{,}4$ $r_N = 26{,}1$ [18]
1,4-Dichlorobenzen	$C_6H_4Cl_2$ $M = 146{,}95$ $\varrho = 1526$ $V/Z = 157{,}1$ $Z = 2$	$P2_1/a$ [33] $a = 1{,}480$ $b = 0{,}578$ $c = 0{,}399$ $\beta = 113$	$n_1 = 1{,}752$ $n_2 = 1{,}528$ $n_3 = 1{,}679$ [18]	$R_1 = 39{,}3$ $R_2 = 29{,}6$ $R_3 = 36{,}4$ [18]	$r_L = 19{,}2$ $r_M = 20{,}3$ $r_N = 13{,}2$ [18]

Antrachinon	$C_{14}H_8O_2$ $M = 208{,}20$ $\varrho = 1438$ $V/Z = 239{,}1$ $Z = 2$	$P2_1/a$ [34] $a = 1{,}5810$ $b = 0{,}3942$ $c = 0{,}7865$ $\beta = 102{,}72$	$n_x = 1{,}506$ $n_y = 1{,}698$ $n_z = 1{,}816$ [16]	$n_1 = 1{,}875(3)$ $n_2 = 1{,}717(3)$ $n_3 = 1{,}486(2)$ [19]	$R_1 = 66{,}0(4)$ $R_2 = 57{,}0(4)$ $R_3 = 41{,}6(3)$ [19]	$r_L = 38(10)$ $r_M = 29(8)$ $r_N = 16{,}30(2)$ [19]
Tetrachloro-1,4-benzo-chinon (chloranil)	$C_6Cl_4O_2$ $M = 245{,}89$ $\varrho = 1712$ $V/Z = 207{,}4$ $Z = 2$	$P2_1/a$ [35] $a = 0{,}8708$ $b = 0{,}5755$ $c = 0{,}8603$ $\beta = 105{,}85$		$n_1 = 1{,}522(2)$ $n_2 = 1{,}621(3)$ $n_3 = 1{,}589(2)$ [19]	$R_1 = 43{,}8(3)$ $R_2 = 50{,}5(4)$ $R_3 = 48{,}4(3)$ [19]	$r_L = 26(3)$ $r_M = 25{,}2(8)$ $r_N = 20(1)$ [19]
Tetrachlorohydrochinon	$C_6Cl_4(OH)_2$ $M = 247{,}90$ $\varrho = 2002$ $V/Z = 205{,}6$ $Z = 2$	$P2_1/c$ [36] $a = 0{,}8214$ $b = 0{,}4843$ $c = 1{,}2441$ $\beta = 123{,}82$		$n_1 = 1{,}676(3)$ $n_2 = 1{,}625(2)$ $n_3 = 1{,}636(3)$ [19]	$R_1 = 46{,}6(3)$ $R_2 = 43{,}8(2)$ $R_3 = 44{,}4(4)$ [19]	$r_L = 22{,}8(22)$ $r_M = 26(2)$ $r_N = 20(1)$ [19]
1-Amino-4-nitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)\cdot NH_2$ $M = 138{,}12$ $\varrho = 1437$ $V/Z = 160{,}8$ $Z = 4$	$P2_1/n$ [37] $a = 1{,}2336$ $b = 0{,}607$ $c = 0{,}8592$ $\beta = 91{,}45$		$n_1 = 1{,}788(4)$ $n_2 = 1{,}525(2)$ $n_3 = 1{,}756(3)$ [19]	$R_1 = 40{,}6(4)$ $R_2 = 29{,}5(2)$ $R_3 = 39{,}4(3)$ [19]	$r_L = 9{,}6$ $r_M = 10{,}6$ $r_N = 7{,}1$ [19]
Izatyna	$C_8H_5O_2N$ $M = 147{,}05$ $\varrho = 1527$ $V/Z = 159{,}9$ $Z = 4$	$P2_1/c$ [38] $a = 0{,}619$ $b = 1{,}446$ $c = 0{,}717$ $\beta = 94{,}82$	$n_x = 1{,}460(5)$ $n_y = 1{,}80(3)$ $n_z = 1{,}90(3)$ [16]	$n_1 = 1{,}886(5)$ $n_2 = 1{,}453(2)$ $n_3 = 1{,}782(4)$ [19]	$R_1 = 44{,}3(5)$ $R_2 = 26{,}0(2)$ $R_3 = 40{,}5(4)$ [19]	$r_L = 10(2)$ $r_M = 11{,}0(7)$ $r_N = 6{,}6(1)$ [19]
Teofilina (monohydrat)	$C_5H_2O_2N_4\cdot(CH_3)_2$ $M = 198{,}28$ $\varrho = 1454$ $V/Z = 225{,}8$ $Z = 4$	$P2_1$ [39] $a = 1{,}33$ $b = 1{,}53$ $c = 0{,}45$ $\beta = 99{,}5$	$n_1 = 1{,}447$ $n_2 = 1{,}695$ $n_3 = 1{,}753$ [16]	$n_1 = 1{,}447(2)$ $n_2 = 1{,}687(4)$ $n_3 = 1{,}641(3)$ [19]	$R_1 = 36{,}4(2)$ $R_2 = 52{,}0(5)$ $R_3 = 49{,}2(4)$ [19]	$r_L = 13{,}0(1)$ $r_M = 12{,}4(20)$ $r_N = 9{,}1(8)$ [19]

tab. 6.3 cd.

B. Kryształy jednoskośne					
Nazwa związk	Wzór sumaryczny i dane makroskopowe	Dane strukturalne	Współczynnik refrakcji (Na λ_D)	Refrakcja kryształu	cząsteczki
2,6-Dimetylopyron	$C_7H_8O_2$ $M = 124{,}06$ $\varrho = 1234$ $V/Z = 165{,}1$ $Z = 4$	$P2_1/c$ [40] $a = 0{,}7672$ $b = 0{,}7212$ $c = 1{,}392$ $\beta = 120{,}98$	$n_1 = 1{,}556(1)$ $n_2 = 1{,}463(1)$ $n_3 = 1{,}535(1)$ [19]	$R_1 = 32{,}32(9)$ $R_2 = 27{,}69(9)$ $R_3 = 31{,}30(9)$ [19]	$r_L = 8(2)$ $r_M = 8(2)$ $r_N = 6{,}3(0)$ [19]
Kwas parabanowy	$CO(NH \cdot CO)_2$ $M = 114{,}03$ $\varrho = 1713$ $V/Z = 110{,}5$ $Z = 4$	$P2_1/n$ [41] $a = 1{,}0685$ $b = 0{,}8194$ $c = 0{,}5054$ $\beta = 92{,}73$	$n_1 = 1{,}441(2)$ $n_2 = 1{,}554(3)$ $n_3 = 1{,}479(2)$ [19]	$R_1 = 17{,}6(1)$ $R_2 = 21{,}3(2)$ $R_3 = 18{,}9(1)$ [19]	$r_L = 6(2)$ $r_M = 4{,}4(1)$ $r_N = 4(2)$ [19]

ku głównym jest następujący:

$$\alpha_i = 3\varepsilon_0 V_k \frac{\varrho}{M} r_i \tag{6.62}$$

przy czym wymiarem α_i jest $F \cdot m^2$, a r_i – $m^3 \cdot mol^{-1}$.

Badania optycznych i magnetycznych właściwości cząsteczek prowadzone przez Lasheena i współpracowników miały na celu głównie wykazanie pokrewieństwa między anizotropią polaryzowalności i podatności magnetycznej. Uzyskane przez tych autorów wyniki można streścić w postaci następujących stwierdzeń:

1. Z porównania wyników dla refrakcji cząsteczek z wartościami ich podatności magnetycznej wynika, że *silnej anizotropii magnetycznej zawsze towarzyszy silna anizotropia optyczna*. Anizotropię definiuje się w następujący sposób:

$$\text{refrakcja} \qquad \Delta r = \tfrac{1}{2}(r_L + r_M) - r_N \tag{6.63}$$

$$\text{podatność diamagnetyczna} \qquad \Delta K = \tfrac{1}{2}(K_L + K_M) - K_N \tag{6.64}$$

2. W cząsteczkach płaskich bezwzględna wartość podatności magnetycznej jest największa w kierunku prostopadłym do ich płaszczyzny, natomiast polaryzowalność jest w tym kierunku najmniejsza.

3. Jeśli wielkość anizotropii optycznej dowolnej cząsteczki podzieli się przez wielkość anizotropii optycznej cząsteczki benzenu, $\Delta r/\Delta r_b$, to uzyskany iloraz będzie mniejszy niż analogiczny stosunek wielkości magnetycznych, $\Delta K/\Delta K_b$. Tłumaczy się to tym, że wzbudzone dipole optyczne są znacznie większe niż magnetyczne, co w rezultacie prowadzi do znacznie większej energii oddziaływania dipoli optycznych (zagadnienie pola lokalnego).

4. *Podstawniki w cząsteczkach aromatycznych zmniejszają na ogół anizotropię optyczną*. Efekt ten zależy od rodzaju podstawników i ich pozycji w pierścieniu.

Zupełnie nowy pogląd na zagadnienie pola lokalnego i efektywną polaryzowalność cząsteczek został zaprezentowany w kilku pracach przez Dunmura, Cumminsa i Munna [42–44].

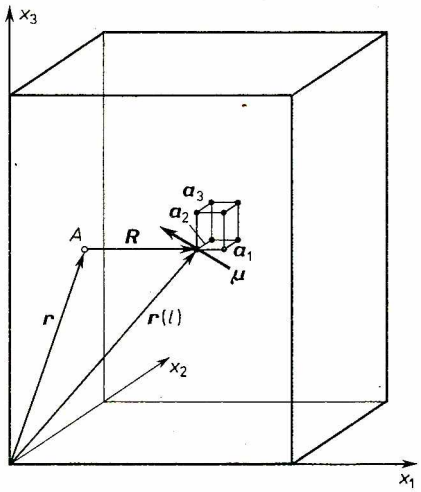
Przyjmiemy za Dunmurem, że każdej komórce elementarnej kryształu przy $Z = 1$ odpowiada moment dipolowy $\boldsymbol{\mu}$, wzbudzony polem $\boldsymbol{E}$ padającej fali elektromagnetycznej. *Kryształ możemy więc traktować jako trójperiodyczny zbiór jednakowych dipoli, umieszczonych w węzłach sieci Bravais'go*. Węzły te generuje zakończenie wektora

$$\boldsymbol{r}(l) = l_1 \boldsymbol{a}_1 + l_2 \boldsymbol{a}_2 + l_3 \boldsymbol{a}_3$$

przy czym $l_1\, l_2\, l_3$ jest trójką liczb całkowitych dodatnich, ujemnych lub zer, $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ są zaś krawędziami komórki elementarnej (rys. 6.16). Jeśli liczba cząsteczek w komórce elementarnej jest większa od jedności, to będziemy uważać, że strukturę można przedstawić za pomocą zbioru *przenikających się podsieci*, numerowanych przez $k = 1, 2, \ldots, Z$, przy czym każda z podsieci zawiera wyłącznie cząsteczki translacyjnie równoważne. Wektor polaryzacji każdej podsieci jest równy

$$\boldsymbol{P}_k = \frac{1}{v} \boldsymbol{\alpha}_k \boldsymbol{F}_k \tag{6.65}$$

gdzie $\boldsymbol{F}(r)$ jest lokalnym natężeniem pola elektrycznego w punkcie sieci określonym przez r, a v jest objętością prymitywnej (tj. zawierającej 1 cząsteczkę) komórki elementarnej. α_k jest tensorem *efektywnej polaryzowalności* cząsteczki w podsieci k.



Rys. 6.16. Orientacja wektorów w sieci Bravais'go

Podobnie jak w poprzednich sformułowaniach związku między n i α, również i w tym ujęciu nie wprowadza się parametrów, charakteryzujących przestrzenną rozciągłość cząsteczki. Należy uważać, że dipole wzbudzone (6.46) mają rozmiary punktowe. *Pole elektryczne $\boldsymbol{F}(r)$ kryształu spolaryzowanego otrzymuje się jako wynik dodania do pola zewnętrznego natężenia pola, wynikającego z sumowania pól wszystkich dipoli umieszczonych w węzłach sieci Bravais'go.* Ewald [45] i Born [46] podali sposób obliczania występującej tu tzw. sumy sieciowej i pokazali, że aby obliczyć pole makroskopowe wewnątrz kryształu, nie trzeba uciekać się do modelu pustej wnęki, wyciętej w krysztale. Rezultatem tych rozważań jest wyrażenie na $\boldsymbol{F}(r)$, które w zapisie podanym przez Dunmura ma w układzie jednostek SI postać

$$\boldsymbol{F}_k = \boldsymbol{E} + \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{k'} \mathbf{L}_{kk'} \boldsymbol{P}_{k'} \tag{6.66}$$

gdzie $\mathbf{L}_{kk'}$ jest tzw. *tensorem Lorentza*, którego składowe są bezwymiarowe i mogą być obliczone z parametrów sieci prostej i odwrotnej, zależą więc od właściwości translacyjnych samej sieci. Ponieważ $\mathbf{L}_{kk'}$ muszą być niezmiennicze względem operacji symetrii grupy komórki elementarnej, G_c, zachodzą następujące związki:

$$\mathbf{L}_{kk'} = \mathbf{L}_{k'k} \qquad \mathbf{L}_{kk} = \mathbf{L}_{k'k'} \tag{6.67}$$

Ponadto z definicji składowych $\mathbf{L}$, które można znaleźć w oryginalnej pracy Dunmura [42], wynika, że

$$\mathrm{Tr}(\mathbf{L}_{kk'}) = 1 \tag{6.68}$$

czyli średnia wartość elementu diagonalnego wynosi 1/3. Jest to ważny wniosek, dotyczy bowiem sensu fizycznego $\mathbf{L}$: tensor ten zastępuje stosowany dotąd w teorii

stały czynnik 1/3. Możemy więc powiedzieć, że *tensor Lorentza charakteryzuje w sposób anizotropowy udział podsieci w ogólnej polaryzacji kryształu.* Ogólna polaryzacja $\boldsymbol{P}$ jest właśnie trzecim potrzebnym nam równaniem

$$\boldsymbol{P} = \sum_k \boldsymbol{P}_k = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E} \tag{6.69}$$

przy czym

$$\chi = \varepsilon - \mathbf{1} \tag{6.70}$$

oznacza tensor podatności dielektrycznej. Równania (6.65), (6.66) i (6.69) stanowią bazę opisu optycznych właściwości kryształu. Z tych trzech równań możemy dojść do podstawowego związku w następujący sposób.

Obliczmy $\boldsymbol{E}$ z równ. (6.69) i podstawmy $\boldsymbol{P}_k$ z równ. (6.65). Otrzymujemy

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \chi^{-1} \boldsymbol{P} = \frac{1}{\varepsilon_0} \chi^{-1} \sum_{k'} \boldsymbol{P}_{k'} = \frac{1}{\varepsilon_0 v} \chi^{-1} \sum_{k'} \alpha_{k'} \boldsymbol{F}_{k'}$$

Wówczas równanie (6.66) przyjmie postać

$$\boldsymbol{F}_k = \frac{1}{\varepsilon_0 v} \chi^{-1} \sum_{k'} \alpha_{k'} \boldsymbol{F}_{k'} + \frac{1}{\varepsilon_0 v} \sum_{k'} \mathbf{L}_{kk'} \alpha_{k'} \boldsymbol{F}_{k'} =$$

$$= \frac{1}{\varepsilon_0 v} \left\{ \sum_{k'} (\chi^{-1} + \mathbf{L}_{kk'}) \alpha_{k'} \boldsymbol{F}_{k'} \right\}$$

Jeśli teraz wprowadzimy oznaczenia

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{kk'} &= \chi^{-1} + \mathbf{L}_{kk'} \\ \beta_{k'} &= \frac{1}{\varepsilon_0 v} \alpha_{k'} \end{aligned} \tag{6.71}$$

to otrzymamy

$$\boldsymbol{F}_k = \sum_{k'=1}^{Z} \mathbf{M}_{kk'} \beta_{k'} \boldsymbol{F}_{k'} \qquad k = 1, 2, \ldots, Z \tag{6.72}$$

Równanie (6.72) jest podstawową zależnością, która łączy natężenie pola lokalnego $\boldsymbol{F}_k$ z właściwościami makroskopowymi kryształu zawartymi w tensorze $\mathbf{M}_{kk'}$ oraz z bezwymiarowym tensorem cząsteczki β_k. β_k możemy nazwać tensorem zredukowanym. Równanie to jest ogólne, ponieważ droga, jaka do niego prowadzi, nie wymaga żadnych innych założeń prócz przybliżenia dipoli punktowych. Przybliżenie takie oznacza nie tylko to, że pole lokalne ma natężenie stałe w objętości całej cząsteczki. Dalszą konsekwencją jest również fakt, że *nie jesteśmy w stanie uwzględnić różnej orientacji cząsteczek translacyjnie nierównoważnych*, ponieważ nie ma sensu mówić o orientacji dipola punktowego.

Rozwiązanie (6.72) ma prostą postać i jest jednoznaczne tylko dla przypadku kryształów z jedną cząsteczką w komórce elementarnej. Mamy wówczas $k = k' = 1$. Opuszczając zatem wskaźniki, możemy napisać

$$\beta = \mathbf{M}^{-1} = (\chi^{-1} + \mathbf{L})^{-1} \tag{6.73}$$

Rozwiązanie komplikuje się jednak już dla $Z = 2$. Układ równań liniowych (6.72) ma wtedy postać

$$\begin{aligned} F_1 &= \mathbf{M}_{11}\,\boldsymbol{\beta}_1 F_1 + \mathbf{M}_{12}\,\boldsymbol{\beta}_2 F_2 \\ F_2 &= \mathbf{M}_{21}\,\boldsymbol{\beta}_1 F_1 + \mathbf{M}_{22}\,\boldsymbol{\beta}_2 F_2 \end{aligned} \tag{6.74}$$

Układ ten możemy rozwiązać metodą algebraiczną, obliczając na przykład F_2 z pierwszego równania i podstawiając do drugiego. Otrzymany w ten sposób związek między $\boldsymbol{\beta}_1$ i $\boldsymbol{\beta}_2$

$$(\mathbf{M}_{12}\,\boldsymbol{\beta}_2)^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\,\boldsymbol{\beta}_1) = (\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\,\boldsymbol{\beta}_2)^{-1}(\mathbf{M}_{21}\,\boldsymbol{\beta}_1)$$

można uprościć do

$$\boldsymbol{\beta}_1^{-1} = \mathbf{M}_{11} + \mathbf{M}_{12}(\boldsymbol{\beta}_2^{-1} - \mathbf{M}_{11})^{-1}\,\mathbf{M}_{12} \tag{6.75}$$

Szczegółowe rozwiązanie układu (6.74) wraz z komentarzem przedstawione jest w problemie 6.6.3 na końcu tego rozdziału.

Zastosowanie równania (6.75) zostało zilustrowane w pracy [43] przykładami kilku kryształów molekularnych jednoskośnych, o grupie przestrzennej $P2_1/a$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Ponieważ otoczenie każdej z nich jest identyczne, tensory obu cząsteczek są również identyczne. Można zatem napisać dodatkowy związek, wynikający z modelu gazu zorientowanego

$$\boldsymbol{\beta}_k = \mathbf{a}_k\,\boldsymbol{\beta}\mathbf{a}_k^T \qquad k = 1, 2 \tag{6.76}$$

pozwalający w zasadzie na ustalenie jednoznacznego związku między $\boldsymbol{\beta}$ i $\mathbf{M}$. $\mathbf{a}_k$ jest macierzą orientacji cząsteczki k, odnoszoną niekiedy do osi głównych ε. Jednak podstawienie równ. (6.76) do równ. (6.75) prowadzi do równania, którego nie można rozwiązać metodą algebraiczną i $\boldsymbol{\beta}$ trzeba poszukiwać metodą kolejnych przybliżeń. Wyniki, zaczerpnięte z pracy [43], przedstawione są dla czterech kryształów w tab. 6.4 i 6.5. Jako komentarz do tych danych niech posłuży porównanie, zawarte w tab. 6.6. Zgodnie z oczekiwaniem, w miarę wzrostu liczby pierścieni benzenowych w cząsteczce rośnie regularnie jej średnia polaryzowalność a także i anizotropia – niezależnie od tego, czy interesuje nas cząsteczka w próżni (swobodna), czy w krysztale. O ile jednak polaryzowalności obliczone za pośrednictwem refrakcji są dość bliskie wartości dla cząsteczki swobodnej, o tyle nowy formalizm daje wartości znacznie większe.

Tabela 6.4

Składowe tensorów Lorentza w układzie osi głównych tensora przenikalności dielektrycznej [43]

Kryształ	L_{11}				L_{12}			
	L_{xx}	L_{yy}	L_{zz}	L_{xz}	L_{xx}	L_{yy}	L_{zz}	L_{xz}
Naftalen	0,201	0,626	0,173	0,012	0,741	0,327	−0,068	−0,457
Antracen	0,140	0,821	0,039	−0,042	0,846	0,354	−0,200	−0,756
Fenantren	0,156	0,820	0,024	0,014	1,190	0,372	−0,562	0,366
Bifenyl	0,108	0,925	−0,033	0,077	0,989	0,366	−0,355	0,828

Tabela 6.5

Tensory efektywnej polaryzowalności cząsteczek w kryształach ($\alpha \cdot 10^{40}$, $F \cdot m^2$) **(według [43])**

Cząsteczka	W układzie osi LMN	W układzie osi własnych
Naftalen	$\begin{bmatrix} 42{,}2 & -5{,}2 & 7{,}1 \\ & 19{,}1 & -2{,}4 \\ & & 11{,}8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 45{,}0 & & \\ & 18{,}1 & \\ & & 10{,}1 \end{bmatrix}$
Antracen	$\begin{bmatrix} 70{,}4 & -7{,}5 & 13{,}6 \\ & 24{,}7 & -3{,}0 \\ & & 14{,}6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 73{,}4 & & \\ & 22{,}9 & \\ & & 11{,}4 \end{bmatrix}$
Fenantren	$\begin{bmatrix} 96{,}8 & 2{,}9 & -9{,}4 \\ & 19{,}3 & 5{,}1 \\ & & 4{,}0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 97{,}8 & & \\ & 20{,}8 & \\ & & 1{,}4 \end{bmatrix}$
Bifenyl	$\begin{bmatrix} 63{,}6 & 1{,}6 & 6{,}2 \\ & 19{,}3 & 0{,}0 \\ & & 8{,}6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 64{,}7 & & \\ & 19{,}3 & \\ & & 7{,}1 \end{bmatrix}$

Tabela 6.6

Porównanie średnich polaryzowalności, $\langle\alpha\rangle$**, i anizotropii optycznej cząsteczek,** $\Delta\alpha$**, obliczonych różnymi metodami** ($\alpha \cdot 10^{40}$, $F \cdot m^2$)

Cząsteczka	$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\,\alpha$			$\Delta\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_L + \alpha_M) - \alpha_N$		
	swobodna (tab. 6.2)	w krysztale (tab. 6.2)	(tab. 6.5)	swobodna (tab. 6.2)	w krysztale (tab. 6.2)	(tab. 6.5)
Naftalen	18,1	18,9	24,4	7,8	10,8	21,4
Antracen	25,1	25,9	36,6	11,3	11,1	37,8
Fenantren	25,1	25,7	40,0	11,3	31,0	57,9
Bifenyl		22,9	30,0		12,5	34,9

Interesujący komentarz do problemu polaryzowalności, a w szczególności do równania (6.75), podany został przez Lutego [47]. Jeśli nie poczynimy żadnych założeń odnośnie związku między β_1 i β_2, czyli zrezygnujemy z równ. (6.76) i będziemy poszukiwać tzw. rozwiązań ogólnych metodą kolejnych przybliżeń, to okaże się, że jest ich nieskończenie wiele. Rzecz w tym, że rozwiązanie ogólne $\{\beta_1, \beta_2\}$ zależy od β, które przyjmiemy jako przybliżenie zerowe. Można więc powiedzieć, że *równanie (6.75) nie wykazuje zbieżności rozwiązań dla różnych* β*, wybranych jako przybliżenie zerowe*. Stanowi to oczywiście, wadę całej procedury, która uniemożliwia rozszerzenie metody na przypadki o większej liczbie cząsteczek w komórce elementarnej. Z logicznego punktu widzenia najbardziej uzasadniony wybór β odpowiada tensorowi dla cząsteczki swobodnej. Procedura iteracyjna

przypomina wówczas proces, polegający na adaptacji cząsteczki do sieci przestrzennej w miarę wzrostu objętości kryształu. Wyniki obliczeń tą metodą podane są w tab. 6.7 dla kryształu jodu, heksachlorobenzenu i naftalenu [47]. Okazuje się, że jedna z głównych polaryzowalności tensora heksachlorobenzenu staje się ujemna po sprowadzeniu go do osi głównych. Taki wynik nie ma sensu fizycznego i również wskazuje na niedostatki teorii.

Tabela 6.7

Tensory efektywnej polaryzowalności cząsteczek ($\alpha \cdot 10^{40}$, $F \cdot m^2$) **[47]**

Kryształ	Metoda iteracyjna	Koncepcja subcząsteczek	Cząsteczka swobodna
Jod ($CmCa$)	$\begin{bmatrix} 7{,}5 & 0 & 0 \\ & 14{,}6 & -7{,}9 \\ & & 30{,}4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 8{,}7 & 0 & 0 \\ & 17{,}7 & 5{,}3 \\ & & 16{,}0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 8{,}0 & & \\ & 8{,}0 & \\ & & 17{,}7 \end{bmatrix}$
Heksachlorobenzen ($P2_1/c$)	$\begin{bmatrix} 17{,}2 & 19{,}3 & -7{,}4 \\ & 16{,}0 & -41{,}5 \\ & & 25{,}6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 14{,}1 & -1{,}7 & -6{,}7 \\ & 42{,}1 & 5{,}5 \\ & & 37{,}3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 17{,}1 & & \\ & 28{,}2 & \\ & & 28{,}2 \end{bmatrix}$
Naftalen ($P2_1/a$)	$\begin{bmatrix} 41{,}0 & 8{,}7 & 20{,}4 \\ & 21{,}1 & 7{,}7 \\ & & 17{,}6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 24{,}3 & 3{,}9 & -0{,}2 \\ & 19{,}0 & 3{,}8 \\ & & 15{,}4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 23{,}9 & & \\ & 19{,}6 & \\ & & 11{,}5 \end{bmatrix}$

Chen, Hanson i Fox [48] oraz Luty [47] zwrócili uwagę, że *niejednoznaczność rozwiązań równ. (6.75) tkwi w samej metodzie*, niezależnie od wykorzystania (lub nie) równania (6.76) dla struktur o $Z = 2$. Przypatrzmy się bliżej konstrukcji równania (6.69). Dla $Z = 2$ ma ono postać

$$\boldsymbol{P}_1 + \boldsymbol{P}_2 = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E}$$

przy czym $\boldsymbol{P}_1$ i $\boldsymbol{P}_2$ oznaczają wektory polaryzacji obu prymitywnych podsieci. Każdy z nich zależy od β, a tensor ten ma symetrię węzła odpowiedniej podsieci. Natomiast makroskopowy tensor χ ma symetrię grupy punktowej kryształu, zwykle wyższą od symetrii węzła. Spotykamy tu ten sam problem, który wystąpił już w rozdz. 5: *z mniejszej liczby informacji, zawartych w wielkości mierzonej, chcemy dojść do większej liczby informacji, zawartych w poszukiwanym tensorze.* Oczywiście, nie da się tego dokonać bez przyjęcia dodatkowych założeń, dopasowujących liczbę informacji po obu stronach równości. Zadanie nasze dałoby się rozwiązać bez dodatkowych adjustacji, gdyby teoria pozwalała na napisanie jeszcze jednego, dodatkowego równania, na przykład

$$\boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_2 = ?$$

Inną próbę rozwiązania problemu przez obniżenie symetrii M podjął Luty w pracy [47]. Przyjmijmy, że *każdą cząsteczkę możemy przedstawić jako zbiór dwu lub więcej części, tzw. subcząsteczek*, rozkładając ją na przykład na rdzeń i podstawniki, a w najprostszym przypadku przepoławiając ją (np. cząsteczkę jodu, naftalenu).

Do każdej z subcząsteczek możemy zastosować przybliżenie dipola punktowego; tensor polaryzowalności i-tej subcząsteczki wchodzącej w skład k-tej cząsteczki można zatem przedstawić w postaci

$$\boldsymbol{\beta}\begin{pmatrix} k \\ i \end{pmatrix} = \left\{ \sum_{k'j} \mathbf{M}\begin{pmatrix} kk' \\ ij \end{pmatrix} \right\}^{-1} \tag{6.77}$$

Tensory $\mathbf{M}\begin{pmatrix} KK' \\ ij \end{pmatrix}$ określone są równaniem (6.71) i — podobnie, jak tensory Lorentza — muszą być obliczone osobno dla każdej subcząsteczki. Obecnie symetria tensora Lorentza, a także i $\mathbf{M}$, jest mniejsza, niż w (6.77). Polaryzowalność całej cząsteczki jest sumą

$$\boldsymbol{\beta}_k = \sum_i \boldsymbol{\beta}\begin{pmatrix} k \\ i \end{pmatrix} \tag{6.78}$$

Zauważmy, że w tym przybliżeniu traktujemy cząsteczkę jako zbiór anizotropowych subcząsteczek, przez co możemy uwzględnić jej kształt. Lokalne pole elektryczne jest sumą pól rozciągających się na subcząsteczkach i jest uśrednione na obszar zajmowany przez całą cząsteczkę.

Ilustracją tego przybliżenia są wyniki, przytoczone w tab. 6.7, w kolumnie 3. Zupełnie niezłe zbliżenie do wartości znanych dla cząsteczki swobodnej pozwala sądzić, że jest to chyba najlepsza z dotychczas zaproponowanych koncepcji polaryzowalności. Koncepcję tę możemy uważać za rozszerzenie zasady addytywności, zaproponowanej w diamagnetyzmie przez Van den Bossche i Sobry (por. rozdz. 5), na przypadek, gdy wpływu pola lokalnego nie można pominąć.

Mimo iż omówiony wyżej sposób opisu właściwości optycznych poprzez obliczenie lokalnych pól elektrycznych nie prowadzi do jednoznacznych rozwiązań na polaryzowalność cząsteczki w krysztale z przytoczonych powodów, uzyskane wnioski o naturze pól lokalnych mają duże znaczenie dla lepszego zrozumienia właściwości kryształów molekularnych. Aby to dostrzec, powróćmy jeszcze do podstawowych równań (6.65), (6.66) i (6.69). Podstawienie równ. (6.65) do równ. (6.66) przy skorzystaniu z definicji (6.71) prowadzi do

$$\boldsymbol{F}_k = \boldsymbol{E} + \sum_{k'} \mathbf{L}_{kk'} \boldsymbol{\beta}_{k'} \boldsymbol{F}_{k'} \tag{6.79}$$

Uzyskane wyrażenie jest związkiem między lokalnym polem elektrycznym $\boldsymbol{F}_k$, „widzianym" aktualnie przez węzeł k, a zewnętrznym polem elektrycznym. Równanie (6.79) możemy zapisać krócej w postaci

$$\boldsymbol{F}_k = \mathbf{d}_k \boldsymbol{E} \tag{6.80}$$

przy czym tensor pola lokalnego, $\mathbf{d}_k$, zależny jest od tensora Lorentza i polaryzowalności cząsteczki

$$\mathbf{d}_k = \sum_{k'} \mathbf{d}_{kk'} = \sum_{k'} (\mathbf{1} - \mathbf{L}\boldsymbol{\beta})^{-1}_{kk'} \tag{6.81}$$

gdzie $\mathbf{L}$ i $\boldsymbol{\beta}$ są supermacierzami; ich elementy równe są odpowiednio macierzom $\mathbf{L}_{kk'}$ i $\boldsymbol{\beta}_k \delta_{kk'}$.

Równanie

$$F_k = \sum_{k'} (\mathbf{1} - \mathbf{L}\beta)^{-1}_{kk'} E \tag{6.82}$$

można porównać z relacją, znaną z mikroskopowej teorii dielektrycznej

$$F(r) = \int \varepsilon^{-1}(r, r') E(r') d^3 r' \tag{6.83}$$

$d^3 r = dx \cdot dy \cdot dz$ oznacza element objętości, a całkowanie rozciąga się na całą przestrzeń. Relacja ta definiuje odwrotność *nielokalnej funkcji dielektrycznej*. Termin „nielokalna" odzwierciedla tu fakt, że ε^{-1} *jest funkcją położenia zarówno określonego punktu* r, *jak i punktów* r' *leżących w jego otoczeniu*. Zatem $\varepsilon^{-1}(r, r')$ jakby „czuje" rozkład ładunków w otoczeniu r. Pamiętając o przyjętym przez nas przybliżeniu cząsteczki do dipola punktowego, co odpowiada przejściu z ciągłej reprezentacji r w równ. (6.83) do reprezentacji wskaźnikowej w równ. (6.82) widzimy, że *macierze* $\mathbf{d}_{kk'}$ *mają znaczenie odwrotności funkcji dielektrycznej*. Stąd mamy związek

$$F_k = \sum_{k'} \varepsilon^{-1}_{kk'} E \tag{6.84}$$

gdzie

$$\varepsilon^{-1}_{kk'} = (\mathbf{1} - \mathbf{L}\beta)^{-1}_{kk'} \tag{6.85}$$

Nielokalny charakter funkcji dielektrycznej ($\varepsilon^{-1}_{kk'} \neq 0$ dla $k \neq k'$) *jest istotną cechą izolatorów, odróżniającą je od ciał przewodzących*. Widać, że w ramach naszego prostego modelu kryształu molekularnego wynika ona ze sprzężenia dipol–dipol między podsieciami molekularnymi. Najważniejsze dalsze konsekwencje, jakie wynikają z tego sprzężenia, są następujące:

1) pojawienie się kolektywnego charakteru wzbudzeń elementarnych, tzw. *ekscytonów*. Inaczej mówiąc, *ekscyton można traktować jako kwant pola lokalnego w stanie wzbudzonym kryształu*;

2) pole lokalne w określonym węźle k sieci jest wynikiem ekranowania tego punktu przez otoczenie od pola zewnętrznego [wynika to z równ. (6.84)];

3) podatność dielektryczna kryształu, χ, nie jest równa sumie polaryzowalności cząsteczek. Ścisły związek między tymi wielkościami jest następujący:

$$\chi = \sum_k \beta_k \left(\sum_{k'} \varepsilon^{-1}_{kk'} \right) = \sum_{kk'} (\beta^{-1} - \mathbf{L})^{-1}_{kk'} \tag{6.86}$$

W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że *nielokalna funkcja dielektryczna koreluje*, dzięki sprzężeniu dipolowemu, *odpowiedź cząsteczki* k *z odpowiedzią cząsteczki* k'. Z faktu, że korelacja ta daje wynik niezerowy dla $k \neq k'$ wynika, że wszystkie cząsteczki uczestniczą w tych samych, zdelokalizowanych wzbudzeniach elementarnych.

Pełniejszą dyskusję roli funkcji dielektrycznej w zagadnieniach dotyczących kryształów molekularnych znaleźć można w pracach [49, 50].

6.5. Wpływ temperatury na właściwości optyczne kryształów

Wraz ze zmianą temperatury zmieniają się również właściwości optyczne kryształów, przede wszystkim współczynników refrakcji. Zmiany takie występują we wszystkich układach krystalograficznych i są na ogół niewielkie: rzędu kilku do kilkunastu dziesięciotysięcznych na 1 K. Poszczególne współczynniki refrakcji określonego kryształu mogą zarówno rosnąć, jak i maleć przy podwyższeniu temperatury. W dwóch układach krystalograficznych o najniższej symetrii, a więc w jedno- i trójskośnym, prócz zmian długości osi indykatrysy występują również zmiany ich orientacji względem osi krystalograficznych. Liczba stopni swobody zależy od symetrii układu: w kryształach jednoskośnych może się zmieniać tylko jeden kąt (w płaszczyźnie *a*, *c*), natomiast w trójskośnych zmieniają się wszystkie trzy kąty. Maksymalnie możemy mieć zatem 6 parametrów zależnych od temperatury, minimalnie – jeden.

Mimo niewielkich wartości liczbowych efekty te mają ważne znaczenie poznawcze, świadczą bowiem bezpośrednio o anharmoniczności dynamiki sieci. Innym powodem zainteresowania tą dziedziną badań jest fakt, że funkcje temperaturowe współczynników refrakcji, a także dwójłomności, często wykazują punkty osobliwe lub zakrzywienia informujące nas o przemianach fazowych, zachodzących w badanych substancjach w określonym przedziale temperatur. Szczególnie cenne są przypadki, w których struktura kryształu nie ulega zniszczeniu po przejściu do wyższej temperatury; ten rodzaj przemian określa się mianem kryształ–kryształ. Z wielkości zmian właściwości optycznych możemy w takich przypadkach wnioskować o charakterze procesów molekularnych, odpowiedzialnych za te przemiany.

Częściej niż pojedyncze współczynniki refrakcji badana jest dwójłomność kryształów w funkcji temperatury. Tłumaczy się to tym, że wielkość ta jest łatwiej dostępna pomiarowi i dokładniej mierzona od współczynników refrakcji; wykazuje przy tym dużą czułość na zmiany temperatury.

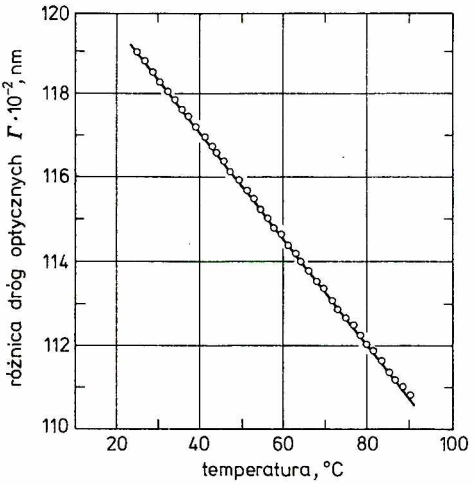
W zakresie temperatur, w którym faza krystaliczna jest termodynamicznie stabilna, zmiany dwójłomności są ciągłe i najczęściej liniowe. We wszystkich zbadanych dotąd przypadkach współczynnik temperaturowy dB/dT jest ujemny, tzn. *przy wzroście temperatury dwójłomność maleje*. Zauważmy, że najczęściej mierzymy w eksperymencie optycznym różnicę dróg optycznych, Γ, a żądamy informacji o dwójłomności B, ponieważ ta właśnie wielkość poddawana jest interpretacji mikroskopowej. Jeśli uwzględnimy podany już związek między tymi wielkościami

$$\Gamma = B \cdot d$$

to relację między ich współczynnikami temperaturowymi otrzymamy przez zróżniczkowanie względem temperatury

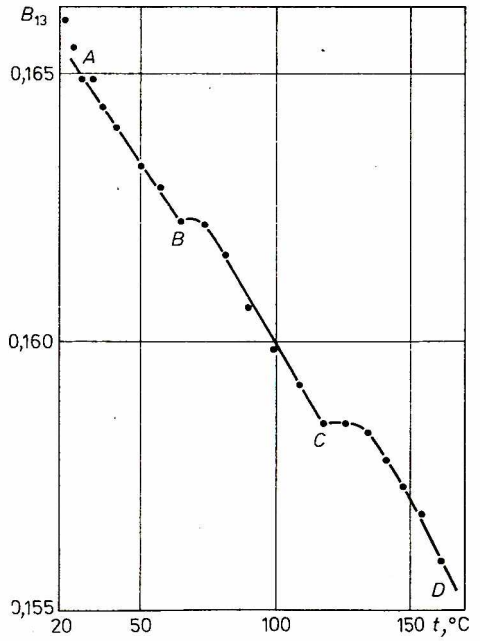
$$\frac{dB}{dT} = \frac{1}{d_0} \cdot \frac{d\Gamma}{dT} - \frac{\Gamma_0}{d_0} \alpha_\perp \tag{6.87}$$

Temperaturowy współczynnik dwójłomności możemy więc obliczyć z temperaturowej zależności różnicy dróg optycznych, $\Gamma(T)$, oraz współczynnika rozszerzalności termicznej w kierunku normalnym do płaszczyzny płytki, $\alpha_{\perp}$. Wielkości d_0 i Γ_0 mierzone są w temperaturze odniesienia.



Rys. 6.17. Dwójłomność płytki wyciętej równolegle do płaszczyzny (010) fluorenu w funkcji temperatury (według [13])

Przykładem liniowej zależności $\Gamma(T)$ jest różnica dróg optycznych kryształu fluorenu, mierzona w płaszczyźnie (010) (rys. 6.17) [13]. Jeśli przy ogrzewaniu występują w sieci nawet niewielkie zmiany strukturalne, to skutkiem ich jest odstępstwo od liniowej zależności właściwości optycznych od temperatury. Można to zauważyć na rys. 6.18, ilustrującym zachowanie się $B_{13}(T)$ płytki karbazolu



Rys. 6.18. Dwójłomność płytki wyciętej równolegle do płaszczyzny (010) karbazolu w funkcji temperatury (według [51])

[51]. W temperaturze 118°C (punkt C na krzywej) rozpoczyna się przemiana fazowa, której występowanie w karbazolu stwierdzono również za pomocą pomiarów kalorymetrycznych [52].

W dyskusji, którą podejmiemy w dalszym ciągu, będziemy się zajmować przede wszystkim liniowymi zmianami współczynnika refrakcji lub dwójłomności. Występują one w przedziale temperatur, w którym faza krystaliczna jest termodynamicznie stabilna. Zmiany wielkości optycznych opisywać będziemy za pośrednictwem formalizmu Rousseta–Lasheena. Mimo wskazanych już niedoskonałości formalizm ten jest prosty i może być użyty z powodzeniem w takim przypadku, gdy mniej przywiązujemy wagę do bezwzględnych wartości polaryzowalności, a bardziej interesujemy się mechanizmem procesów molekularnych, wywołujących obserwowane efekty. W szczególności

1. Będziemy korzystać ze związku między refrakcją molową kryształu i refrakcją komórki elementarnej. Napisany w układzie osi głównych **R** ma on postać

$$R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} \tag{6.88}$$

R_i zastępuje główne polaryzowalności komórki elementarnej. Podając związek w tej postaci, unikamy kłopotliwych czynników liczbowych.

2. Będziemy korzystać z modelu gazu zorientowanego

$$\mathbf{R} = \mathbf{a} \left\{ \sum_{k=1}^{Z} \mathbf{c}^{(k)T} \mathbf{r} \mathbf{c} \right\} \mathbf{a}^T \tag{6.89}$$

przy czym tutaj **r** zastępuje tensor α polaryzowalności cząsteczki. Będziemy badać związek między strukturą kryształu i zmianami n_i, zakładając, że składowe **r** nie zależą od temperatury.

Zróżniczkowanie równ. (6.88) prowadzi do wyrażenia

$$6 \frac{n_i}{(n_i^2+2)^2} \cdot \frac{dn_i}{dT} M = \varrho \frac{dR_i}{dT} + R_i \frac{d\varrho}{dT} \tag{6.90}$$

Widzimy, że w zależności $n_i(T)$ mają udział dwa efekty:

a) *zmiana kątowych położeń cząsteczek*, występująca w dR_i/dT,

b) *zależność gęstości kryształu od temperatury*, którą możemy wyrazić bezpośrednio

$$\frac{d\varrho}{dT} = -\varrho_0(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \tag{6.91}$$

Udział drugiego z tych czynników w temperaturowej funkcji dwójłomności dyskutują również Bounds i Munn [53].

Równanie (6.90) napisane jest w układzie osi głównych indykatrysy. Jeśli analizujemy właściwości optyczne w układzie jedno- lub trójskośnym, to celowe

jest użycie macierzy orientacji **b** takiej, że

$$\mathbf{R} = \sum_{k}^{Z} \mathbf{b}^{(k)T} \mathbf{r} \mathbf{b}^{(k)}$$

gdzie $b_{ij}^{(k)} = \cos(r_i^{(k)}, R_j)$.

Ocenę zmian dn_i/dT za pośrednictwem obu efektów prześledzimy na kilku przykładach.

1. Dwójłomność antracenu

Zgodnie z konwencją wprowadzoną przez Lasheena przyjmiemy, że n_1 i n_2 leżą w płaszczyźnie (010) oraz że $n_3 \| b$. Macierze orientacji LMN względem R_i dla obu temperatur (290 i 95 K) podane są w tab. 6.8. Dane strukturalne potrzebne do obliczenia b zaczerpnięte zostały z pracy Masona [54], dane optyczne z pracy Lasheena (tab. 6.3). Stąd dla współczynników temperaturowych kątów Eulera, liczonych względem osi R_i, otrzymujemy

$$\frac{\Delta\chi_R}{\Delta T} = -1{,}07 \cdot 10^{-3} \quad \frac{\Delta\varphi_R}{\Delta T} = -6{,}18 \cdot 10^{-3} \quad \frac{\Delta\vartheta_R}{\Delta T} = +2{,}11 \cdot 10^{-3} \text{ stopień} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta\Phi}{\Delta T} = -12{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ stopień} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tabela 6.8

Macierze orientacji osi LMN cząsteczki antracenu i kąty Eulera względem osi indykatrysy R_1, R_2, R_3

Temperatura, K	Macierz orientacji	Kąty Eulera, stopień			
		χ_R	φ_R	ϑ_R	$\Phi = \sphericalangle(n_1, a)$
290	$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -0{,}9918 & -0{,}0840 & -0{,}1274 \\ 0{,}1112 & 0{,}4331 & -0{,}8944 \\ 0{,}0626 & -0{,}9013 & -0{,}4287 \end{pmatrix}$	188,105	3,974	115,383	−59,64
95	$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -0{,}9910 & -0{,}0284 & -0{,}1311 \\ 0{,}1063 & 0{,}4291 & -0{,}8970 \\ 0{,}0818 & -0{,}9028 & -0{,}4222 \end{pmatrix}$	188,314	5,178	114,972	−57,28

W dalszym ciągu wobec

$$Z = 2 \qquad \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 19{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\varrho_0 = 1{,}026 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \qquad M = 178{,}2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

otrzymujemy współczynniki temperaturowe n_i

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta T} = -26{,}87 \cdot 10^{-5} \qquad \frac{\Delta n_2}{\Delta T} = -12{,}16 \cdot 10^{-5} \qquad \frac{\Delta n_3}{\Delta T} = -22{,}68 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

Uwzględniając, że dwójłomność w płaszczyźnie łupliwości [płaszczyznie (001)] antracenu wynosi

$$B_{3a} = n_3 - n_a$$

gdzie

$$n_a = (n_1^{-2}\cos^2\Phi + n_2^{-2}\sin^2\Phi)^{-1/2}$$

otrzymujemy temperaturowy współczynnik dwójłomności

$$\frac{\Delta B_{3a}}{\Delta T} = -2{,}5\cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$$

Porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi przedstawione jest w tab. 6.9. Okazuje się, że obliczenia oddają w prawidłowy sposób zarówno rząd wielkości, jak i kierunek zmian dwójłomności antracenu w płaszczyźnie (001). Nieco mniejsza wartość współczynnika obliczonego w porównaniu z wartością doświadczalną tłumaczy się – przynajmniej częściowo – faktem, że pochodne kątów Eulera maleją wraz z obniżeniem temperatury. Użyte w obliczeniach wartości średnie są więc mniejsze od „lokalnych" w pobliżu temp. 300 K.

Tabela 6.9

Porównanie wyników obliczeń temperaturowej funkcji dwójłomności kryształu antracenu z wartościami doświadczalnymi $[(dB/dT)\cdot 10^5,\ \mathrm{K}^{-1}]$

	dB_{3a}/dT	dB_{12}/dT	dB_{13}/dT	dB_{23}/dT
Soltzberg [55]	−5,12	–	–	–
Kusto [56]	−4,8	–	–	–
Obliczenia	−2,5	−14,7	−4,2	−10,5

2. Dwójłomność antrachinonu

Problem wpływu temperatury na właściwości optyczne antrachinonu postawimy odwrotnie: na podstawie znajomości macierzy osi *LMN* cząsteczki w kilku temperaturach (Lonsdale i in., tab. 8.5) oraz znajomości tensora refrakcji cząsteczki **r** (Lasheen i in., tab. 6.3) należy przewidzieć wpływ temperatury na główne współczynniki refrakcji.

Tabela 6.10

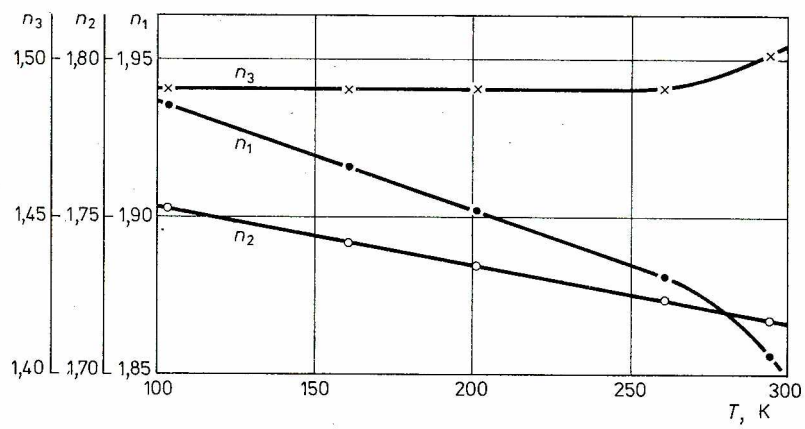
Zależności głównych współczynników refrakcji n_i **i dwójłomności** B_{ik} **kryształu antrachinonu od temperatury**

T, K	n_1	n_2	n_3	B_{13}	B_{12}	B_{23}
293,8	1,8552	1,7168	1,5012	0,3540	0,1384	0,2156
260,8	1,8807	1,7233	1,4895	0,3912	0,1574	0,2338
201	1,9015	1,7339	1,4896	0,4119	0,1676	0,2443
161	1,9155	1,7412	1,4899	0,4256	0,1743	0,2513
103	1,9354	1,7515	1,4913	0,4441	0,1839	0,2602

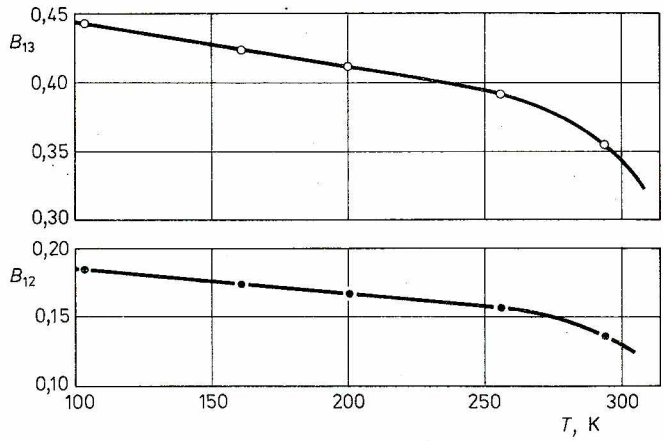
Wyniki obliczeń uzyskane przez zastosowanie podanych już związków zestawione są w tab. 6.10 obok wartości dwójłomności. Okazuje się, że najsilniej zależy od temperatury n_1, następnie n_2 (rys. 6.19); w zakresie temp. 100–260 K zależność ta ma charakter liniowy. W tym zakresie n_3 jest stały, wzrasta w temperaturze wyższej od 260 K. W związku z tym również dwójłomność kryształu w głównych płaszczyznach optycznych zmienia się liniowo z temperaturą (rys. 6.20). We wszystkich trzech płaszczyznach B maleje ze wzrostem temperatury, jak to wskazują średnie współczynniki temperaturowe

$$\frac{dB_{13}}{dT} = -33{,}1 \cdot 10^{-5} \qquad \frac{dB_{12}}{dT} = -18{,}8 \cdot 10^{-5} \qquad \frac{dB_{23}}{dT} = -23{,}4 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$$

Wynika z tego, że zmiany kątów Eulera, współczynników refrakcji oraz dwójłomności z temperaturą są w antrachinonie znacznie silniejsze niż w krysztale antracenu. Zapewne jakieś znaczenie ma tu fakt, że antrachinon jest substancją znacznie łatwiej sublimującą niż antrancen; winno się to przejawiać w silniejszej



Rys. 6.19. Przewidywana zależność współczynników refrakcji antrachinonu od temperatury

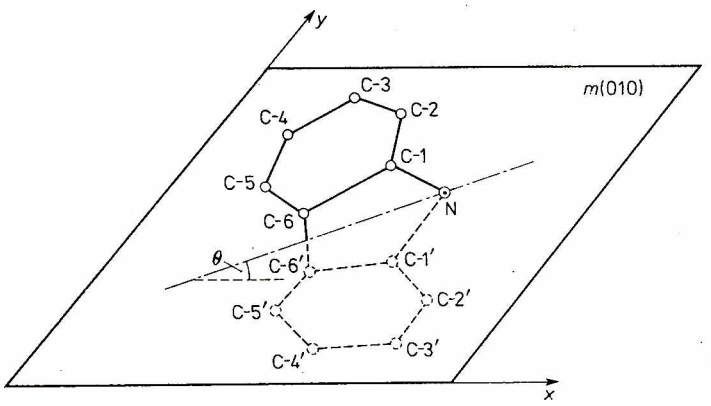


Rys. 6.20. Przewidywana zależność dwójłomności antrachinonu od temperatury

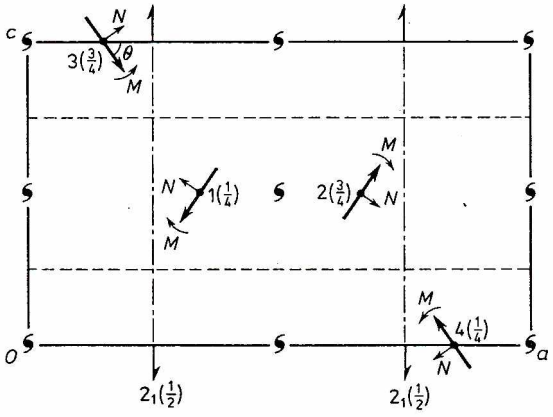
anharmoniczności dynamiki sieci kryształu antrachinonu. O ile nam wiadomo, pomiarów optycznych dla kryształu antrachinonu w różnych temperaturach nie wykonano.

3. Dwójłomność karbazolu

Do szczególnie interesujących i prostszych w interpretacji struktur krystalicznych należą takie, w których płaszczyzna symetrii cząsteczki pokrywa się z płaszczyzną symetrii kryształu. Przykładem może być cytowany już karbazol, którego strukturę zbadali Kurahashi i in. [57] oraz fluoren, zbadany przez Burnsa i Iballa [58]. Obie struktury są bardzo do siebie podobne. W karbazolu zwierciadlana płaszczyzna symetrii kryształu przechodzi przez atom N cząsteczki i jest prostopadła do jej własnej płaszczyzny (rys. 6.21). Z pominięciem atomu wodoru cząsteczka jest płaska w granicach $\pm 0{,}003$ nm; dokładniejsza analiza wykazuje, że oba pierścienie benzenowe tworzą kąt 1,63°. W ciele stałym nie ma wiązań wodorowych typu N—H···N, na co wskazuje zarówno duża odległość $l_{N\cdots N} = 0{,}389$ nm, jak i występowanie przeszkód sterycznych. Rozkład cząsteczek w komórce elementarnej przedstawiony jest schematycznie na rys. 6.22. Oba związki krystali-



Rys. 6.21. Płaszczyzna cząsteczki karbazolu jest prostopadła do zwierciadlanej płaszczyzny symetrii *m* kryształu



Rys. 6.22. Schemat rozkładu osi symetrii *LMN* cząsteczek karbazolu w komórce elementarnej

zują w tej samej grupie przestrzennej *Pnma*. Kąt zawarty między osią *a* i płaszczyzną cząsteczek (θ na rys. 6.22) wynosi w fluorenie 55,2°, w karbazolu 61,0°. Interesujące w obu strukturach jest to, że *nakrywanie się płaszczyzn symetrii cząsteczki i kryształu* narzucone jest regułami symetrii, wobec czego *nie może ulegać zmianie przy ochłodzeniu lub ogrzaniu kryształu*. Innymi słowy, w całym zakresie temperatur, w którym ani grupa przestrzenna, ani konformacja cząsteczki nie ulegają zmianie, średnie w czasie położenie normalnej N do płaszczyzny cząsteczki oraz osi M musi leżeć w płaszczyźnie (010). Oznacza to, że anharmoniczność drgań cząsteczki wokół N oraz M nie może prowadzić do zmiany kątowego położenia cząsteczki; ten warunek może być spełniony wtedy, gdy odpowiednie krzywe energii potencjalnej są symetryczne. W takim przypadku mamy w jednym krysztale dwa typy krzywych energii potencjalnej: asymetryczną dla libracji wokół osi L, przy czym temu ruchowi towarzyszy kątowe przemieszczanie cząsteczki przy zmianie temperatury, oraz krzywe symetryczne dla pozostałych osi libracji. Kryształy te przedstawiają więc problem „jednoparametrowy": od temperatury może zależeć tylko kąt θ.

Zanalizujmy nieco bliżej wpływ temperatury na właściwości optyczne kryształu karbazolu; fluoren badany był nieco inną metodą w pracy [59]. Współczynniki rozszerzalności termicznej [60] i refrakcji karbazolu wynoszą

$$\alpha_a = 122 \cdot 10^{-6} \qquad \alpha_b = 55 \cdot 10^{-6} \qquad \alpha_c = 46 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$$

$$n_a = 1{,}560 \qquad n_b = 2{,}057 \qquad n_c = 1{,}726$$

a parametry komórki elementarnej przy obsadzeniu czterema cząsteczkami są następujące:

$$a = 0{,}7772(5) \qquad b = 1{,}9182(10) \qquad c = 0{,}5725(5)\ \mathrm{nm}$$

Dla grupy *Pnma* wybieramy jako operatory symetrii następujące macierze:

$$\mathbf{A}_1 = (1\ 0\ 0/0\ 1\ 0/0\ 0\ 1) \qquad \mathbf{A}_2 = (1\ 0\ 0/0\ 1\ 0/0\ 0\ \bar{1})$$

$$\mathbf{A}_3 = (\bar{1}\ 0\ 0/0\ 1\ 0/0\ 0\ \bar{1}) \qquad \mathbf{A}_4 = (\bar{1}\ 0\ 0/0\ 1\ 0/0\ 0\ 1)$$

Jeśli przez h oznaczymy kosinus kąta zawartego między normalną N i krystalograficzną osią c, to dla karbazolu

$$h = \cos(N, c) = 0{,}4818$$

a macierz $\mathbf{c}^{(1)}$ orientacji LMN w abc przyjmie ogólną postać

$$\mathbf{c}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & -h & -(1-h^2)^{1/2} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -(1-h^2)^{1/2} & h \end{pmatrix} \tag{6.92}$$

Wobec tego dla refrakcji $\mathbf{R}$ komórki elementarnej otrzymujemy ogólny wynik

$$\mathbf{R} = \sum_k \mathbf{c}^{(k)}\,\mathbf{r}\mathbf{c}^{(k)T} = 4 \begin{pmatrix} r_M h^2 + r_N(1-h^2) & & \\ & r_L & \\ & & r_M(1-h^2) + r_N h^2 \end{pmatrix} \tag{6.93}$$

Z tych związków i przy znajomości n_i możemy obliczyć w znany sposób refrakcje cząsteczki r_L, r_M, r_N. Zróżniczkowanie (6.93) względem temperatury prowadzi do zależności

$$\frac{dR_a}{dT} = 8h(r_M - r_N)\frac{dh}{dT}$$

$$\frac{dR_b}{dT} = 0 \tag{6.94}$$

$$\frac{dR_c}{dT} = -8h(r_M - r_N)\frac{dh}{dT}$$

W krysztale karbazolu (również fluorenu) sytuacja jest wyjątkowo korzystna: płytki hodowane z roztworu lub stanu pary rosną chętnie w płaszczyźnie (010). Właśnie w tej płaszczyźnie efekty wynikające z równań (6.94) sumują się, wobec czego dwójłomność płytki o takiej orientacji najsilniej zależy od temperatury. Pomiary wykonane w pracy [51] prowadzą do wyniku

$$\frac{dB_{31}}{dT} = \frac{d}{dT}(n_3 - n_1) = -8{,}31 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$$

W równaniach (6.94) mamy wszystkie informacje prócz dh/dT. Współczynnik ten odpowiada małemu obrotowi Δ_L cząsteczki wokół osi L; po podstawieniu otrzymujemy

$$(\Delta_L)_B = -2{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{stopień} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$

Wynik ten zupełnie dobrze koreluje z przewidywaniami modelu sztywnej skrzynki (rozdz. 8)

$$(\Delta_L)_{\mathrm{RBM}} = -1{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{stopień} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$

Oczywiście, ze względu na szczególne położenie cząsteczki jest także

$$\Delta_M = \Delta_N = 0$$

Wyniki tu uzyskane zestawione są w tab. 8.9 (rozdz. 8).

Przedstawione tu rezultaty wskazują, że zmiany współczynników refrakcji przypadające na 1 K wynoszą przeciętnie kilka dziesięciotysięcznych. Znaczną część tych efektów możemy przypisać niewielkim zmianom orientacji cząsteczek, jakie wynikają z anharmoniczności ruchów libracyjnych. Jeśli opisać te zmiany za pomocą różnicy macierzy orientacji LMN w dwóch różnych temperaturach, to wynikające stąd zmiany położeń kątowych cząsteczki są rzędu 10^{-3} stopień $\cdot\, \mathrm{K}^{-1}$, czyli kilku sekund kątowych na 1 K. Pewien udział we współczynniku dn_i/dT ma również zmiana gęstości kryształu w kierunku normalnym do płytki, reprezentowana drugim członem w równ. (6.87). Na przykład płytka (010) karbazolu o grubości $d_0 = 7{,}4 \cdot 10^4$ nm wykazuje w temperaturze pokojowej (20°C) różnicę dróg o wielkości $\Gamma_0 = 12\,284$ nm. Współczynnik temperaturowy, mierzony metodą

kompensacyjną [13], jest stały w zakresie temperatury $20 < T < 156°C$ i wynosi

$$\left(\frac{d\Gamma_{31}}{dT}\right)_{eksp} = -5{,}48 \text{ nm} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ponieważ $\alpha_\perp = 55 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, pierwszy człon rów. (6.87) ma wartość $-7{,}4 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}; a drugi $-0{,}91 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}. Na przykładzie karbazolu widzimy, że wpływ zmiany grubości płytki dochodzi do 12% ogólnej zmiany anizotropii optycznej płytki i nie powienien być zaniedbywany. Efekt ten ma oczywiście niewielkie znaczenie w pomiarach anizotropii magnetycznej, których dokładność jest znacznie mniejsza.

6.6. Problemy

PROBLEM 6.6.1

Wychodząc z polaryzowalności swobodnej cząsteczki naftalenu, obliczyć metodą kolejnych przybliżeń uzgodnione składowe α oraz Φ (kąt n_1, X_1) w krysztale jednoskośnym ($P2_1/a$).

Składowe tensora polaryzowalności $\boldsymbol{\alpha}^{(0)}$ swobodnej cząsteczki naftalenu możemy obliczyć, korzystając z anizotropowych inkrementów atomowych, podanych przez Le Fèvre'a (tab. 6.11). Składamy je według zasady dodawania wielkości tensorowych, przy czym kierunki wiązań C—C wystarczy wybrać takie, jak w regularnym sześcioboku. Otrzymujemy

$$\boldsymbol{\alpha}^{(0)} = \begin{bmatrix} 21{,}8 & & \\ & 19{,}6 & \\ & & 12{,}9 \end{bmatrix} \cdot 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$$

Z $\boldsymbol{\alpha}^{(0)}$ oraz orientacji LMN w abc^* (tab. 5.2 w rozdz. 5) możemy obliczyć tensor polaryzowalności komórki elementarnej. W krysztale jednoskośnym przy $Z = 2$

$$\boldsymbol{\Gamma}^{(0)}(abc^*) = 2 \begin{bmatrix} c_{i1}^2 \alpha_i^{(0)} & 0 & c_{i1} c_{i3} \alpha_i^{(0)} \\ 0 & c_{i2}^2 \alpha_i^{(0)} & 0 \\ c_{i3} c_{i1} \alpha_i^{(0)} & 0 & c_{i3}^2 \alpha_i^{(0)} \end{bmatrix}$$

Tabela 6.11

Inkrementy polaryzowalności pary związanych atomów według Le Fèvre'a [17] ($b \cdot 10^{40}$, F · m^2)

Para atomów	b_l	b_t	b_v
C—H	0,71	0,71	0,71
C—C	1,10	0,30	0,30
C_{ar}—C_{ar}	2,49	0,23	0,66
C—Cl	4,68	2,15	1,65

b_l – polaryzowalność wzdłuż wiązania, b_t – prostopadle do wiązania, lecz w płaszczyźnie cząsteczki, b_v – prostopadle do wiązania i płaszczyzny cząsteczki.

Z kolei obliczamy zerowe przybliżenie Φ ze związku

$$\Phi_0 = \frac{1}{2}\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{2\Gamma_{13}^{(0)}}{\Gamma_{11}^{(0)} - \Gamma_{33}^{(0)}}\right) \tag{6.95}$$

co umożliwia diagonalizację $\Gamma^{(0)}(abc^*)$ macierzą

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \cos\Phi_0 & 0 & \sin\Phi_0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\Phi_0 & 0 & \cos\Phi_0 \end{pmatrix}$$

Pisząc teraz trzy równania Rousseta

$$\frac{1}{3\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{V_k}\Gamma_{ii}^{(0)} = b_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$$

w których dla układu jednoskośnego

$$V_k = abc\sin\beta$$

możemy obliczyć współczynniki refrakcji, odpowiadające zerowemu przybliżeniu Γ i Φ

$$n_i^{(0)} = \left(\frac{1+2b_i}{1-2b_i}\right)^{1/2}$$

Punktem wyjścia w pierwszym przybliżeniu są doświadczalne wartości n_i oraz Φ_0. Obliczamy z nich $\Gamma^{(1)}(abc^*)$, a stąd $\alpha^{(1)}$ i Φ_1. Postępowanie to prowadzi do wyników przedstawionych w tab. 6.12, które wskazują, że metoda jest szybko zbieżna.

PROBLEM 6.6.2

Analiza właściwości optycznych gipsu, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Kryształ, którego strukturę zbadano metodą dyfrakcji neutronów [61], ma symetrię grupy przestrzennej *I2/a*. Jednoskośna komórka elementarna o parametrach $a = 0{,}5680(8)$, $b = 1{,}5180(9)$, $c = 0{,}6520(8)$ nm, $\beta = 118{,}38(33)$, zawiera cztery jednostki o składzie $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Jony Ca^{2+} i SO_4^{2-} zajmują położenia szczególne o symetrii C_2. Wydaje się, iż jony SO_4^{2-} nie mają symetrii T_d, odpowiadającej im w stanie swobodnym. Odstępstwa od pełnej symetrii nie są jednak duże i możemy uznać, że zarówno jony Ca^{2+} jak i SO_4^{2-} mają symetrię wystarczającą, by ich polaryzowalność uważać za izotropową. Cząsteczki wody mają oczywiście niższą symetrię. Atomy tlenu zajmują położenia ogólne o symetrii C_1, natomiast szesnaście atomów wodoru należy do dwóch nierównoważnych zbiorów, o symetrii węzła również C_1. Ta sytuacja dopuszcza wystąpienie niewielkiej asymetrii cząsteczki, polegającej na tym, że długości obu wiązań, O—H^1 i O—H^2 trochę się różnią.

Tabela 6.12

Wyniki obliczeń polaryzowalności cząsteczek metodą kolejnych przybliżeń

Przybliżenie	$\alpha \cdot 10^{40}$, $F \cdot m^2$	n_i(obl)	n_i(dośw)	Φ
	A. Kryształ naftalenu			
(0)	21,8	1,5083		
	19,6	1,6602		
	12,9	1,8710		22,24
(1)	23,2	1,5228		
	20,1	1,7220		
	13,2	1,9484		22,62
(2)	23,1	1,5250	1,525	
	20,1	1,7220	1,722	
	13,3	1,9450	1,945	22,62
	B. Kryształ antracenu			
(0)	31,1	1,5224		
	26,7	1,7262		
	17,6	1,9767		27,68
(1)	30,6	1,5606		
	28,4	1,7860		
	18,6	1,9526		27,12
(2)	30,7	1,5559	1,556	
	28,4	1,7860	1,786	
	18,4	1,9593	1,959	27,14

Zasadnicza rola cząsteczek wody w anizotropii optycznej wynika na pierwszy rzut oka z rys. 1.9, przedstawiającego rzut struktury na płaszczyznę (010). Naniesione linią przerywaną główne kierunki indykatrysy *A.B.* i *O.B.* są odpowiednio równoległe i prostopadłe do kierunków OH na tej płaszczyźnie [62]. Przyjmiemy więc w dalszym ciągu, że ten fakt stanowi główną przyczynę anizotropii optycznej kryształu i spróbujemy obliczyć α cząsteczki wody oraz ocenić izotropową sumę polaryzowalności α_{iz} obu jonów [62].

Kryształ jest optycznie dwuosiowy, dodatni. Współczynniki refrakcji dla $\lambda = 589$ nm mają następujące wartości [63]:

$$n_g = 1{,}5299 \qquad n_m = 1{,}5230 \qquad n_p = 1{,}5207$$

Oś n_m indykatrysy jest równoległa do osi b kryształu, zaś $n_g \| A.B.$ i $n_p \| O.B.$ Orientację tych osi względem a, b, c (układ jednoskośny) podają trzy wektory

jednostkowe $\boldsymbol{R}_i$ (tab. 6.13). W tej tabeli podane są również orientacje osi symetrii r_i cząsteczki wody. Z tych danych wynika, że $r_2 \boldsymbol{R}_1 = 0{,}0443$ oraz $r_2 \boldsymbol{R}_2 = 0{,}9724$, czyli normalna do płaszczyzny cząsteczki wody jest prawie równoległa do jednej z osi indykatrysy i prawie prostopadła do drugiej w płaszczyźnie (010). Jony SO_4^{2-} występują wzdłuż kierunków optycznych naprzemiennie, co eliminuje ich ewentualną słabą anizotropię.

Tabela 6.13

Molekularne (r) i optyczne (R) wektory jednostkowe w układzie jednoskośnym *abc* kryształu gipsu [62] (i, j, k są wektorami jednostkowymi w kierunku odpowiednio a, b, c)

$$
\begin{aligned}
r_1^{(1)} &= 0{,}6262i + 0{,}7782j - 0{,}0038k \\
r_2^{(1)} &= 0{,}7908i - 0{,}2288j + 1{,}0567k \\
r_3^{(1)} &= -0{,}5376i + 0{,}5676j + 0{,}4184k \\
\boldsymbol{R}_1 &= 0{,}8311i \qquad\qquad - 0{,}2871k \\
\boldsymbol{R}_2 &= 0{,}7753i \qquad\qquad + 1{,}0997k \\
\boldsymbol{R}_3 &= \qquad\quad 1j
\end{aligned}
$$

Rachunek można wykonać metodą kolejnych przybliżeń. Niech punktem wyjścia będzie tensor polaryzowalności cząsteczki swobodnej $\boldsymbol{\alpha}^{(0)}$, obliczony przez Liebmanna i Moskowitza [64] i podany w tab. 6.14. Otrzymany stąd tensor polaryzowalności komórki elementarnej $\boldsymbol{\Gamma}^{(0)}(R_1 R_2 R_3)$ w optycznym układzie odniesienia ma składowe w zerowym przybliżeniu

$$
\boldsymbol{\Gamma}^{(0)} = 8 \begin{bmatrix} 1{,}730 & & \\ & 1{,}380 & \\ & & 1{,}703 \end{bmatrix} \cdot 10^{-40}\ \mathrm{F \cdot m^2}
$$

ponieważ $Z = 8$. Jeśli teraz przez $N_i^{(0)}$ oznaczymy udział (w zerowym przybliżeniu) podsieci wody we współczynnikach refrakcji, a przez $\Delta_i^{(0)}$ izotropowy udział jonów, to w myśl zasady addytywności możemy napisać

$$
\Delta_i^{(0)} = n_i - N_i^{(0)} \tag{6.96}
$$

Kolejne przybliżenie, k-te, uważać będziemy za dobre wtedy, gdy $\Delta_i^{(k)}$ okażą się liczbami jednakowymi dla $i = 1, 2, 3$. Korzystając z równań w problemie 6.6.1,

Tabela 6.14

Teoretyczne i eksperymentalne wartości polaryzowalności cząsteczki wody ($\alpha \cdot 10^{40}$, $\mathrm{F \cdot m^2}$)

α_1	α_2	α_3	$\langle\alpha\rangle$	Literatura
1,422	1,189	1,292	1,301	Arrighini i in. [65]
1,836	1,363	1,614	1,604	Liebmann, Moskowitz [64]
–	–	–	1,61	Landolt-Börnstein [63]
1,598	1,592	1,619	1,603	Rohleder [62]

otrzymujemy

$$N_1^{(0)} = 1{,}2073 \qquad N_2^{(0)} = 1{,}1676 \qquad N_3^{(0)} = 1{,}2031$$

$$\Delta_1^{(0)} = 0{,}3266 \qquad \Delta_2^{(0)} = 0{,}3554 \qquad \Delta_3^{(0)} = 0{,}3176$$

Widzimy, że Δ nie ma stałej wartości, wobec czego jako parametr następnego przybliżenia przyjmujemy

$$\langle \Delta^{(0)} \rangle = 0{,}3332$$

Po powtórzeniu rachunku już w następnym przybliżeniu okazuje się, że

$$\Delta_1^{(1)} = \Delta_2^{(1)} = \Delta_3^{(1)} = 0{,}3319$$

Uzyskane przez rozwiązanie układu równań liniowych polaryzowalności cząsteczki wody podane są w ostatnim wierszu tab. 6.14. Okazuje się, że anizotropia optyczna cząsteczki wody jest bardzo niewielka, co uzasadnia słabą dwójłomność kryształu. Dla pozostałej części współczynnika refrakcji $\langle \Delta^{(1)} \rangle$ możemy napisać w przybliżeniu

$$\frac{2\langle \Delta^{(1)} \rangle n_1' + \langle \Delta^{(1)} \rangle^2}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_1 \alpha_{iz}$$

gdzie

$$N_1 = (\tfrac{1}{4} abc \sin\beta)^{-1} = 8{,}0873 \text{ nm}^{-3}$$

Stąd otrzymujemy

$$\alpha_{iz} = 6{,}85 \cdot 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$$

Porównanie tego wyniku z dostępnymi w literaturze danymi prowadzi do następujących wniosków. Jeśli dla polaryzowalności Ca^{2+} przyjąć wartość $\alpha_k = 0{,}63 \cdot 10^{-40}$ F·m^2, obliczoną przez Borna i Heisenberga z poprawki spektroskopowej w serii Rydberga–Ritza, zaś dla polaryzowalności SO_4^{2-} wartość $\alpha_a = 4{,}23 \cdot 10^{-40}$ F·m^2, otrzymaną przez Böttchera z pomiarów gęstości i współczynnika refrakcji roztworów siarczanu sodu [66], to otrzymamy łącznie

$$\alpha_{iz} = 4{,}87 \cdot 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$$

Wartość ta zupełnie dobrze zgadza się z wynikiem dla kryształu gipsu.

PROBLEM 6.6.3

Rozwiązać układ równań (6.74), tj. znaleźć związek między $\boldsymbol{\beta}_1$ i $\boldsymbol{\beta}_2$ przy obsadzeniu komórki elementarnej dwiema cząsteczkami.

Zaczniemy od przytoczenia analizy tego problemu, przedstawionej w pracy [43]. Zastanawiając się nad właściwościami układu równań (6.74), autorzy cytowanej pracy stwierdzają, że nie ma on rozwiązań algebraicznych, ponieważ natężenia pola lokalnego w dwóch punktach sieci, $\boldsymbol{F}_1$ i $\boldsymbol{F}_2$, nie są na ogół niezależne od

siebie. Oba te wektory możemy więc związać z sobą zależnością

$$F_2 = \mathbf{Q} F_1 \tag{6.97}$$

w której $\mathbf{Q}$ jest pewną macierzą. Nie znamy wprawdzie jej elementów, lecz związek powyższy jest w stanie opisać wszelkie zmiany wektora F przy przejściu od punktu 1 do 2 w krysztale (zmiany długości, kierunku i zwrotu).

Wprowadźmy wpierw zależność (6.97) do obu równań (6.74). Otrzymamy

$$F_1 = \mathbf{M}_{11}\beta_1 F_1 + \mathbf{M}_{12}\beta_2 \mathbf{Q} F_1$$

$$\mathbf{Q} F_1 = \mathbf{M}_{21}\beta_1 F_1 + \mathbf{M}_{22}\beta_2 \mathbf{Q} F_1$$

Możemy teraz wyeliminować F_1

$$\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1 = \mathbf{M}_{12}\beta_2 \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M}_{21}\beta_1 + \mathbf{M}_{22}\beta_2 \mathbf{Q}$$

a następnie $\mathbf{Q}$. Prowadzi to do jednego równania, zawierającego β_1 i β_2

$$(\mathbf{M}_{12}\beta_2)^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1) = (\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\beta_2)^{-1}(\mathbf{M}_{21}\beta_1) \tag{6.98}$$

Korzystając z ogólnie słusznej równości

$$(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1}$$

możemy stopniowo przegrupować czynniki

$$\beta_2^{-1}\mathbf{M}_{12}^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1) = (\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\beta_2)^{-1}(\mathbf{M}_{21}\beta_1)$$

$$\mathbf{M}_{12}^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1) = (\beta_2^{-1})^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\beta_2)^{-1}(\mathbf{M}_{21}\beta_1) =$$

$$= \{(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\beta_2)\beta_2^{-1}\}(\mathbf{M}_{21}\beta_1) =$$

$$= \{\beta_2^{-1} - \mathbf{M}_{22}\}^{-1}(\mathbf{M}_{21}\beta_1)$$

Mnożąc przez $\mathbf{M}_{12}$ a następnie przez β_1^{-1}, otrzymamy

$$\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1 = \mathbf{M}_{12}(\beta_2^{-1} - \mathbf{M}_{22})^{-1}(\mathbf{M}_{21}\beta_1)$$

a następnie

$$\beta_1^{-1} = \mathbf{M}_{11} + \mathbf{M}_{12}(\beta_2^{-1} - \mathbf{M}_{22})^{-1}\mathbf{M}_{21}$$

Macierz $\mathbf{M}$ ma właściwości analogiczne do $\mathbf{L}$, czyli $\mathbf{M}_{21} = \mathbf{M}_{12}$, $\mathbf{M}_{22} = \mathbf{M}_{11}$; możemy więc bez trudności doprowadzić ostatnią równość do postaci (6.75) jedynie przez wybór odpowiednich wskaźników.

Dokładnie takie samo równanie (6.98) możemy również otrzymać bez wprowadzania macierzy $\mathbf{Q}$, przez zastosowanie zwykłej metody podstawienia: obliczamy F_2 z pierwszego z dwóch równań (6.74) i podstawiamy do drugiego. Otrzymujemy

$$F_2 = (\mathbf{M}_{12}\beta_2)^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1)F_1$$

a następnie

$$(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\beta_2)(\mathbf{M}_{12}\beta_2)^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\beta_1)F_1 = (\mathbf{M}_{21}\beta_1)F_1$$

Zakładając, że $F_1 \neq 0$, otrzymamy po eliminacji i pomnożeniu przez $(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\boldsymbol{\beta}_2)^{-1}$

$$(\mathbf{M}_{12}\boldsymbol{\beta}_2)^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{M}_{11}\boldsymbol{\beta}_1) = (\mathbf{1} - \mathbf{M}_{22}\boldsymbol{\beta}_2)^{-1}(\mathbf{M}_{21}\boldsymbol{\beta}_1)$$

co dokładnie odpowiada równaniu (6.98).

Wydaje się więc, że komentarz w pracy [43] odnośnie omawianego tu problemu jest chybiony w tym sensie, że związek (6.97), spełniony dla każdej pary wektorów F_1 i F_2, w rzeczywistości nie przedstawia żadnej nowej informacji w stosunku do układu równań (6.74). Z algebraicznego punktu widzenia fakt istnienia związku między F_1 i F_2 nie stanowi przeszkody w rozwiązaniu obu równań przez bezpośrednie zastosowanie metody podstawienia i eliminacji pod warunkiem, że oba wektory mają długości niezerowe. Istnienie takiego związku między F_1 i F_2 jest niemal oczywiste: „odpowiedź" układu w punkcie 2 na przyłożone pole jest wywołana przez takie same atomy, choć w trochę innej konfiguracji niż w punkcie 1. Aby te odpowiedzi poznać, trzeba jednak wpierw obliczyć $\boldsymbol{\beta}_1$ i $\boldsymbol{\beta}_2$, a następnie za ich pomocą F_1 i F_2. Wtedy dopiero napisanie równ. (6.97) może pozwolić na ocenę związku między F_1 i F_2.

Literatura

1. Crawford F. S. jr, „Fale", PWN, Warszawa 1972 (tłum. z ang.).
2. Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M., „Feynmana wykłady z fizyki", t. I, cz. 2, t. II, cz. 2, PWN, Warszawa 1974 (tłum. z ang.).
3. Purcell E. M., „Elektryczność i magnetyzm", PWN, Warszawa 1971 (tłum. z ang.).
4. Nye J. F., „Własności fizyczne kryształów", PWN, Warszawa 1974 (tłum. z ang.).
5. Born M., Wolf E., „Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford 1968 (przekład rosyjski: Izd. „Nauka", Moskwa 1973).
6. Chojnacki J., „Krystalografia fizyczna i chemiczna", wyd. 2, PWN, Warszawa 1970.
7. Rohleder J. W., Luty T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **5**, 145 (1968).
8. Hartshorne N. W., Stuart A., „Crystals and the Polarizing Microscope", IVth ed., E. Arnold and Co., London 1970.
9. Wardzyński W., *Acta Phys. Polon.*, **A39**, 21 (1971); *Proc. Roy. Soc.*, **A260**, 370 (1961).
10. Rohleder J. W., Kucharska M., *Roczniki Chemii*, **47**, 389 (1973).
11. „International Critical Tables", vol. 7, p. 24, McGraw-Hill, New York 1930.
12. Verreault R., *Z. Kristallogr.*, **136**, 350 (1952).
13. Kusto W., Rohleder J. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **51**, 215 (1979).
14. Rousset W., „La diffusion de la lumière par les molécules rigides", Paris 1947.
15. „Fizyka chemiczna" (red. Janina Janik), PWN, Warszawa 1989.
16. Winchell A. N., „The Optical Properties of Organic Compounds", 2nd ed., Academic Press, New York 1954.
17. Le Fèvre R. J. W., „Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. III, Academic Press, London 1965.
18. Lasheen M. A., Abdeen A. M., *Acta Cryst.*, **A28**, 245 (1972).
19. Lasheen M. A., Ibrahim I. H., *Acta Cryst.*, **A31**, 136 (1975).
20. Farag M. S., *Acta Cryst.*, **7**, 117 (1954).
21. Ehrlich H. W. W., *Acta Cryst.*, **10**, 699 (1957).
22. Groth P., „Chemische Kristallographie", Engelmann, Leipzig 1919.
23. Okaya Y., Pepinsky R., *Acta Cryst.*, **10**, 324 (1957).
24. Okaya Y., *Acta Cryst.*, **19**, 879 (1965).

25. Trotter J., *Acta Cryst.*, **14**, 244, 1135 (1961).
26. Brown C. J., Corbridge D. E. C., *Acta Cryst.*, **7**, 711 (1954).
27. Brown C. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A302**, 185 (1968).
28. Brown R. N., *Acta Cryst.*, **14**, 711 (1961).
29. Van Dommel A. J., Bijvoet J. M., *Acta Cryst.*, **11**, 61 (1958).
30. Cruickshank D. W. J., *Acta Cryst.*, **9**, 915 (1956).
31. Hargreaves A., Hasan Rizvi H., *Acta Cryst.*, **15**, 365 (1962).
32. Tulinsky A., White J. C., *Acta Cryst.*, **11**, 7 (1958).
33. Croatto U., Bezzi S., Bua E., *Acta Cryst.*, **5**, 825 (1952).
34. Murty B. V. R., *Z. Kristallogr.*, **113**, 445 (1960).
35. Chu S. S. C., Jeffrey G. A., Sakurai T., *Acta Cryst.*, **15**, 661 (1962).
36. Sakurai T., *Acta Cryst.*, **15**, 443 (1962).
37. Trueblood K. N., Goldish E., Donohue J., *Acta Cryst.*, **14**, 1009 (1961).
38. Goldschmidt G. H., Llewellyn F. J., *Acta Cryst.*, **3**, 294 (1950).
39. Sutor D. J., *Acta Cryst.*, **11**, 83 (1958).
40. Brown G. M., Norment H. G., Levy H. A., *Acta Cryst.*, **10**, 806 (1957).
41. Davies D. R., Blum J. J., *Acta Cryst.*, **8**, 129 (1955).
42. Dunmur A. D., *Mol. Physics*, **23**, 109 (1972).
43. Cummins P. G., Dunmur D. A., Munn R. W., *Chem. Phys. Letters*, **22**, 519 (1973).
44. Cummins P. G., Dunmur D. A., Munn R. W., *Chem. Phys. Letters*, **36**, 199 (1975).
45. Ewald P. P., *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).
46. Born M., Bradburn M., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **39**, 104 (1943).
47. Luty T., *Chem. Phys. Letters*, **44**, 335 (1976).
48. Chen F. P., Hanson D. M., Fox D., *Chem. Phys. Letters*, **30**, 337 (1975).
49. Munn R. W., Luty T., *Chem. Phys.*, **38**, 413 (1979).
50. Luty T., Munn R. W., *Chem. Phys.*, **43**, 295 (1979).
51. Kusto W., Rohleder J. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **55**, 151 (1979).
52. Robinson P. W., Scott H. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **5**, 387 (1969).
53. Bounds P. J., Munn R. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **44**, 301 (1978).
54. Mason R., *Acta Cryst.*, **17**, 547 (1964).
55. Soltzberg L. J., Piliero P. A., Shea M. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **29**, 151 (1974).
56. Kusto W., praca nie publikowana.
57. Kurahashi M., Fukuyo M., Shimada A., Furusaki A., Nitta I., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2174 (1969).
58. Burns D. M., Iball J., *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A227**, 200 (1955).
59. Rohleder J., *Krist. Technik*, **13**, 517 (1978).
60. Świątkiewicz J., wyniki nie publikowane.
61. Atoji M., Rundle R. E., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1306 (1958).
62. Rohleder J. W., *Roczniki Chemii*, **46**, 2089 (1972).
63. Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen", Bd. 2, Teil 8, S. 2–76, Springer Verlag, Berlin 1962.
64. Liebmann S. P., Moskowitz J. W., *J. Chem. Phys.*, **54**, 3622 (1971).
65. Arrighini G. P., Guidotti C., Salvetti O., *J. Chem. Phys.*, **52**, 1037 (1970).
66. „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", 8 Aufl., System No 28, Teil A Lief. 2, S. 386, 1957; System No 9, Lief. 2, S. 639, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

7. ABSORPCJA KRYSZTAŁÓW W PODCZERWIENI

Współczesna spektroskopia jest jedną z najsilniej rozwiniętych metod eksperymentalnych i obejmuje zarówno wiele różnorodnych problemów naukowych, jak i zastosowań praktycznych. Obszar zastosowań jest bardzo rozległy nawet wówczas, gdy termin „spektroskopia" zawęzimy do tak zwanej spektroskopii optycznej, obejmującej zjawiska występujące w zakresie długości fal promieniowania elektromagnetycznego od 200 nm do 10^6 nm, tj. w zakresie liczb falowych od 50000 cm^{-1} do 10 cm^{-1}. Tymczasem do spektroskopii zalicza się dziś również obserwacje w zakresie mikrofalowym, a więc i technikę magnetycznego rezonansu jądrowego i elektronowego rezonansu paramagnetycznego, a ostatnio również spektroskopię Mössbauera czy też spektroskopię rentgenowską. Znakomite przedstawienie zastosowań szerokiego wachlarza metod spektroskopowych do badania układów molekularnych znaleźć można w monografii [1]. Prócz zagadnień klasycznej spektroskopii molekularnej opisano tam również zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej do określania charakteru wiązań chemicznych, a także spektroskopię korelacyjną, zajmującą się analizą kształtu pasm absorpcyjnych.

Najogólniej rzecz biorąc, klasyczna *spektroskopia polega na badaniu wiązki promieniowania, która przeszła przez określoną warstwę materiału chemicznie i fizycznie jednorodnego.* Interesują nas takie cechy tej wiązki, jak jej natężenie i stan polaryzacji, a niekiedy również skład spektralny. Informacje, jakie z tych danych potrafimy odczytać, dotyczą w pierwszym rzędzie *energii stanów wzbudzonych* poszczególnych cząsteczek lub całego kryształu. Dalej, możemy określić *prawdopodobieństwo przejścia* między stanem podstawowym i wzbudzonym, *kierunek momentu przejścia* w cząsteczce lub w krysztale. Badania te informują nas również o *wielkości sił działających między określoną parą atomów* przy rozciąganiu łączącego je wiązania chemicznego, a także o *naturze i wielkości oddziaływań* międzycząsteczkowych w fazie skondensowanej. Badania półprzewodników metodami spektroskopii służą między innymi do określania dyskretnych poziomów energetycznych, pojawiających się w wyniku wprowadzenia atomów domieszki do sieci macierzystej pierwiastka. Zastosowania analityczne należy zaliczyć do zadań praktycznych

spektroskopii: należy do nich jakościowe i ilościowe określanie składu mieszanin, w tym również ważny problem określenia stopnia czystości substancji.

W niniejszym rozdziale będziemy się zajmować spektroskopią tylko w takim aspekcie, w jakim metoda ta jest użytecznym narzędziem badania struktury materii – w mniejszym stopniu samej cząsteczki niż kryształu. Będziemy rozważać tylko problemy związane z *drganiami wewnętrznymi* cząsteczki. Obszerne zestawienie literatury tego przedmiotu z lat 1965–1971 zawiera artykuł przeglądowy Szostak [2]. Poza tym położymy akcent na przedstawienie problemów charakterystycznych dla bliskiej podczerwieni, obejmującej występowanie tak zwanych *nadtonów* i *tonów złożonych*. Powodów takiego wyboru jest kilka.

Przede wszystkim trzeba zauważyć, że ten zakres spektroskopii jest znakomicie przystosowany do badania ciała stałego. *Absorpcja w zakresie nadtonów jest bowiem od 100 do 1000 razy słabsza od absorpcji w zakresie przejść podstawowych*, wobec czego najdogodniejsze do badań grubości płytek od 0,2 do 2 mm można łatwo uzyskać z hodowanych różnymi metodami monokryształów. Otrzymane dla takich próbek rezultaty są zwykle pod względem fotometrycznym o wiele dokładniejsze niż w innych zakresach podczerwieni. Dalszą okolicznością sprzyjającą jest podjęcie farbrycznej budowy spektrofotometrów na zakres bliskiej podczerwieni (NIR, Carl Zeiss, Jena). Nie bez znaczenia jest również fakt, że obszar częstości podstawowych doczekał się licznych i znakomitych opracowań monograficznych, których kilka zostało zamieszczonych w spisie literatury przy końcu tego rozdziału. Znacznie słabiej natomiast reprezentowany jest w piśmiennictwie, zwłaszcza polskim, zakres bliskiej podczerwieni [2]. Problemy eksperymentalne, związane z przygotowaniem próbek, cechowaniem spektrofotometru pod względem skali częstości lub skali fotometrycznej itd., są w spektroskopii wspólne. Wobec licznych opracowań (zob. np. [3]) nie będą tu poruszane.

7.1. Absorpcja w podczerwieni cząsteczki swobodnej

Widmo absorpcyjne cząsteczki swobodnej, związane z przejściami między stanami rotacyjnymi i oscylacyjnymi należącymi do podstawowego stanu elektronowego, występuje w zakresie od 10000 cm^{-1} do 100 cm^{-1}. Równanie Schrödingera, opisujące względny ruch atomów cząsteczki, zależy jedynie od współrzędnych jąder atomów – współrzędne elektronów występują w wyrażeniu na energię potencjalną. Uważamy zwykle, że konfiguracja elektronów w przejściu oscylacyjnym jest ustalona i odpowiada stanowi podstawowemu.

Widmo absorpcyjne składa się z wielu lepiej lub gorzej rozdzielonych pasm absorpcyjnych, określanych za pomocą dwóch wielkości:

1) *częstości w maksimum pasma*; jest ona zdeterminowana przez mechanikę ruchu atomów cząsteczki, w szczególności przez masy poruszających się atomów i współczynniki liniowych sił sprężystych, działających między nimi;

2) *natężenia pasma*; jest ono wyznaczone przez elektryczne właściwości cząsteczki, zwłaszcza przez moment dipolowy, a niekiedy przez wielkość oddziaływania momentu elektrycznego i magnetycznego.

Do opisu częstości drgań cząsteczki dwuatomowej można przyjąć w najprostszym przypadku model oscylatora harmonicznego. W modelu tym uważa się, że na atom, wychylony z położenia równowagi o odcinek x, działa siła

$$F = -kx \tag{7.1}$$

zwana liniową siłą sprężystą; k jest jej współczynnikiem. Energiá potencjalna przesuniętego atomu jest proporcjonalna do kwadratu przesunięcia

$$V = \tfrac{1}{2} kx^2 \tag{7.2}$$

Model ten opisuje tak zwane drgania podstawowe, tj. odpowiadające jednokwantowemu przejściu między stanem podstawowym i wzbudzonym stanem oscylacyjnym. Nie obejmuje innych, obserwowanych w doświadczeniu przejść spektralnych, dla których zmiany liczby kwantowej są większe od jedności (nadtony) lub w których wzbudza się w cząsteczce więcej niż jedno drganie podstawowe (tony złożone). Dla wyjaśnienia takich przejść trzeba przyjąć, że energia potencjalna jest bardziej złożoną funkcją współrzędnych niż funkcja (7.2). Funkcję taką przedstawia się zwykle w postaci rozwinięcia V w szereg względem małych przesunięć q_k, $k = 1, 2, \ldots$

$$V = V_0 + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial q_k}\right)_0 q_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k \, \partial q_l}\right)_0 q_k \, q_l + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{k,l,m} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_k \, \partial q_l \, \partial q_m}\right)_0 q_k \, q_l \, q_m + \ldots \tag{7.3}$$

W rozwinięciu (7.3) możemy pominąć pierwszy człon, definiując odpowiednio położenie zera na skali energii. Człon drugi obligatoryjnie równy jest zeru, ponieważ w stanie równowagi siła wypadkowa, działająca na atomy, jest równa zeru. Trzeci człon jest uogólnieniem zależności (7.2), a czwarty i następne opisują odstępstwo krzywej energii potencjalnej oscylatora rzeczywistego od kształtu parabolicznego. Człony te są odpowiedzialne za występowanie tak zwanej *anharmoniczności mechanicznej*, prowadzącej do pojawienia się nadtonów i tonów złożonych. Zależność (7.3) energii potencjalnej od współrzędnych możemy interpretować w ten sposób, że *siła, działająca w oscylatorze rzeczywistym, nie ma charakteru ściśle liniowego.*

Istnieje jeszcze drugi powód, dla którego cząsteczka rzeczywista zachowuje się odmiennie od prostego modelu oscylatora harmonicznego. Jak wiadomo, zupełnie ogólnym *warunkiem dopuszczającym pojawienie się przejścia dipolowego* między stanami opisywanymi funkcjami falowymi ψ_i i ψ_j *jest nieznikanie całki*

$$P_{ij} = \int \psi_i^* \, \boldsymbol{M} \psi_j \, dx dy dz \tag{7.4}$$

przynajmniej dla jednej składowej $\boldsymbol{M}$ [4]. Jeśli ograniczymy się do przejść absorpcyjnych, to $\boldsymbol{M}$ jest operatorem momentu dipolowego cząsteczki. We współrzędnych kartezjańskich

$$\boldsymbol{M} = \sum_k e_k \boldsymbol{r}_k \tag{7.5}$$

przy czym r_k określają położenia wszystkich ładunków e_k (elektrony i jądra), z których zbudowana jest cząsteczka. W przejściu oscylacyjnym M ulega zmianie, to znaczy średni w czasie moment dipolowy w stanie wzbudzonym jest inny niż w stanie podstawowym. Jeśli wychylenia jąder z położenia równowagi są niewielkie, to M można rozwinąć w szereg Taylora względem współrzędnych. Rozwinięcia takiego dokonuje się najczęściej względem współrzędnych normalnych ξ_k, dla których energia potencjalna (7.2) jest formą kwadratową. Dla takich współrzędnych rozwinięcie ma postać

$$M = M_0 + \sum_l \left(\frac{\partial M}{\partial \xi_l}\right)\xi_l + \frac{1}{2!}\sum_{l,m}\left(\frac{\partial^2 M}{\partial \xi_l\, \partial \xi_m}\right)\xi_l \xi_m + \\ + \frac{1}{3!}\sum_{l,m,n}\left(\frac{\partial^3 M}{\partial \xi_l\, \partial \xi_m\, \partial \xi_n}\right)\xi_l \xi_m \xi_n + \ldots \tag{7.6}$$

Podstawienie rów. (7.6) do wyrażenia (7.4) prowadzi do sumy pewnej liczby wyrazów zależnie od tego, w którym miejscu zakończymy szereg (7.6). Pierwszy wyraz tej sumy, zawierający M_0, decyduje o natężeniu przejścia czysto rotacyjnego; dla przejść oscylacyjnych równy jest zeru wobec ortogonalności funkcji falowych oscylatora harmonicznego. Drugi wyraz określa natężenie przejścia oscylacyjnego w przybliżeniu harmonicznym. *Warunkiem niezerowej absorpcji, $P_{ij} \neq 0$, jest zmiana momentu dipolowego przynajmniej wzdłuż jednej ze współrzędnych normalnych.* Są to przejścia tzw. podstawowe, występujące w zakresie od 100 do 3500 cm^{-1}. Człony trzeci i dalsze, świadczące o *„elektrycznej" anharmoniczności* oscylatora, prowadzą do powstania nadtonów i tonów złożonych i to w sposób niezależny od występowania anharmoniczności mechanicznej.

Liczbowe określenie natężenia przejścia absorpcyjnego na podstawie rów. (7.4) wymaga znajomości funkcji falowych stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, a nadto takich trudno dostępnych szczegółów budowy cząsteczki, jak kształt krzywej energii potencjalnej wzdłuż każdej współrzędnej normalnej, potrzebny do określenia współczynników w rów. (7.6). W rezultacie procedura rachunkowa zmierzająca do obliczenia bezwzględnej wartości prawdopodobieństwa przejścia jest niezwykle skomplikowana nawet dla cząsteczki swobodnej i może być użyta tylko w najprostszych przypadkach.

Istnieje o wiele prostszy sposób skorzystania z rów. (7.4), polegający na zastosowaniu zasad symetrii. Trzeba jednak od razu powiedzieć, że wyniki uzyskane tą drogą sprowadzają się do wartości P_{ij} równej 0 lub 1 — nie możemy otrzymać wartości pośrednich. Nie wdając się tu w szczegóły zastosowania teorii grup w spektroskopii cząsteczki, które Czytelnik może znaleźć w licznych, poświęconych tym zagadnieniom monografiach (zob. [1–10]), zasadę postępowania można streścić w następujący sposób.

Przypuśćmy, że interesuje nas cząsteczka o określonej konfiguracji jąder w stanie równowagi mechanicznej, tzn. gdy nie wykonuje żadnych drgań i gdy nie działają na nią żadne siły. *Konfiguracja ta zawsze należy do jakiejś grupy punktowej*, składającej się z operacji symetrii R_1, R_2, ..., R_h takich, że konfiguracja równowagowa cząsteczki jest ich niezmiennikiem. Również *kwadraty modułów*

funkcji falowych muszą być niezmiennicze względem operacji symetrii tej grupy. W takim razie dla każdej funkcji falowej ψ_i, będącej rozwiązaniem równania Schrödingera dla tej cząsteczki, możemy napisać

$$R_k(\psi_i^* \psi_i) = c_k(\psi_i^* \psi_i) \tag{7.7}$$

przy czym – jeśli ψ_i jest unormowana i opisuje niezdegenerowany stan cząsteczki – musi być

$$c_k = 1 \tag{7.8}$$

Sama funkcja falowa spełnia zatem związek

$$R_k \psi_i = \pm \psi_i \tag{7.9}$$

dla wszystkich operacji grupy, $k = 1, 2, \ldots, h$.

Wynika z tego, ze *rezultat działania każdej operacji symetrii na funkcję falową, opisującą niezdegenerowany stan cząsteczki, można przedstawić liczbą* $+1$ *lub* -1. Dla funkcji stanu zdegenerowanego wynikiem działania R_k może być 2 (stan dwukrotnie zdegenerowany) lub 3 (degeneracja trójkrotna), a także liczba urojona. *Zbiór tych liczb*, zwanych charakterami poszczególnych operacji R_k, *nosi nazwę reprezentacji stanu.* W zbiorze operacji symetrii, stanowiącym grupę, znajduje się zawsze operacja tożsamościowa, oznaczana przez E. Jeśli wynikiem działania E na funkcję falową jest charakter $+1$, to odpowiednią reprezentację nazywa się jednowymiarową. Jeśli wynikiem jest 2, to reprezentacja jest dwuwymiarowa. W każdym przypadku jedna z reprezentacji składa się całkowicie z liczb $+1$ i nosi nazwę reprezentacji pełnosymetrycznej.

Również wektorom, *przesunięciom i obrotom odpowiadają reprezentacje.* Jeśli na przykład jako operacje symetrii wybierzemy trzy płaszczyzny odbicia, prostopadłe odpowiednio do osi x, y, z, to zachowanie się składowej x wektora przesunięcia względem tych operacji możemy opisać charakterami -1, $+1$, $+1$; łącznie z $+1$ dla operacji identyczności E zbiór tych liczb stanowi fragment jednej z reprezentacji grupy punktowej D_{2h} lub C_{2h}. Postępując wedle tej umowy można wszystkim trzem czynnikom w równ. (7.4) przypisać reprezentacje. Warunek nieznikania całki można wówczas przedstawić następująco:

$$\chi_i(R_k)\,\chi_M(R_k)\,\chi_j(R_k) = 1 \tag{7.10}$$

dla każdego $k = 1, 2, \ldots, h$. W wyrażeniu (7.10) $\chi_i(R_k)$ jest charakterem, stanowiącym liczbowy wynik działania operacji R_k na funkcję falową ψ_i, itd. Zbiór jedności z prawej strony po wykonaniu działań wszystkimi R_k nie jest niczym innym, jak reprezentacją pełnosymetryczną. Właśnie taką reprezentację musimy otrzymać, jeśli przejście do stanu ψ_j jest dozwolone, ponieważ prawdopodobieństwo przejścia P_{ij} ma być niezmiennikiem wszystkich operacji symetrii grupy punktowej. W ten sposób warunek (7.4) zastąpiliśmy warunkiem (7.10), noszącym nazwę *pierwotnej reguły wyboru.* Określa ona stany, do jakich możliwe jest przejście ze stanu podstawowego, tylko na podstawie reguł symetrii – a więc prowadzi do rozstrzygnięcia „zero–jedynkowego". Ponieważ stan podstawowy jest z reguły pełnosymetryczny, równ. (7.10) prowadzi do następującego wniosku: *przejścia dipolowe*

mogą następować do takich stanów wzbudzonych, których reprezentacja jest taka sama, jak jednej ze składowych momentu dipolowego ***M****.*

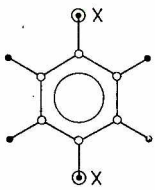
Końcowe wyniki podobnych rozważań przedstawia się najczęściej w postaci tabelarycznej. Niech jako przykład posłuży tab. 7.1, w której przedstawiono w skrócony sposób zbiory charakterów, pogrupowane w reprezentacje *nieprzywiedlne*

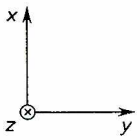
Tabela 7.1

Typy symetrii i liczba drgań aktywnych w widmie w podczerwieni i w widmie Ramana cząsteczek typu $1,4\text{-}C_6H_4X_2$

Typ symetrii	Główne elementy symetrii C_{2z}	C_{2x}	P_z	Typ ruchu	Liczba drgań normalnych	Aktywność w widmie IR	Ramana
A_g	1	1	1	–	6	na	p
A_u	1	1	−1	–	2	na	na
B_{1u}	1	−1	−1	T_z	3	e_z	na
B_{2u}	−1	1	1	T_x	5	e_x	na
B_{3u}	−1	−1	1	T_y	5	e_y	na
B_{1g}	1	−1	1	R_z	5	na	dp
B_{2g}	−1	1	−1	R_x	1	na	dp
B_{3g}	−1	−1	−1	R_y	3	na	dp

Objaśnienia:





układ współrzędnych

A – drgnie symetryczne względem głównych osi symetrii,
B – drganie antysymetryczne względem głównych osi symetrii,
g – drganie symetryczne względem centrum symetrii,
u – drganie antysymetryczne względem centrum symetrii,
T – translacja całej cząsteczki w określonym kierunku,
R – rotacja całej cząsteczki wokół określonej osi
p – pasmo spolaryzowane,
dp – pasmo zdepolaryzowane,
na – drganie nieaktywne,
e – wektor jednostkowy w kierunku momentu przejścia.

(nieredukowalne), tj. nie dające się przedstawić bardziej elementarnie, dla grupy punktowej D_{2h}. Reprezentacje te symbolizują dopuszczalne typy symetrii drgań cząsteczki o symetrii D_{2h}, na przykład benzenu podstawionego w położeniach *para* dwoma jednakowymi atomami chlorowca, $1,4\text{-}C_6H_4X_2$. Zgodnie z rzędem grupy $h = 8$ możemy mieć osiem różnych reprezentacji, a mianowicie A_g, A_u, ..., B_{3g}, według podanych w tabeli i ogólnie przyjętych oznaczeń. W tabeli podane są jedynie charaktery głównych elementów symetrii (generatorów). W razie potrzeby można je uzupełnić bez trudu do pełnego zbioru charakterów każdej reprezentacji. W tym celu trzeba wpierw uzupełnić zbiór operacji symetrii do grupy

$$C_{2z},\ C_{2x},\ P_z,\ C_{2y},\ P_x,\ P_y,\ C_i,\ E$$

Kolejność występowania operacji jest w zasadzie dowolna, ale porządek raz ustalony musi być dalej przestrzegany. Z zasad mnożenia operacji wynika, że $\chi(C_{2y}) = \chi(C_{2z}) \cdot \chi(C_{2x})$, $\chi(C_{2x}) \cdot \chi(P_x) = \chi(C_i)$ itd. Wobec tego pełna reprezentacja, odpowiadająca na przykład typowi drgania B_{2u}, składa się z charakterów

$$\chi(B_{2u}) = (-1, 1, 1, -1, -1, 1, -1, 1)$$

Zbiorowi n atomów połączonych w cząsteczkę również odpowiada zbiór charakterów, tworzący reprezentację. W odróżnieniu od reprezentacji nieprzywiedlnych, podanych w tab. 7.1, jest to reprezentacja rzędu $3n$, a więc *przywiedlna* (redukowalna). Zasady tworzenia takich reprezentacji są w skrócie następujące.

Każdemu z atomów cząsteczki odpowiadają 3 stopnie swobody, cząsteczka jako zbiór n atomów ma zatem łącznie $3n$ stopni swobody ruchu. Z tej liczby 3 są translacyjnymi stopniami swobody, a dalsze 3 (cząsteczka nieliniowa) lub 2 (cząsteczka liniowa) związane są z obrotami cząsteczki jako całości; częstość jednych i drugich ruchów wynosi zero. W rezultacie dla cząsteczki nieliniowej możemy mieć $3n-6$, a dla liniowej $3n-5$ tak zwanych wewnętrznych stopni swobody: odpowiadają im drgania normalne atomów o określonych częstościach. Jak konstruuje się charaktery wszystkich $3n$ rodzajów ruchu? Po pierwsze, charakterem dla określonego elementu symetrii jest też wartość śladu macierzy transformacji, odpowiadającej temu elementowi symetrii. A więc dla płaszczyzny symetrii (niezależnie od jej orientacji) będzie to liczba $+1$, dla dwukrotnej osi symetrii -1, a dla centrum symetrii -3. Po wtóre, udział w charakterach reprezentacji przywiedlnej mają tylko te atomy, które leżą na odpowiednich elementach symetrii – elementy macierzy transformacji dla innych atomów nie leżą bowiem na przekątnej macierzy, nie wnoszą więc udziału do charakteru. Patrząc na cząsteczkę 1,4-$C_6H_4X_2$ możemy łatwo dostrzec, że w płaszczyźnie symetrii P_y leżą cztery atomy, wobec tego $\chi(P_y) = 4$. Na osi C_{2y} oraz w centrum symetrii C_i nie ma żadnego atomu, wobec tego $\chi(C_{2y}) = \chi(C_i) = 0$. Na każdy atom cząsteczki przypada dla operacji tożsamości charakter 3, czyli łącznie $\chi(E) = 36$. Pełny zbiór charakterów reprezentacji Γ_m przedstawia się następująco

$$\Gamma_m = (0, -4, 12, 0, 0, 4, 0, 36)$$

Dane potrzebne przy konstruowaniu reprezentacji Γ_m można odczytać z tab. 7.2, w której zamieszczono udziały jednego atomu dla operacji symetrii, spotykanych w spektroskopii molekularnej.

Możemy teraz zastanowić się nad sposobem rozbicia Γ_m na reprezentacje nieprzywiedlne. Wykonanie takiej analizy prowadzi do ważnego wyniku: do znalezienia typów (i ich liczby) względnego ruchu atomów rozważanej przez nas cząsteczki, jakie są w ogóle dozwolone ze względu na symetrię; ten właśnie fakt decyduje o ważkości zastosowań teorii grup w spektroskopii.

Zadanie to może być rozwiązane za pomocą jednego z fundamentalnych twierdzeń teorii grup: *liczba n, która podaje, ile razy reprezentacja nieredukowalna*

Tabela 7.2

Udział w charakterach reprezentacji przywiedlnej Γ_m jednego atomu, którego położenie jest niezmiennicze względem operacji symetrii R [6]

Operacje „właściwe"		Operacje „niewłaściwe"	
R	χ_R	R	χ_R
$E = (C_1)^k$	3	$\sigma = (S_1)^1$	1
$(C_2)^1$	−1	$C_i = (S_2)^1$	−3
$(C_3)^1$, $(C_3)^2$	0	$(S_3)^1$, $(S_3)^2$	−2
$(C_4)^1$, $(C_4)^3$	1	$(S_4)^1$, $(S_4)^3$	−1
$(C_6)^1$, $(C_6)^5$	2	$(S_6)^1$, $(S_6)^5$	0
Ogólnie		Ogólnie	
$(C_n)^k$	$1+2\cos(2\pi k/n)$	$(S_n)^k$	$-1+2\cos(2\pi k/n)$

Γ_k mieści się w Γ_m, wynosi

$$n(\Gamma_k) = \frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h} \chi_j(\Gamma_k)\cdot\chi_j(\Gamma_m) \qquad k = 1, 2, \ldots, h \tag{7.11}$$

przy czym h jest rzędem grupy. Jeśli reprezentacje potraktujemy jako wektory h-wymiarowe, to równ. (7.11) możemy zapisać prościej, korzystając z przedstawienia iloczynu skalarnego za pomocą składowych wektorów

$$n(\Gamma_k) = \frac{1}{h}\Gamma_m\cdot\Gamma_k^T \tag{7.12}$$

Równania (7.11) i (7.12) napisaliśmy w pewnym uproszczeniu: mianowicie przy założeniu, że wszystkie charaktery są liczbami rzeczywistymi.

Korzystając z równ. (7.12), spróbujmy obliczyć, ile możemy mieć sposobów ruchu o symetrii, na przykład, B_{2u} w 12-atomowej cząsteczce o symetrii D_{2h}. Otrzymujemy

$$n(B_{2u}) = \tfrac{1}{8}(0-4+12+0+0+4+0+36) = 6$$

Ostatnim wreszcie zadaniem jest uzyskanie odpowiedzi na pytanie, do jakich reprezentacji należą ruchy o częstości zerowej: te reprezentacje trzeba będzie odjąć. *Składowe wektora momentu przejścia transformują się tak, jak współrzędne x, y, z.* Po dokonaniu prostych obliczeń znajdujemy na przykład, że

$$\Gamma(x) = (-1, 1, 1, -1, -1, 1, -1, 1) = \Gamma(B_{2u})$$

$$\Gamma(y) = \Gamma(B_{3u}) \qquad \Gamma(z) = \Gamma(B_{1u})$$

Wyniki te oznaczają jednocześnie, że jedynie dozwolone przejścia absorpcyjne cząsteczki o symetrii D_{2h} muszą należeć do jednej z trzech reprezentacji: B_{2u} — kierunek momentu przejścia wzdłuż osi x cząsteczki, $B_{3u} \| y$ oraz $B_{1u} \| z$ (T_x, T_y, T_z w tab. 7.1).

Można wykazać [6], że *reprezentacje odpowiadające ruchom rotacyjnym tworzy się tak samo, jak dla odpowiednich składowych tensora momentu bezwładności.* Na przykład, dla obrotu wokół osi y otrzymamy

$$\chi_k(R_y) = \chi_k(z)\,\chi_k(x) = \chi_k(B_{3g})$$

dla każdego $k = 1, 2, \ldots, h$.

Po odjęciu tych sześciu reprezentacji znajdujemy w końcu żądaną informację: liczba możliwych w podczerwieni przejść absorpcyjnych wynosi dla rozważanej cząsteczki 13, w tym 5 częstości należy do reprezentacji B_{2u}, 5 jest typu B_{3u} oraz 3 są typu B_{1u}

$$\Gamma_m = 5\Gamma(B_{2u}) + 5\Gamma(B_{3u}) + 3\Gamma(B_{1u})$$

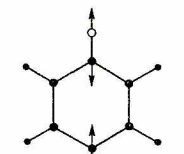
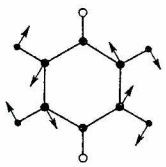
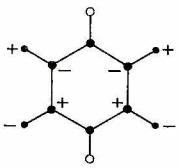
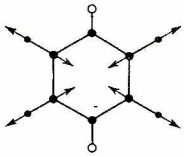
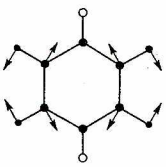
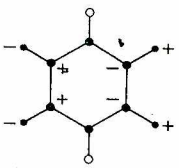
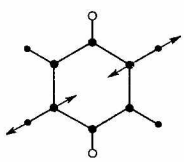
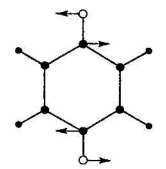
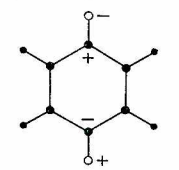
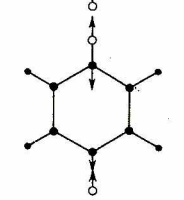
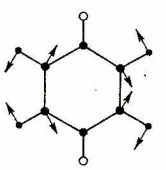
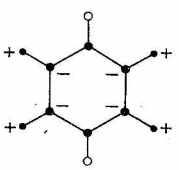
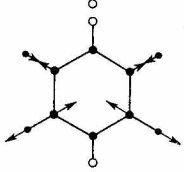
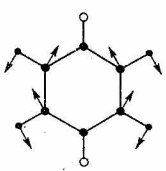
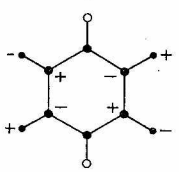
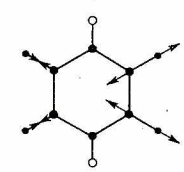
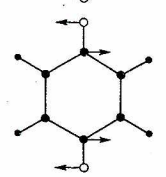
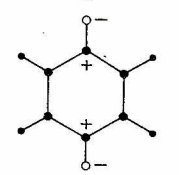
Warto przypomnieć, że reguły wyboru, oparte na pojęciu symetrii, pozwalają wprawdzie przewidzieć liczbę drgań normalnych każdej cząsteczki i kierunki ich momentów przejścia, lecz nic nie mówią o częstości i natężeniu określonego przejścia. Może się więc okazać, że nie każde z dozwolonych drgań normalnych uda się nam odszukać w widmie absorpcyjnym cząsteczki.

Nie będziemy się tu zajmowali szczegółowo problemem częstości i formy ruchu, pod którą rozumiemy zbiór przesunięć poszczególnych atomów, należący do określonej współrzędnej normalnej. Zagadnienie to należy do dynamiki ruchu cząsteczki, a jego przedstawienie można znaleźć w wielu monografiach poświęconych spektroskopii cząsteczki swobodnej. Godne polecenia są monografie Wilsona, Deciusa i Crossa [6], Borna i Huanga [11], a także monografia Willisa i Pryora [12], w której przedstawiono dynamikę ruchu w sposób nowoczesny w zwięzłym zapisie. Równania ruchu poszczególnych atomów prowadzą do typowego zagadnienia własnego, a jego rozwiązanie pozwala osiągnąć dwa cele jednocześnie. Pierwszym z nich jest wyznaczenie częstości własnych, a drugim – odpowiadających im wektorów własnych, zawierających informację o wielkości i kierunkach przesunięć atomów, uczestniczących w drganiu normalnym. Przykłady takich rozwiązań dla cząsteczki o symetrii D_{2h}, zaczerpnięte z pracy [13], podane są w tab. 7.3. Realność uzyskanego zbioru częstości – w rozumieniu jego zgodności z doświadczeniem – zależy w pierwszym rzędzie od znajomości wielkości zmiany sił międzyatomowych, przypadających na jednostkę przesunięcia atomów lub na jednostkę zmiany kąta między wiązaniami chemicznymi. Wielkości te mają sens fizyczny analogiczny do współczynnika liniowej siły sprężystej w równ. (7.1) i decydują również o wielkości zmiany momentu dipolowego w czasie przejścia optycznego, a więc i o natężeniu tego przejścia.

Jeśli spojrzymy na którykolwiek z rysunków w tab. 7.3, to spostrzeżemy, że w każdym drganiu normalnym uczestniczy pewna liczba atomów tworzących pary (oscylatory). Wychylenia atomów w obrębie każdej pary mają określoną wartość i kierunek, zgodnie z podaną symetrią, oraz – zgodnie z definicją drgania normalnego – mają wszystkie tę samą częstość drgań. Faza drgań każdego z atomów względem sąsiada nie ulega zatem zmianie z biegiem czasu, a środek masy cząsteczki pozostaje nieruchomy.

Tabela 7.3

Typy drgań normalnych (połowa możliwych) pochodnych benzenu typu $1,4\text{-}C_6H_4X_2$ (według [13])

Drgania walencyjne			Drgania deformacyjne płaskie			Drgania deformacyjne niepłaskie		
	typ symetrii	kierunek zmian momentu dipol.		typ symetrii	kierunek zmian momentu dipol.		typ symetrii	kierunek zmian momentu dipol.
	A_g	0		B_{1g}	0		B_{3g}	0
	A_g	0		A_g	0		B_{2g}	0
	B_{1g}	0		B_{1g}	0		B_{3g}	0
	B_{2u}	e_x		B_{3u}	e_y		B_{1u}	e_z
	B_{2u}	e_x		B_{2u}	e_x		A_u	0
	B_{3u}	e_y		B_{3u}	e_y		B_{1u}	e_z

Być może, iż spektroskopia molekularna nie cieszyłaby się takim zainteresowaniem i wielostronnością zastosowań, gdyby prócz drgań normalnych nie istniały jeszcze tak zwane drgania charakterystyczne. Mówimy o nich wówczas, gdy cząsteczka zawiera jeden samotny oscylator, na przykład grupę OH lub NH_2, który nie może ulegać narzuconemu przez symetrię sprzężeniu z innymi identycznymi oscylatorami. Jeśli w dodatku występuje znaczna asymetria między masą każdego z atomów grupy i masą reszty cząsteczki, to z dobrym przybliżeniem można uważać, że *w drganiu charakterystycznym uczestniczą w zasadzie tylko dwa atomy.* W konsekwencji *częstość drgań charakterystycznych oscylatora jest w znacznym stopniu niezależna od jego otoczenia.* Dalej omówimy tę tezę dokładniej.

Tabela 7.4

Częściej spotykane częstości charakterystyczne oscylatorów dwu- i trójatomowych, aktywne w podczerwieni [14]

Drgania walencyjne		Drgania deformacyjne	
zakres liczb falowych, cm^{-1}	grupa	zakres liczb falowych, cm^{-1}	grupa
3550–3700	—OH*	1480–1640, 700–900	—NH
2950–3600	—OH, —NH**		
3300–3500	$—NH_2$	1300–1480, 600–900	—CH
2670–2700	—OD		
2750–3300	—CH	1200–1450,	—OH
1620–1830	—C=O	1580–1650	$—NH_2$
1640–1760	—C=N, —C=C	1340–1380, 830–920	$—NO_2$
1480–1560	$—NO_2$		
900–1300	—C—C—, —C—N—		
1000–1400	—C—F		
600–850	—C—Cl		
500–750	—C—Br		

* Częstość grupy swobodnej.

** Grupy uczestniczące w wiązaniu wodorowym mają częstość niższą, zależnie od energii wiązania.

Zgodnie z ogólnymi zasadami dla oscylatora typu —XH mamy $3 \cdot 2 - 3 = 3$ drgania charakterystyczne; jedno z nich odpowiada periodycznej zmianie długości wiązania X—H (drgania rozciągające), dwa pozostałe polegają na zginaniu tego wiązania (drgania deformacyjne). Dla grupy takiej jak $—NH_2$ będziemy mieli 6 częstości charakterystycznych. W celu znalezienia ich symetrii można stosować rozumowanie analogiczne jak dla całej cząsteczki, przyjmując dla grupy $—NH_2$ lokalną grupę symetrii C_{2v}. Niektóre z częściej spotykanych częstości charakterystycznych podane są w tab. 7.4. Istnieją również dzieła specjalistyczne, poświęcone spektroskopii określonej grupy związków, na przykład ugrupowaniom amidowym [15] lub związkom koordynacyjnym [16].

7.2. Nadtony i częstości sumacyjne

Przejdziemy z kolei do omówienia symetrii nadtonów, która w jakiś sposób winna wynikać z symetrii jednokwantowych przejść podstawowych. W dalszym ciągu będziemy zajmować się cząsteczką swobodną, a więc tak zwanym problemem drgań wewnętrznych.

Zasady symetrii do przejść sumacyjnych i nadtonów zastosował po raz pierwszy Tisza [17], a przejrzyste przedstawienie tego problemu można znaleźć w monografii [6]. Zauważmy, że metody teorii grup są zupełnie ogólne, winny więc stosować się do poziomów czy przejść energetycznych także oscylatora anharmonicznego. Wynika to z zasady superpozycji: jeśli ψ_v oznacza jedną z pełnego zbioru funkcji falowych oscylatora harmonicznego, to każdą funkcję ψ, opisującą stan oscylatora anharmonicznego, można przedstawić w postaci kombinacji liniowej ψ_v

$$\psi = \sum_v a_v \psi_v \tag{7.13}$$

co uzasadnia konieczność stosowania się ψ do tych samych zasad symetrii, co ψ_v. Z kolei funkcję falową opisującą wzbudzony stan v_k elementarnego oscylatora harmonicznego, któremu odpowiada współrzędna normalna Q_k, możemy zapisać w następujący sposób [6]:

$$\psi(v_k, \xi_k) = N(v_k) \exp[-\tfrac{1}{2}\xi_k^2] H(v_k, \xi_k) \tag{7.14}$$

przy czym $N(v_k)$ jest czynnikiem normalizacyjnym, $H(v_k, \xi_k)$ zaś wielomianem Hermitte'a stopnia v_k. Zmienna ξ_k odgrywa rolę pomocniczą

$$\xi_k = \gamma_k^{1/2} Q_k \qquad \gamma_k = \frac{4\pi^2 \nu_k}{h} \tag{7.15}$$

ν_k jest zaś liniową częstością drgań. Jak wiadomo [6], wielomian Hermitte'a jest funkcją albo wyłącznie parzystych potęg Q_k (dla v_k parzystego), albo wyłącznie potęg nieparzystych (dla v_k nieparzystego). W szczególności

$$H(0, \xi_k) = 1 \qquad H(1, \xi_k) = 2\xi_k \qquad H(2, \xi_k) = 2\xi_k^2 - 2$$

W takim razie funkcja falowa stanu podstawowego oscylatora

$$\psi(0, \xi_k) = N(0) \exp[-\tfrac{1}{2}\xi_k^2]$$

jest pełnosymetryczna, a funkcja jednokwantowego stanu wzbudzonego

$$\psi(1, \xi_k) = N(1) \exp[-\tfrac{1}{2}\xi_k^2] Q_k$$

transformuje się pod wpływem operacji symetrii tak, jak współrzędna Q_k. Ten ważny wniosek można łatwo uogólnić na cząsteczkę, którą opisujemy zbiorem współrzędnych normalnych $Q_1, \ldots, Q_r$. Funkcję falową stanu podstawowego możemy zapisać symbolicznie w następujący sposób:

$$\psi(0, \ldots, 0, \xi_1, \ldots, \xi_r) = N(0, \ldots, 0) \cdot G(\xi_1, \ldots, \xi_r) \tag{7.16}$$

gdzie G jest iloczynem r czynników wykładniczych

$$G(\xi_1, \ldots, \xi_r) = \exp \sum_{k=1}^{r} (-\tfrac{1}{2}\xi_k^2) \tag{7.17}$$

Stan ten jest, oczywiście, również pełnosymetryczny, ponieważ funkcja (7.17) jest funkcją niezmienniczą względem wszystkich operacji symetrii danej grupy punktowej. Jeśli teraz jako stan wzbudzony wybierzemy stan dwukwantowy z $v_k = 2$, to funkcja tego stanu w symbolicznym zapisie będzie miała postać

$$\psi(0, \ldots, 2, \ldots, 0, \xi_1, \ldots, \xi_r) = N(0, \ldots, 2, \ldots, 0) \cdot G(\xi_1, \ldots, \xi_r) \cdot (2\xi_k^2 - 2) \tag{7.18}$$

Jest widoczne, że funkcji (7.18) odpowiada również reprezentacja pełnosymetryczna, ponieważ $H(2, \xi_k)$ nie ulega zmianie pod wpływem operacji symetrii. Jeśli cząsteczka ma w stanie podstawowym badaną już przez nas symetrię D_{2h}, to (7.18) wskazuje, że wszystkie parzyste nadtony będą zabronione, ponieważ odpowiada im pełnosymetryczna reprezentacja A_g. Dozwolone są natomiast nadtony nieparzystego stopnia, ponieważ

$$R\{H(2n+1, \xi_k)\} = R\{H(1, \xi_k)\} \tag{7.19}$$

czyli wynik działania operacji R na wielomian Hermitte'a stopnia nieparzystego jest taki sam, jak na wielomian stopnia pierwszego. Przedstawiona tu reguła odnosi się do nadtonów, które odpowiadają niezdegenerowanym stanom wzbudzonym cząsteczki.

Analogiczną regułę możemy podać dla tonów sumacyjnych typu $v_j \neq 0$, $v_k \neq 0$. Wybierając konkretnie $v_j = 1$ i $v_k = 1$, mamy w symbolicznym zapisie

$$\psi(0, \ldots, 1, \ldots, 1, \ldots, \xi_1, \ldots, \xi_r) =$$
$$= N(0, \ldots, 1, \ldots, 1, \ldots, 0) \cdot G(\xi_1, \ldots, \xi_r) \cdot Q_j \cdot Q_k \tag{7.20}$$

W tym przypadku funkcja falowa transformuje się tak, jak iloczyn współrzędnych. Reprezentacją stanu wzbudzonego będzie

$$\Gamma_e = \Gamma_j \otimes \Gamma_k \tag{7.21}$$

gdzie $\otimes$ oznacza iloczyn prosty obu reprezentacji, lub

$$\chi_e(R_i) = \chi_j(R_i) \cdot \chi_k(R_i) \qquad i = 1, 2, \ldots, h \tag{7.22}$$

W przypadku niezdegenerowanym zawsze mamy trzy dopuszczalne kierunki momentu przejścia wzdłuż osi x, y, z związanych sztywno z cząsteczką. Nadtony i tony sumacyjne możemy więc zapisywać skrótowo za pomocą trójki liczb (l m n); na przykład (0 2 0) oznacza pierwszy nadton jakiejkolwiek częstości, której odpowiada przejście o symetrii B_{3u} i moment przejścia równoległy do y. Dla takiej cząsteczki z równ. (7.21) wynika, że ton sumacyjny (1 1 0) jest dozwolony, ponieważ $\Gamma(B_{2u}) \cdot \Gamma(B_{3u}) = \Gamma(B_{1u})$. Co więcej, łatwo dostrzec, że wśród tonów sumacyjnych mogą wystąpić kombinacje z przejściem zabronionym, ponieważ na przykład

$$\Gamma(A_g) \otimes \Gamma(B_{1u}) = \Gamma(B_{1u})$$

Określenie symetrii nadtonu jest trochę bardziej skomplikowane, jeśli stan wzbudzony wykazuje degenerację. W takim przypadku stanowi wzbudzonemu $v > 1$ odpowiada pewna reprezentacja redukowalna. Jeśli stan wzbudzony $v = 1$ jest podwójnie zdegenerowany, to charaktery reprezentacji dla przejścia $0 \to v$ można obliczyć z wzoru [6]

$$\chi_v(R) = \tfrac{1}{2}\{\chi(R)\chi_{v-1}(R) + \chi(R^v)\} \tag{7.23}$$

przy czym v oznacza liczbę kwantową stanu wzbudzonego, R – kolejno każdą operację symetrii grupy punktowej, a R^v jest v-tą potęgą tej operacji. Przyjmujemy przy tym, że

$$\chi_1(R) = \chi(R) \qquad \chi_0(R) = 1 \qquad \chi_{-1}(R) = 0 \tag{7.24}$$

Przy zachowaniu tych samych oznaczeń charaktery reprezentacji nadtonu, odpowiadającego drganiu trójkrotnie zdegenerowanemu, obliczamy z zależności

$$\chi_v(R) = \tfrac{1}{3}\big(2\chi(R)\chi_{v-1}(R) + \tfrac{1}{2}\{\chi(R^2) - [\chi(R)]^2\} \cdot \chi_{v-2}(R) + \chi(R^v)\big) \tag{7.25}$$

Zastosowanie tych wzorów wyjaśnimy na konkretnym przykładzie. Grupa punktowa D_{2h} nie jest do tego celu odpowiednia, ponieważ wszystkie jej reprezentacje są jednowymiarowe, zatem drgania podstawowe i nadtony nie wykazują degeneracji. Wybierzmy więc dla przykładu grupę D_4, ósmego rzędu, przedstawioną skrótowo w tab. 7.5. Prócz jednowymiarowych reprezentacji A_1, A_2, B_1 i B_2 mamy jedną reprezentację dwuwymiarową typu E. Zajmiemy się symetrią nadtonów $0 \to 2$, a następnie $0 \to 3$ i $0 \to 4$ częstości podstawowej o symetrii E. Przed zastosowaniem wzoru (7.23) musimy wpierw znaleźć wyrażenia dla potęg R^2, R^3 i

Tabela 7.5

Reprezentacje nieprzywiedlne oraz reprezentacje nadtonów w grupie punktowej D_4

R	E	$2C_4$	$C_4^2 = C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	
E	2	0	−2	0	0	
R^2	E	C_2	E	E	E	
R^3	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''	
$\chi(R)$	2	0	−2	0	0	
$\chi(R^2)$	2	−2	2	2	2	
$\chi(R^3)$	2	0	−2	0	0	
$\chi(R^4)$	2	2	2	2	2	
Γ_2	3	−1	3	1	$1:A_1+B_1+B_2$	
Γ_3	4	0	−4	0	$0:2E$	
Γ_4	5	1	5	1	$1:2A_1+A_2+B_1+B_2$	

R^4 wszystkich operacji grupy. Zadanie to nie nastręcza szczególnych trudności, również znalezienie charakterów $\chi(R^v)$ nie wymaga komentarza. Po tych przygotowaniach można już obliczyć charaktery reprezentacji $\chi_v(R)$. Dla przejścia $0 \to v$ otrzymuje się reprezentację $(v+1)$-wymiarową. Dokonując rozkładu według (7.12), otrzymujemy, na przykład, że

$$\Gamma(2) = \Gamma(A_1) + \Gamma(B_1) + \Gamma(B_2)$$

Sens fizyczny takiego rozkładu polega na tym, że *drganie zdegenerowane ulega rozszczepieniu* na 3 składowe *wskutek drobnych różnic energii*, towarzyszących anharmoniczności. Rozszczepienie to jest jednak na ogół bardzo małe i rzadko kiedy udaje się zaobserwować trzy osobne pasma w widmie. Interesujący jest przy tym fakt, że *anharmoniczność znosi degenerację*: wszystkie trzy składowe reprezentacje są jednowymiarowe. Podobne właściwości ma reprezentacja $\Gamma(4)$, natomiast $\Gamma(3)$ rozszczepia się na dwie reprezentacje dwuwymiarowe.

Symetrię tonów sumacyjnych można określić na podstawie równ. (7.21), niezależnie od tego, czy uczestniczą w nich poziomy zdegenerowane czy nie. Rozszerzenie tej zasady dla trzech poziomów można zapisać w następujący sposób:

$$\Gamma_e = \Gamma_j \otimes \Gamma_k \otimes \Gamma_l \tag{7.26}$$

Przejdźmy obecnie do omówienia energii i częstości drgań oscylatora. W przybliżeniu harmonicznym energia całkowita oscylatora wyraża się wzorem

$$E(v) = h\nu_0 (v + \tfrac{1}{2}) \tag{7.27}$$

przy czym $v = 0, 1, 2, \ldots$ jest liczbą kwantową. Ponieważ przejścia energetyczne mogą zachodzić tylko między sąsiednimi stanami energetycznymi, $\Delta v = \pm 1$, możliwa do zaabsorbowania lub emisji energia wynosi

$$E(v+1) - E(v) = h\nu_0 \tag{7.28}$$

niezależnie od początkowego stanu energetycznego. Widmo absorpcyjne takiego oscylatora składa się więc z jednej tylko linii, której odpowiada liczba falowa

$$\tilde{\nu}_0 = \nu_0 / c \tag{7.29}$$

Nawiasem mówiąc, rzadko mamy sposobność obserwować przejście absorpcyjne $1 \to 2$, a jeszcze rzadziej $2 \to 3$ itd. Aby pojawiła się taka linia, dość spora liczba oscylatorów musi się znaleźć w stanie o energii $E(1) = \frac{3}{2} hc\tilde{\nu}_0$, $E(2) = \frac{5}{2} hc\tilde{\nu}_0$ itd. Jeśli zażądamy, by przy liczbie falowej przejścia $\tilde{\nu} = 1000\ \mathrm{cm}^{-1}$ tylko $10^0/_0$ oscylatorów miało energię $E(1)$, to zgodnie z rozkładem Maxwella trzeba podnieść temperaturę absorbującego zbioru do blisko 1000 K — nie każdy oscylator „wytrzyma" taką temperaturę.

Jeśli w rozwinięciu (7.3) energii potencjalnej zachowamy również czwarty człon, to rozwiązanie równania Schrödingera przy takim potencjale prowadzi do wyrażenia na zbiór dozwolonych poziomów energetycznych oscylatora anharmonicznego

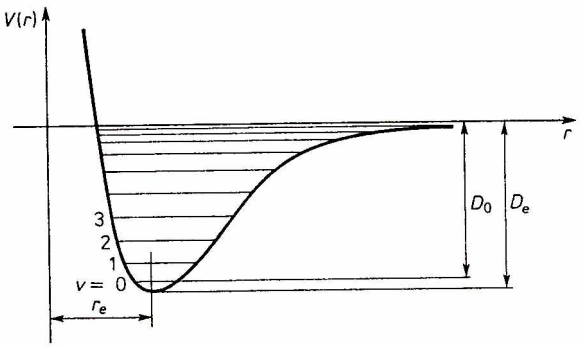
$$E(v) = h\nu_0 (v + \tfrac{1}{2}) - x h\nu_0 (v + \tfrac{1}{2})^2 \tag{7.30}$$

Uwzględnienie członów rzędu wyższego niż czwarty prowadzi do pojawienia się dalszych wyrazów anharmonicznych w równ. (7.30); pełniejsze rozwinięcie jest jednak rzadko stosowane. Zamiast energii stanu $E(v)$ wyrażonej w dżulach, wprowadza się zwykle w spektroskopii wielkość $G(v) = E(v)/hc$, wyrażoną w cm^{-1} i proporcjonalną do energii. Oznaczając ν_0/c przez ω_e, możemy równ. (7.30) zapisać w postaci

$$G(v) = \omega_e(v+\tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e(v+\tfrac{1}{2})^2 \tag{7.31}$$

ω_e jest wielkością rachunkową, odpowiadającą fikcyjnej liczbie falowej przejścia $0 \rightarrow 1$ przy wartości $x_e = 0$; x_e jest liczbą bezwymiarową i nosi nazwę współczynnika anharmoniczności. Wskaźnik e oznacza, że wielkości odnosimy do minimum krzywej energii potencjalnej, a więc do położenia równowagi r_e (rys. 7.1). x_e i ω_e możemy wyznaczyć z obserwowanych liczb falowych przejść $0 \rightarrow 1$ i $0 \rightarrow 2$ oscylatora. W zapisie (7.31) różnica $G(v+1) - G(v)$ wyraża wprost liczbę falową linii odpowiadającej przejściu oscylatora między sąsiednimi stanami v, $v+1$

$$G(v+1) - G(v) = \omega_e[1 - 2x_e(v+1)] \tag{7.32}$$



Rys. 7.1. Krzywa energii potencjalnej i stany energetyczne oscylatora anharmonicznego

Wzór (7.30) wskazuje, że *poziomy energetyczne oscylatora anharmonicznego nie są równoodległe*, lecz zagęszczają się w pobliżu pewnej wartości energii, oznaczanej względem minimum potencjału symbolem D_e i nazywanej *energią wiązania* cząsteczki (w określonym stanie elektronowym) (rys. 7.1). D_0 jest *energią dysocjacji* cząsteczki na swobodne atomy i różni się od D_e energią stanu podstawowego ($v = 0$)

$$D_0 = hc\{G(\infty) - G(0)\} = D_e - hcG(0) \tag{7.33}$$

Rozwiązanie równania Schrödingera dla oscylatora anharmonicznego prowadzi nie tylko do zmiany energii dozwolonych poziomów, lecz także do modyfikacji reguły wyboru. *Oprócz przejść* $v \rightarrow v \pm 1$ *możliwe są również przejścia* $v \rightarrow v \pm 2$, $v \rightarrow v \pm 3$ itd., *prowadzące do pojawienia się nadtonów*. Przy jednoczesnej zmianie dwóch lub więcej liczb kwantowych należących do różnych drgań normalnych, obserwujemy *tony sumacyjne*. Przejściu $0 \rightarrow v$ odpowiada w widmie linia absorpcyj-

na o liczbie falowej

$$G(v)-G(0)=\tilde{\nu}(0\rightarrow v)=v\omega_e\{1-x_e(v+1)\} \tag{7.34}$$

Anharmoniczność powoduje, że częstość takiego przejścia jest mniejsza niż $v\omega_e$. Ponieważ zwykle spotykane współczynniki anharmoniczności mieszczą się w granicach

$$0{,}01 < x_e < 0{,}05 \tag{7.35}$$

różnica ta wynosi kilka procent ω_e. Częstości sumacyjne, zwłaszcza kombinacje częstości podstawowych dla wszystkich $v_j = \pm 1$, są znacznie mniej anharmoniczne od nadtonów – z zupełnie dobrym przybliżeniem możemy więc napisać

$$\omega_e^{(h)}=\omega_e^{(1)}\pm\omega_e^{(2)}\pm\omega_e^{(3)}\pm\ldots \tag{7.36}$$

Przykład zbioru stanów energetycznych i liczb falowych $\tilde{\nu}(0\rightarrow v)$ odpowiadających drganiom oscylatorów OH i OD, wchodzących odpowiednio w skład cząsteczek CH_3OH i CH_3OD, podany jest w tab. 7.6 według danych z pracy [18]. Na

Tabela 7.6

Zbiór stanów energetycznych i liczb falowych (cm^{-1}) drgań oscylatorów OH i OD w cząsteczkach CH_3OH i CH_3OD [18]

$G(v)$	CH_3OH	CH_3OD	$\tilde{\nu}(0\rightarrow v)$	CH_3OH	CH_3OD
$G(0)$	1904	1394			
$G(1)$	5585	4113	$\tilde{\nu}(0\rightarrow 1)$	3681	2719
$G(2)$	9095	6742	$\tilde{\nu}(0\rightarrow 2)$	7191	5348
$G(3)$	12435	9279	$\tilde{\nu}(0\rightarrow 3)$	10531	7875
$G(4)$	15604	11726	$\tilde{\nu}(0\rightarrow 4)$	13700	10332
$G(5)$	18603	14083	$\tilde{\nu}(0\rightarrow 5)$	16699	12689
x_e	0,0221	0,0161	ω_e	3851	2810

podstawie tych informacji obliczono x_e oraz ω_e. Zgodnie z równ. (7.34) iloraz $\tilde{\nu}(0\rightarrow v)/v$ winien być liniową funkcją v, co pokazane jest na rys. 7.2. Uzyskanie takiej zależności dla zbioru nadtonów obserwowanych doświadczalnie jest gwarancją, że częstości przypisane zostały prawidłowo. Z obu wartości ω_e otrzymujemy stosunek

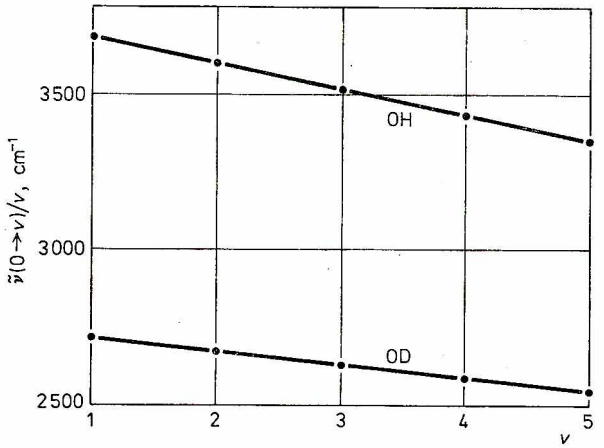
$$\frac{\omega_e(\mathrm{OH})}{\omega_e(\mathrm{OD})}=\frac{3851}{2810}=1{,}370$$

który jest w bliskim związku ze stosunkiem mas zredukowanych obu oscylatorów. Mianowicie, częstość drgań prostego oscylatora składającego się z dwóch mas m_1 i m_2, połączonych wiązaniem chemicznym o stałej siłowej k, wynosi $\omega_e=(k/\mu)^{1/2}$, gdzie

$$\mu^{-1}=m_1^{-1}+m_2^{-1} \tag{7.37}$$

jest *masą zredukowaną* oscylatora. Przyjmując, że k jest takie samo dla obu oscylatorów, otrzymujemy

$$\frac{\omega_e(\mathrm{OH})}{\omega_e(\mathrm{OD})} = \left(\frac{\mu_{\mathrm{OD}}}{\mu_{\mathrm{OH}}}\right)^{1/2} = \left(\frac{34}{18}\right)^{1/2} = 1{,}374$$



Rys. 7.2. Ilustracja liniowej zależności $\tilde{\nu}(0 \rightarrow v)/v$ od v dla kolejnych nadtonów $\tilde{\nu}(\mathrm{OH})$ i $\tilde{\nu}(\mathrm{OD})$ (według danych z [18])

Zupełnie dobra zgodność obu liczb świadczy o tym, że w drganiu uczestniczą tylko atomy H lub D i atom O, tj. resztę cząsteczki możemy pominąć. Przykład ten stanowi ilustrację dobrze izolowanego drgania charakterystycznego.

Krzywą energii potencjalnej podaną na rys. 7.1 można również przedstawić analitycznie. Najczęściej używanym przybliżeniem tej krzywej jest *funkcja Morse'a*

$$V(r) = D_e\{1-\exp[-a(r-r_e)]\}^2 \tag{7.38}$$

zawierająca trzy parametry: *położenie równowagi* oscylatora r_e w minimum energii potencjalnej, *energię wiązania* cząsteczki D_e i parametr a. Rozwiązanie równania Schrödingera dla potencjału (7.38) prowadzi w przybliżeniu małych amplitud do następującego wyrażenia na energię oscylatora anharmonicznego [19]:

$$G(v)_{\mathrm{M}} = \omega_e(v+\tfrac{1}{2}) - \frac{\omega_e^2 hc}{4D_e}(v+\tfrac{1}{2})^2 \tag{7.39}$$

Z porównania współczynników drugiego członu w równaniach (7.39) i (7.31) wynika, że

$$D_e = \frac{\omega_e hc}{4x_e} \tag{7.40}$$

Wzór (7.40) pozwala ocenić energię wiązania obu atomów, tworzących oscylator, z danych spektroskopowych: częstości harmonicznej ω_e i współczynnika anharmoni-

czności x_e. Korzystając z tab. 7.6, otrzymujemy następujący wynik:

$$D_e(\mathrm{OH}) = D_e(\mathrm{OD}) = 521\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

Doświadczalna, średnia wartość energii wiązania OH w temp. 0 K jest trochę mniejsza i wynosi [20]

$$D_e(\mathrm{OH})_{\mathrm{eksp}} = 458\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

Różnica ta nie jest przypadkowa. Wzór (7.40) prowadzi z reguły do zawyżonych wartości D_e, co świadczy o tym, że równ. (7.38) jedynie w przybliżeniu opisuje krzywą energii potencjalnej oscylatora. Mimo to przybliżenie takie jest często bardzo użyteczne, a potrzebną w nim stałą a można obliczyć również z danych spektroskopowych

$$a = \omega_e c\pi \left(\frac{2\mu}{D_e}\right)^{1/2} \tag{7.41}$$

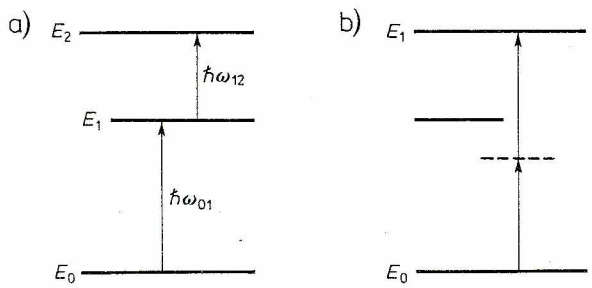
Podstawienie liczbowych wartości dla wiązania OH prowadzi do wyniku

$$a(\mathrm{OH}) = 2{,}181 \cdot 10^8\ \mathrm{cm^{-1}}$$

7.3. Bezodrzutowa absorpcja promieniowania

Wprowadzenie lasera do spektroskopii doprowadziło do szeregu nowych i zaskakujących odkryć, do których zaliczyć należy również zjawisko *jednoczesnej absorpcji dwu lub więcej fotonów o jednakowej energii*. Odkrycie to rozwinęło się wkrótce do nowej gałęzi spektroskopii, znanej pod nazwą *bezodrzutowej spektroskopii wielofotonowej*.

Zjawisko, o którym mówimy, różni się od aktu zwykłej absorpcji dwufotonowej; schemat takiej absorpcji jest przedstawiony na rys. 7.3*a*. Po pochłonięciu kwantu $\hbar\omega_{01}$ układ przechodzi do stanu wzbudzonego o energii E_1, skąd może przejść do stanu E_2 po pochłonięciu następnego kwantu $\hbar\omega_{12}$, jeśli ten drugi proces „zastanie" obiekt kwantowy w stanie wzbudzonym E_1. Oba akty absorpcji są więc niezależne, muszą jedynie nastąpić dostatecznie szybko kolejno po sobie. W tym paragrafie $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$ oznaczać będzie częstość kątową przejścia, zaś $\hbar$



Rys. 7.3. Schemat: *a*) zwykłego przejścia dwufotonowego, *b*) dwufotonowego przejścia bez odrzutu

$= h/2\pi$; ω_{01} nosi nazwę częstości rezonansowej. Oczywiście, układ może przejść od razu do stanu E_2 przez pochłonięcie jednego kwantu promieniowania, przy czym oba typy absorpcji mogą być badane przy użyciu zwykłej lampy rtęciowej. Istotne jest to, że *w zwykłej absorpcji multifotonowej istnieją wszystkie pośrednie poziomy energetyczne* układu kwantowego, potrzebne do zrealizowania wszystkich składowych przejść jednofotonowych. Natomiast *w procesie bezodrzutowej absorpcji multifotonowej nie istnieje żaden rzeczywisty pośredni poziom energetyczny* (rys. 7.3*b*). W celu wzbudzenia takiej absorpcji potrzebny jest laser strojony, ponieważ częstość (ustalona) zwykłego lasera atomowego tylko przypadkowo może odpowiadać częstości przejścia $(E_1 - E_0)/2\hbar$. Powrotowi z E_1 do stanu podstawowego odpowiada emisja promieniowania o częstości $(E_1 - E_0)/\hbar$, dwukrotniej wyższej od częstości wzbudzenia, co ułatwia rozpoznanie tej emisji oraz ilościowe jej zbadanie. Jednoczesna emisja dwóch jednakowych fotonów powoduje *zniesienie odrzutu cząsteczki*, dzięki czemu *zdolność rozdzielcza w eksprymencie ulega nadzwyczajnemu podwyższeniu*: w zwykłej absorpcji poszerzenie Dopplera jest 100–1000 razy większe od naturalnej szerokości linii absorpcyjnej.

Aby móc zastosować taki sposób wzbudzenia w spektroskopii wysokiej rozdzielczości, trzeba dysponować laserem, którego wiązka ma szerokość spektralną co najwyżej taką, jak naturalna szerokość spektralna linii, tj. co najwyżej 10 MHz. W tym celu laser musi pracować na pojedynczym modusie podłużnym. Jeśli tylko szerokość wiązki nie jest zbyt duża, to moc lasera może być niewielka, zwłaszcza w badaniach absorpcji rezonansowej. Przejścia między stanem podstawowym i rezonansowym zachodzą we wszystkich cząsteczkach, co oznacza duże natężenie sygnału. Obliczono, że w takim przypadku do zaobserwowania absorpcji wystarcza wzbudzenie o mocy 1 $kW \cdot cm^{-2}$.

Bezodrzutowe przejścia absorpcyjne możliwe są, oczywiście, zarówno w obszarze nadfioletu, jak i w podczerwieni. Możliwość ich wystąpienia nie zależy również od tego, czy interesująca nas cząsteczka jest w fazie gazowej, czy też znajduje się we wnętrzu kryształu. Doświadczenia, wykonane w ciągu ostatnich kilkunastu lat, dotyczą jednak wyłącznie cząsteczki swobodnej, aczkolwiek nie ulega wątpliwości, że ich wykonanie dla stanu krystalicznego byłoby nadzwyczaj interesujące. Dalszą dyskusję spektroskopii bezodrzutowej oprzemy na znakomitym opracowaniu tego tematu przez Grynberga i Cagnaca [21], przy czym ograniczymy się do absorpcji dwufotonowej.

Dopplerowskie poszerzenie linii absorpcyjnej spowodowane jest prędkościami termicznymi obiektów absorbujących (atomu, cząsteczki). Jeśli V jest prędkością obiektu, a k wektorem falowym padającej nań fali elektromagnetycznej, to przesunięcie Dopplera pierwszego rzędu wynosi $k \cdot V$. Dla fali padającej z kierunku przeciwnego przesunięcie to wynosi $-k \cdot V$. Ten wynik wykorzystamy w absorpcji dwufotonowej. Przypuśćmy, że obiekt mikroskopowy znajduje się w polu *stojącej fali* elektromagnetycznej o częstości ω; falę taką można otrzymać przez odbicie światła lasera w lustrze. Jeśli obiekt zaabsorbuje jednocześnie po jednym kwancie z każdego ciągu falowego, to jego energia zmieni się o wielkość (rys. 7.3*b*)

$$E_1 - E_0 = \hbar(\omega + k \cdot V) + \hbar(\omega - k \cdot V) = 2\hbar\omega \tag{7.42}$$

Udział prędkości obiektu w zmianie energii znika. Oznacza to, że *w przejściu rezonansowym cząsteczka absorbuje kwant o zawsze jednakowej energii*, niezależnie od swej prędkości. Teoretycznie szerokość linii rezonansowej równa jest w tych warunkach naturalnej szerokości linii. Eksperymentalnie efekt ten zauważyli po raz pierwszy Wasilenko i inni [22], zaś Cagnac i inni [23] opracowali teorię efektu i rozszerzyli ją na przejścia wielofotonowe.

Warunek (7.42) łatwo uogólnić dla przejść wielofotonowych. Niech cząsteczka o prędkości V oddziałuje z kilkoma polami falowymi, przy czym każdemu z nich niech odpowiada jeden z wektorów falowych $\boldsymbol{k}_i$. Długości wszystkich $\boldsymbol{k}_i$ są takie same, jedynie kierunki są różne. Przesunięcie Dopplera pierwszego rzędu dla każdej fali wynosi $\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{V}$. Jeśli doprowadzimy do spełnienia warunku

$$\sum_i \boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{0} \tag{7.43}$$

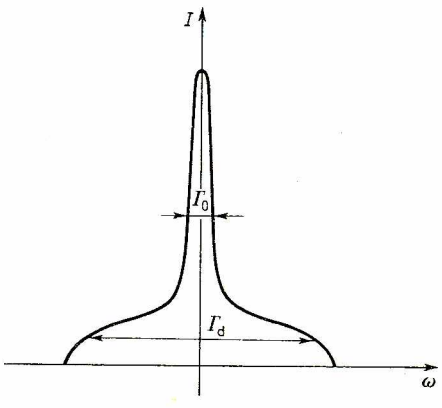
to jednoczesne pochłonięcie przez cząsteczkę n fotonów również odbędzie się bez odrzutu.

Warunek (7.43) możemy interpretować jako zasadę zachowania pędu w zderzeniu cząsteczka–fotony, w którym każdy foton ma pęd $\hbar\boldsymbol{k}_i$. Ponieważ w takim zderzeniu energia kinetyczna cząsteczki nie ulega zmianie, energia wszystkich fotonów powoduje zmianę jej energii wewnętrznej

$$E_1 - E_0 = \sum_i \hbar c\,|\boldsymbol{k}_i| \tag{7.44}$$

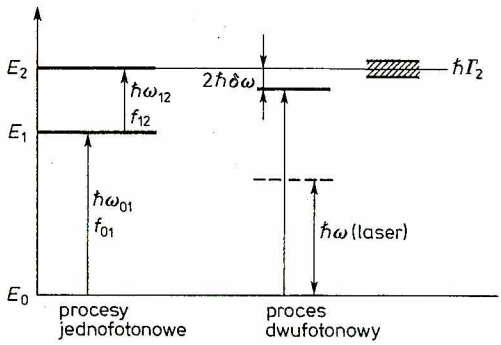
O szerokości linii w absorpcji bezodrzutowej decyduje jej szerokość naturalna, wynikająca z zasady nieoznaczoności Heisenberga, oraz efekt Dopplera drugiego rzędu. Jest on proporcjonalny do $(E_1 - E_0)\,V^2/2c^2$ i ze względu na małą wartość V/c jest niemierzalnie mały.

Absorpcyjna linia rezonansowa winna mieć kształt *krzywej Lorentza*. Prócz takiego profilu powinny wystąpić również *skrzydła o kształcie gaussowskim* (rys. 7.4), wynikające ze szczególnej roli energii kinetycznej w zjawisku rezonansu. Kształt skrzydła można przewidzieć przeprowadzając następujące rozumowanie. Jeśli częstość lasera ω nie spełnia dokładnie warunku (7.42), lecz ma wartość zbliżoną, to na ogół nie wszystkie cząsteczki mogą zaabsorbować dwa fotony o



Rys. 7.4. Kształt linii absorpcyjnej w spektroskopii bezodrzutowej (schematycznie); Γ_0 jest naturalną szerokością linii (profil Lorentza), Γ_d jest szerokością skrzydeł poszerzenia dopplerowskiego (profil Gaussa)

przeciwnych kierunkach progagacji. Mogą to uczynić tylko takie cząsteczki, dla których różnica energii $(E_1 - E_0 - 2\hbar\omega)$ równa jest przesunięciu Dopplera w jednostkach energetycznych, $\pm 2\hbar k \cdot V$. Grupa takich cząsteczek wyznaczona jest dla każdego ω rozkładem Maxwella–Boltzmanna, stąd właśnie taki kształt skrzydeł linii rezonansowej. Ogólny kształt linii z rys. 7.4 został przewidziany przez Wasilenkę [22]. Jeśli natężenie i stan polaryzacji obu fal są takie same, to powierzchnia pod częścią lorentzowską jest dwa razy większa od powierzchni części gaussowskiej. Przez odpowiedni dobór stanu polaryzacji można niekiedy doprowadzić do zniknięcia tła gaussowskiego.



Rys. 7.5. Schemat jedno- i dwufotonowych aktów absorpcji

Prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego ze stanu podstawowego E_0 do stanu wzbudzonego E_2 (rys. 7.5), obliczone za pomocą rachunku zaburzeń, przedstawia następujący wzór:

$$P_{02}^{(2)}(\delta\omega) = \left|\sum_i \frac{1}{\Delta\omega_i} \langle 2|H_a|i\rangle \langle i|H_b|0\rangle + \langle 2|H_b|i\rangle \langle i|H_a|0\rangle\right|^2 \cdot \frac{\Gamma_2}{4\delta\omega^2 + \frac{1}{4}\Gamma_2^2} \quad (7.45)$$

w którym $\delta\omega = \omega - \omega_0$ jest różnicą między częstością lasera a częstością rezonansową, tak że $2\hbar\delta\omega$ jest energetycznym „rozstrojeniem" między „nadajnikiem" a „odbiornikiem"; H_a i H_b są hamiltonianami oddziaływania dipolowego cząsteczki z falą padającą i odbitą, $\hbar\Delta\omega_i = \hbar\omega - (E_i - E_0)$ jest energią rozstrojenia w przejściu jednofotonowym dla każdego ze stanów pośrednich i, Γ_2 jest szerokością spektralną stanu wzbudzonego, $\Gamma_2/(4\delta\omega^2 + \frac{1}{4}\Gamma_2^2)$ jest zaś czynnikiem Lorentza, determinującym kształt krzywej.

Jeśli obie fale elektromagnetyczne, padająca i odbita, są identyczne, tj. mają te same natężenia i stany polaryzacji oraz są „dopasowane" do rezonansu tak, że $\delta\omega = 0$, to prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego upraszcza się do wyrażenia

$$P_{02}^{(2)}(\text{rez}) = \left|\sum_i \frac{1}{\Delta\omega_i} \langle 2|H|i\rangle \langle i|H|0\rangle\right|^2 \frac{16}{\Gamma_2} \quad (7.46)$$

Numeryczne obliczenie $P_{02}^{(2)}(\text{rez})$ wymaga sumowania po wszystkich stanach pośrednich i. Sumę można ograniczyć tylko do jednego poziomu E_1, jeśli deficyt energii $\hbar\Delta\omega_1$ jest znacznie mniejszy od pozostałych i jeśli *siły oscylatora* f_{01} i f_{12} nie są zbyt małe. W takim przypadku zastąpienie operatora H wyrażeniem

szczegółowym prowadzi do wzoru

$$P_{02}^{(2)}(\text{rez}) = \frac{1}{\Gamma_2}\left(\frac{3}{\pi}\cdot\frac{R_0\lambda_{01}\lambda_{12}}{\hbar c}\right)^2\left(\frac{P}{S}\right)^2\frac{\omega_{01}\omega_{12}}{\Delta\omega_1^2}f_{01}f_{12}\times$$
$$\times\left|\langle J_2\,1m_2-q|J_1m_1\rangle\langle J_1\,1m_1-q|J_0m_0\rangle\right|^2 \qquad (7.47)$$

w którym $R_0 = e^2/(4\pi\varepsilon_0 mc^2) = 2{,}8\cdot 10^{-13}$ cm jest klasycznym promieniem elektronu, $\lambda_{01} = 2\pi c/\omega_{01}$ i $\lambda_{12} = 2\pi c/\omega_{12}$ są długościami fal dla przejść jednofotonowych, których siłami oscylatora są f_{01} i f_{12}. P oznacza moc, a S przekrój wiązki lasera. Współczynniki Clebscha–Gordona $\langle J1m-q|Jm\rangle$ można obliczyć z liczb kwantowych J i m każdego z trzech poziomów 0, 1, 2 oraz ze stanu polaryzacji q fali ($q = +1,\ 0,\ -1$). W najczęściej spotykanych przypadkach kwadrat iloczynu tych współczynników jest rzędu 0,1. Jeśli przyjmiemy $\Delta\omega_1/\omega_{01} \cong \Delta\omega_1/\omega_{12} \cong 0{,}1$; $f_{01} \cong f_{12} \cong 0{,}1$; $\lambda_{01} \cong \lambda_{12} = 600$ nm; $\Gamma_2 = 10^8\ \text{s}^{-1}$, to $P/S = 1\ \text{W}\cdot\text{mm}^2$ prowadzi do rezultatu

$$P_{02}^{(2)}(\text{rez}) = 1\ \text{s}^{-1}$$

Ponieważ w rezonansie uczestniczą wszystkie cząsteczki (a nie tylko grupa o określonej prędkości), liczba wzbudzeń jest dostatecznie duża dla wykonania pomiarów. Warto zwrócić uwagę, że możliwie silne zmniejszenie przekroju wiązki lasera (ogniskowanie) zwiększa sygnał. Wprawdzie liczba cząsteczek objętych wiązką maleje proporcjonalnie do S, jednak $P_{02}^{(2)}$ wzrasta proporcjonalnie do S^{-2}.

Na zakończenie tego krótkiego opisu spektroskopii bezodrzutowej wypada wspomnieć jeszcze o korzyściach, płynących z zastosowania tej metody. Zniknięcie odrzutu odpowiada takiej sytuacji, jaką mielibyśmy obserwując proces absorpcji lub emisji cząsteczki bez zmiany jej prędkości. Prowadzi to do pojawienia się *bardzo wąskich linii*, których częstości można wyznaczyć z dużą dokładnością. Tym samym możliwe jest podwyższenie dokładności w określeniu takich stałych fizycznych, jak *masy zredukowanej*, czy *momentu bezwładności* cząsteczki. Z drugiej strony możliwe staje się uzyskanie wniosków dotyczących wpływu *składu izotopowego*, *konformacji*, a także wpływu *oddziaływań międzycząsteczkowych* na czasy życia w stanach wzbudzonych lub na prawdopodobieństwo przejścia spektralnego.

Pierwszymi zbadanymi tą metodą cząsteczkami były:

1) w podczerwieni: CH_3F [24, 25] i NH_3 [26];
2) w nadfiolecie: C_6H_6 (benzen) [27].

7.4. Drgania wewnętrzne cząsteczki w krysztale

W spektroskopii cząsteczki izolowanej zakłada się, iż mamy do czynienia z mniej lub więcej symetrycznym zbiorem atomów, połączonych z sobą wiązaniami chemicznymi. Przypisanie cząsteczki do określonej punktowej grupy symetrii pozwala – jak widzieliśmy – na ustalenie reguł wyboru, tj. pozwala przewidzieć liczbę i symetrię dozwolonych przejść w podczerwieni, przy czym warunkiem

wystąpienia przejścia optycznego jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki pod wpływem zmiennego pola elektrycznego fali elektromagnetycznej.

W zasadzie niewiele się zmienia w tym obrazie, jeśli interesującą nas cząsteczkę umieścimy w krysztale. Ponieważ energia wiązania atomów przewyższa o rząd wielkości energię oddziaływań międzycząsteczkowych, *częstości drgań wewnętrznych cząsteczek w fazie stałej ulegają jedynie niewielkim przesunięciom w porównaniu z drganiami cząsteczki swobodnej.* Przesunięcia te wynikają z faktu, że kryształ stanowi ośrodek, traktowany zwykle jako medium ciągłe, o przenikalności dielektrycznej większej od jedności. Anizotropia przenikalności powoduje — jak widzieliśmy — anizotropię pola lokalnego, co w spektroskopii interpretuje się jako lokalną symetrię cząsteczki w krysztale. Inaczej mówiąc, uważa się, że *efektywna symetria w sieci jest taka, jak symetria węzła, który zajmuje cząsteczka w określonej strukturze.* Uważa się też, że lokalna symetria węzła rozciąga się na obszar całej cząsteczki. Relacje między symetrią węzła a symetrią cząsteczki swobodnej prowadzą do pewnej modyfikacji reguł wyboru, którymi zajmiemy się w tym paragrafie. Dalszą konsekwencją, wynikającą z niższej na ogół symetrii węzła, jest fakt, że niekiedy *przejścia zabronione dla cząsteczki swobodnej mogą być dozwolone dla cząsteczki w krysztale.* Może się także zdarzyć, że pole krystaliczne znosi degenerację stanu wzbudzonego, któremu opowiada dwu- lub trzywymiarowa reprezentacja; efekty te noszą nazwę rozszczepienia statycznego.

Inny rodzaj rozszczepienia pojawia się w związku z tym, że w komórce elementarnej zawartych jest Z cząsteczek, stanowiących układ Z sprzężonych z sobą oscylatorów o identycznych właściwościach. *Oddziaływania* tych *oscylatorów* między sobą w stanie wzbudzonym *prowadzą do rozszczepienia każdego drgania na Z składowych,* z których nie wszystkie muszą być obserwowalne. Ostatnia wreszcie — i może najważniejsza w zastosowaniach — różnica między stanem krystalicznym a stanem gazowym polega na tym, że wzbudzone w krysztale oscylatory stanowią układ dipoli, wykazujący wiele cech „gazu zorientowanego". *Stany wzbudzone możemy wywołać i analizować za pomocą promieniowania spolaryzowanego,* co rozszerza możliwość poznania właściwości poszczególnych oscylatorów. Zajmiemy się opisem tych zjawisk nieco bardziej szczegółowo, poczynając od modyfikacji reguł wyboru.

Translacyjna symetria sieci przestrzennej nie jest cechą interesującą w spektroskopii cząsteczki. Jeśli przyjmiemy, że górna granica widma częstości drgań wewnętrznych cząsteczki wynosi 10^4 cm^{-1}, to takiej częstości odpowiada fala o długości 10^3 nm. Na tym odcinku mieści się 10^3 komórek elementarnych o przeciętnym wymiarze krawędzi 1 nm. Wynikająca stąd różnica faz między sąsiednimi komórkami elementarnymi, wywołana zmiennym polem elektrycznym fali, jest rzędu $2\pi \cdot 10^{-3}$ rad $= 0{,}4°$ i może być zaniedbana. Wobec tego *w problemie analizy drgań wewnętrznych cząsteczki w krysztale znaczenie ma jedynie zawartość jednej komórki elementarnej.* Upraszcza to znacznie reprezentację kryształu z punktu widzenia zasad symetrii, rozkład materii wewnątrz komórki opisywany jest bowiem przez grupę symetrii komórki elementarnej, G_c, wprowadzoną w rozdz. 4. G_c niekoniecznie musi być grupą punktową, ponieważ często obejmuje operacje odbicia lub obrotu połączone z nieprymitywną translacją. Jeśli i te translacje

opuścimy, to G_c staje się punktową grupą symetrii komórki elementarnej, G_k. Właśnie to pojęcie jest najczęściej używane w spektroskopii kryształów. G_k obejmuje, oczywiście, operacje symetrii zawarte w grupie punktowej węzła, G_s.

G_s składa się z operacji symetrii właściwych węzłowi, w którym przypada środek masy cząsteczki, i zawsze jest grupą punktową. Jeśli węzeł położony jest w miejscu zupełnie dowolnym (położenie ogólne), to odpowiada mu trywialna grupa punktowa C_1, zawierająca jedynie element tożsamości, E. Środek masy może też zajmować położenie szczególne, tj. leżeć na jakimś elemencie symetrii, a nawet przypadać w punkcie przecięcia kilku elementów. Węzłowi odpowiada wówczas grupa symetrii właściwa symetrii położenia szczególnego. Zdarza się często, iż komórka elementarna może być obsadzona na kilka sposobów, zależnie między innymi od grupy punktowej węzła i cząsteczki. Sądzi się nawet, że w pewnych przypadkach tych sposobów obsadzeń może być bardzo dużo. Na przykład, węzła o symetrii C_i nie może na ogół zajmować cząsteczka nie posiadająca centrum symetrii. Zgodnie z tą zasadą zbudowane są kryształy benzenu, naftalenu, antracenu: środek masy tych cząsteczek pokrywa się z centrum symetrii kryształu. Czy jednak nie można zbudować centrosymetrycznego kryształu z cząsteczek niecentrosymetrycznych? Okazuje się, że w pewnych przypadkach jest to możliwe. Na przykład cząsteczki pentachlorofenolu [28] lub pentachlorobenzenotiolu [29] nie mają centrum symetrii, a jednak w fazach wysokotemperaturowych tych substancji zajmują położenia C_i. Jak się wydaje, struktury tych substancji mogą być realizowane w połączeniu z nieuporządkowaniem cząsteczki względem normalnej do pierścienia benzenowego. Każdy podstawnik pierścienia zajmuje w strukturze jedno z sześciu położeń z prawdopodobieństwem 1/6, a centrum symetrii kryształu realizowane jest statystycznie.

Grupa wymienna G_w, wprowadzona w rozdz. 4, jest zbiorem operacji wiążących położenia atomów symetrycznie równoważnych w komórce elementarnej; podobnie jak G_c, G_w obejmuje także operacje połączone z translacją o ułamek periodu sieci. Jeśli je opuścimy, to G_w przechodzi w punktową grupę wymienną G_I, wprowadzoną przez Kopelmana [30]. Wszystkie trzy grupy punktowe G_k, G_I oraz G_s spełniają relację

$$G_k = G_I \cdot G_s \tag{7.48}$$

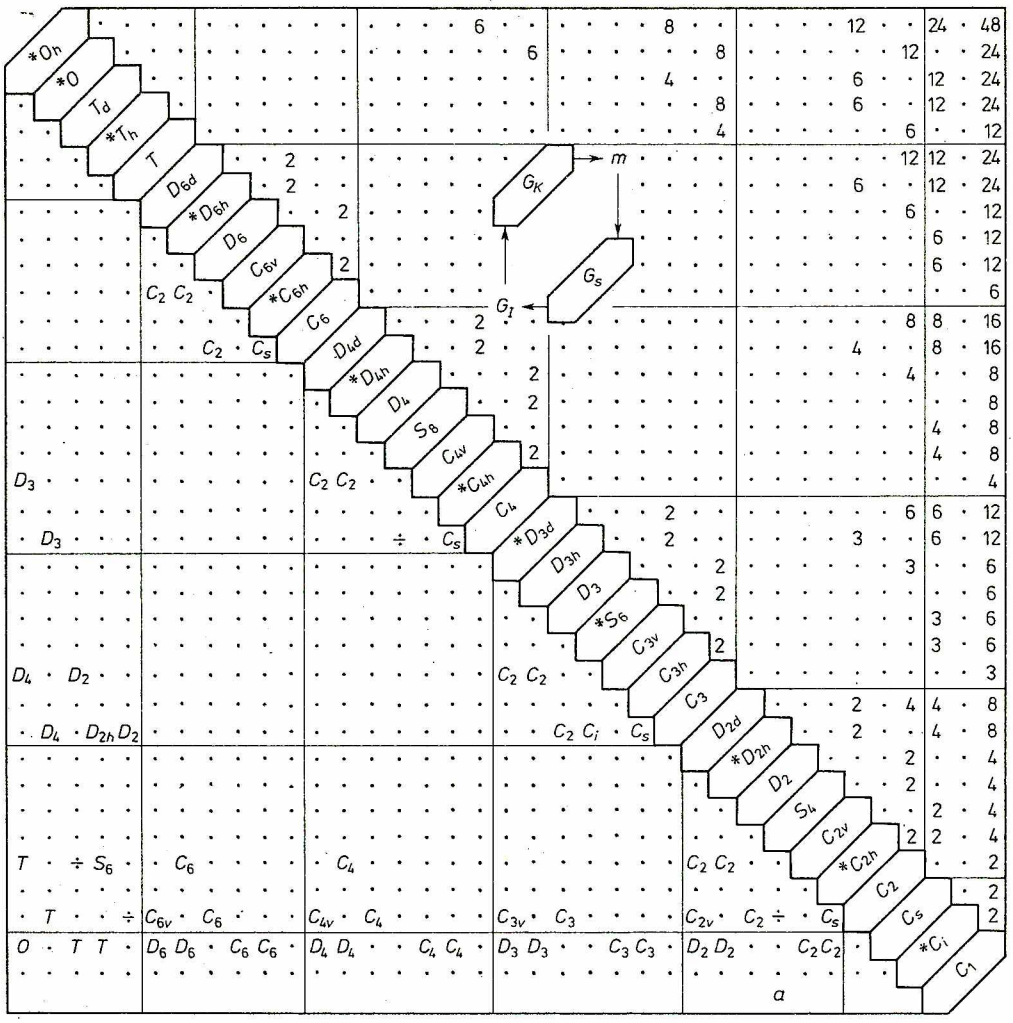
Warto zauważyć, że symetria węzła, określona operacjami grupy G_s, nie musi być identyczna z symetrią cząsteczki swobodnej, G_M; G_M jest zazwyczaj wyższego rzędu niż G_s. W najogólniejszym sformułowaniu relacja między G_M, G_s i G_k jest następująca: G_s musi być podgrupą G_k i jednocześnie G_M

$$G_M \supset G_s \subset G_k \tag{7.49}$$

Dopuszczalna symetria węzła i liczba obsadzeń Z przy zadanej grupie punktowej komórki elementarnej może być odczytana z opisu grup przestrzennych, zamieszczonego w Międzynarodowych Tabelach Rentgenografii (por. rozdz. 3). Podaje je również w zestawieniu tabelarycznym Halford [31]. Najwygodniej jednak korzystać z nomogramu opracowanego przez Ryttera [32] i przytoczonego po niewielkim uproszczeniu w tab. 7.7 (opuszczono grupy punktowe, zawierające

Tabela 7.7

Grupy węzła w skończonych grupach punktowych (oprac. według [32])



Krotność węzła (m) podana jest w górnej prawej części, a grupa wymienna (G_I) w dolnej lewej części względem przekątnej. Sposób odczytu relacji między G_k, G_s, G_I oraz m ukazuje schemat u góry tabeli. Gwiazdka oznacza zasadę wzajemnego wykluczania przejść aktywnych w widmie Ramana i w widmie IR. Kropka oznacza brak relacji, znak $\div$ wskazuje zaś, że żadna z grup wymiennych nie spełnia równania (7.48). Litera a podaje, że $G_I = G_k$ dla $G_s = C_1$.

pięciokrotną oś symetrii). Liczby nad przekątną nomogramu podają krotność obsadzenia komórki elementarnej, przy czym symetrię węzła określa za każdym razem grupa punktowa G_s w kierunku pionowym w dół. Symbole pod przekątną oznaczają punktowe grupy wymienne, G_I.

Z nomogramu możemy odczytać, na przykład, że komórka elementarna o symetrii grupy punktowej D_{2h} może być obsadzona na trzy sposoby, a mianowicie

(informacje znajdujemy zawsze w miejscu przecięcia określonego wiersza z określoną kolumną; jeśli w tym miejscu występuje kropka to oznacza to, że postawionego zadania zrealizować nie można):

1) możemy obsadzić tę komórkę dwiema identycznymi cząsteczkami o symetrii C_{2v}, przy czym symetria tego obsadzenia będzie odpowiadać symetrii grupy punktowej C_2,

2) w takiej samej komórce możemy mieć cztery cząsteczki w węzłach o symetrii C_s, przy czym ich rozkład będzie miał symetrię D_2,

3) w komórce elementarnej możemy rozmieścić osiem cząsteczek asymetrycznych (C_1), a symetrią ich rozkładu będzie D_{2h}.

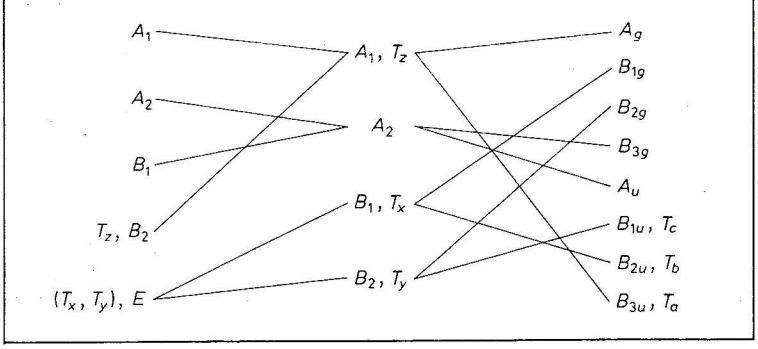
Zapis (7.49) oznacza, że *w spektroskopii poszukujemy odpowiedniości między reprezentacjami grupy punktowej węzła i swobodnej cząsteczki oraz między reprezentacjami węzła i komórki elementarnej*. Tego typu korelacje między różnymi grupami punktowymi mają znaczenie ogólniejsze i podawane są w dziełach specjalistycznych z zakresu teorii grup; przytoczone są również w monografii Wilsona, Deciusa i Crossa [6]. Niech jako przykład posłuży kryształ o symetrii grupy punktowej komórki elementarnej D_{2h}. Przyjmiemy dalej, że komórka obsadzona jest dwiema cząsteczkami, symetria węzła będzie zatem C_{2v} (tab. 7.7), sama zaś cząsteczka niech ma symetrię D_{2d}. Diagram korelacyjny, opracowany na podstawie monografii [6], przedstawiony jest w tab. 7.8. Z tego diagramu możemy odczytać następujące informacje:

1) Kierunkom przejść spektroskopowych w cząsteczce T_x, T_y, T_z odpowiadają kierunki przejść spektroskopowych w krysztale T_a, T_b, T_c, równoległe do odpowiednich osi krystalograficznych a, b, c. Zwróćmy uwagę na fakt, że drganie typu E w cząsteczce swobodnej ma moment przejścia leżący w płaszczyźnie xy, ale jego szczegółowy kierunek nie może być określony na podstawie zasad symetrii.

Tabela 7.8

Diagram korelacyjny między grupami punktowymi D_{2d} (cząsteczka), C_{2v} (węzeł) i D_{2h} (komórka elementarna)

Grupa punktowa cząsteczki swobodnej D_{2d}	Grupa punktowa węzła C_{2v}	Grupa punktowa komórki elementarnej D_{2h}



2) Przejścia typu A_1, zabronione w cząsteczce, dopuszczone są symetrią węzła i mogą się pojawić w krysztale jako słabe przejścia o symetrii B_{3u}, tj. o polaryzacji wzdłuż osi a kryształu.

3) Przejścia typu A_2 są zabronione w cząsteczce i nie mogą też wystąpić w krysztale. Podobnie rzecz się ma z przejściami typu B_1.

4) Przejścia B_2 dopuszczone są przez symetrię cząsteczki i węzła i pojawią się w krysztale jako silne przejścia o symetrii B_{3u}.

5) Przejścia typu E zostaną rozszczepione przez symetrię węzła. Przy wystarczająco dużej zdolności rozdzielczej spektrofotometru pojawią się w widmie IR dwa osobne maksima o symetrii B_{1u} i B_{2u} o różnych polaryzacjach. Jest to przypadek rozszczepienia statycznego.

Obecność większej liczby identycznych oscylatorów elementarnych w cząsteczce lub komórce elementarnej prowadzi nas do problemu tak zwanych *oscylatorów sprzężonych*. Wynika on stąd, że *jeśli częstości dwóch lub więcej oscylatorów są identyczne, to są one wzbudzane równocześnie, a wtedy również fazy drgań nie mogą być dowolne*, lecz muszą spełniać określone reguły symetrii. Zagadnienie oscylatorów sprzężonych, opisane szczegółowo w znakomitej monografii Davydova [33], prowadzi do zrozumienia zagadnienia ekscytonów. Przedstawimy tu niektóre wyniki tej teorii.

Rozważmy wpierw dla przypomnienia elementarny problem dwóch oscylatorów sprzężonych. Dla uproszczenia przyjmiemy, że masy obu oscylatorów są identyczne, $m_1 = m_2 = m$, a wobec identyczności stałych siłowych, $k_1 = k_2 = k$, również częstości drgań w stanie swobodnym są takie same, $\omega_{01} = \omega_{02} = \omega_0$. Jeśli a_1 i a_2 oznaczają współrzędne ruchu, to całkowitą energię układu można przedstawić w następujący sposób:

$$E = \tfrac{1}{2} m\dot{a}_1^2 + \tfrac{1}{2} m\dot{a}_2^2 + \tfrac{1}{2} k a_1^2 + \tfrac{1}{2} k a_2^2 + \gamma a_1 a_2 \tag{7.50}$$

Kropka oznacza różniczkowanie względem czasu, $\gamma a_1 a_2$ zaś jest energią sprzężenia – przyjęto proporcjonalność do iloczynu współrzędnych. Równania ruchu mają postać

$$\begin{aligned} \ddot{a}_1 + \omega_0^2 a_1 + \frac{\gamma}{m} a_2 &= 0 \\ \ddot{a}_2 + \omega_0^2 a_2 + \frac{\gamma}{m} a_1 &= 0 \end{aligned} \tag{7.51}$$

Jeśli założymy rozwiązanie periodyczne typu

$$a_k = a_{k0} \exp[i\omega t] \tag{7.52}$$

gdzie i jest jednostką urojoną, a_{k0} zaś amplitudą ruchu, $k = 1, 2$, to otrzymamy układ dwóch równań jednorodnych. Warunkiem istnienia nietrywialnych rozwiązań dla amplitudy jest znikanie wyznacznika układu

$$(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2) - \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 = 0$$

Stąd otrzymujemy

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{\gamma}{m}$$
$$\omega_2^2 = \omega_0^2 + \frac{\gamma}{m} \tag{7.53a}$$

Podstawienie wyrażeń (7.53a) do rozwiązań równań ruchu prowadzi do związków między amplitudami ruchu obu oscylatorów sprzężonych, a mianowicie

$$\begin{aligned} &\text{dla } \omega_1 \quad a_{20} = -a_{10} \\ &\text{dla } \omega_2 \quad a_{20} = \quad a_{10} \end{aligned} \tag{7.53b}$$

Częstości niższej (ω_1) odpowiada więc drganie antysymetryczne, wyższej zaś (ω_2) – drganie symetryczne.

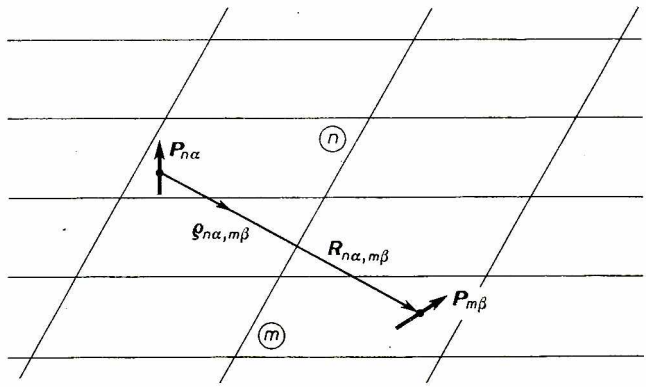
Przejdźmy teraz do opisu widma drgań wewnętrznych cząsteczki w krysztale. Niech wskaźniki α, β numerują cząsteczki, a n, m komórki elementarne. Jeśli ładunek elementarny oznaczymy przez q, siłę oscylatora przez f (jest to współczynnik korekcyjny, bezwymiarowy i mniejszy od jedności, dopasowujący prawdopodobieństwo przejścia do natężenia przejścia), to moment dipolowy cząsteczki w komórce n możemy zapisać następująco:

$$\boldsymbol{P}_{n\alpha} = q\sqrt{f}\, e_\alpha a_{n\alpha} \tag{7.54}$$

przy czym e oznacza wektor jednostkowy w kierunku $\boldsymbol{P}$, a oznacza obecnie współrzędną normalną, zdefiniowaną jako iloczyn masy oscylatora i przesunięcia. Ponieważ mamy Z cząsteczek w komórce elementarnej oraz $N = N_1 N_2 N_3$ komórek w krysztale, całkowita energia $Z \cdot N$ drgających oscylatorów wyniesie

$$2E = \sum_{n,\alpha} \dot{a}_{n\alpha}^2 + \omega_0^2 \sum_{n,\alpha} a_{n\alpha}^2 + \sum_{n,\alpha}{}' \sum_{m,\beta}{}' R_{n\alpha,m\beta}^{-2} [\boldsymbol{P}_{n\alpha} \boldsymbol{P}_{m\beta} -$$
$$- 3(\boldsymbol{P}_{m\beta} \boldsymbol{\varrho}_{n\alpha,m\beta})(\boldsymbol{P}_{n\alpha} \boldsymbol{\varrho}_{n\alpha,m\beta})] \tag{7.55}$$

$\boldsymbol{R}_{n\alpha,m\beta}$ jest odległością obu oddziałujących dipoli, a $\boldsymbol{\varrho}_{n\alpha,m\beta}$ wektorem jednostkowym w kierunku $\boldsymbol{R}$ (rys. 7.6). Prim przy znaku sumy oznacza, że opuszczamy wyrazy, dla których $n = m$ i $\alpha = \beta$.



Rys. 7.6. Oznaczenia wektorów w sieci prostej

Przyjmijmy, że równanie ruchu oscylatora α

$$\ddot{a}_{n\alpha} + \omega_0^2 a_{n\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{m,\beta}' \frac{q^2 f}{R^3_{n\alpha,m\beta}} a_{m\beta} [e_\alpha e_\beta - 3(e_\beta \varrho_{n\alpha,m\beta})(e_\alpha \varrho_{n\alpha,m\beta})] = 0 \tag{7.56}$$

ma rozwiązanie w postaci fali biegnącej, co odpowiada ruchowi wzbudzenia we wnętrzu kryształu

$$a_{n\alpha} = a_\alpha \exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - \omega t)] \tag{7.57}$$

gdzie $\boldsymbol{k}$ jest wektorem falowym, $\boldsymbol{r}$ jest zaś wektorem sieci prostej, której periodami są krawędzie komórki elementarnej. Podstawienie wyrażenia (7.57) do równ. (7.56) prowadzi do zbioru liniowych równań jednorodnych, określającego zbiór wartości amplitud a_α

$$(\omega_0^2 - \omega^2) a_\alpha + \sum_\beta^Z \Gamma_{\alpha\beta} a_\beta = 0 \tag{7.58}$$

$\Gamma_{\alpha\beta}$ jest tensorem, opisującym oddziaływania międzycząsteczkowe typu dipol–dipol, przy czym jego składowe są funkcją wektora falowego $\boldsymbol{k}$

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \sum_m^N{}' \frac{q^2 f}{2R^3_{n\alpha,m\beta}} \exp[i(\boldsymbol{r}_m - \boldsymbol{r}_n)\boldsymbol{k}] [e_\alpha e_\beta - 3(e_\beta \varrho_{n\alpha,m\beta})(e_\alpha \varrho_{n\alpha,m\beta})] \tag{7.59}$$

$\Gamma_{\alpha\alpha}$ rozumieć będziemy jako wpływ otoczenia na cząsteczkę w węźle α. Ponieważ wymiarem Γ jest s^{-2}, $\Gamma_{\alpha\alpha}$ można uważać za zmianę kwadratu częstości, wywołaną umieszczeniem oscylatora w ośrodku o przenikalności dielektrycznej $\varepsilon \neq 1$. Zakładając promień sumowania oddziaływań dipolowych 5 nm, tj. przeciętnie 7 stałych sieciowych, oraz $|\boldsymbol{k}| = \pi \cdot 100\ \mathrm{cm}^{-1}$, będziemy mieli różnicę faz, wytworzoną przez falę między środkiem a peryferiami kuli sumowania, równą $\pi \cdot 10^{-4}$ rad. Jest to tak mało, że praktycznie czynnik wykładniczy w równ. (7.59) można dla kryształów molekularnych przyjąć za równy jedności, a elementy $\Gamma_{\alpha\beta}$ uznać za rzeczywiste.

Rozwiązanie układu równań jednorodnych (7.58) prowadzi do zbioru częstości własnych

$$\omega_\sigma^2 = \omega_\sigma^2(k) \qquad \sigma = 1, 2, \ldots, Z \tag{7.60}$$

z których każda zależy od wektora falowego. Wektor $\boldsymbol{k}$ przyjmuje N dyskretnych wartości

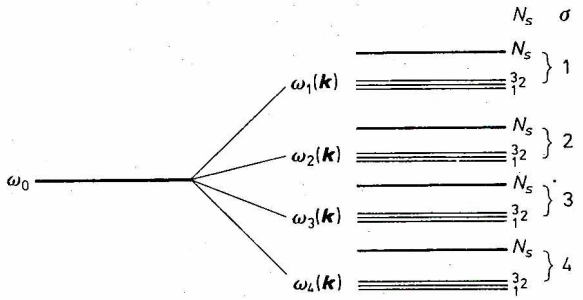
$$k_s = \frac{\pi}{a_s}, \frac{2\pi}{a_s}, \ldots, \frac{N_s \pi}{a_s} \qquad s = 1, 2, 3 \tag{7.61}$$

tak że *każdej częstości własnej cząsteczki swobodnej odpowiada w krysztale quasiciągłe pasmo* (rys. 7.7).

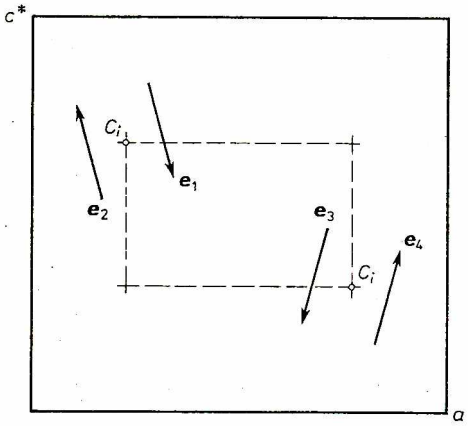
Rozważmy trochę bardziej szczegółowo przypadek obsadzenia jednoskośnej komórki elementarnej C_{2h} czterema cząsteczkami ($Z = 4$). Rozkład wektorów jednostkowych oddziałujących dipoli przedstawiony jest na rys. 7.8. Przyjmiemy, że składowe tensora oddziaływań, $\Gamma_{\alpha\beta}$, spełniają następujące warunki, wynikające z

symetrii rozkładu wektorów:

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} &= \Gamma_{22} = \Gamma_{33} = \Gamma_{44} = \Gamma_1 \\ \Gamma_{12} &= \Gamma_{34} = \Gamma_2 \\ \Gamma_{13} &= \Gamma_{24} = \Gamma_3 \\ \Gamma_{14} &= \Gamma_{23} = \Gamma_4 \end{aligned} \tag{7.62}$$



Rys. 7.7. Schemat rozszczepienia poziomu energetycznego (ω_0) w sieci krystalicznej



Rys. 7.8. Rozkład molekularnych wektorów momentu przejścia w komórce elementarnej (przykład)

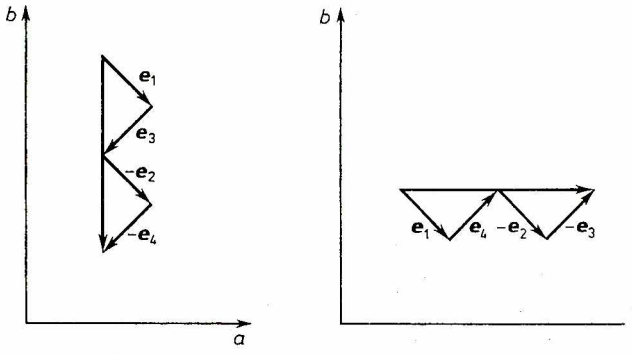
Przy takich założeniach układ równań liniowych (7.58) może być rozwiązany, przy czym otrzymujemy następujące częstości własne:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 + \Gamma_2 + (\Gamma_3 + \Gamma_4) \\ \omega_2^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 + \Gamma_2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) \\ \omega_3^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 - \Gamma_2 + (\Gamma_3 - \Gamma_4) \\ \omega_4^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 - \Gamma_2 - (\Gamma_3 - \Gamma_4) \end{aligned} \tag{7.63}$$

i wektory własne

$$\begin{aligned} a'_1 &= B_1(e_1+e_2+e_3+e_4) & \sum P_\alpha &= 0 \\ a'_2 &= B_2(e_1+e_2-e_3-e_4) & \sum P_\alpha &= 0 \\ a'_3 &= B_3(e_1-e_2+e_3-e_4) & \sum P_\alpha &\| b \\ a'_4 &= B_4(e_1-e_2-e_3+e_4) & \sum P_\alpha &\perp b \end{aligned} \tag{7.64}$$

Dokonana analiza prowadzi do wniosku, że *sprzężenie drgań czterech cząsteczek w komórce elementarnej prowadzi do rozszczepienia każdej częstości na cztery składowe* (dalsze rozszczepienie, wynikające z *quasi*-ciągłej struktury częstości, pomijamy), *z których dwie nie wykazują zmiany wypadkowego momentu dipolowego i nie mogą być aktywne w IR. Dla pozostałych dwóch składowych kierunek momentu przejścia jest odpowiednio równoległy lub prostopadły do krystalograficznej osi b* (rys. 7.9).



Rys. 7.9. Wypadkowe momenty przejścia dla całej komórki elementarnej

Trochę inny wynik otrzymujemy z zastosowania teorii grup do analizy tego przypadku. Komórka elementarna C_{2h} ma elementy symetrii $C_2 \| b(y)$, $\sigma_h \perp b$, I, E. Wobec tego tabela charakterów ma następującą postać:

Typ drgania	E	$C_2^{(b)}$	σ_h	I	Aktywność IR	Aktywność R
A_g	1	1	1	1	–	R_y
A_u	1	1	−1	−1	$T_y(\|b)$	–
B_g	1	−1	−1	1	–	R_x, R_z
B_u	1	−1	1	−1	T_x, $T_z(\perp b)$	–
Γ_R	12	0	4	0		

Rozkład reprezentacji redukowalnej Γ_R zgodnie z równ. (7.11) prowadzi do wyniku

$$\Gamma_R = 4A_g + 2A_u + 2B_g + 4B_u$$

Po odjęciu typów akustycznych $(A_u + 2B_u)$ otrzymujemy

$$\Gamma_R = 4A_g + A_u + 2B_g + 2B_u \tag{7.65}$$

Wynik ten wskazuje na istnienie jednego przejścia o polaryzacji równoległej do osi b, lecz dwóch przejść o polaryzacji prostopadłej. Niezgodność z poprzednim wynikiem spowodowana jest prawdopodobnie zbyt daleko idącym uproszczeniem założeń (7.62).

Prócz wzbudzeń kolektywnych typu optycznego, z którymi mamy do czynienia w spektroskopii, istnieją też inne wzbudzenia kolektywne, które są koherentnymi ruchami dużej liczby wzbudzeń elementarnych. Przykładami mogą być fale akustyczne, akustyczno-elektryczne i magnetyczno-hydrodynamiczne różnych typów. Ogólnie biorąc, *wzbudzenia elementarne* można podzielić na następujące typy [34]:

1. *Wzbudzenia typu Bosego*, tj. podlegające statystyce Bosego–Einsteina:
   fotony,
   fonony podłużne i poprzeczne,
   librony,
   fonony i rotony w nadciekłym helu (He II),
   fale spinowe w materiałach magnetycznych,
   ekscytony w półprzewodnikach i kryształach molekularnych.
2. *Wzbudzenia typu Fermiego*, tj. podlegające statystyce Fermiego–Diraca:
   elektrony przewodnictwa i dziury w półprzewodnikach,
   quasi-cząstki w metalach, nadprzewodnikach i w ciekłym He III,
   polarony w półprzewodnikach i kryształach molekularnych.

Z kolektywnymi wzbudzeniami mamy do czynienia w spektroskopii przede wszystkim wówczas, gdy absorpcja materiału jest duża. Przy dużej gęstości stanów wzbudzenia następuje kolektywizacja ich ruchu, co w języku teorii grup sprowadza się do konieczności opisu ruchu przez podanie modusów drgań ciała stałego. Owe modusy mają określone częstości i wektory propagacji, których kierunki w krysztale zależą od symetrii sieci i – jak widzieliśmy – w znacznym stopniu mogą być przewidywane regułami wyboru.

7.5. Model gazu zorientowanego w spektroskopii

Poprzednio rozważaliśmy przypadek silnego sprzężenia drgań oscylatorów w komórce elementarnej, prowadzącego do kolektywnego modusu drgań wszystkich cząsteczek w krysztale pod postacią fali biegnącej (ekscytonu). Jeśli jednak absorpcja jest słaba, to *stan wzbudzenia kryształu możemy traktować jako zbiór wzbudzeń elementarnych*, oddziałujących słabo lub nie oddziałujących na siebie wzajemnie. Poszczególne akty absorpcji z wytworzeniem cząsteczek w stanie wzbudzonym następują wówczas niezależnie i warunki fazowe nie odgrywają roli. Absorpcja uzależniona jest natomiast od geometrycznych związków między kierunkami momentów przejścia w elemencie strukturalnym (atomie, cząsteczce, jonie) a kierunkiem wektora $\boldsymbol{E}$ padającej fali elektromagnetycznej. Taki obraz absorpcji przypo-

mina zjawisko scyntylacji, a rozkład przestrzenny wzbudzonyoh dipoli jest przykładem „gazu zorientowanego".

Model gazu zorientowanego, który tu opiszemy, polega na powiązaniu doświadczalnie zmierzonej absorpcji określonego typu oscylatorów w krysztale molekularnym z przewidywaniami wielkości absorpcji, jakich możemy oczekiwać na podstawie znajomości struktury tego kryształu.

Aby porównanie to mogło mieć charakter ilościowy, pomiary natężenia pasma absorpcyjnego muszą spełniać pewne warunki. Najważniejszymi z nich są:

1. *Wiązka promieniowania spolaryzowanego musi padać na kryształ w taki sposób, by wektor* $\boldsymbol{E}$ *fali leżał w jednej z płaszczyzn optycznych kryształu.* Płaszczyzną optyczną jest taka płaszczyzna, która przechodzi przez dwie osie główne indykatrysy. Przy innej orientacji wektora $\boldsymbol{E}$ następuje rozszczepienie wiązki w momencie wejścia do kryształu na dwa promienie, z których każdy porusza się z inną prędkością i jest absorbowany w różny sposób. Wynik takiego pomiaru nie ma sensownej interpretacji fizycznej (por. p. 6.2). Ponadto będziemy rozważać wyłącznie przypadek prostopadłego padania wiązki na płytkę krystaliczną.

2. *Część promieniowania ulega odbiciu na granicy faz powietrze/kryształ.* W celu wyeliminowania błędów stąd pochodzących najlepiej umieścić na drodze wiązki odniesienia możliwie cienką płytkę z tego samego materiału i w tej samej orientacji, co na drodze wiązki pomiarowej. Wyniki pozbawione błędów pochodzących z odbicia można również otrzymać przez wykonanie pomiarów natężenia pasma dla szeregu płytek o różnych grubościach i zastosowanie prawa Lamberta (7.66).

3. Pomiar natężenia wiązki wchodzącej do kryształu, I_0, oraz wiązki opuszczającej kryształ, I_t, pozwala zgodnie z prawem Lamberta na określenie współczynnika absorpcji k materiału przy określonej częstości wiązki padającej

$$k(\nu) = \frac{2{,}303}{d} \log(I_0/I_t) \tag{7.66}$$

Miarą integralnego natężenia pasma jest wyrażenie

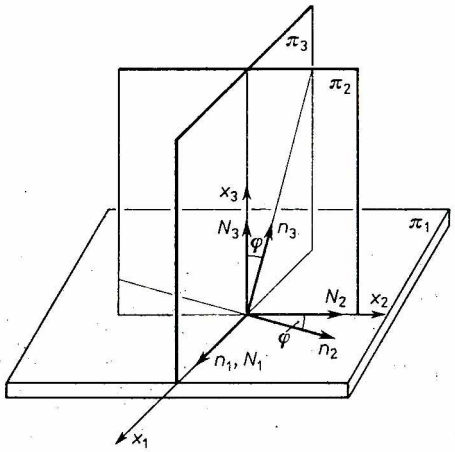
$$A^{(a)} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} k(\nu)\, d\nu \cong C k^{(a)}_{max} H^{(a)} \tag{7.67}$$

w którym k_{max} jest współczynnikiem absorpcji w maksimum pasma, H – jego szerokością połówkową, a C pewną stałą, nie mającą znaczenia dla dalszych rozważań. Wskaźnik „a" oznacza, że mierzone wielkości są pozorne. Zawierają one błędy eksperymentalne, wynikające ze skończonej szerokości spektralnej wiązki promieniowania, opuszczającej monochromator. *W celu uzyskania „prawdziwych" parametrów pasma* $A^{(t)}$, $k^{(t)}_{max}$ i $H^{(t)}$, *trzeba zastosować jedną z procedur korekcyjnych,* na przykład podaną przez Ramsaya [35].

Przytoczone dotąd uwagi dotyczyły eksperymentalnych warunków pomiaru natężenia pasma. Po wykonaniu pomiarów dla dwóch prostopadłych kierunków optycznych płytki, x_1 i x_2, oraz zastosowaniu procedury korekcyjnej możemy otrzymać wielkość, zwaną doświadczalnym dichroizmem pasma

$$R^{(d)}_{1/2} = \frac{A^{(t)}_1}{A^{(t)}_2} \tag{7.68}$$

Liczba ta charakteryzuje anizotropię absorpcji określonego typu oscylatorów dla wybranych dwóch kierunków pomiaru. Jeśli znamy strukturę kryształu i orientację osi idykatrysy, to kierunki te mogą być łatwo zorientowane względem osi krystalograficznych. W takim przypadku możliwe jest obliczenie wielkości dichroizmu, $R^{(0)}_{1/2}$, z danych strukturalnych przy zastosowaniu modelu gazu zorientowanego dla wielkości wektorowej (por. p. 4.3).



Rys. 7.10. Orientacja optyczna płytki wyciętej w płaszczyźnie (001) układu jednoskośnego

W celu sprecyzowania sytuacji weźmy pod uwagę płytkę, przedstawioną na rys. 7.10; n_1, n_2, n_3 oznaczają główne współczynniki refrakcji, a N_1, N_2, N_3 są współczynnikami refrakcji wzdłuż osi układu współrzędnych $x_1\, x_2\, x_3$, związanego z płytką. Przypuśćmy, że $n_1 \| x_1$, lecz n_2 nie leży w płaszczyźnie płytki. Z sytuacją taką spotykamy się, na przykład, w płaszczyźnie (001) układu jednoskośnego – w tej orientacji $x_1 \| b$. Aby napisać wyrażenie na dichroizm, trzeba wziąć pod uwagę następujące fakty:

1) *Promień świetlny* $\boldsymbol{E} \| x_1$ *przebywa w krysztale drogę optyczną o innej długości niż promień* $\boldsymbol{E} \| x_2$. Długość drogi optycznej wynosi [p. równ. (4.69)]

$$\Gamma_i = d_i\, n_i$$

gdzie d_i jest efektywną grubością kryształu. Zgodnie z równ. (6.29) mamy

$$d_i = d_0 / \cos \xi_i \tag{7.69}$$

przy czym d_0 jest geometryczną grubością płytki, ξ zaś kątem zawartym między $\boldsymbol{D}$ i $\boldsymbol{E}^{(k)}$ fali wewnątrz kryształu (por. rys. 6.7). Poprawka stąd wynikająca powinna się znaleźć w mianowniku w celu zrównania dróg optycznych dla obu kierunków x_1 i x_2.

2) *Orientacja wektora* $\boldsymbol{E}^{(k)}$ *względem* x_i *jest na ogół inna niż wektora* $\boldsymbol{E}$ *w powietrzu (próżni).*

Energia absorbowana przez oscylator w j-tej cząsteczce w komórce elementarnej, któremu odpowiada wektor momentu przejścia

$$\boldsymbol{M}_j = M_0\, \boldsymbol{m}_j \tag{7.70}$$

gdzie $\boldsymbol{m}_j$ jest wektorem jednostkowym w kierunku M_j, jest proporcjonalna do

$$(\boldsymbol{M}_j \cdot \boldsymbol{E}^{(k)})^2 = M_0^2 (\boldsymbol{m}_j \boldsymbol{E}^{(k)})^2 \tag{7.71}$$

Po tych przygotowaniach wyrażenie na dichroizm możemy zapisać w następujący sposób:

$$R_{1/2}^{(t)} = \frac{N_2 d_2 \sum_j^z (\boldsymbol{m}_j \boldsymbol{E}_1^{(k)})^2}{N_1 d_1 \sum_j^z (\boldsymbol{m}_j \boldsymbol{E}_2^{(k)})^2} \tag{7.72}$$

Należy teraz obliczyć długość drogi optycznej i orientację $\boldsymbol{E}_i^{(k)}$ dla każdego z dwu możliwych kierunków pomiaru.

1. Dla $\boldsymbol{E}_1 \| x_1$ mamy $N_1 = n_1 \| x_1$, zatem zgodnie z równ. (6.25) $\xi = 0$. Wobec tego

$$d_1 N_1 = d_0 n_1 \tag{7.73}$$

oraz

$$\boldsymbol{E}_1^{(k)} \| \boldsymbol{E}_1 \| x_1$$

2. Dla $\boldsymbol{E}_2 \| x_2$ współczynnik refrakcji określa wyrażenie (6.24)

$$\frac{1}{N_2^2} = \frac{\cos^2 \varphi}{n_2^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{n_3^2} \tag{7.74}$$

Ponadto

$$d_2 = \frac{d_0}{\cos \xi} \tag{7.75}$$

przy czym kąt ξ jest określony przez równ. (6.25).

Orientację $\boldsymbol{E}_2^{(k)}$ podaje następująca tabelka:

	x_1	x_2	x_3
$\boldsymbol{E}_2^{(k)}$	0	$\cos \xi$	$\pm \sin \xi$

(7.76)

Wybór znaku przy $\sin \xi$ zależy od orientacji przekroju n_2, n_3 indykatrysy. Na podstawie danych (7.76) otrzymujemy

$$(\boldsymbol{m}_j \boldsymbol{E}_2^{(k)}) = \sum_{r=1}^{3} \cos(m_j, x_r) \cos(x_r, \boldsymbol{E}_2^{(k)}) =$$

$$= \cos \xi \cos(m_j, x_2) \pm \sin \xi \cos(m_j, x_3) \tag{7.77}$$

Podstawienie tych wyrażeń do równ. (7.72) prowadzi do wyniku

$$R_{1/2}^{(t)} = \frac{N_2}{n_1 \cos \xi} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{z} \cos^2(m_j, x_1)}{\sum_{j=1}^{z} [\cos \xi \cos(m_j, x_2) \pm \sin \xi \cos(m_j, x_3)]^2} \tag{7.78}$$

W tym wyrażeniu występuje zarówno *orientacja osi indykatrysy*, jak i *kierunków momentów przejścia* m_j względem przyjętego układu współrzędnych $x_1 x_2 x_3$. Najprościej jest skorelować ten układ z kierunkami optycznymi płytki, jak na rys. 7.10. Występujące w równ. (7.78) kosinusy kierunkowe m_j można otrzymać z danych strukturalnych i orientacji kierunków optycznych za pomocą zwykłej transformacji układu współrzędnych.

Zastosowanie równania (7.78) do obliczania dichroizmu pasm absorpcyjnych ilustruje tab. 7.9. Kąt ξ wynosi od kilku sekund (duren) do ponad 12° (antracen). Jak wynika z danych zawartych w tabeli, poprawka zależna od kąta ξ ma niekiedy istotne znaczenie przy obliczaniu wartości dichroizmu. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne w przejściu A' benzamidu; przy zaniedbaniu ξ dichroizm pasma ma kierunek odwrotny niż w eksperymencie.

Tabela 7.9

Wyniki pomiarów i obliczeń dichroizmu niektórych pasm absorpcyjnych w bliskiej podczerwieni

L. p.	Kryształ	Przejście absorpcyjne	Typ symetrii	$\tilde{\nu}_{max}$, cm^{-1}	$R_{b/a}^{(obl)}$ $\xi \equiv 0$ [36]	$R_{b/a}^{(obl)}$	$R_{b/a}^{(dośw)}$	Literatura
1	Naftalen	$\tilde{\nu}_{CH}^{(1)} + \tilde{\nu}_{CH}^{(2)}$	B_{2u}	5995	6,94	4,80	4,51(28)	[37]
		$\tilde{\nu}_{CH}^{(1)} + \tilde{\nu}_{CH}^{(3)}$	B_{3u}	5965	0,17	0,45	0,47(6)	[37]
2	*p*-Nitro-anilina *	$2\tilde{\nu}_{NH_2}^{(as)}$	A_1	6901	0,41	0,45	0,46(2)	[37]
3	Acetanilid	$2\tilde{\nu}_{CH}$	A'	5980	0,69	0,69	0,70(2)	[37]
4	Benzamid	$2\tilde{\nu}_{CH}$	A'	6030	0,91	1,28	1,18(1)	[37]
5	Duren	$\tilde{\nu}_4 + 2\tilde{\nu}_5$	E	5670	0,85	0,85	0,82(4)	[37]
6	Kwas benzoesowy	$2\tilde{\nu}_{CH}$	A'	6030	0,81	0,71	0,68(1)	[38]
7	Antracen	$\tilde{\nu}_{CH}^{(1)} + \tilde{\nu}_{CH}^{(2)}$	B_{2u}	5940	7,00	5,25	5,05(55)	[38]

* Dichroizm w układzie osi b oraz $a' = [101]$.

Interesujący problem pojawia się wtedy, gdy jedynym elementem symetrii cząsteczki jest płaszczyzna σ_h, pokrywająca się z płaszczyzną cząsteczki [37]. Grupa punktowa symetrii G_M zawiera wówczas tylko dwie reprezentacje: A' i A'', czyli drgania mogą być symetryczne albo antysymetryczne względem tej płaszczyzny. W tym drugim przypadku moment przejścia jest oczywiście wektorem $\boldsymbol{n}$ prostopadłym do σ_h, ale jaką wybrać reprezentację geometryczną dla A', skoro o wektorze momentu przejścia wiemy tylko tyle, że leży w płaszczyźnie σ_h?

Otóż okazuje się [38], że wyrażenie na dichroizm (7.78) pozostaje słuszne również i dla takich pasm, jeśli tylko zamiast kosinusów kierunkowych momentu przejścia podstawić kosinusy kątów zawartych między σ_h i osiami układu współrzędnych lub – co jest równoważne – sinusy normalnej $\boldsymbol{n}$

$$\cos(\sigma_h, x_i) = -\sin(n, x_i) \tag{7.79}$$

Przykłady drgań A', podane w tab. 7.9, zostały potraktowane w taki właśnie sposób.

Pomiary i obliczenia dichroizmu, przedstawione dotychczas, zostały zdefiniowane dla pojedynczych, dobrze izolowanych pasm absorpcyjnych, z jakimi nie zawsze możemy mieć do czynienia. Luty, Szostak i Karwowska wykazali na przykładzie tiomocznika i *p*-nitroaniliny [39], że *pojęcie dichroizmu można rozszerzyć na grupę pasm.* W krysztale tiomocznika, o symetrii ortorombowej, obserwuje się w przedziale częstości 6000–7200 cm^{-1} pasmo absorpcyjne, złożone z kilku nadtonów i tonów sumacyjnych grupy $-NH_2$. Analiza wykonana metodami teorii grup wskazuje, że w tym obszarze spektralnym może wystąpić sześć przejść o symetrii A_1 i cztery przejścia o symetrii B_1. Natężenie integralne tego zbioru zapiszemy w postaci

$$I_i = 6a_1 \cos^2(A_1, i) + 4b_1 \cos^2(B_1, i) \tag{7.80}$$

gdzie i w krysztale o tej symetrii oznacza jedną z osi krystalograficznych a, b lub c, a_1 i b_1 są zaś współczynnikami, określającymi natężenia przejść odpowiednio typu A_1 i B_1

$$a_1 \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{A_1} \qquad b_1 \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{B_1}$$

Dichroizm całej grupy dziesięciu pasm dla kierunków i oraz j będzie zatem równy

$$R_{i/j} = \frac{n_j}{n_i} \cdot \frac{6a_1 \cos^2(A_1, i) + 4b_1 \cos^2(B_1, i)}{6a_1 \cos^2(A_1, j) + 4b_1 \cos^2(B_1, j)} \tag{7.81}$$

Obliczenie $R_{i/j}$ wymaga znajomości a_1 i b_1. Wobec tego, iż mamy do czynienia z przejściami o różnej symetrii, lecz tego samego oscylatora, autorzy pracy [39] przyjmują, że $a_1 = b_1$. Uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń zestawione są w tab. 7.10.

Tabela 7.10

Dichroizm złożonych pasm absorpcyjnych w bliskiej podczerwieni [39]

Orientacja			Dichroizm		
	A_1	B_1		obliczony	doświadczalny
tiomocznik, kryształ jednoskośny, grupa $-NH_2$ (6000–7200 cm^{-1}), $6A_1 + 4B_1$					
a	0,2418	0,3893			
b	0,8691	−0,5428	$R_{b/c}$	1,70	1,77 ± 0,02
c	−0,4313	−0,7441	$R_{c/a}$	3,18	2,78 ± 0,06
p-nitroanilina, kryształ jednoskośny, grupa $-NH_2$ (6400–7200 cm^{-1}), $3A_1 + 2B_1$					
a'	−0,5516	0,4760			
b	0,5560	0,8490	$R_{a'/b}$*	1,51	1,52 ± 0,08

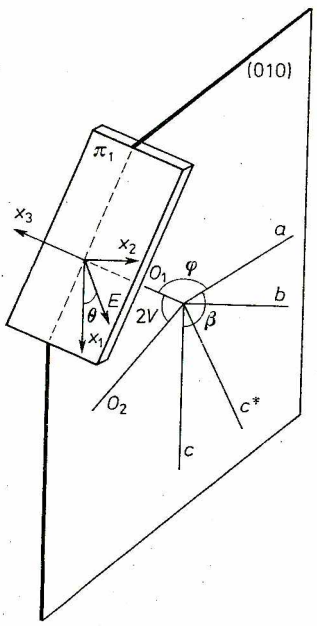
* Dichroizm w układzie osi b, a' ($\parallel$ [101]).

Przytoczone w tym paragrafie wyniki wskazują, że zastosowanie modelu gazu zorientowanego do interpretacji natężenia pasm absorpcyjnych w podczerwieni prowadzi do rozsądnej zgodności między dichroizmem zmierzonym i obliczonym. Model ten może być więc wykorzystany do potwierdzenia przypisań pasm absorpcyjnych przejściom o określonej symetrii, jak również może być pomocny w uzyskaniu informacji o przybliżonej orientacji cząsteczki w krysztale o nieznanej strukturze.

7.6. Absorpcja w przekroju izotropowym

Poprawny sposób wykonania pomiarów spektrofotometrycznych przy użyciu promieniowania spolaryzowanego wymaga dla płytki anizotropowej – jak widzieliśmy – zachowania określonych relacji między kierunkiem E fali a kierunkami optycznymi płytki. Takich pomiarów dla każdej próbki możemy wykonać tylko dwa, co ogranicza dokładność, z jaką możemy wyznaczyć interesujące nas stałe makro- lub mikroskopowe. Oczywiście nie ma takich ograniczeń, jeśli płytka jest izotropowa, ponieważ każda fala spolaryzowana, padająca prostopadle, może się w niej rozchodzić bez zmiany stanu polaryzacji i kierunku propagacji.

Otóż każdy kryształ ma co najmniej jeden przekrój optycznie izotropowy. Jeśli grupa punktowa komórki elementarnej zawiera jedną oś symetrii o krotności wyższej niż 2, kryształ jest jednoosiowy, a w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi współczynnik refrakcji jest zawsze taki sam, niezależnie od kierunku. Kryształy nie mające osi symetrii o krotności wyższej od 2 są dwuosiowe: mamy wtedy dwa przekroje izotropowe, określane płaszczyznami π_1 i π_2, przy czym każda z nich jest prostopadła do odpowiedniej osi optycznej. Położenie jednej z płaszczyzn ilustruje rys. 7.11. Jeśli zaś w krysztale występuje więcej niż jedna oś symetrii o



Rys. 7.11. Płaszczyzna izotropii optycznej π_1 w układzie jednoskośnym

krotności wyższej od 2, to indykatrysa degeneruje się do kuli, dla której istnieje nieskończenie wiele przekrojów izotropowych.

Jeśli więc *wytniemy płytkę izotropową z jakiegoś kryształu, to jej absorpcję możemy mierzyć przy dowolnym kącie* θ, *zawartym między wektorem* $\boldsymbol{E}$ *i jakimś kierunkiem odniesienia*, leżącym w płytce. Zakładać będziemy w dalszym ciągu kierunek padania wiązki prostopadły do płaszczyzny próbki. Z pomiarów otrzymamy pewną charakterystyczną funkcję przepuszczalności optycznej, $T(\theta)$, której kształt nie zależy od właściwości optycznych płytki, lecz jedynie od rozkładu oscylatorów względem układu współrzędnych, związanego z płaszczyzną izotropii. Spróbujemy obecnie znaleźć analityczny kształt tego profilu.

Wybierzmy lokalny układ współrzędnych $x_1\, x_2\, x_3$ w taki sposób, że $x_3 \perp \pi_1$, oś x_2 leży w płaszczyźnie π_1 i jest równoległa do krystalograficznej osi b, zaś $x_1 \perp x_2$, x_3 (rys. 7.11). Związek między $x_1\, x_2\, x_3$ oraz abc^* niech określa macierz $\mathbf{b}$. Wektor $\boldsymbol{E}$ leży w płaszczyźnie x_1, x_2, a kąt zawarty między $\boldsymbol{E}$ i osią x_1 oznaczamy przez θ. Przyjmiemy dalej, że w cząsteczce może być wzbudzony moment przejścia równolegle do osi symetrii L, M lub N, zależnie od częstości wiązki promieniowania; orientacja LMN względem abc^* określona jest macierzą $\mathbf{c}$. Wobec tego położenie LMN względem $x_1\, x_2\, x_3$ określa macierz $\mathbf{d}$ taka, że

$$\mathbf{d} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^T \tag{7.82}$$

Zgodnie z modelem gazu zorientowanego przepuszczalność płytki możemy wyrazić wzorem

$$(I/I_0)_j = T_j(\theta) = \sum_{k=1}^{Z} (\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{D}_j^{(k)})^2 \tag{7.83}$$

w którym $\boldsymbol{D}_j$ jest j-tą kolumną macierzy $\mathbf{d}$. Wskaźnik j numeruje typ momentu przejścia: dla $j = 1$ za absorpcję odpowiedzialne są momenty przejścia o kierunku L w cząsteczce, $j = 2$ odpowiada oscylatorom M, wreszcie $j = 3$ oscylatorom N.

Rozpisanie równ. (7.83) prowadzi po prostych przekształceniach do kształtu profilu $T(\theta)$

$$T_j(\theta) = 4T_0 [A_j^2 + (B_j^2 - A_j^2) \sin^2 \theta] \tag{7.84}$$

gdzie dla płaszczyzny $\pi_1 \perp O_1$

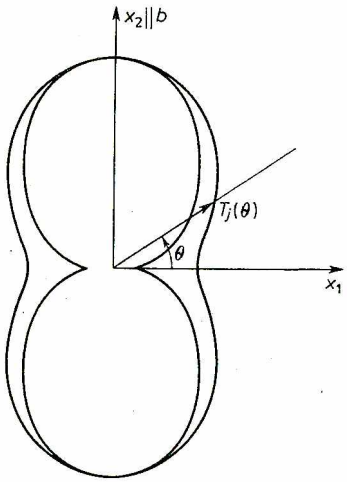
$$\begin{aligned} A_j &= c_{j1} \sin \varphi + c_{j3} \cos \varphi \\ B_j &= c_{j2} \end{aligned} \tag{7.85}$$

zaś dla płaszczyzny $\pi_2 \perp O_2$

$$\begin{aligned} A_j &= c_{j1} \sin (2V - \varphi) - c_{j3} \cos (2V - \varphi) \\ B_j &= c_{j2} \end{aligned} \tag{7.86}$$

$2V$ jest kątem między osiami optycznymi O_1, O_2. Ilustracja figur absorpcyjnych dla oscylatorów typu L przedstawiona jest na rys. 7.12. Widzimy, że *w krysztale jednoskośnym obie figury są różne*, ponieważ obie płaszczyzny izotropii położone są w takim krysztale asymetrycznie względem układu osi krystalograficznych. Stąd

też i rozkład absorbujących oscylatorów „widziany" jest przez wektor $\boldsymbol{E}$ w różny sposób. Jednakowe krzywe otrzymalibyśmy dla kryształu ortorombowego. Obie krzywe na rys. 7.12 znormalizowane zostały do jednakowej wartości T_0.



Rys. 7.12. Figury absorpcyjne w przekroju π_1 i π_2 dla oscylatorów o momencie przejścia $\| L$

W prostych sytuacjach możemy z długości osi głównych obu figur wnioskować o kątowych cechach rozkładu oscylatorów względem krawędzi komórki elementarnej, czego jednak szczegółowo rozważać nie będziemy.

Literatura

1. „Fizyka chemiczna" (red. Janina Janik), PWN, Warszawa 1989.
2. Szostak M., *Wiadomości Chem.*, **27**, 535 (1973).
3. „Spektrofotometria absorpcyjna" (red. J. Świętosławska), PWN, Warszawa 1962.
4. Eyring H., Walter J., Kimball G. E., „Chemia kwantowa", PWN, Warszawa 1961 (tłum. z ang.).
5. Herzberg G., „Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. II: „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand, Princeton–New York 1945.
6. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., „Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York 1955.
7. Duncan A. B. F., „Theory of Infrared and Raman Spectra", rozdz. III w „Chemical Applications of Spectroscopy" (Ed. A. Weissberger), Interscience Publ., New York 1956.
8. Barrow G. M., „Wstęp do spektroskopii molekularnej", PWN, Warszawa 1968 (tłum. z ang.).
9. Cotton F. A., „Teoria grup. Zastosowania w chemii", PWN, Warszawa 1973 (tłum. z ang.).
10. Barrow R. F., Long D. A., Sheridan J., „Molecular Spectroscopy", Ser. Vol. 6, The Chemical Society, London 1980.
11. Born M., Huang K., „Dynamical Theory of Crystal Lattices", Clarendon Press, Oxford 1956.
12. Willis B. T. M., Pryor A. W., „Thermal Vibrations in Crystallography", Cambridge Univ. Press, London 1975.
13. Garrigou-Lagrange C., „Etude comparée des dérivées paradisubstituées du benzène par spectroscopie infrarouge", praca doktorska, Faculté des Sciences, Bordeaux 1962.
14. Otting W., „Spektrale Zuordnungstafel der Infrarot-Absorptionsbanden", Springer Verlag, Berlin 1933.
15. Sucharda-Sobczyk A., „Spektroskopia w podczerwieni układów amidowych", Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.

16. Kędzia B., „Spektroskopia oscylacyjna układów wieloatomowych", w „Metody badawcze w chemii koordynacyjnej" (red. B. Jeżowska-Trzebiatowska), PWN, Warszawa 1967.
17. Tisza L., *Z. Physik*, **82**, 48 (1933).
18. Courtois Ch., *An. Soc. Sci., Bruxelles*, **61**, 66 (1947).
19. Moelwyn-Hughes E. A., „Physical Chemistry", Pergamon Press, New York 1957.
20. Pigoń K., Ruziewicz Z., „Chemia fizyczna", wyd. 3, PWN, Warszawa 1986.
21. Grynberg S., Cagnac B., *Repts. Progr. Physics*, **40**, 791 (1977).
22. Wasilenko L. S., Szabotajew W. P., Szyszajew A. W., *Ż. eksp. tieor. fiz., Piśma*, **12**, 161 (1970).
23. Cagnac B., Grynberg S., Biraban F., *J. phys.*, **34**, 845 (1973).
24. Bischell W. K., Kelly P. J., Rhodes C. K., *Phys. Rev. Letters*, **34**, 300 (1975).
25. Bischell W. K., Kelly P. J., Rhodes C. K., *Phys. Rev.*, **A13**, 1817 (1976).
26. Bischell W. K., Kelly P. J., Rhodes C. K., *Phys. Rev.*, **A13**, 1829 (1976).
27. Wallenstein R. W., *Opt. Commun.*, **18**, 2 (1976).
28. Wójcik G., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **A49**, 485 (1976).
29. Wójcik G., Charbonneau G. P., Delugeard Y., Toupet L., *Acta Cryst.*, **B36**, 506 (1980).
30. Kopelman R., *J. Chem. Phys.*, **47**, 2631 (1967).
31. Halford R. S., *J. Chem. Phys.*, **14**, 8 (1946).
32. Rytter E., *Chem. Phys.*, **12**, 355 (1976).
33. Davydov A. S., „Theory of Molecular Excitons", McGraw-Hill, New York 1962.
34. Bardeen J., *Postępy Fizyki*, **25**, 537 (1974).
35. Ramsay D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 72 (1952).
36. Ward J. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A228**, 205 (1955).
37. Rohleder J. W., Luty T., *Mol. Cryst.*, **5**, 145 (1968).
38. Luty T., *Zesz. nauk. Politechniki Wrocławskiej, Chemia*, **24**, 31 (1969).
39. Luty T., Szostak M., Karwowska E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **29**, 175 (1974).

8. ROZSZERZALNOŚĆ TERMICZNA KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

Rozszerzalność termiczna jest jedną z częściej mierzonych wielkości materiałowych. Każde ciało pod wpływem ogrzania doznaje przyrostu objętości, aczkolwiek – jak zobaczymy później – liniowa rozszerzalność może mieć w niektórych kierunkach współczynnik ujemny. Właściwie nie rozumiemy jeszcze dzisiaj zbyt dobrze, dlaczego materiały rozszerzają się, jeśli terminem „zrozumienie" określamy umiejętność interpretacji właściwości lub zjawisk na poziomie molekularnym. W opisywanych dotychczas takich właściwościach materiałów, jak podatność magnetyczna czy optyczna przenikalność dielektryczna, tensorowi makroskopowemu odpowiadał tensor mikroskopowy, przypisywany cząsteczce. Można więc powiedzieć, że kryształ dlatego jest dia- czy paramagnetykiem, że jego cząsteczki mają właściwości dia- czy paramagnetyczne. Nie ma jednak molekularnego odpowiednika tej wielkości makroskopowej, którą zwiemy współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Cząsteczki uważa się zazwyczaj za twory sztywne, przynajmniej w zakresie niezbyt wysokich temperatur. W wyższych temperaturach, gdy staje się możliwe termiczne wzbudzenie drgań wewnętrznych wskutek wzrostu czynnika Boltzmanna, średnie w czasie rozmiary cząsteczek mogą ulegać niewielkim zmianom, co zapewne może mieć wpływ na makroskopową objętość ciała stałego. Podobny efekt mógłby wystąpić również wtedy, gdybyśmy potrafili wytworzyć dostatecznie dużą gęstość stanów wzbudzonych w obszarze drgań wewnętrznych cząsteczki za pomocą promieniowania o dużym natężeniu; efekt taki, którego zbadanie mogłoby przyczynić się do poznania udziału drgań wewnętrznych w dylatacji sieci, nie został jeszcze – według naszej znajomości zagadnienia – opisany.

W niższych temperaturach, gdy wzbudzenia termiczne wewnętrznych, oscylacyjnych stopni swobody są aktami mało prawdopodobnymi, o rozszerzalności ciał decydować będzie w pierwszym rzędzie wielkość i fizyczny charakter sił, działających między wybraną cząsteczką a jej otoczeniem. Analizą głównie tego czynnika zajmiemy się w niniejszym rozdziale.

Ogólnie biorąc, im słabsze są siły oddziaływania między elementami strukturalnymi ciała stałego, tym większa jest jego rozszerzalność termiczna. Wyrazem tej

prawidłowości jest znany fakt, iż średnie współczynniki rozszerzalności termicznej kryształów molekularnych są na ogół znacznie większe od współczynników kryształów jonowych, a te są z kolei większe niż kryształów walencyjnych. O wielkości współczynników rozszerzalności i ich zależności od kierunku w przestrzeni decydować więc będzie w pierwszym rzędzie wielkość i przestrzenny rozkład potencjału, wynikającego z oddziaływań międzycząsteczkowych. Ważną, jeśli nie równorzędną cechą tego potencjału, będzie jego anharmoniczność.

Taki sposób myślenia o związkach rozszerzalności ze zmianami innych wielkości fizycznych z temperaturą jest jednak wysoce niedoskonały, ponieważ powołuje się na obraz statyczny sieci. Nie znajduje w nim zastosowania *explicite* tak ważna cecha każdej struktury, jaką jest jej swoista dynamika, z charakterystycznym widmem amplitud ruchu i częstości — innym w każdej temperaturze. Właściwe rozwiązanie problemu rozszerzalności termicznej i jej związków z wpływem temperatury na inne wielkości fizyczne musi opierać się na teorii anharmonicznej dynamiki sieci. Nie mamy dziś jeszcze takiej teorii, aczkolwiek w najnowszych publikacjach [1–4] podejmowane są próby jej skonstruowania. Z konieczności opis zjawisk anharmonicznych w kryształach ma charakter fenomenologiczny i opiera się na różnego rodzaju modelach. Przedstawimy w tym rozdziale kilka takich modeli, rozpoczynając od opisu prostych zagadnień jednowymiarowych.

8.1. Proste modele efektów anharmonicznych

Zbadajmy ruch jakiegoś prostego oscylatora, którym może być wahadło lub cząsteczka, wykonująca w sieci krystalicznej drgania libracyjne wokół jednej z osi symetrii. W pierwszym przypadku energia potencjalna opisywana jest funkcją

$$U = U_0(1-\sin\theta\,\mathrm{tg}\,\theta) = U_0(1-\theta^2-\tfrac{1}{6}\theta^4-\ldots) \tag{8.1}$$

przy czym θ jest kątem zawartym między nicią wahadła odchylonego z położenia równowagi a kierunkiem pionu. W drugim przypadku energia potencjalna może być zapisana w postaci funkcji

$$U = U_0(1-\cos\theta) = U_0(\tfrac{1}{2}\theta^2-\tfrac{1}{24}\theta^4+\ldots) \tag{8.2}$$

która przyjmuje wartość równą zeru w położeniu równowagi, $\theta = 0$. Obie funkcje mają jedną cechę wspólną: w rozwinięciu energii potencjalnej dla małych wychyleń pojawiają się wyłącznie parzyste potęgi wychylenia, a więc krzywa energii potencjalnej jest w obu przypadkach symetryczna. Jeśli wychylenia są małe, to można odrzucić potęgi θ stopnia wyższego niż 2, co nas prowadzi do problemu drgań oscylatora lub libratora harmonicznego. Załóżmy jednak, że amplitudy są na tyle duże, iż trzeba zachować jeszcze wyraz θ^4; oscylacje w obu przypadkach będą anharmoniczne. Ze względu na niewielkie różnice w kształcie funkcji $U(\theta)$ rozważymy dalej ruch z zastosowaniem funkcji (8.2).

Zastosowanie równania Lagrange'a

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial E}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial E}{\partial q} = 0$$

przy

$$U = U_0(\tfrac{1}{2}\theta^2 - \tfrac{1}{24}\theta^4)$$

oraz

$$T = \tfrac{1}{2} I\dot{\theta}^2 \tag{8.3}$$

gdzie I jest momentem bezwładności, a $\dot{\theta}$ – prędkością kątową, prowadzi do równania ruchu libratora

$$I\ddot{\theta} + U_0(\theta - \tfrac{1}{6}\theta^3) = 0$$

lub

$$\ddot{\theta} + \omega_0^2\theta - \tfrac{1}{6}\omega_0^2\theta^3 = 0 \tag{8.4}$$

Iloraz U_0/I ma wymiar kwadratu częstości – oznaczyliśmy go przez ω_0^2. Przybliżonym rozwiązaniem równ. (8.4) jest funkcja

$$\theta = \theta_0 \sin\omega t + \varepsilon\theta_0 \sin 3\omega t \tag{8.5}$$

w której ε jest małą liczbą, $\varepsilon \ll 1$. W dokładniejszym rozwiązaniu można uwzględnić również dalsze nieparzyste harmoniczne w równ. (8.5), których częstości są równe $(2n+1)\omega$. Udział ich jest jednak rzędu ε^n, a więc szybko maleje ze wzrostem n – dlatego w dalszym rachunku zaniedbamy wszystkie człony z ε^k dla $k > 1$. Podstawienie wyrażenia (8.5) do równ. (8.4) prowadzi do równości trygonometrycznej, która musi być spełniona w dowolnej chwili t; warunkiem jest znikanie współczynników przy $\sin\omega t$ i $\sin(3\omega t)$. Otrzymujemy stąd dwa równania

$$\begin{aligned} \omega_0^2\theta_0 - \omega^2\theta_0 - \tfrac{3}{24}\omega_0^2\theta_0^3 &= 0 \\ -9\omega^2\varepsilon\theta_0 + \omega_0^2\varepsilon\theta_0 + \tfrac{1}{24}\omega_0^2\theta_0^3 &= 0 \end{aligned} \tag{8.6}$$

Pierwsze równanie zawiera zależność częstości od amplitudy ruchu

$$\omega = \omega_0(1 - \tfrac{1}{8}\theta_0^2)^{1/2} \cong \omega_0(1 - \tfrac{1}{16}\theta_0^2) \tag{8.7}$$

Ze wzrostem amplitudy częstość maleje, lecz zależność ta jest słaba. Niemniej, w zakresie dużych amplitud ruchu nie ma jednej określonej częstości drgań; widmo amplitud drgań termicznych libratora transformuje się na pasmo częstości, którego szerokość $\Delta\omega$ zależy od skrajnych amplitud ruchu. Oznacza to poszerzenie linii absorpcyjnej w kryształach, w których amplituda ruchu cząsteczki jest dostatecznie duża.

Z drugiego równania, przyjmując $\omega^2 \cong \omega_0^2$, otrzymujemy

$$\varepsilon = \frac{\theta_0^2}{192} \tag{8.8}$$

Dla $\theta_0 = 20°$, $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-4}$, jest więc rzeczywiście małą liczbą. ε możemy nazwać współczynnikiem anharmoniczności, określającym udział członów nieharmonicznych w funkcji energii potencjalnej (8.2).

Prócz anharmoniczności, towarzyszącej symetrycznej krzywej energii potencjalnej, możemy mieć anharmoniczność, związaną z asymetrią krzywej. Przyjmijmy

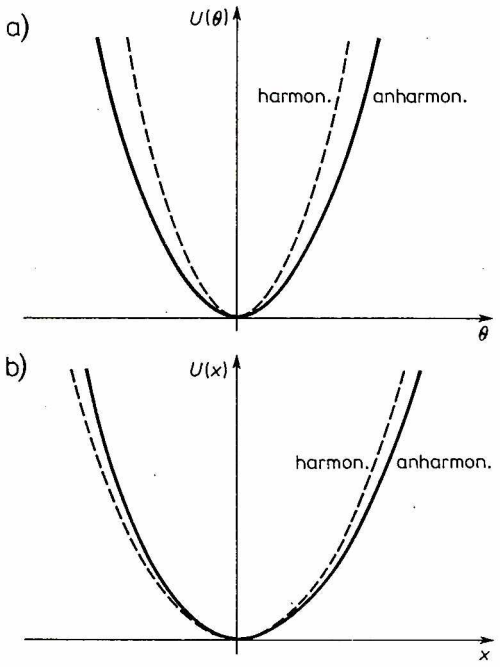
funkcje U i T w postaci

$$U(x) = \tfrac{1}{2}cx^2 - \tfrac{1}{3}\delta cx^3 \tag{8.9}$$

oraz

$$T(\dot{x}) = \tfrac{1}{2}m\dot{x}^2 \tag{8.10}$$

gdzie c jest współczynnikiem liniowej siły sprężystej, m – masą, a $\dot{x}$ – prędkością oscylatora. δ ma wymiar odwrotności długości, przy czym δ^{-1} jest dużo większe od amplitudy ruchu, drugi człon równ. (8.9) stanowi więc jedynie niewielką poprawkę wobec pierwszego. Krzywe energii potencjalnej obu typów, (8.2) i (8.9), przedstawione są na rys. 8.1.



Rys. 8.1. Typy krzywych energii potencjalnej oscylatora anharmonicznego (schematycznie): *a*) symetryczna, *b*) asymetryczna

Zastosowanie równania Lagrange'a prowadzi w ostatnim przypadku do równania ruchu

$$m\ddot{x} + cx - \delta cx^2 = 0$$

lub

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \delta\omega_0^2 x^2 = 0 \tag{8.11}$$

przy czym $\omega_0^2 = c/m$ jest ponownie kwadratem częstości drgań.

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja

$$x(t) = A(\cos\omega t + q\cos 2\omega t) + x_1 \tag{8.12}$$

w której x_1 oraz $q < 1$ mamy wyznaczyć. Łatwo dostrzec, że x_1 jest średnim w czasie położeniem oscylatora. Mamy bowiem

$$\langle x(t)\rangle = A\langle\cos\omega t\rangle + qA\langle\cos 2\omega t\rangle + x_1 = x_1 \tag{8.13}$$

Ponieważ krzywa energii potencjalnej jest asymetryczna, czyli w punkcie $-x_0$ działa siła większa niż w punkcie $+x_0$, przy wzroście amplitudy drgań oscylator będzie się przesuwał w kierunku słabszej siły. Jeśli zero wybierzemy na osi odciętych w taki sposób, by dla oscylatora harmonicznego średnie położenie przypadało w punkcie $x = 0$, to x_1 oznaczać będzie niewielkie przesunięcie oscylatora anharmonicznego z położenia równowagi. Pomijając w $x^2(t)$ wyrazy zawierające x_1 oraz q [x^2 wchodzi do równ. (8.11) z małym współczynnikiem δ], możemy napisać

$$x^2(t) \cong A^2 \cos^2 \omega t = \tfrac{1}{2} A^2 (1 + \cos 2\omega t)$$

Po podstawieniu rozwiązania i przybliżenia do równ. (8.11) otrzymamy

$$-\omega^2 A(\cos \omega t + 4q \cos 2\omega t) + \omega_0^2 A(\cos \omega t + q \cos 2\omega t) + \\ + \omega_0^2 x_1 - \tfrac{1}{2} \delta \omega_0^2 A^2 - \tfrac{1}{2} \delta \omega_0^2 A^2 \cos 2\omega t = 0$$

Przyrównując do zera współczynnik przy $\cos \omega t$, otrzymujemy

$$-\omega^2 A + \omega_0^2 A = 0$$

czyli

$$\omega = \omega_0 \tag{8.14}$$

Wynika z tego, że w tym modelu anharmoniczności nie ma zależności częstości drgań od amplitudy.

Przyrównanie do zera współczynnika przy $\cos 2\omega t$ i wyrazu wolnego prowadzi do równania

$$-4q\omega^2 A + q\omega_0^2 A - \tfrac{1}{2} \delta \omega_0^2 A^2 = 0$$

czyli

$$q = -\tfrac{1}{6} \delta A$$

oraz

$$x_1 = \tfrac{1}{2} \delta A^2 \tag{8.15}$$

Najbardziej interesujący jest tu wynik dla x_1. Przesunięcie oscylatora anharmonicznego względem położenia równowagi jest proporcjonalne do współczynnika δ, opisującego asymetrię funkcji energii potencjalnej, oraz do kwadratu amplitudy drgań. Ponieważ średnia energia oscylatora, $\langle E \rangle = kT$, gdzie k jest stałą Boltzmanna, zatem

$$x_1 \sim A^2 \sim T \tag{8.16}$$

W tym wyniku zawiera się istotna część wyjaśnienia rozszerzalności termicznej ciała stałego: *zmiany liniowych rozmiarów ciała spowodowane są przemieszczeniami elementów strukturalnych z położenia równowagi*, proporcjonalnymi do temperatury. Przyczyną tych przemieszczeń jest asymetria krzywej energii potencjalnej.

Związek między przemieszczeniem oscylatora a typem anharmoniczności możemy uogólnić, korzystając z dyskusji tego zagadnienia, zamieszczonej w monografii

Kittela [5]. Łącząc równania (8.2) i (8.9), możemy zapisać funkcję energii potencjalnej w ogólniejszej postaci

$$V(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \tag{8.17}$$

przy czym w członie gx^3 będzie się przejawiać asymetria sił działających na oscylator przesunięty z położenia równowagi, a w członie fx^4 wpływ dużej amplitudy drgań. Korzystając teraz ze statystyki Boltzmanna, możemy napisać wyrażenie na średnie przemieszczenie oscylatora

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-V(x)/(kT)]\,dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-V(x)/(kT)]\,dx} \tag{8.18}$$

Dla niezbyt dużych x wyrażenie podcałkowe można rozwinąć w szereg, zachowując tylko dwa pierwsze wyrazy rozwinięcia. Otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-V(x)/(kT)]\,dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-cx^2/(kT)]\,\{\exp[gx^3/(kT)] \times \\
&\quad \times \exp[fx^4/(kT)]\}\,dx \cong \\
&\cong \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-cx^2/(kT)] \left\{\left(1+\frac{gx^3}{kT}\right)\left(1+\frac{fx^4}{kT}\right)\right\} dx \cong \\
&\cong \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-cx^2/(kT)] \left\{x+\frac{gx^4}{kT}+\frac{fx^5}{kT}\right\} dx
\end{aligned}$$

przy zaniedbaniu małego wyrazu fgx^8/kT.

Poszczególne całki tej sumy możemy obliczyć za pomocą wzorów Poissona

$$I_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-Ax^2)\,dx = \frac{(2n-1)(2n-3)\ldots\cdot 3\cdot 1}{2^n}\left(\frac{\pi}{A^{2n+1}}\right)^{1/2}$$

$$I_{2n+1} = 0$$

Wynika stąd, że niezerowy wynik całkowania otrzymamy jedynie dla członu $gx^4/(kT)$, związanego z asymetrią krzywej energii potencjalnej. Otrzymujemy

$$\langle x \rangle = \frac{3}{4}\cdot\frac{g}{c^2}kT = \frac{3}{4}\cdot\frac{g}{c^2}\langle E \rangle \tag{8.19}$$

$\langle E \rangle$ jest średnią wartością energii całkowitej oscylatora w przybliżeniu harmonicznym. Przybliżony wynik kwantowy dla $\langle x \rangle$ można otrzymać, podstawiając za $\langle E \rangle$ funkcję

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)]-1} \tag{8.20}$$

Przy takiej postaci równania (8.20) jest widoczne, że współczynnik rozszerzalności termicznej powinien szybko maleć przy spadku temperatury poniżej temperatury charakterystycznej oscylatora, $\Theta = \hbar\omega/k$, i powinien dążyć do zera dla $T \to 0$ K. Takie zachowanie się zostało istotnie stwierdzone doświadczalnie.

Sumując powyższe rozważania możemy stwierdzić, że w rozszerzalności termicznej ciała stałego mają udział następujące efekty:

1. Istnieje związek między objętością ciała stałego a amplitudą drgań termicznych elementów strukturalnych. Ze wzrostem temperatury amplituda tych drgań rośnie, także w przybliżeniu drgań harmonicznych. Efekt ten możemy rozumieć tak, jak gdyby „efektywna", dynamiczna objętość elementów strukturalnych zależała od temperatury. W zakresie temperatur, w którym cząsteczki związków organicznych są trwałe, możemy pominąć wpływ wzbudzenia oscylacji wewnętrznych na efektywną objętość cząsteczek.

2. Drugim powodem, dla którego zmieniają się rozmiary i objętość kryształu przy ogrzewaniu, jest anharmoniczność oscylacji zewnętrznych, sieciowych. Powoduje ona, że *zarówno położenie środka masy cząsteczki, jak i jej orientacja kątowa ulegają niewielkim, lecz ciągłym zmianom w miarę podwyższania temperatury*. Dowodem występowania takich efektów jest fakt, że kryształy molekularne mają współczynniki rozszerzalności kilkakrotnie większe od kryształów zbudowanych z jonów jednoatomowych. Oba te efekty mają też – jak zobaczymy dalej – znaczny udział we współczynniku rozszerzalności kryształu molekularnego.

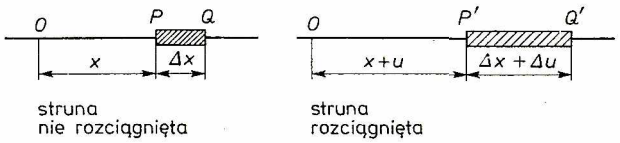
Analizując wpływ czynników mikroskopowych na zmianę objętości czy też liniowych rozmiarów kryształu, zakładamy stale, że w badanym zakresie temperatur faza krystaliczna jest termodynamicznie stabilna, tj. nie występują przemiany fazowe. Wiadomo bowiem, iż w przejściu fazowym występuje zmiana symetrii makroskopowej, której towarzyszy o wiele większa i niekiedy nieciągła zmiana położeń i orientacji cząsteczek w sieci krystalicznej.

W następnym paragrafie wykażemy, że analiza odkształceń wywołanych zmianą temperatury również prowadzi do dwojakiego rodzaju przesunięć cząsteczek w sieci: przemieszczeń liniowych i kątowych. Pomiar rozszerzalności termicznej umożliwia ocenę ich wielkości.

8.2. Makroskopowy opis deformacji

Dyskutowane w poprzednim paragrafie skutki anharmoniczności drgań termicznych cząsteczek są efektami anizotropowymi: przesunięcia liniowe środka masy cząsteczki zależą od kierunku krystalograficznego, w którym przesunięcie to mierzymy. Przemieszczenia kątowe cząsteczek zależą nie tylko od sposobu wyboru osi libracji, lecz i od jej orientacji w sieci krystalicznej. W wyniku anizotropii tych efektów makroskopowa deformacja ciała jest również anizotropowa: kula wycięta z materiału w określonej temperaturze przestaje być kulą po zmianie temperatury. Przedstawimy obecnie opis tej deformacji według Nye'a [6], mimo iż zawiera on pewną, dość istotną niekonsekwencję: zmiany rozmiarów i kształtu kryształu traktuje się jak deformację ośrodka ciągłego. Tymczasem składa się on z cząste-

czek na ogół sztywnych, wypełniających przestrzeń ze współczynnikiem upakowania bliskim jedności. Wiemy zatem z góry, że tylko niewielka część przestrzeni zajętej przez kryształ efektywnie ulega odkształceniu! Pomimo iż nie w pełni konsekwentny, opis ten jest przydatny do przedstawienia geometrycznych skutków ogrzania, takich jak zmiana kierunku w sieci krystalicznej.



Rys. 8.2. Deformacja jednowymiarowa

Zmiana temperatury powoduje zmianę rozmiarów kryształu, tj. dowolny punkt P wewnątrz kryształu przemieszcza się względem początku układu współrzędnych w jakieś nowe położenie. W przypadku kryształu jednowymiarowego, którego odpowiednikiem jest struna, skutki wydłużenia przedstawione są na rys. 8.2. Będziemy się interesować losami nie jednego punktu, lecz odcinka $PQ = \Delta x$. Z rysunku wynika, że zmiana temperatury wywołuje następujące skutki:

1) początek odcinka przesuwa się z P do P', przy czym $OP' = OP + u$

2) długość odcinka ulega zmianie o wielkość $P'Q' - PQ = \Delta u$.

Przyrost długości odcinka o długości jednostkowej jest miarą odkształcenia względnego $\Delta u/\Delta x$. Ogólnie odkształceniem nazywamy wielkość bezwymiarową

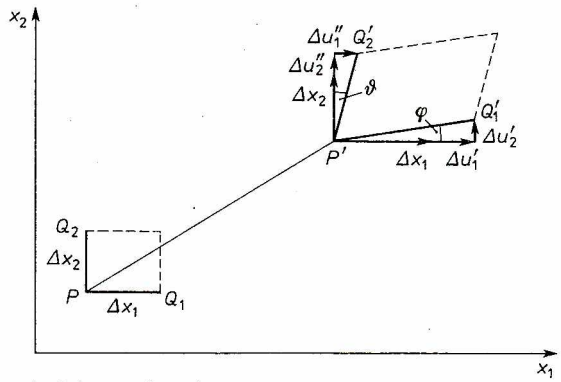
$$e = \frac{du}{dx} \tag{8.21}$$

Jeśli odkształcenie jest jednorodne, tj. nie zależy od położenia x, to przesunięcie dowolnego punktu

$$u = u_0 + ex \tag{8.22}$$

jest liniową funkcją jego położenia.

W dwóch i trzech wymiarach zachodzą bardziej złożone przesunięcia punktów, ponieważ *odcinek Δx ulega nie tylko wydłużeniu, lecz także obrotowi.* Rozważmy te skutki w płaszczyźnie $x_1 x_2$ (rys. 8.3). Po deformacji płaski element prostokątny



Rys. 8.3. Deformacja o dwóch wymiarach

PQ_i przejdzie w równoległobok $P'Q_i'$. Względne przemieszczenie punktu Q_1 możemy rozłożyć na dwie składowe: przesunięcie $\Delta u_1'$ wzdłuż osi x_1 i przesunięcie $\Delta u_2' \| x_2$. Wówczas

$$e_{11} = \frac{du_1'}{dx_1}$$

jest składową odkształcenia, odpowiadającą względnemu wydłużeniu odcinka Δx_1, zaś

$$e_{21} = \frac{du_2'}{dx_1} = \operatorname{tg} \varphi \cong \varphi$$

jest składową odkształcenia, odpowiadającą obrotowi Δx_1 o kąt φ. W ostatniej równości zaniedbaliśmy w mianowniku $\Delta u_1' \ll \Delta x_1$. Podobnie

$$e_{22} = \frac{du_2''}{dx_2}$$

jest miarą wydłużenia Δx_2, zaś

$$e_{12} = \frac{du_1''}{dx_2} = \operatorname{tg} \vartheta \cong \vartheta$$

przedstawia obrót Δx_2 o kąt ϑ. Obroty φ i ϑ są na ogół różne i mają zwroty przeciwne. Ogólnie

$$e_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \tag{8.23}$$

jest składową tensora odkształcenia względnego. Tensor ten jest drugiego rzędu i nie jest symetryczny. Możemy go rozłożyć na tensor symetryczny $\boldsymbol{\varepsilon}$, opisujący czyste odkształcenie, i tensor antysymetryczny $\boldsymbol{\omega}$, opisujący czysty obrót

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= \tfrac{1}{2}(e_{ik} + e_{ki}) \\ \omega_{ik} &= \tfrac{1}{2}(e_{ik} - e_{ki}) \end{aligned} \tag{8.24}$$

Symetryczny tensor $\boldsymbol{\varepsilon}$ można sprowadzić do układu osi głównych ε_1, ε_2, ε_3 – znikają wtedy składowe ścinające. Sześcian o krawędzi l zmieni długość tych krawędzi do $l(1+\varepsilon_i)$, a przy tym ich prostopadłość zostanie zachowana. Niezmienniczość kierunków osi głównych jest ważną właściwością tensora odkształcenia, ponieważ – jak zobaczymy później – wszystkie inne kierunki ulegają zmianie po odkształceniu. Wskutek zmiany długości krawędzi zmienia się również objętość sześcianu

$$\begin{aligned} \Delta V &= l^3(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2)(1+\varepsilon_3) - l^3 \cong \\ &\cong l^3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) = l^3 \beta \end{aligned} \tag{8.25}$$

gdzie β jest średnim odkształceniem objętości materiału.

Kula o promieniu jednostkowym

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2=1$$

zmieni się pod wpływem odkształcenia w elipsoidę o osiach

$$x_i'=x_i(1+\varepsilon_i) \tag{8.26}$$

przy czym x_i' wybrane są wzdłuż osi głównych ε. Równanie tej elipsoidy ma postać

$$\frac{x_1'^2}{(1+\varepsilon_1)^2}+\frac{x_2'^2}{(1+\varepsilon_2)^2}+\frac{x_3'^2}{(1+\varepsilon_3)^2}=1 \tag{8.27}$$

Warto podkreślić, że równ. (8.27) zawsze przedstawia elipsoidę; nosi ona nazwę elipsoidy odkształcenia. Natomiast kwadryka, zadana równaniem

$$\boldsymbol{x}^T\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{x}=\sum_i \varepsilon_i x_i^2=1 \tag{8.28}$$

może być elispoidą, lecz może również przedstawiać hiperboloidę, jeśli nie wszystkie ε_i są dodatnie.

W ogólnym przypadku *odkształcenie nie musi spełniać zasady Neumanna*, ponieważ jest ono „odpowiedzią" kryształu na działanie czynnika zewnętrznego. Symetria tej odpowiedzi zależy nie tylko od symetrii kryształu, lecz również od związku między kierunkiem działania tego czynnika a układem osi własnych tensora. Jeśli rozważamy odkształcenie spowodowane przez zmianę temperatury $\Delta T=T_2-T_1$ w jednorodnym polu temperaturowym, to symetria $\boldsymbol{\varepsilon}$ zależy tylko od symetrii kryształu. W takim przypadku możemy zdefiniować główne współczynniki rozszerzalności termicznej w kierunku osi głównych

$$\alpha_i=\frac{1}{x_i}\cdot\frac{x_i'-x_i}{\Delta T} \tag{8.29}$$

gdzie ΔT jest możliwie małą zmianą temperatury. W jednorodnym polu temperaturowym ogólny związek między tensorem odkształcenia i rozszerzalności termicznej jest następujący:

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\boldsymbol{\alpha}\cdot\Delta T \tag{8.30}$$

Jednym ze skutków rozszerzalności jest więc *przesunięcie* punktu w przestrzeni, opisywane sumarycznie przez równ. (8.27). Drugim skutkiem jest *deformacja* postaci, określona współczynnikami ścinania. Wielkość tych współczynników obliczył Jakubowski [7] w układzie osi głównych $\boldsymbol{\alpha}$

$$\begin{aligned}\delta=\{&(\alpha_{11}-\alpha_{22})^2\cos^2\beta_1\cos^2\beta_2+\\&+(\alpha_{11}-\alpha_{33})^2\cos^2\beta_1\cos^2\beta_3+\\&+(\alpha_{22}-\alpha_{33})^2\cos^2\beta_2\cos^2\beta_3\}^{1/2}\end{aligned} \tag{8.31}$$

W wyrażeniu tym $\cos\beta_1$, $\cos\beta_2$, $\cos\beta_3$ są kosinusami kierunku, wybranego względem osi głównych α_1, α_2, α_3. δ ma trzy składowe i jest wektorem, któremu

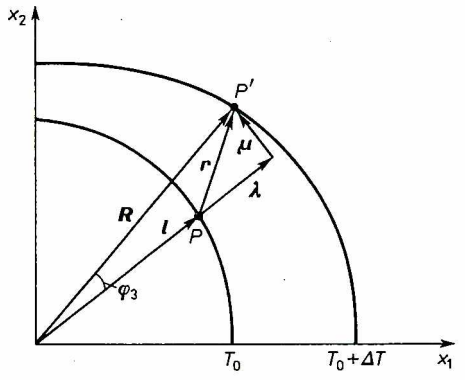
możemy przypisać antysymetryczny tensor

$$\boldsymbol{\delta} = \begin{bmatrix} 0 & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & 0 & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & 0 \end{bmatrix} \tag{8.32}$$

Składowe $\boldsymbol{\delta}$ spełniają relację $\delta_{ik} = -\delta_{ki}$ i zależą od wielkości anizotropii $\boldsymbol{\alpha}$

$$\delta_{ik} = (\alpha_{ii} - \alpha_{kk}) \cos\beta_i \cos\beta_k \tag{8.33}$$

Odkształcenia ścinania nie będziemy zatem obserwowali w kryształach regularnych, gdy $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$; *nie wystąpi ono również w krysztale anizotropowym w kierunku którejkolwiek z osi głównych.*



Rys. 8.4. Rozłożenie ogólnego przemieszczenia punktu (r) na składową radialną (λ) i transwersalną (μ)

Wynik (8.31) możemy otrzymać również na innej drodze, ukazującej bezpośrednio na powiązania obu podstawowych skutków deformacji termicznej: przesunięcia i obrotu. Rozważania prowadzić będziemy w układzie osi głównych $\boldsymbol{\varepsilon}$; niech zatem $x_i \| \varepsilon_i$. Wybierzmy wektor jednostkowy $\boldsymbol{l}(l_1\ l_2\ l_3)$ w dowolnym kierunku. Po podgrzaniu kryształu o ΔT, $\boldsymbol{l}$ zmieni długość i kierunek, a punkt P przesunie się w nowe położenie P', opisywane wektorem $\boldsymbol{R}$ (rys. 8.4)

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{r} \tag{8.34}$$

przy czym

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{\varepsilon l} \tag{8.35}$$

jest wektorem przemieszczenia P do P'. Ogólne przemieszczenie $\boldsymbol{r}$ możemy rozłożyć na składowe $\boldsymbol{\lambda} \| \boldsymbol{l}$ i $\boldsymbol{\mu} \perp \boldsymbol{l}$ przy zachowaniu związku

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{\lambda} + \boldsymbol{\mu} \tag{8.36}$$

Długość $\boldsymbol{\lambda}$ można obliczyć w następujący sposób:

$$|\boldsymbol{\lambda}| = \boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{r} = \boldsymbol{l}(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{l}) = \boldsymbol{l}^T \boldsymbol{\varepsilon l} = \varepsilon_l$$

gdzie ε_l jest odkształceniem w kierunku $\boldsymbol{l}$ (por. p. 2.5). Wobec tego

$$\boldsymbol{\lambda} = \varepsilon_l \cdot \boldsymbol{l} \tag{8.37}$$

Przesunięcie punktu w zadanym kierunku $\boldsymbol{l}$, czyli przesunięcie radialne, *jest wprost równe iloczynowi współczynnika rozszerzalności w tym kierunku przez przyrost temperatury*

$$\boldsymbol{\lambda} = \alpha_l \cdot \Delta T \cdot \boldsymbol{l} \tag{8.38}$$

Natomiast wielkość przesunięcia punktu P w kierunku prostopadłym do $\boldsymbol{l}$, czyli przesunięcie transwersalne, obliczymy z twierdzenia Pitagorasa

$$|\boldsymbol{\mu}| = \{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\lambda}\cdot\boldsymbol{\lambda}\}^{1/2} = \{(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{l})^2 - \varepsilon_l^2\}^{1/2}$$

Wektor przesunięcia transwersalnego wynosi zatem

$$\boldsymbol{\mu} = \{(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{l})^2 - \varepsilon_l^2\}^{1/2}\cdot\boldsymbol{m}$$

lub

$$\boldsymbol{\mu} = \{(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{l})^2 - \alpha_l^2\}^{1/2}\cdot\Delta T\cdot\boldsymbol{m} \tag{8.39}$$

gdzie $\boldsymbol{m}$ jest wektorem jednostkowym, prostopadłym do $\boldsymbol{l}$. Jeśli rozpiszemy równ. (8.39), to otrzymamy

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mu} &= \Big\{\Big(\sum_{i=1}^{3}\alpha_i l_i e_i\Big)^2 - \Big(\sum_{i=1}^{3}\alpha_i l_i^2\Big)^2\Big\}\cdot(\Delta T)^2 = \\ &= \Big\{\sum_i \alpha_i^2 l_i^2 (1-l_i^2) - 2\sum_{i<j}\sum \alpha_i \alpha_j l_i^2 l_j^2\Big\}\cdot(\Delta T)^2 \\ |\boldsymbol{\mu}| &= \Big\{\sum_{i<j}\sum (\alpha_i - \alpha_j)^2 l_i^2 l_j^2\Big\}^{1/2}\cdot\Delta T\end{aligned} \tag{8.40}$$

rezultat identyczny z wynikiem Jakubowskiego [por. równ. (8.31)]. e_i oznaczają wektory jednostkowe wzdłuż osi współrzędnych. Ponieważ przemieszczenie $|\boldsymbol{\mu}|$ jest bardzo małe, możemy traktować je jako łuk okręgu o promieniu $|\boldsymbol{l}| = 1$. W takim przypadku $|\boldsymbol{\mu}|$ można uważać wprost za kąt φ, zawarty między $\boldsymbol{l}$ i $\boldsymbol{R}$. Z równania (8.40) wynika, że $|\boldsymbol{\mu}|$ składa się z trzech składników o wskaźnikach (i, j) równych odpowiednio (1,2), (1,3) i (2,3); każdy z nich przedstawia przemieszczenie kątowe φ_i wokół jednej z osi układu współrzędnych, a wyrażenie (8.40) jest ich sumą zgodnie z zasadą dodawania małych kątów jak wielkości wektorowych. Wyrażenia opisujące poszczególne φ_i mają postać

$$\varphi_i = \pm(\alpha_j - \alpha_k)\, l_j\, l_k\, \Delta T e_i \tag{8.41}$$

Przemieszczenia φ_i następują wokół osi x_i, związanych z tensorem odkształcenia. W ten sposób skutki, wywołane ogólnym odkształceniem kryształu wskutek ogrzania, możemy opisać za pośrednictwem dwóch elementarnych efektów: przesunięcia radialnego $\boldsymbol{\lambda}$ i obrotu φ_i. Wskaźniki w równ. (8.41) zmieniają się w porządku cyklicznym.

Przypomnijmy w tym miejscu przykład kalcytu, dyskutowany przez Jakubowskiego [7] i poruszany już przez nas w rozdz. 2 w związku ze stożkiem zerowej rozszerzalności (przykład 2.8.5). Ponieważ dodatnią rozszerzalność wykazuje kalcyt w kierunku osi C_3, a prostopadle do niej ulega skurczeniu przy ogrzewaniu

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = -5{,}56\cdot10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1} \qquad \alpha_{33} = 24{,}91\cdot10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$$

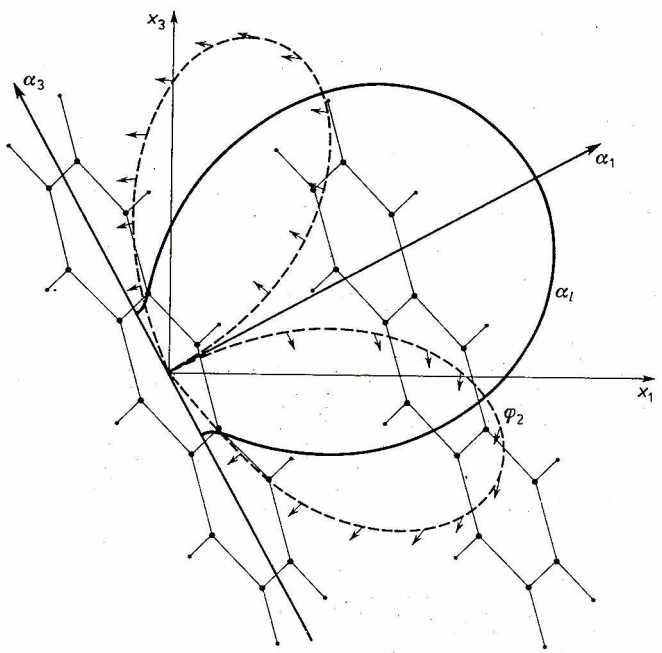
w tym krysztale występuje stożek zerowej rozszerzalności, którego tworząca zawiera z osią C_3 kąt równy $64{,}75° = \varphi$. Pytanie jest obecnie następujące: co dzieje się z tym kierunkiem, jeśli zmienimy temperaturę?

Ponieważ $l(0 \sin\varphi \cos\varphi)$, z równ. (8.41) otrzymujemy

$$\mu_1 = \pm 30{,}47 \cdot 10^{-6} \sin 64{,}75 \cos 64{,}75 = \pm 2{,}42 \text{ sek. kąt.} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\mu_2 = \mu_3 = 0$$

Przy zmianie temperatury o 1 K kierunek tworzącej obróci się więc o 2,42 sekundy kątowe w płaszczyźnie $x_2 x_3$, tj. wokół osi x_1.



Rys. 8.5. Biegunowy wykres naprężeń ścinających w płaszczyźnie (010) antracenu (φ_2) i współczynnik rozszerzalności (α_l)

Przykład wykresu biegunowego naprężeń ścinających w płaszczyźnie (010) kryształu antracenu przedstawiony jest na rys. 8.5. Położenie atomów zaczerpnięto z pracy [8], profil współczynnika rozszerzalności α_l oraz składową φ_2 naprężeń obliczono na podstawie danych z pracy [9]. Widzimy, że wielkość naprężenia zeruje się w kierunkach osi głównych α, natomiast osiąga maksimum pod kątem 45° względem którejkolwiek z tych osi. Z taką sytuacją spotykamy się w każdym krysztale, co wynika z postaci równ. (8.41).

8.3. Doświadczalne metody pomiaru współczynnika rozszerzalności termicznej

Stosowane współcześnie metody pomiaru współczynnika rozszerzalności termicznej ciała stałego należą do jednej z czterech grup, które można krótko scharakteryzować w następujący sposób:

1. *Metoda dylatometrii kwarcowej* polega na pomiarze wydłużenia próbki w kształcie pręcika. Wydłużenie próbki przenosi się na zewnątrz strefy ogrzewanej za pomocą pręcika kwarcowego i obserwuje przesuwanie wykonanego na nim znaczka, używając mikroskopu. Opis takich dylatometrów można znaleźć w pracach [7, 10, 11].

2. *Metoda bezpośrednia* polega na obserwacji przemieszczeń jednego z końców próbki w kształcie pręcika przy użyciu teleskopu optycznego [12, 13].

3. *Metoda interferencyjna* opiera się na pomiarze przesunięcia układu prążków interferencyjnych. Przesunięcie to wynika ze zmiany długości jednej z dróg optycznych wskutek zmiany temperatury próbki [14–17].

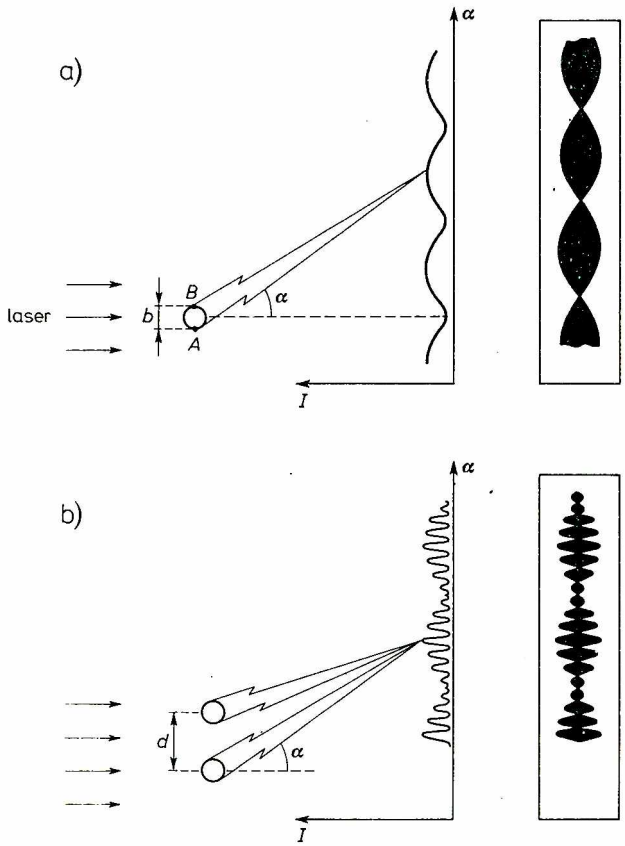
4. *Metoda rentgenograficzna* polega na pomiarze zależności kąta odbłysku od temperatury dla zbioru płaszczyzn sieciowych o znanych wskaźnikach (odbicie braggowskie). Obecnie najczęściej stosowana jest zasada pomiaru Bonda [18, 19], najbardziej precyzyjna w tej grupie metod.

Pierwsze trzy rodzaje eksperymentów można nazwać ogólnie metodami *dylatometrii makroskopowej*, ponieważ wyniki uzyskane z ich pomocą są średnimi dla całej próbki. W metodach rentgenograficznych natomiast wykorzystuje się jedynie drobny fragment próbki, objęty skolimowaną wiązką promieniowania, są więc na ogół *metodami lokalnymi*. W pracach eksperymentalnych coraz częściej stwierdza się istnienie systematycznych różnic w wynikach współczynników rozszerzalności makroskopowych i lokalnych, mierzonych dla tego samego – przynajmniej pod względem chemicznym – materiału. Pochodzenie tych różnic nie jest jeszcze dzisiaj dostatecznie wyjaśnione. Doświadczenia wykonane dla kryształów związków nieorganicznych wskazują, że pewien udział w rozbieżności wyników ma obecność punktowych defektów strukturalnych [20–22], „widzianych" przez metody lokalne. Timmesfeld i Elliot uważają, że obecność defektów punktowych w kryształach prowadzi do następujących konsekwencji: zmiany stałych sprężystych wokół defektu, zmiany anharmoniczności drgań w pobliżu defektu, wreszcie zmiany częstości i prędkości fononów w krysztale zdefektowanym. Efekty te częściowo neutralizują się wzajemnie, rezultat wypadkowy może więc być zarówno dodatni, jak i ujemny. W kryształach molekularnych dodatkowy wpływ może mieć częsta *obecność zamrożonych naprężeń*, uwalnianych następnie w czasie powolnego ogrzewania (zob. też [23]).

Większość z tradycyjnie stosowanych metod makroskopowych jest dobrze znana, wobec czego poświęcimy w tym rozdziale trochę uwagi opisowi dwóch nowszych metod interferencyjnych i wspomnimy o metodzie Bonda.

Pierwsza z nich, opisana przez Hollenberga i Sharpe'a [16], polega na ilościowej analizie obrazu interferencyjnego, wytwarzanego w promieniowaniu lasera

przez dwa cienkie i nieprzezroczyste włókna. Jedno z nich złączone jest sztywno z końcem badanej próbki, drugie może być przyłączone do próbki odniesienia lub unieruchomione. Zmiana temperatury powoduje przesunięcie układu prążków interferencyjnych, wywołane zmianą odległości włókien przy ogrzewaniu próbki. Rozważmy wpierw obraz interferencyjny, wytwarzany przez jedną nić (rys. 8.6*a*).



Rys. 8.6. Schemat obrazu interferencyjnego wytwarzanego przez *a*) jedną, *b*) dwie cienkie nici

Pojawia się on wtedy, gdy średnica włókna leży w przedziale 10 λ–100 λ, gdzie λ jest długością fali promieniowania lasera. Interferencja powstaje w wyniku różnicy dróg promieni, Δ, dochodzących z punktów A i B po obu stronach włókna

$$\Delta = b \sin \alpha \tag{8.42}$$

lub związanej z nią różnicy faz

$$\beta = \frac{\pi}{\lambda} b \sin \alpha \tag{8.43}$$

Natężenie wiązki, I, ugiętej pod kątem α

$$I = I_0 \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)^2 \tag{8.44}$$

wynika z teorii dyfrakcji Fraunhofera. I osiąga minimum w tych punktach, dla których

$$\beta = \frac{\pi b}{\lambda} \sin\alpha = n\pi \qquad n = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{8.45}$$

Z równania (8.45) można obliczyć średnicę włókna b, jeśli zmierzymy kątowy odstęp prążków. Zauważmy, że warunek (8.45) jest identyczny z dobrze znanym wyrażeniem na sinus kąta ugięcia siatki dyfrakcyjnej, przy czym stałej siatki odpowiada grubość włókna. W miarę zmniejszania b odległość prążków rośnie.

Analogiczny jest opis zjawiska interferencji dla dwóch włókien (rys. 8.6*b*). Różnica faz wynosi w tym przypadku

$$\gamma = \frac{\pi}{\lambda} d \sin\alpha \tag{8.46}$$

a natężenie wiązki ugiętej dane jest wzorem

$$I = 4I_0 (\sin^2\beta/\beta^2) \cos^2\gamma \tag{8.47}$$

przy czym β zdefiniowane jest nadal równ. (8.43). Obecnie w obrazie widoczne są nie tylko zmiany intensywności, spowodowane średnicą włókna, lecz występuje dodatkowa modulacja, wywołana odstępem d między włóknami. Jeśli odniesiemy punkt obserwacyjny do jakiejś szczególnej wartości $\alpha = \alpha_0$, to natężenie światła w układzie dwóch włókien możemy przedstawić wzorem

$$I = 4I_1 \cos^2 \left\{ \frac{\pi}{\lambda} d \sin\alpha_0 \right\} \tag{8.48}$$

w którym I_1 jest identyczne z I opisanym równ. (8.44). Funkcja (8.48) osiąga minima w punktach

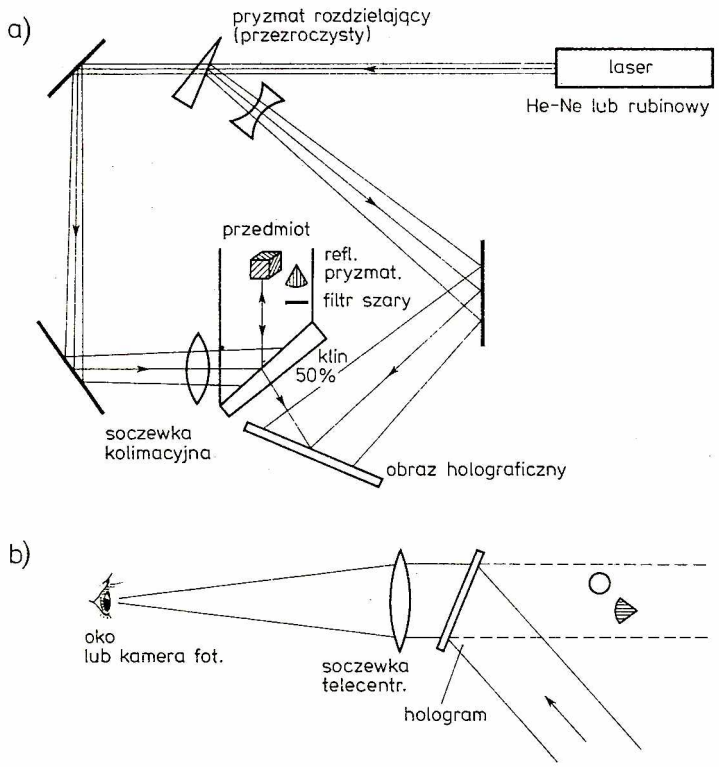
$$\frac{\pi}{\lambda} d \sin\alpha_0 = (m + \tfrac{1}{2})\pi \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{8.49}$$

Ponieważ α_0 i λ są stałe w czasie eksperymentu, zależność (8.49) określa związek między odstępem włókien d a rzędem interferencji. Zmianie tego odstępu Δd odpowiada liczba prążków Δm taka, że

$$\Delta m = \frac{1}{\lambda} \sin\alpha_0 \cdot \Delta d \tag{8.50}$$

W referowanej pracy eksperymenty prowadzono do temp. 1100°C, używając włókien z korundu o średnicy 21 μm, $\lambda = 0{,}6328$ μm (laser He–Ne). Obraz interferencyjny rzutowany był przez szczelinę i filtr interferencyjny na fotokomórkę, co pozwalało na automatyczny zapis kolejnych zmian natężenia wiązki, I, w miarę wzrostu temperatury. Odległość fotokomórki od próbki wynosiła 2 m, kąt α_0 wynosił od 3 do 5°, zapis temperatury automatyczny przy użyciu termopary Pt–PtRh. Porównanie tej metody z dobrej klasy dylatometrami kwarcowymi wskazuje, że różnice wyników są mniejsze od 0,1%. Błąd względny metody interferencyjnej w temp. 1000°C oceniają autorzy na 2%.

Druga z metod, którą chcemy tu przedstawić z uwagi na możliwość dokonywania pomiarów także dla kryształów z powierzchnią rozpraszającą światło (próbki nieodpolerowane), opiera się na zastosowaniu interferometrii holograficznej. Układ opisany w pracy [17] pozwala na pomiary rozszerzalności termicznej małych próbek dowolnego kształtu. Pewną cechą szczególną metody jest to, że jest ona niewrażliwa na wszystkie typy przesunięć równoległych próbki i na jeden z możliwych obrotów. Obraz interferencyjny, wynikający z pozostałych dwóch obrotów i rozszerzalności cieplnej próbki, ma prostą interpretację i pozwala obliczyć α bez znajomości przesunięć kątowych. Wymagania odnośnie położenia próbki są tak niewielkie, że tą metodą mierzono rozszerzalność próbek ferromagnetyka, lewitujących w polu magnetycznym.

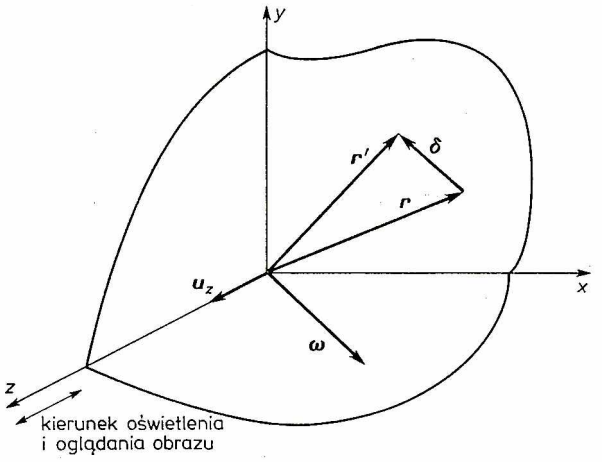


Rys. 8.7. Schemat zastosowania interferometrii holograficznej do pomiarów α

Istotne elementy aparatury przedstawione są na rys. 8.7. Światło odbite od przezroczystego klina jest promieniem odniesienia. Soczewki umieszczone w promieniu przedmiotowym wytwarzają wiązkę o dużym przekroju, potrzebną do oświetlenia próbki. Wiązka ta kierowana jest na próbkę za pomocą klina, pokrytego warstwą o współczynniku odbicia 0,5. Droga optyczna od tego klina do pryzmatu rozdzielającego jest taka sama, jak dla wiązki odniesienia. Pozwala to na użycie laserów prostej konstrukcji, ze słabą koherencją czasową. W celu

wskazania kierunku, z którego należy oglądać przedmiot, w bieg wiązki oświetlającej wstawiony jest reflektor pryzmatyczny; daje on ostry sygnał świetlny, łatwo widoczny na białej kartce papieru.

Na rysunku 8.7*b* pokazano sposób oglądania hologramu. Dla spełnienia warunku, by wszystkie części przedmiotu oglądane były z dokładnie tego samego kierunku, można zastosować układ telecentryczny o dużej średnicy soczewki kolimacyjnej. Oko lub kamera fotograficzna znajdują się w odległości ogniskowej, która powinna być kilkakrotnie większa od odległości obrazu od soczewki. W tej konfiguracji można zastosować zarówno laser helowo-neonowy, jak i prosty impulsowy laser rubinowy. Jeżeli używa się lasera gazowego, to nie wolno zmieniać położenia próbki w czasie ekspozycji, aczkolwiek zmiana położenia między dwiema kolejnymi ekspozycjami jest bez znaczenia. Jeśli T_1 i T_2 oznaczają temperatury próbki w momencie pierwszej i drugiej ekspozycji, to $\Delta T = T_1 - T_2$ jest różnicą temperatur, która musi być znana do obliczenia α według równ. (8.55).



Rys. 8.8. Składowe przesunięcia, uczestniczące w powstawaniu różnicy dróg optycznych

Analityczny schemat sytuacji przedstawiony jest na rys. 8.8. Oś z jest kierunkiem oświetlenia próbki i jednocześnie kierunkiem oglądania obrazu. Niech $\boldsymbol{r}$ oznacza wektor położenia jakiegoś punktu na powierzchni próbki. W wyniku przesunięcia całej próbki lub jej obrotu, oraz efektu rozszerzalności termicznej, punkt z położenia $\boldsymbol{r}$ przesunie się do $\boldsymbol{r}'$. Niech $\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}$ oznacza wielkość ogólnego przesunięcia. Odpowiadająca mu zmiana długości drogi optycznej Γ_z wynosi

$$\Gamma_z = 2\boldsymbol{\delta} \cdot \boldsymbol{u}_z \tag{8.51}$$

gdzie $\boldsymbol{u}_z$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż z. Ponieważ przesunięcia są małe, ogólne przemieszczenie $\boldsymbol{\delta}$ jest sumą poszczególnych przesunięć: translacyjnego $\boldsymbol{\delta}_t$, rotacyjnego $\boldsymbol{\delta}_r$ oraz wynikającego z rozszerzalności termicznej $\boldsymbol{\delta}_e$. Obrót próbki o mały kąt ω, któremu odpowiada wektor równoległy do chwilowej osi obrotu,

powoduje przesunięcie punktu o odcinek

$$\delta_r = r \times \omega$$

Izotropowa ekspansja próbki przy współczynniku rozszerzalności termicznej α powoduje przesunięcie $\delta_e = \alpha \Delta T r$. Jeśli próbka rozszerza się anizotropowo, to tę część przemieszczenia możemy przedstawić za pomocą wyrażenia

$$\delta_e = \alpha \cdot r \cdot \Delta T$$

Ogólne przemieszczenie punktu na powierzchni próbki będzie zatem równe

$$\delta = \delta_t + \delta_r + \delta_e = \delta_t + r \times \omega + \alpha r \Delta T \tag{8.52}$$

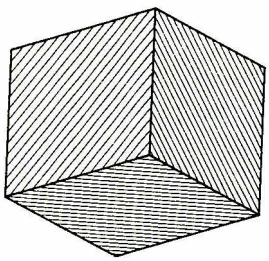
Wobec tego zmiana długości drogi optycznej wyniesie

$$\Gamma_z = 2(\delta_z + \omega_y x - \omega_x y + \alpha z \Delta T) \tag{8.53}$$

Jeśli Γ_z jest całkowitą wielokrotnością długości fali światła lasera λ, to powstaje układ prążków interferencyjnych, opisywany przez równanie

$$m\lambda = 2(\delta_z + \omega_y x - \omega_x y + \alpha z \Delta T) \tag{8.54}$$

w którym m jest liczbą całkowitą. Zauważmy, że kąt obrotu ω_z wokół osi z nie ma udziału w Γ_z. Zmienne xyz możemy traktować jako parametry swobodne, a wtedy równ. (8.54) ma bardzo prostą interpretację: dla $m = 0, 1, 2, \ldots$ jest to zbiór płaszczyzn wzajemnie do siebie równoległych. Kosinusy kierunkowe normalnej do tego zbioru są proporcjonalne do ω_y, ω_x i $\alpha \Delta T$. Wytworzony układ prążków jest rezultatem przecięcia się tego zbioru płaszczyzn z powierzchnią próbki (rys. 8.9).



Rys. 8.9. Układ prążków interferencyjnych, powstających na powierzchni sześcianu (schematycznie)

Jeśli ω jest równe zeru, to zbiór płaszczyzn jest prostopadły do osi z. Z liczby prążków i rozmiaru próbki w kierunku osi z możemy w prosty sposób obliczyć α. Jeśli $\omega \neq 0$, lecz $\Delta T = 0$, to wszystkie płaszczyzny, a więc i prążki, staną się równoległe do osi z, niezależnie od kształtu próbki. Rozszerzalność przejawia się więc w nachyleniu prążków interferencyjnych względem osi z.

Wybierzmy trzy punkty $x_1 y_1 z_1$, $x_2 y_2 z_2$ i $x_3 y_3 z_3$ takie, że leżą na jednej linii prostej. Definiujemy ϱ tak, by było

$$\varrho = \frac{x_1 - x_2}{x_2 - x_3} = \frac{y_1 - y_2}{y_2 - y_3} \neq \frac{z_1 - z_2}{z_2 - z_3}$$

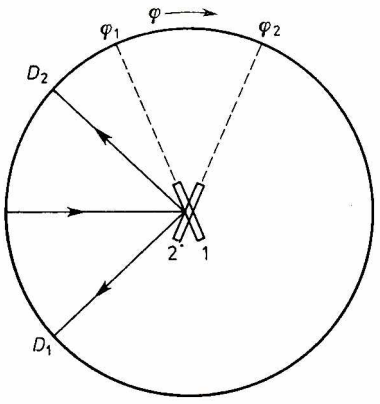
Podstawienie tych współrzędnych do równ. (8.54) prowadzi do związku

$$\alpha \Delta T\{(z_1-z_2)-\varrho(z_2-z_3)\} = \frac{\lambda}{2}\{(m_1-m_2)-\varrho(m_2-m_3)\} \tag{8.55}$$

Z tego wyrażenia możemy bezpośrednio obliczyć α. Prążki są na ogół bardzo dobrej jakości, wobec czego możliwy jest pomiar przemieszczenia rzędu 0,1 ich odstępu. Liczba prążków wzrasta wraz z rozmiarem próbki, z wielkością współczynnika rozszerzalności i przyrostem temperatury. Testy wykonane z kostką Al o boku 5 cm wskazują, że otrzymane wyniki α zgodne są w granicach $10^0/_0$ z wartościami literaturowymi.

Metoda Bonda opiera się na zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego do precyzyjnego pomiaru odległości między płaszczyznami sieciowymi o znanych wskaźnikach Millera (hkl). Jej zasadniczą ideą jest spostrzeżenie [24], że kąt odbicia wiązki promieniowania rentgenowskiego od zbioru równoległych płaszczyzn sieciowych można mierzyć o wiele dokładniej, notując położenie kryształu zamiast położenia detektora. W tej metodzie wykorzystuje się dwa symetryczne położenia kątowe kryształu φ_1 i φ_2, spełniające warunek Bragga (rys. 8.10). Kąt dyfrakcji dany jest związkiem

$$\theta = \tfrac{1}{2}\{180-(\varphi_1-\varphi_2)\}$$



Rys. 8.10. Schemat metody Bonda

Przy takim systemie odczytu wyeliminowane zostają błędy, wynikające z niepewności określenia zera na skali φ. Wysoką precyzję odczytu uzyskuje się przez analizę kształtu refleksu, pozwalającą na dokładne wyznaczenie położenia maksimum w natężeniu wiązki odbitej. Trzeba również uwzględnić poprawki, wynikające z błędów w ustawieniu kryształu, nierównoległości wiązki i jej załamania w krysztale, wreszcie z przesunięcia maksimum natężenia wiązki, spowodowanego czynnikiem Lorentza i czynnikiem polaryzacyjnym. Natomiast absorpcja promieniowania w krysztale, jak też niewielki mimośród próbki względem osi obrotu nie mają wpływu na dokładność pomiaru kąta Bragga. Szczegółowe omówienie warunków precyzyjnego pomiaru θ i potrzebnych poprawek znaleźć można w pracy [18]. Współczesne konstrukcje dyfraktometrów pozwalają na odczyt kątów z

Tabela 8.1

Rozszerzalność termiczna kryształów molekularnych

α jest współczynnikiem rozszerzalności liniowej. W przypadkach gdy autorzy cytowanych prac podają współczynnik rozszerzalności objętościowej, w tabeli wpisano 1/3 wartości, oznaczając te dane wskaźnikiem górnym v (α^v lub np. 132^v). Wszystkie temperatury: T (aktualna), T_p (przemiany fazowej ciało stałe–ciało stałe) i T_f (topnienia) podano w kelwinach. Parametry komórki elementarnej podane są nanometrach. Orientację osi głównej $X_1 \| \alpha_1$ określa w kryształach układu jednoskośnego kąt $\theta = \sphericalangle X_1, a$; jest on dodatni, jeśli leży wewnątrz krystalograficznego kąta β

Lp.	Związek chemiczny	Informacje strukturalne	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Metoda, próbka	Literatura
1	Metan (CH_4)	regularny	360^v	polikryst.	[27]
2	Metan		T / α 2 / +20 4 / −20 8 / −21 12 / −12 (odczyt. z wykresu)	dylatometria, polikryst.	[28]
3	Metan	$T_p = 20{,}4$ obie fazy reg. ściennie centr., $a = 0{,}5904$ (22 K)	T / α 22 / 180 25 / 191 30 / 223 40 / 269 60 / 382	rentgenografia, 99,99% CH_4	[29]
4	Deuterometan (CD_4)	regularny faza I	370,6	rentgenografia, 40–60 K	[30]

tab. 8.1 cd.

5	Deuterometan		T / α 2 0,075 4 0,59 6 3,17 10 25,3 13 64,9 17 162	dylatometria, 2–17 K	[31]
6	Deuterometan	$T_p = 22{,}2$ $T < T_p$ – faza tetragon., $T > T_p$ – faza reg. ściennie centr.	T / α^r 10 11 14 93 20 563 25 690 30 367 40 340 60 433	rentgenografia	[32]
7	α-Azot	regularny $T_p = 35{,}6$ α/T liniowe względem T^2	T / α 2,15 0,26 3 0,70 5 3,88 10 43,6 15 133,6 20 176,5	dylatometria, materiał polikryst., 99,99% mol. N_2	[33]
8	Parawodór	98% odmiany parawodoru	T / α^r 11 530 12 727 13 927 13,8 1103	materiał polikryst., dokł. $\pm 10\%$	[34]

tab. 8.1 cd.

Lp.	Związek chemiczny	Informacje strukturalne	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Metoda, próbka	Literatura
9	Jod	ortorombowy D_{2h}^{18} $a = 0{,}4795$ $b = 0{,}7255$ $c = 0{,}978$ (293 K)	$\alpha_a = 88 + 0{,}228\,(T-83)$ $\alpha_b = 71{,}2 + 0{,}021\,(T-83)$ $\alpha_c = 13{,}4 + 0{,}010\,(T-83)$	rentgenografia przy krokach 30 K, 83–293 K	[35, 36]
10	Tetrabromometan (CBr_4)	regularny $T_p = 320{,}03$	α^r (220 K) = 110 α^r (300 K) = 153 dla $T < T_p$ $\alpha^r = A \log\lvert 1 - T/T_p\rvert + B$ $A = 31$, $B = 121$	piknometrycznie, dokł. 1%	[37]
11	Adamantan	regularny faza I	157^r		[27]
12	Cykloheksan (C_6H_{12})	$F\bar{4}3m$ $Z = 2$ $a = 0{,}873$ (233 K)	$\langle\alpha\rangle = 600$ $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_p = 0{,}64\ K^{-2}$ (233 K)	pomiary przenikalności dielektrycznej	[38]
13	Bicyklo-[2.2.2]-oktan	regularny faza I	147^r	254–316 K	[27]
14	Kwas kwadratowy	faza tetragon., $I4/m$, trwała w 373 K	$\alpha_{\parallel b} \cong 60$ $\alpha_{\perp b} \cong 20$		[39]
15	Kwas kwadratowy ($H_2C_4O_4$)	faza psudotetragon., w temp. pok. $P2_1/m$ $a = 0{,}6143(2)$ $b = 0{,}5285(2)$ $c = 0{,}6148(2)$ $\beta = 89{,}96(2)°$	$\frac{da}{dT} \cong 6{,}10^{-6}\ nm \cdot K^{-1}$ $\frac{db}{dT} \cong 6{,}3 \cdot 10^{-5}\ nm \cdot K^{-1}$	rozpraszanie neutronów	[40]

tab. 8.1 cd.

16	Pentaerytryt	$T_p = 457$, $I\bar{4}$, $Z = 2$ dla $T < T_p$; reg. dla $T > T_p$	$\alpha_1(\perp\bar{4}) \cong 10$ (nie zależy od T); $\alpha_3(\parallel\bar{4}) \cong 125$ (zależy nielin. od T), dla $105 \leqslant T \leqslant 458$ K	rentgenografia, 105–458 K	[41]
17	Etylen (C_2H_4)	99,96% C_2H_4 $T_f = 103{,}97$	T α^v 85 270 89 278 93 300 97 370 99 400	piezometr własnej konstrukcji, materiał polikryst.	[42]
18	Pirazyna ($C_4H_4N_2$)		$\alpha_a = -14(3)$ $\alpha_b = 111(5)$ $\alpha_c = 246(3)$ (293 K)	rentgenografia	[43]
19	Benzen (C_6H_6)	ortorombowy $a = 0{,}746$ $b = 0{,}967$ $c = 0{,}703$ (270 K)	$\alpha_a = 73{,}6$ $\alpha_b = 198{,}5$ $\alpha_c = 249{,}6$	parametry a, b, c z potencjałów atom–atom	[44]
20	Benzen	ortorombowy a, b, c – j.w.	$\alpha_a = 119$ $\alpha_b = 106$ $\alpha_c = 221$	rentgenografia	[45]
21	1,8-Dinitronaftalen (faza I)	ortorombowy $P2_1\,2_1\,2_1$, $Z = 4$ $a = 1{,}1352$ $b = 1{,}4934$ $c = 0{,}5376$	$\alpha_a = 117{,}7(14)$ $\alpha_b = 49{,}6(10)$ $\alpha_c = 59{,}5(12)$	rentgenografia, 293–370 K	[46]

tab. 8.1 cd.

Lp.	Związek chemiczny	Informacje strukturalne	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Metoda, próbka	Literatura
22	Tiomocznik (CH_4N_2S)	ortorombowy faza I: $P2_1ma$ faza V: $Pnma$	$\alpha_i = B_i + 2A_i T$ T A_i B_i $\parallel a$ 293–193 0.54 −69,2 188–123 1,93 −493,2 $\parallel b$ 293–213 0.21 −74,1 206–173 0,51 −176,6 168–123 0.09 −7,44 $\parallel c$ 293–213 0,33 −85,2 213–193 0 0 193–173 2,55 −1045,8 163–123 −0,03 17,6	dylatometr kwarcowy	[47]
23	Fenantren ($C_{14}H_{10}$)	ortorombowy $P2_1$, $Z = 2$ $a = 0{,}857$ $b = 0{,}611$ $c = 0{,}947$ $T_p = 345$ K	$T < T_p$ $T > T_p$ $\alpha_a = 34$ $\alpha_a = 34$ $\alpha_b = 74$ $\alpha_b = 64$ $\alpha_c = 220$ $\alpha_c = 180$	nieelastyczne rozpraszanie neutronów	[48]
24	Dekafluorobifenyl ($C_{12}F_{10}$)	ortorombowy $Fdd2$, $Z = 8$ $a = 1{,}360(3)$ $b = 2{,}565(5)$ $c = 0{,}622(1)$	$T = 236$ K $T = 128$ K $\alpha_1 = 66(3)$ $\alpha_1 = 34(3)$ $\alpha_2 = 116(4)$ $\alpha_2 = 83(4)$ $\alpha_3 = 66(3)$ $\alpha_3 = 25(3)$	rentgenografia, 77–293 K	[49]
25	Naftalen ($C_{10}H_8$)	jednoskośny $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}8218(5)$ $b = 0{,}5990(1)$ $c = 0{,}8640(0{,}5)$ $\beta = 122°55'(10')$ (293 K)	$\alpha_1 = 212{,}8(40)$ $\alpha_2 = 40{,}3(4)$ $\alpha_3 = 5{,}1(1)$ $\theta = 44°0'(10')$	rentgenografia, 78–293 K	[50]

tab. 8.1 cd.

26	Antracen ($C_{14}H_{10}$)	jednoskośny $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}856$ $b = 0{,}6035$ $c = 1{,}1167$ $\beta = 124°42'$	$\alpha_1 = 111{,}7(35)$ $\alpha_2 = 13{,}4(4)$ $\alpha_3 = 20{,}6(6)$ $\theta = 51°$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu 78–293 K	[51]
27	Antracen	$a = 0{,}8550$ $b = 0{,}6028$ $c = 1{,}1172$ $\beta = 124°40'$ (290 K)	$\alpha_1 = 191$ $\alpha_2 = 40$ $\alpha_3 = 61$ $\theta = 42{,}4°$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla $T = 300$ K	[52]
28	Antracen	kryształ I kryształ II	$\alpha_1 = 160$ (wyzn. pośrednio) $\alpha_2 = 22$ $\alpha_3 = 7$ (wyzn. pośrednio) $\theta = 35°$ $\alpha_1 = 150$ (wyzn. pośrednio) $\alpha_2 = 25$ $\alpha_3 = 6$ $\theta = 43°$	dylatometr kwarcowy, α różniczk.	[53]
29	Antracen	$a = 0{,}8562(6)$ $b = 0{,}6038(8)$ $c = 1{,}1184(8)$ $\beta = 124°42'(6')$ (290 K)	$\alpha_1 = 132{,}0$ $\alpha_2 = 31{,}0$ $\alpha_3 = 34{,}0$ $\theta = 35{,}48°$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu 95–290 K	[8]
30	Antracen	$a = 0{,}85457(1)$ $b = 0{,}60265(9)$ $c = 1{,}11650(3)$ $\beta = 124°36'53(7)''$	$T = 215$ K: $\alpha_1 = 124{,}1$, $\alpha_2 = 34{,}0$, $\alpha_3 = 33{,}6$, $\theta = 35{,}50°$ $T = 293$ K: $\alpha_1 = 267{,}1$, $\alpha_2 = 39{,}3$, $\alpha_3 = 45{,}5$, $\theta = 28{,}63°$	dyfraktometr (metoda Bonda) różniczk.	[9]

tab. 8.1 cd.

Lp.	Związek chemiczny	Informacje strukturalne	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Metoda, próbka	Literatura
31	Bifenyl ($C_{12}H_{10}$)	jednoskośny $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 0{,}812$ $b = 0{,}567$ $c = 0{,}947$ $\beta = 95°24'$ (temp. pok.)	$T = 257$ K $T = 185{,}5$ K $\alpha_1 = 300$ $\alpha_1 = 190$ $\alpha_2 = 96$ $\alpha_2 = 96$ $\alpha_3 = 30$ $\alpha_3 = 18$ $\theta = -16°$ $\theta = -16°$ $T = 148{,}5$ K $\alpha_1 = 120$ $\alpha_2 = 12$ $\alpha_3 = 10$ $\theta = -16°$	rentgenografia, przy $\Delta T = 40$ K, standard wewn. (NaCl)	[54]
32	Bibenzyl ($C_{14}H_{14}$)	jednoskośny C_{2h}^5, $Z = 2$ $a = 1{,}2770$ $b = 0{,}6110$ $c = 0{,}7720$ $\beta = 116°00'$ (287 K)	$\alpha_1 = 70$ $\alpha_2 = -30$ $\alpha_3 = 250 \pm 10\%$ $\theta = 39°$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu 83–297 K	[55]
33	Antrachinon ($C_{14}H_8O_2$)	jednoskośny $P2_1/a$, $Z = 2$ $a = 1{,}583(4)$ $b = 0{,}397(1)$ $c = 0{,}789(1)$ $\beta = 102{,}5°$ (293,8 K)	$\alpha_1 = 56{,}4$ $\alpha_2 = 125{,}0$ $\alpha_3 = -8{,}6$ $\theta = -1°$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu 103–293 K	[56]
34	Heksachlorobenzen (C_6Cl_6)	jednoskośny $P2_1/c$, $Z = 2$ $a = 0{,}808$ $b = 0{,}387$ $c = 1{,}665$ $\beta = 117{,}0°$	$\alpha_1 = 61{,}4(5)$ $\alpha_3 = 46{,}8(4)$ $\theta = 36{,}4°$	rentgenografia, 293–425 K	[46]

tab. 8.1 cd.

35	4-Nitroanilina ($C_6H_6N_2O_2$)	jednoskośny $P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 1{,}2336(8)$ $b = 0{,}607(2)$ $c = 0{,}8592(5)$ $\beta = 91{,}45(5)°$ (temp. pok.) [58]	$\alpha_1 = 246{,}0$ $\alpha_2 = 13{,}2$ $\alpha_3 = 14{,}5$ $\theta = 32{,}2°$	rentgenografia, dylatometr kwarcowy, 290–380 K	[57]
36	4-Nitroanilina		$\alpha_1 = 150{,}3$ $\alpha_2 = 7{,}5$ $\alpha_3 = 24$ $\theta = -40°2'$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu 90–293 K	[59]
37	Tetracyjanoetylen (C_6N_4)	jednoskośny $T_f = 292{,}0(2)$, dalsze anomalie w zakresie 270–285 K	$\alpha_1 = 108$ $\alpha_2 = 87$ $\alpha_3 = 64$ (293 K) $\theta = -21°$ (odczytane z wykresu)	dyfraktometr (metoda Bonda)	[60]
38	Kwas aminooctowy (glicyna) ($C_2H_5NO_2$)	$P2_1/n$, $Z = 4$ $a = 0{,}5102$ $b = 1{,}1970$ $c = 0{,}5457$ $\beta = 111°42'$ $P2_1$, $Z = 2$ $a = 0{,}5077$ $b = 0{,}6267$ $\beta = 113°12'$ $P3_1$ lub $P3_2$, $Z = 3$ komórka ortoheksagon. $a = 0{,}7037$ $b = 1{,}2189$ $c = 0{,}5483$	odmiana α ΔT 77–293 293–355 355–415 $\alpha_1 \parallel a$ 31,0 22,1 16,3 $\alpha_2 \parallel b$ 55,9 92,9 123,9 $\alpha_3 \parallel c^*$ 7,6 0 0 odmiana β ΔT 77–293 $\alpha_1 \parallel a$ 0 $\alpha_2 \parallel b$ 90,1 $\alpha_3 \perp a, b$ 6,2 odmiana γ ΔT 77–293 293–415 $\alpha_1 \parallel a$ 24,5 52,0 $\alpha_2 \parallel b$ 24,5 52,0 $\alpha_3 \parallel c$ 8,9 0	rentgenografia, 77–415 K, standard wewn. (NaCl)	[61]

tab. 8.1 cd.

Lp.	Związek chemiczny	Informacje strukturalne	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Metoda, próbka	Literatura
39	Glicyna		$\alpha_1 = 263{,}4$ $\alpha_2 = 52{,}1$ $\alpha_3 = 18{,}7$ $\theta = 43{,}5°$	rentgenografia, $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu 293–373 K	[62]
40	Siarczan triglicyny ($C_6H_{13}O_8N_3S$)		$348 \leqslant T \leqslant 378$ K $\alpha_1 \| a^* = -75{,}1 + 0{,}325T$ $\alpha_2 \| b = 95{,}6 - 0{,}310T$ $\alpha_3 \| c = -14{,}2 + 0{,}210T$	pojemnościowa, zdolność rozdz. $\Delta l/l = 2 \cdot 10^{-7}$	[63]
41	Kompleks 1-metylotymina: 9-metyloadenina		$\alpha_1 = 5{,}9$ $\alpha_2 = 2{,}1$ $\alpha_3 = 2{,}5$ $\sphericalangle\alpha_3, c = 8{,}1°$	rentgenografia, 295–339 K	[64]
42	Kompleks 1:1 mocznik:kwas szczawiowy ($CH_4N_2O \cdot C_2H_2O_4$)	jednoskośny $C2/c$ $a = 1{,}30625(7)$ $b = 0{,}66437(2)$ $c = 0{,}68478(5)$ $\beta = 92{,}474(6)°$ [295(1) K]	$\alpha_1 = -1(5)$ $\alpha_2 = 29(6)$ $\alpha_3 = 199(10)$	dyfraktometr, $\sphericalangle\alpha_1, a = 36°$ $\sphericalangle\alpha_3, a = 126°$ $\alpha_2 \| b$	[65]
43	Kompleks 2:1 *N*-metylomocznik:kwas szczawiowy ($2C_2H_6N_2O \cdot C_2H_2O_4$)	jednoskośny $Z = 2$ $a = 0{,}51429(3)$ $b = 1{,}05498(5)$ $c = 1{,}03102(5)$ $\beta = 101{,}910(5)°$ ortorombowy $Z = 4$ $a = 1{,}04220(2)$ $b = 0{,}64274(1)$ $c = 1{,}61253(5)$	$\alpha_1 = 23(5)$ $\alpha_2 = 24(5)$ $\alpha_3 = 188(9)$ $\sphericalangle\alpha_1, a = 38{,}3°$ $\sphericalangle\alpha_3, a = 51{,}7°$ $\alpha_a = 14(5)$ $\alpha_b = 274(14)$ $\alpha_c = 28(6)$	dyfraktometria, poniżej 182 K $P2_1/c$, w 182 K przechodzi nieodwr. w *Pnma*	[66]

dokładnością do jednej sekundy kątowej; można uważać, że mniej więcej z taką samą dokładnością możliwe jest zmierzenie kąta θ. Osiągnięcie takiej precyzji pomiarów w pobliżu $\theta = 75°$ odpowiada dokładności pomiaru odstępu d między płaszczyznami sieciowymi 1:1 000 000. Ma to sens tylko w odniesieniu do kryształów odznaczających się wysokim stopniem uporządkowania i korzystnymi właściwościami mechanicznymi, a więc przy dobrym sprecyzowaniu stałych sieciowych (Si, Ge, NaCl). Przy tak wysokiej czułości aparatury można zauważyć zmiany d odpowiadające zmianie temperatury o ułamek stopnia. Osiągnięcie stabilizacji temperatury z dokładnością co najmniej 0,01 K pozwala więc mierzyć tzw. różniczkowe współczynniki rozszerzalności termicznej, co znajduje nadzwyczaj interesujące i ważne zastosowanie do poznania szczegółów strukturalnych w przemianach fazowych.

Sposób obliczania głównych współczynników rozszerzalności z pomiarów zależności kąta dyfrakcji od temperatury omówiliśmy w rozdz. 2 (problem 2.8.1). Zmodyfikowane zastosowanie metody fotograficznej w pomiarach rentgenograficznych przedstawione jest w pracy [25]. Autor zaleca wykonanie w temperaturze pokojowej zdjęcia obrotowego warstwicy zerowej w ustawieniu asymetrycznym (metoda Straumanisa), a następnie wskaźnikowanie refleksów za pomocą zdjęcia Weissenberga. Pomiary rozszerzalności wykonuje się w specjalnie zaadaptowanej kamerze Weissenberga, zapewniającej dobrą stabilizację temperatury próbki. Różnica temperatur, potrzebna do uzyskania mierzalnego przesunięcia refleksów w dwóch ekspozycjach, jest rzędu 100 K. W pracy [25] opisano też procedurę, mającą na celu minimalizację błędów systematycznych.

Inny schemat rachunkowy obliczania głównych współczynników rozszerzalności, mierzonych metodami dylatometrii rentgenowskiej, opisany jest w pracy [26].

8.4. Wyniki pomiarów rozszerzalności termicznej kryształów

Zestawienie wyników pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej szeregu kryształów molekularnych podane jest w tab. 8.1. Związki uszeregowane są według malejącej symetrii kryształów. Składowe tensora podane są według konwencji podobnej do tej, jaka została przyjęta dla właściwości optycznych w rozdz. 6: w układzie ortorombowym α_a, α_b, α_c odnoszą się do krystalograficznych osi a, b, c, a α_1, α_2, α_3 oznaczają składowe główne $\boldsymbol{\alpha}$ w układzie jednoskośnym. Składowa α_2 jest równoległa do b, co stanowi różnicę w porównaniu z rozdz. 6. Orientację przekroju tensora w płaszczyźnie (010) określano przez podanie kąta między osią α_1 i osią a (jeśli jest on znany); kąt ten jest dodatni, jeśli mieści się w obrębie krystalograficznego kąta β. W niektórych przypadkach (zależnie od informacji dostępnych w literaturze) zamiast α podano współczynnik rozszerzalności objętościowej β. Przedstawimy obecnie kilka uwag do danych zamieszczonych w tej tabeli.

Kryształ jodu (nr 9) rozszerza się nieliniowo, ponieważ wszystkie trzy współczynniki zależą od temperatury. Zwraca uwagę duży współczynnik temperaturowy

α_a — jest on o rząd większy od pozostałych dwóch współczynników. Ma to odzwieciedlenie w strukturze [36]: cząsteczka jodu tworzy kąt około 33° z osią c, co tłumaczy nie tylko anizotropię rozszerzalności, lecz także niezwykle silną anizotropię właściwości sprężystych. Współczynnik sztywności wzdłuż osi c wynosi bowiem $f_1 = 172\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$, w kierunku zaś osi a $f_5 = 0{,}41\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$ [36]. Temperatura Debye'a dla jodu $\Theta_D = 106$ K jest dostatecznie niska na to, by w funkcji $\alpha(T)$ nie pojawiały się człony z T^2 i wyższymi potęgami T.

Kwas kwadratowy $H_2C_4O_4$ (nr 14, 15) ma dwie odmiany polimorficzne. W temperaturze niższej od temperatury przejścia $T_p = 373$ K jest jednoskośny ($P2_1/m$), w wyższej zaś symetria kryształu jest tetragonalna ($I4/m$). W odmianie jednoskośnej płaski szkielet C_4O_4 powiązany jest wiązaniami wodorowymi z czterema sąsiadami w płaszczyźnie ac, a oddziaływania między warstwami mają głównie charakter sił van der Waalsa. Faza jednoskośna ma właściwości ferroelektryczne: uważa się [39], że właściwości te występują w warstwach ac i są spowodowane specyficznymi przesunięciami atomów wodoru w obrębie mostka wodorowego. Poszczególne warstwy ac ułożone są wzdłuż osi b antyferroelektrycznie. Zwraca uwagę znacznie większy współczynnik rozszerzalności α_b i mniejszy α_a w fazie jednoskośnej w porównaniu z fazą tetragonalną. W samej temperaturze przemiany fazowej z funkcją $\alpha(T)$ nie dzieje się nic szczególnego.

Znaczna anizotropia rozszerzalności termicznej jednoskośnej fazy kwasu kwadratowego nie jest czymś wyjątkowym. Bardzo *często kierunek najsilniejszej rozszerzalności jest prostopadły do warstw, w których ułożone są cząsteczki* — zwłaszcza wtedy, gdy cząsteczki połączone są w warstwie wiązaniami wodorowymi. Przykładami uzasadniającymi tę tezę są, poza kwasem kwadratowym, pentaerytryt (nr 16) i glicyna (nr 38, 39). W temperaturze 457 K tetragonalna komórka pentaerytrytu ($I\bar{4}$, $Z = 2$) przechodzi w komórkę regularną. W fazie tratragonalnej oś $\bar{4}$ jest prostopadła do płaszczyzny wiązań wodorowych. W tej płaszczyźnie rozszerzalność jest mała, a α_1 praktycznie nie zależy od temperatury. Współczynnik rozszerzalności α_3 wzdłuż osi $\bar{4}$ jest 12 razy większy od α_1 i silnie (oraz nieliniowo) zależy od temperatury. Pod tym względem wyniki z pracy [41] zgodne są z wcześniej znanymi właściwościami pentaerytrytu [67]. Z kolei glicyna ma trzy odmiany krystalograficzne: α, β i γ. Struktury wszystkich trzech odmian są znane: α [68], β [69], γ [70]. Kryształy odmiany β nie są trwałe i w temperaturze pokojowej łatwo przechodzą w odmianę α; w suchej atmosferze przejście to jest wolniejsze [69]. Natomiast kryształy odmiany γ są trwałe, lecz przy ogrzewaniu do temperatury powyżej 438 K przechodzą w odmianę α. Ogrzewaniu fazy α towarzyszy zmniejszenie współczynników rozszerzalności w płaszczyźnie (010), α_1 i α_3 (α_3 maleje do zera), oraz silny wzrost $\alpha_2 \| b$. Zarówno ten fakt, jak i prosta korelacja periodów odmian α i β tłumaczą łatwość przejścia fazowego $\beta \rightarrow \alpha$. Korelacja między kierunkiem najsilniejszej rozszerzalności kryształu warstwowego a kierunkiem normalnym do warstwy nie musi być słuszna, jeśli wiązanie wodorowe powstaje również między warstwami. Przykładem takiej struktury jest kompleks mocznika z kwasem szczawiowym (nr 42).

Zapewne najwięcej pomiarów rozszerzalności termicznej wykonano dla kryszta-

łów antracenu (nr 26–30). Przedstawimy nieco obszerniej wyniki tych badań i spróbujemy opatrzyć je komentarzem.

W trzech pracach [8, 51, 52] stosowano metodę rentgenograficzną, fotografując zbiory refleksów w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu. W publikacji [51] autorzy donoszą, że przy ochładzaniu kryształu do temp. 80 K szczególnie silnej zmianie ulegają: oś a (zmniejsza się prawie o 0,01 nm) i kąt β (wzrasta o 0,88°). Te zmiany w antracenie są jednak dwa razy mniejsze niż w naftalenie (nr 25), co jest widoczne z średnich współczynników rozszerzalności: $\langle\alpha\rangle_{\text{naftalen}} = 86{,}1 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, $\langle\alpha\rangle_{\text{antracen}} = 48{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$. Wniosku tego nie potwierdzają wyniki zawarte w pracy [8], a już w wyraźnej sprzeczności są z nimi wyniki pracy [52], otrzymane w tym samym laboratorium. We wszystkich trzech pracach współczynniki wyznaczane były w dość sporym przedziale temperatury, są więc z pewnością mniejsze od współczynników różniczkowych w pobliżu temperatury pokojowej.

Współczynniki bliskie różniczkowych mierzył Jakubowski za pomocą dylatometru kwarcowego [53]. Pomiary wykonał dla dwóch typów próbek, otrzymanych metodą Bridgmana. Próbka I hodowana była z fazy ciekłej o temperaturze tylko o kilka stopni wyższej, próbka II zaś w temperaturze znacznie wyższej (350°C) od temperatury topnienia antracenu (230°C). Oba kryształy były zupełnie przezroczyste, aczkolwiek w bombie zawierającej kryształ II stwierdzono ślady rozkładu substancji. Obserwacje w mikroskopie polaryzacyjnym, badania spektroskopowe i chromatograficzne nie ujawniły żadnych zauważalnych różnic między nimi. Autor stwierdza, że różnice współczynników rozszerzalności dla obu próbek są mniejsze niż rozbieżności między wynikami metody dylatometrycznej i metod rentgenograficznych. Ponadto autor stwierdził występowanie interesującej korelacji między przekrojami tensora $\boldsymbol{\alpha}$ i tensora ściśliwości $\boldsymbol{\beta}$ w płaszczyźnie (010). W tej płaszczyźnie oba tensory mają jeden stopień swobody, ponieważ orientacja osi głównych w tym przekroju nie jest wymuszona przez symetrię. Kierunek najsilniejszej rozszerzalności, α_1, różni się tylko o 16° od kierunku największej ściśliwości, β_1. Jeśli posłużymy się danymi z pracy [9], to okaże się, że korelacja α_1 i β_1 wypadnie jeszcze lepiej: oba kierunki różnią się zaledwie o 1°.

Pomiary rozszerzalności antracenu w pracy [9] wykonano dla kryształu, hodowanego z roztworu w acetonie. Nie wykazywał rys ani spękań, nie miał również struktury mozaikowej. Analiza szerokości połówkowej refleksów, wykonana za pomocą dyfraktometru Bonda, potwierdziła wysoką jakość strukturalną kryształu. Osiągnięta precyzja pomiarów pozwoliła stwierdzić, iż – zgodnie z oczekiwaniem – gęstość fazy stałej zmierzona rentgenograficznie (1,2505 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) była większa od maksymalnej gęstości, uzyskanej metodą flotacyjną dla bardzo czystego antracenu ([71]: 1,2490 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Zmierzony w tej pracy współczynnik α_1 ma w temperaturze pokojowej wartość największą z wszystkich dotąd podawanych.

Pobieżny nawet rzut oka na wyniki rozszerzalności cieplnej kryształu antracenu wskazuje na istnienie bardzo dużej rozbieżności wartości liczbowych, na co zwracają uwagę również niektórzy autorzy [9, 53]. Jeśli uwzględnić wszystkie

przytoczone w tabeli wyniki, to długości osi głównych tensora rozszerzalności, wyrażone w jednostkach 10^{-6} K^{-1}, zawierają się w granicach

$$112 \leqslant \alpha_1 \leqslant 267 \quad (1{:}2{,}4)$$

$$13 \leqslant \alpha_2 \leqslant 40 \quad (1{:}3{,}1)$$

$$6 \leqslant \alpha_3 \leqslant 61 \quad (1{:}10{,}2)$$

Nie jest łatwo skomentować to zestawienie, ponieważ na razie tylko dla kryształów antracenu dysponujemy takim bogactwem wyników, uzyskanych różnymi metodami dla niewątpliwie rozmaitych materiałów. Zapewne słuszność mają autorzy pracy [9], gdy twierdzą, że najpoważniejszym powodem tych rozbieżności jest *niedoskonałość kryształów*, jakimi zajmowano się w poszczególnych laboratoriach. Słabość oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale molekularnym dopuszcza „do głosu" wpływ rozmaitych czynników zewnętrznych, utrudniających otrzymanie struktury wysoce uporządkowanej w czasie wzrostu kryształu. Nie można też wykluczyć obecności w kryształach *naprężeń mechanicznych*, wynikających z historii próbki, zwłaszcza gdy kryształ hodowany był ze stopu. Niezależnie od tego, zmiany temperatury w trakcie wykonywania pomiarów również prowadzą do dość sporych deformacji. Jak łatwo wykazać na podstawie równania (8.41), największe naprężenia przy ogrzewaniu powstają zawsze prostopadle do kierunku, zawierającego kąt 45° z którąkolwiek osi tensora α. Ich wielkość zależy od anizotropii rozszerzalności termicznej. Na przykład w krysztale antracenu w płaszczyźnie (010) maksymalne naprężenia ścinające prowadzą do deformacji o wielkości

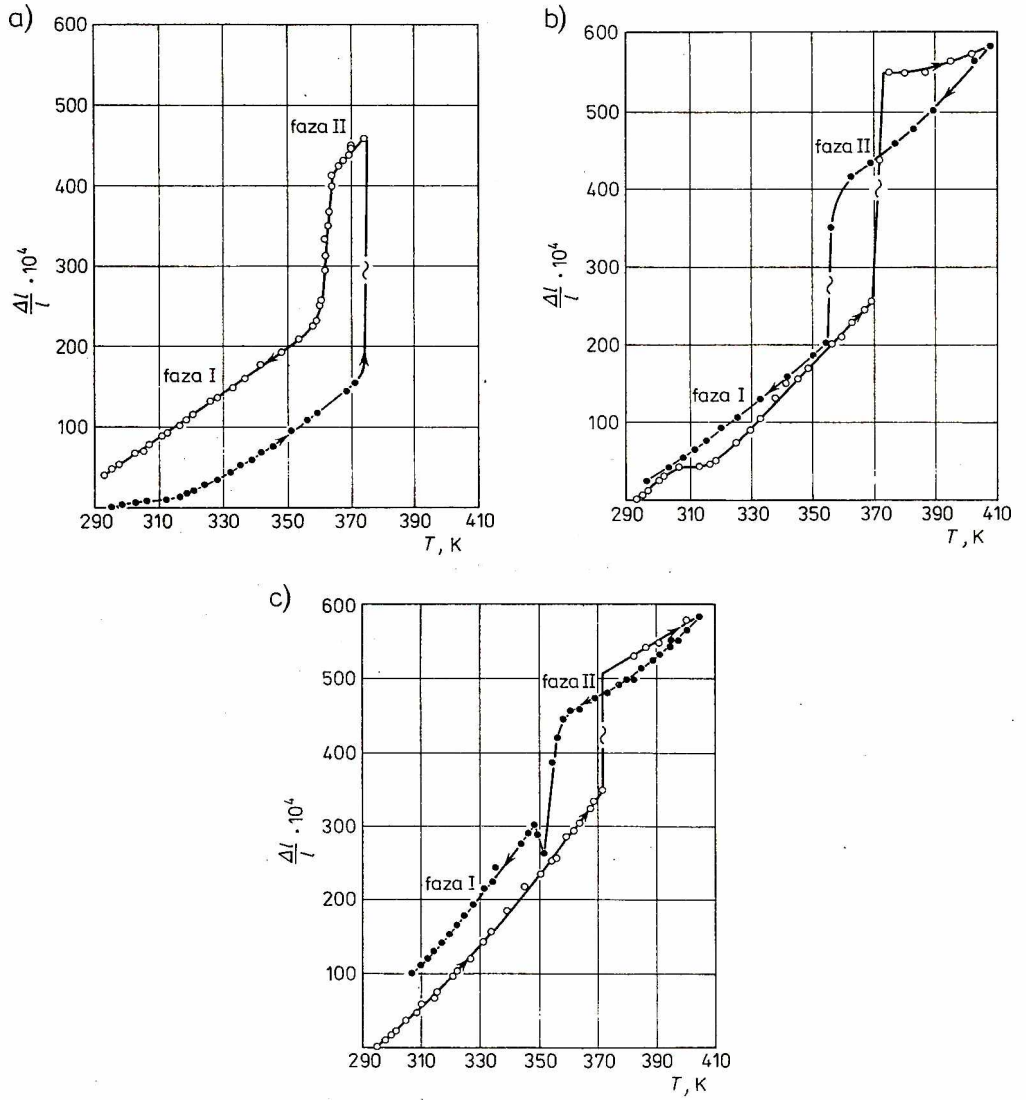
$$\delta_2 = \pm\tfrac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_3) = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{rad} \cdot \text{K}^{-1}$$

Wartość ta jest w przybliżeniu 10 razy większa od obliczonej dla kalcytu. Nie jest rzeczą obojętną, czy naprężenia termiczne likwidują inne naprężenia, statyczne, czy też się do nich dodają. Nie mamy też zbyt dobrego rozpoznania, jak dalece nieodwracalne zmiany zachodzą w próbce wskutek samego tylko jej ogrzewania lub ochładzania. Wydaje się, że rozszerzalność termiczna kryształu molekularnego jest w tej chwili właściwością fizyczną najbardziej czułą na stan fizyczny próbki, zwłaszcza na jej uporządkowanie bliskiego i dalekiego zasięgu.

W bifenylu (nr 31) kierunek najmniejszej rozszerzalności, α_3, pokrywa się z kierunkiem dłuższej osi cząsteczki, kierunek zaś największej rozszerzalności w płaszczyźnie (010) tworzy kąt prosty z dłuższą osią cząsteczki [54]. Taka relacja jest typowa dla związków aromatycznych, mających cząsteczki wydłużone w jednym kierunku. Potwierdzają to również właściwości kryształów naftalenu i antracenu.

Anomalią rozszerzalności w pobliżu punktu przemiany fazowej pierwszego rodzaju, jaką jest topnienie ciał, zajmowali się między innymi Bartieniew z współautorami [72]. Pokazali oni na przykładzie naftalenu, że *w pobliżu temperatury topnienia współczynnik rozszerzalności rośnie gwałtownie*. Początek tego wzrostu przesuwa się znacznie w kierunku niższych temperatur, jeśli próbka wykazuje jakieś odstępstwa od idealności. Odstępstwami mogą być zarówno defekty punktowe, jak i struktura mozaikowa.

Omówimy jeszcze dwa przykłady zastosowania dylatometrii do badania przemian fazowych i towarzyszących im zjawisk. Pierwszy dotyczy badań polimorfizmu 1,8-dinitronaftalenu [73]. Związek ten można otrzymać w temperaturze pokojowej w postaci kryształów ortorombowych przez powolne odparowanie roztworu czystej substancji w benzenie lub EtOH. Wykresy względnych zmian długości próbek wraz ze zmianami temperatury reprodukowane są z cytowanej pracy na rys. 8.11 dla trzech kierunków krystalograficznych, oznaczonych przez I, II, III i odpowiadających osiom krystalograficznym *a*, *b*, *c*. W czasie ogrzewania kryształu odmiany trwałej w temperaturze pokojowej, oznaczanej jako faza I, w temperatu-



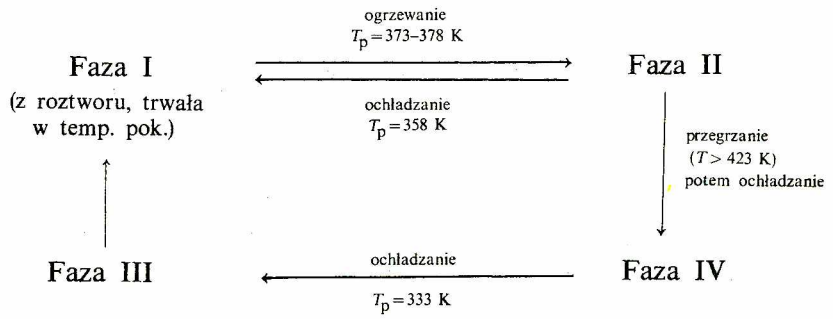
Rys. 8.11. Dylatometryczne badania 1,8-dinitronaftalenu; pomiary wykonano w kierunkach osi krystalograficznych *a*, *b*, *c* (według [73])

rze T_p = 373–378 K pojawia się przejście do fazy II, któremu towarzyszy znaczna nieciągłość zmiany długości próbki; obserwowana jest we wszystkich trzech kierunkach, a największą wartość ma w kierunku I. Nie jest jasne, czy przemianę tę można uważać za odwracalną właśnie ze względu na duże efekty dylatacyjne w temperaturze T_p. Powoduje to, że po przejściu powrotnym II → I faza I nie ma wszystkich cech uporządkowania kryształu w stanie wyjściowym. Świadczą o tym badania rentgenograficzne – zdjęcia kołysanego kryształu lub Weissenberga dla fazy I wykazują w obu przypadkach dość spore różnice w liczbie i natężeniu refleksów. Niektóre szczegóły krzywych dylatometrycznych (nachylenie i drobne odstępstwa od liniowości) pozwalają jednak odnaleźć cechy fazy I po odbyciu cyklu ogrzewania, przynajmniej w dwu kierunkach krystalograficznych (rys. 8.11*a*, *b*, *c*). Przemianie towarzyszy histereza o wielkości ΔT = 15–20 K. Ogrzanie próbki do temperatury o kilkanaście stopni niższej niż temperatura topnienia, T_t = 443–445 K, początkującej mięknięcie próbki, pozwala ujawnić istnienie dwóch dalszych odmian fazowych 1,8-dinitronaftalenu. Obserwowane zjawiska można wyjaśnić w następujący sposób [73]. Ogrzewanie kryształu 1,8-DNN prowadzi w temp. 373–378 K do przemiany fazowej I → II, dylatometrycznie odwracalnej, której towarzyszy znaczny wzrost objętości kryształu i zmiana współczynników rozszerzalności. Wychodząc z monokryształu (k) w fazie I otrzymujemy polikryształ (pk) w fazie II, jest to zatem przemiana typu k → pk. Ochładzaniu towarzyszy odwrotna przemiana fazowa, która inicjowana jest w temperaturze niższej niż I → II (ok. 358 K); połączona jest ze zmniejszeniem długości próbki i odwracalnym powrotem współczynników rozszerzalności do pierwotnych wartości. Występująca tu histereza rozszerzalności jest charakterystyczna dla przemian typu k → k. Występowanie histerezy oznacza, że przemiana polega na procesie krystalizacji zarodków nowej fazy (I) w ośrodku metastabilnym (II). Warunek termodynamiczny, wymagający by ΔT było różne od zera w cieczy lub fazie gazowej dla utworzenia centrów krystalizacji, obowiązuje zapewne również metastabilną fazę stałą. Jeśli jednak ogrzejemy próbkę do wyższej temperatury, co najmniej do 423 K, stworzone zostaną warunki dla przejścia II → III przy ochładzaniu. Polegają one na „zmięknięciu" sieci, potrzebnym – być może – dla bardziej radykalnej zmiany orientacji cząsteczek. Przy dalszym ochładzaniu faza III przechodzi spontanicznie w fazę IV w temp. ok. 333 K, przy czym ten proces nie powoduje destrukcji sieci krystalicznej. Faza IV jest kryształem, który można wyhodować również ze stopu; wykazuje dobrą przezroczystość i stosukowo długi „czas życia", ponieważ proces IV → I przebiega w temperaturze pokojowej bardzo powoli. Relacje między fazami pokazane są według [73] na diagramie 8.12.

Kryształ tiomocznika $CS(NH_2)_2$ ma pięć odmian fazowych, przy czym wszystkie przejścia mają charakter odwracalnych przemian typu k → k. Fazy I i III są ferroelektryczne, stąd duże zainteresowanie fizykochemicznymi właściwościami tego związku. Metodą analizy rentgenograficznej [74, 75] oraz dyfrakcji neutronów [76] i elektronów [77, 78] szczegółowo poznano struktury fazy I (ortorombowa, $P2_1ma$) i V (ortorombowa, *Pnma*). Nie ma powodów by sądzić, że struktury faz pośrednich należą do innego układu krystalograficznego. Anomalie dielektryczne badane były w pracy [74]. Z pomiarów przenikalności dielektrycznej wzdłuż osi *a*

wynikają następujące temperatury równowagi sąsiadujących z sobą faz:

T_p(IV/V) = 220 K T_p(III/IV) = 179 K T_p(II/III) = 176 K T_p(I/II) = 169 K



Rys. 8.12. Schemat relacji fazowych w 1,8-dinitronaftalenie [73]

Dylatometrią tiomocznika zajmowali się Futama [79] i Jakubowski [47]. Wyniki uzyskane w tej ostatniej pracy można streścić w następujący sposób:

1. Poszczególne fragmenty krzywych dylatometrycznych między punktami nieciągłości, odpowiadające zakresowi egzystencji określonych faz, są nieliniowymi funkcjami temperatury. Można je opisać wielomianem drugiego stopnia

$$\Delta l/l = C + BT + AT^2 \tag{8.56}$$

Wobec tego współczynniki rozszerzalności w tych przedziałach nie są stałe, lecz zależą liniowo od temperatury. Współczynniki temperaturowe α, wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów, podane są w tab. 8.1, nr 22.

2. Występowanie nieciągłości współczynnika rozszerzalności liniowej, odpowiadających przemianom fazowym, zależy od kierunku krystalograficznego: wzdłuż osi *a* można zauważyć tylko jeden punkt nieciągłości, podczas gdy w kierunku *c* występują trzy takie punkty. W tabeli 8.2 zestawiono obserwowane temperatury anomalii dielektrycznych [74] i dylatometrycznych [47]. Nie wiadomo w jakim

Tabela 8.2

Temperatury przemian fazowych, T_p [K], tiomocznika

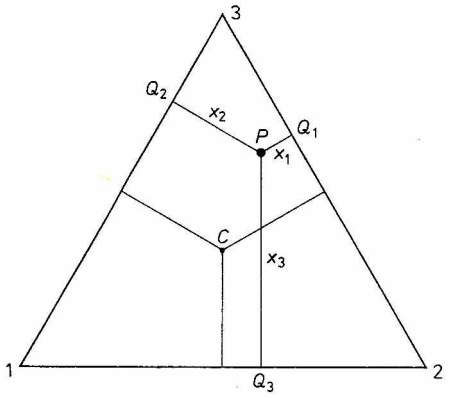
Kierunek krystalograficzny	T_p(IV/V)	T_p(III/IV)	T_p(II/III)	T_p(I/II)	Literatura
a	220	179	176	169	[74]
a	–	185±6	–	*	[47]
b	213	185±6	–	*	[47]
c	213	185±6	173	*	[47]

* Poza badanym zakresem temperatury.

stopniu występujące tu różnice można przypisać metodzie, a w jakim procedurze postępowania w czasie pomiarów.

3. Liniowa rozszerzalność termiczna jest skorelowana z rozkładem sił międzycząsteczkowych w krysztale. Największy współczynnik obserwuje się w kierunku *a* i w tym też kierunku oddziaływania między cząsteczkami tiomocznika są najsłabsze. Odwrotnie, najmniejszy współczynnik rozszerzalności występuje w kierunku osi *b*, w którym oddziaływania NH···S, silniejsze od oddziaływań van der Waalsa, mają udział największy.

4. W przeciwieństwie do wyników badań właściwości sprężystych kryształu tiomocznika, opublikowanych przez Benoit i Chapelle'a [80], Jakubowski i Ecolivet [81] wykazali, że istnieje znakomita korelacja między rozszerzalnością termiczną i ściśliwością tego kryształu: kierunki największej ściśliwości pokrywają się z kierunkami najsilniejszej rozszerzalności zarówno w przekroju *ac*, jak i *bc* [81]. Również typ przekroju obu tensorów w tych płaszczyznach jest taki sam.



Rys. 8.13. Zasada dwuwymiarowej reprezentacji tensora rozszerzalności α

Obecnie opiszemy sposób dwuwymiarowego przedstawienia tensora rozszerzalności termicznej, zaproponowany przez Weigla i innych [82]. Metoda ta pozwala poglądowo przedstawić ewolucję głównych składowych tensora wraz ze zmianą jakiegoś parametru, na przykład ciśnienia lub temperatury, i nie wiadomo, dlaczego praca ta przeszła w literaturze nie zauważona. Korzystając z samej idei, wprowadzimy dwuwymiarową reprezentację α w nieco inny, uproszczony sposób. Wyobraźmy sobie trójkąt równoboczny o boku *a* (rys. 8.13). Położenie dowolnego punktu *P* w obrębie trójkąta możemy podać za pośrednictwem trzech współrzędnych $x_1 x_2 x_3$, które są długościami odcinków PQ_i, prostopadłych do odpowiednich boków trójkąta. Dowodzi się w elementarnej planimetrii, że suma $x_1 + x_2 + x_3$ nie zależy od położenia *P* i jest równa wysokości trójkąta. Wobec tego

$$x_1 + x_2 + x_3 = h = (\sqrt{3}/2)\, a$$

Jeśli wybierzemy $h = 1$, czyli $a = 2/\sqrt{3}$, to współrzędne *P* spełniają warunek

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \tag{8.57}$$

Takim samym warunkiem możemy związać główne składowe α_i, jeśli wprowadzimy wielkości zredukowane

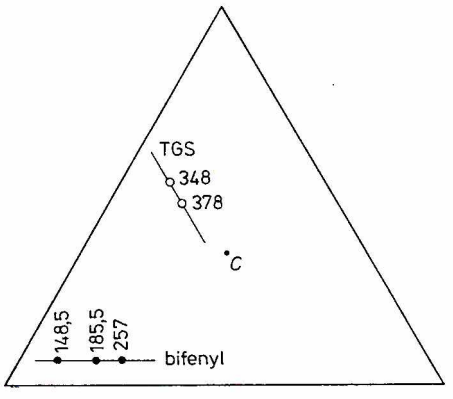
$$\lambda_i = |\alpha_i|/(\sum |\alpha_i|) \qquad i = 1, 2, 3 \tag{8.58}$$

przy czym λ_i są liczbami bezwymiarowymi i zawsze dodatnimi. Mamy wówczas

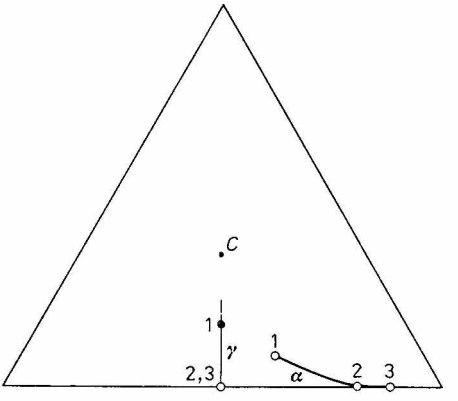
$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1 \tag{8.59}$$

a tensor α reprezentowany jest punktem P w obrębie trójkąta. Jeśli jego składowe zależą od temperatury, to punkt reprezentujący funkcję $\alpha(T)$ przesuwa się po pewnej trajektorii, która jest obrazem badanej zależności.

Punktem reprezentującym tensor każdego kryształu izotropowego jest $C(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})$. Długość odcinka CP jest więc miarą asferyczności tensora; autorzy pracy [82] nazywają CP wskaźnikiem asferyczności. Wprowadzają ponadto prawo, zwane przez nich prawem ciągłych zmian symetrii tensora rozszerzalności termicznej: wskaźnik asferyczności maleje w miarę wzrostu temperatury dla struktur trójwymiarowych, nie przechodzących przez przemianę fazową. Prawo to oznacza, że w miarę wzrostu temperatury kryształu, stanowiącego fazę termodynamicznie stabilną, punkt P zbliża się do punktu C. Okazuje się, że nie zawsze jest to słuszne w klasie kryształów molekularnych, a ilustracją są rys. 8.14 i 8.15. Punkt reprezentu-



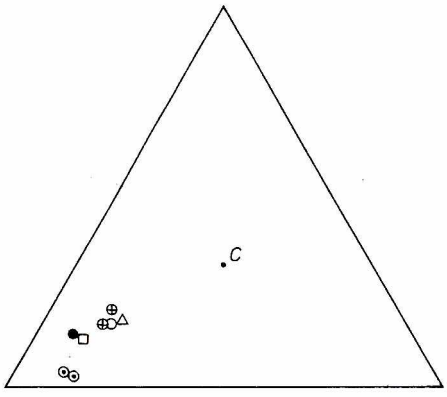
Rys. 8.14. Reprezentacja α bifenylu i siarczanu triglicyny w różnych temperaturach



Rys. 8.15. Reprezentacja α odmian triglicyny

jący tensor α bifenylu lub siarczanu triglicyny (rys. 8.14) leży w temperaturze wyższej rzeczywiście bliżej C, aczkolwiek w obu przypadkach proste nie przechodzą przez C. Z jeszcze gorszą sytuacją spotykamy się na diagramie 8.15, ilustrującym wpływ temperatury na α dwóch odmian glicyny (α i γ): punkty 3, przedstawiające współczynniki rozszerzalności w zakresie temperatur leżącym najwyżej w skali temperatury, znajdują się najdalej od C. Dane do tych diagramów zostały zaczerpnięte z tab. 8.1.

Podobna niezgodność występuje również w przypadku antracenu (rys. 8.16). Na tym diagramie przedstawione są uzyskane dotychczas wyniki pomiarów α



Rys. 8.16. Reprezentacja α antracenu według wyników pomiarów różnych autorów: kółko czarne – [51], kółka z krzyżykiem – [52], kółka z kropką – [53], kółko puste – [8], trójkąt – [9] (219 K), kwadrat – [9] (213 K)

antracenu. Mimo unormowania wartości α_i do jedności, co powinno zmniejszyć rozrzut wyników, jest on jednak znaczny.

Przedstawione tu przykłady wskazują, że reprezentacja α za pomocą punktu w trójkącie równobocznym, zaproponowana przez Weigla, jest pożyteczną ilustracją ewolucji tensora, aczkolwiek na wypowiadanie uogólnień pora może być jeszcze za wczesna. Warto zauważyć, że reprezentacja Weigla może być zastosowana dla każdego innego symetrycznego tensora drugiego rzędu, po przeliczeniu jego głównych składowych na wartości zredukowane.

8.5. Model rozszerzalności termicznej

Współczesne próby skonstruowania teorii zjawisk anharmonicznych, w szczególności powiązania tensora rozszerzalności termicznej z innymi wielkościami fizycznymi, dotyczą prawie wyłącznie kryształów izotropowych, głównie metali [83, 84] i związków nieorganicznych [85]. W nielicznych tylko przypadkach czynione są próby objęcia teorią związków organicznych, jak również krystalizujących w klasie o najwyższej symetrii [86]. Nie brak wśród nich prac, posługujących się bardzo zaawansowanymi metodami komputerowej symulacji dynamiki sieci w celu znalezienia związku p–V–T, znanego pod nazwą równania stanu stałego [84]. Pokazano również [87], że *rozszerzalność termiczną możemy pojmować jako odpowiedź sieci krystalicznej na ciśnienie wewnętrzne*, wytwarzane przez gaz fononowy; interesujące jest, że opisy rozszerzalności termicznej za pomocą objętościowych efektów anharmonicznych lub za pomocą ciśnienia fononów są dwiema równoważnymi sobie metodami, przynajmniej w zakresie niskich temperatur. Mimo interesujących w tej dziedzinie osiągnięć nie ma – jak dotychczas – ogólnej interpretacji rozszerzalności termicznej kryształów niżej symetrycznych, w szczególności brak powiązań α ze strukturą. Przedstawimy dalej kilka prób, czynionych w tym kierunku.

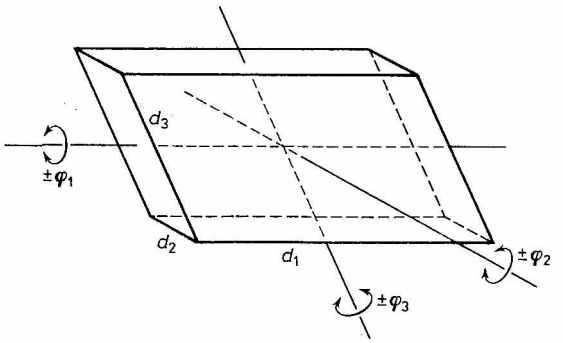
W paragrafie 8.2 wykazaliśmy, że z rozszerzalnością termiczną nieodłącznie związana jest deformacja sieci krystalicznej. Opis tej deformacji musi – naszym zdaniem – uwzględnić pewną szczególną cechę ośrodka, jakim jest kryształ, a

mianowicie, że przestrzeń zabudowana jest cząsteczkami, które nie tylko mają skończone rozmiary, ale są tworami sztywnymi. To ostatnie przybliżenie słuszne jest przynajmniej w odniesieniu do sporej liczby cząsteczek, w których nie występują ruchy libracyjne ich części (podstawników); drobne zmiany odległości między związanymi w cząsteczce atomami, wywołane wzrostem amplitudy drgań atomów z temperaturą, możemy tu zaniedbać. Deformacja jest zatem *quasi*-ciągła: ciągłość dotyczy samej przestrzeni. Możemy skonstruować dwuwymiarowy model sieci przestrzennej w postaci cienkiej warstwy gumy, na której periodycznie rozłożono równoległoboki, wycięte z materiału sztywnego. Po anizotropowym rozciągnięciu gumy stwierdzimy, że odległości między środkami równoległoboków uległy zwiększeniu, również ich wzajemne orientacje zmieniły się nieco, jednak ich kształt i rozmiary nie uległy zmianie. Temu dwuwymiarowemu obrazowi można przypisać w trójwymiarowej przestrzeni pewien model, który – opisując dalej – zwać będziemy „modelem sztywnej skrzynki" lub RBM (z ang. *rigid box model*, [88]).

Przypuśćmy, że znamy strukturę jakiegoś kryształu w temp. 0 K. Każdą komórkę elementarną, zawierającą Z cząsteczek, możemy podzielić na Z równoległościanów o symetrii identycznej z symetrią komórki, lecz o krawędziach d_1, d_2, d_3, które są prostymi ułamkami periodów identyczności a, b, c, tak by spełniony był warunek

$$Z \cdot d_1 d_2 d_3 = abc \tag{8.60}$$

Elementarny równoległościan, zawierający tylko jedną cząsteczkę w jej oryginalnej orientacji przyjmowanej w strukturze, będziemy nazywać *sztywną skrzynką*: przyjmiemy bowiem dalej, że rozmiary i kształt tej skrzynki nie zależą od temperatury, podobnie jak nie zależą od niej kształt i rozmiary samej cząsteczki. Temperatura powoduje jedynie powiększenie i deformację przestrzeni, jaką skrzynki mają do dyspozycji. W temperaturze 0 K przylegają do siebie ciasno, lecz w temp. $T > 0$ K przestrzeń swobodna jest większa od $Z \cdot d_1 d_2 d_3$ na jedną komórkę elementarną. Wobec tego może zachodzić fluktuacja położenia kątowego skrzynek o pewne niewielkie kąty. Przyjmijmy, że amplitudy tych fluktuacji wynoszą φ_1, φ_2, φ_3, przy czym ich osiami niech będą kierunki równoległe do krawędzi a, b, c komórki elementarnej (rys. 8.17). Biorąc pod uwagę względne przesunięcia kątowe sąsiadujących z sobą skrzynek, możemy rozróżnić dwie sytuacje:



Rys. 8.17. Osie libracji sztywnej skrzynki jednoskośnej

a) *Obrót każdej skrzynki zachodzi „kooperatywnie"*, tj. z uwzględnieniem położeń skrzynek sąsiednich (rys. 8.18). Spełniona jest wówczas zasada ciasnego ułożenia skrzynek, których środki zbliżają się do siebie na tyle, na ile pozwalają względy geometryczne. Oznaczmy w skrócie

$$\boldsymbol{\alpha} \cdot \Delta T = \mathbf{A} \tag{8.61}$$

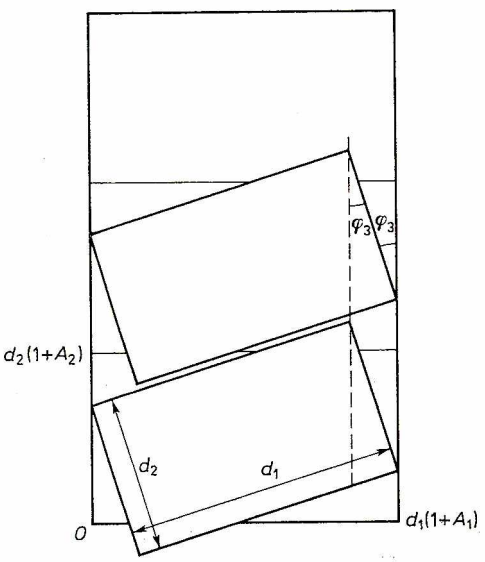
przy czym niech $\mathbf{A}$ dane będzie w układzie *abc**. Wtedy, na przykład dla płaskiego przekroju struktury przedstawionego na rys. 8.18, dopuszczalną amplitudą oscylacji kątowych skrzynek będzie φ_3

$$\cos \varphi_3 = (\mathbf{1} + j^T \mathbf{A} j)^{-1}$$

czyli

$$\varphi_3 \cong (2 j^T \mathbf{A} j)^{1/2} \tag{8.62}$$

i, j, k oznaczają wersory równoległe odpowiednio do osi a, b, c kryształu. Posługując się tensorem $\boldsymbol{\alpha}$, na przykład dla antracenu, łatwo się przekonać, że ta wersja modelu prowadzi do wartości φ_3 w przybliżeniu 100 razy większej od wartości φ_3, wynikającej z danych strukturalnych (por. p. 4.5). O wiele za duże liczby otrzymuje się też dla innych kierunków, model kooperatywny możemy więc odrzucić.

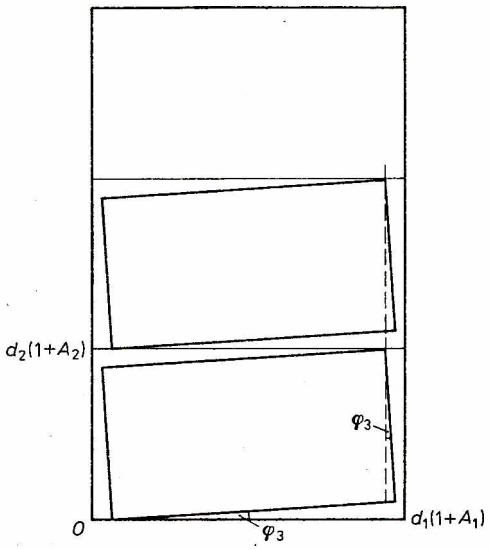


Rys. 8.18. Zmiana orientacji sztywnej skrzynki przez obrót kooperatywny

b) *Obrót każdej skrzynki zachodzi przypadkowo*, niezależnie od położenia sąsiadów (rys. 8.19). Wtedy każda skrzynka zachowuje się indywidualnie w dostępnej jej przestrzeni o wielkości $a(T) \cdot b(T) \cdot c(T)/Z$, a przemieszczenia kątowe są następujące:

1) na płaszczyźnie (100): jeśli spełniona jest nierówność

$$d_2 (j^T \mathbf{A} j) < d_3 (k^T \mathbf{A} k)$$



Rys. 8.19. Zmiana orientacji sztywnej skrzynki przez obrót przypadkowy

to „styki" limitujące wielkość przemieszczenia występować będą wzdłuż osi c oraz

$$\varphi_1 = \pm\frac{d_2}{d_3}(j^T \mathbf{A} j)\sin(d_2, d_3) \tag{8.63}$$

W drugim przypadku, gdy

$$d_3(k^T \mathbf{A} k) < d_2(j^T \mathbf{A} j)$$

styki pojawiają się wzdłuż osi b, a dopuszczalne przemieszczenie kątowe wynosi

$$\varphi_1' = \pm\frac{d_3}{d_2}(k^T \mathbf{A} k)\sin(d_2, d_3) \tag{8.64}$$

2) na płaszczyźnie (010): jeśli

$$d_1(i^T \mathbf{A} i) < d_3(k^T \mathbf{A} k)$$

to styki występują wzdłuż osi c oraz

$$\varphi_2 = \pm\frac{d_1}{d_3}(i^T \mathbf{A} i)\sin(d_1, d_3) \tag{8.65}$$

Przy nierówności skierowanej przeciwnie

$$\varphi_2' = \pm\frac{d_3}{d_1}(k^T \mathbf{A} k)\sin(d_1, d_3) \tag{8.66}$$

występują styki profilu skrzynki z osią a.

3) na płaszczyźnie (001):

$$\varphi_3 = \pm\frac{d_2}{d_1}(j^T \mathbf{A} j)\sin(d_1, d_2) \tag{8.67}$$

lub

$$\varphi_3' = \pm\frac{d_1}{d_2}(i^T \mathbf{A} i)\sin(d_1, d_2) \tag{8.68}$$

zależnie od tego, czy spełniona jest nierówność (styki wzdłuż osi *a*)

$$d_2(j^T \mathbf{A} j) < d_1(i^T \mathbf{A} i)$$

czy też nierówność przeciwna (styki wzdłuż osi *b*).

Ponieważ model ma charakter statystyczny, nie jesteśmy w stanie przewidzieć, który ze znaków φ_i jest właściwy. Wobec tego musimy wprowadzić dodatkową regułę: kierunek przemieszczeń kątowych musi być tak dobrany, by korelował z obserwowaną zmianą dwójłomności przy zmianie temperatury (podwyższeniu temperatury towarzyszy z reguły zmniejszenie dwójłomności, por. rozdz. 6).

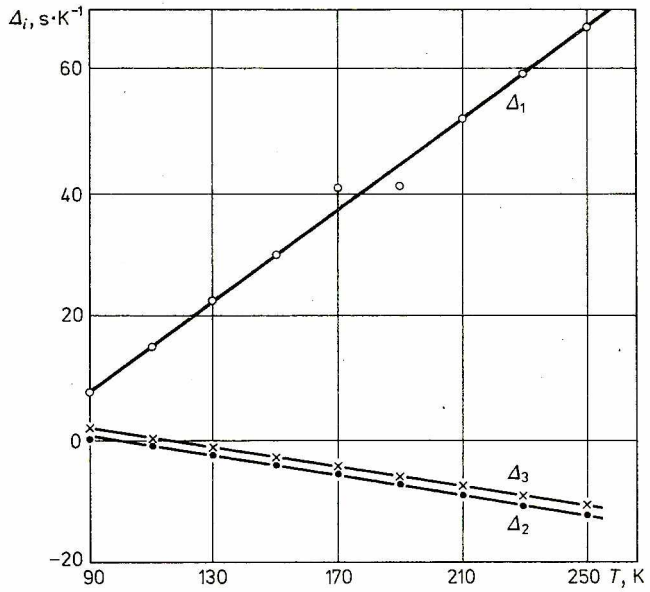
Porównanie wyników doświadczalnych z uzyskanymi z niniejszego modelu podane jest dla kilku kryształów w tab. 8.3. Komentarze, zamieszczone w ostatniej kolumnie, dotyczą – poza benzenem – dyskutowanych już problemów. Wielkości Δ_L, Δ_M i Δ_N dla cząsteczki benzenu w krysztale (rys. 8.20) zostały obliczone z temperaturowej zależności głównych podatności magnetycznych tego kryształu (por. p. 5.10). Mimo dużych uproszczeń i pewnych niedomogów, RBM prawidłowo oddaje wielkość przemieszczeń kątowych cząsteczek. Wartość $\Delta_M = \Delta_N = 0$ dla cząsteczki karbazolu ma charakter obligatoryjny. Wynika stąd, że płaszczyzna

Tabela 8.3

Zestawienie wyników obliczeń przemieszczeń kątowych Δ_L, Δ_M, Δ_N [sekunda·K^{-1}] wokół osi symetrii *LMN* cząsteczki

Lp.	Δ_L	Δ_M	Δ_N	Uwagi
		A. Cząsteczka antracenu		
1	$-10{,}3 \pm 0{,}1$	$-18{,}10 \pm 0{,}07$	$-12{,}98 \pm 0{,}09$	obl. bezpośrednio z **c**(2) i **c**(1) [8]
2	$-14{,}8$	$-14{,}0$	$-1{,}6$	RBM [88], α [8]
3	$-6{,}1$	$-3{,}5$	$+0{,}5$	RBM [88], α [51]
4	$-18{,}3$	$-11{,}8$	$+0{,}9$	RBM [88], α [52]
5	$-10{,}2$	$-3{,}2$	$+2{,}3$	RBM [88], α [53]
		B. Cząsteczka karbazolu		
1	$-9{,}8$	0	0	obli. z dwójłomności [89]
2	$-7{,}0$	0	0	RBM [88], α [90]
		C. Cząsteczka benzenu		
1	$+73{,}6$	$-13{,}7$	$-12{,}8$	obl. z anizotropii diamagn. [91]
2	$+60{,}3$	$-15{,}2$	$-37{,}2$	RBM [88], α [45]

cząsteczki jest prostopadła do płaszczyzny symetrii kryształu i temperatura nie może spowodować odstępstwa od prostopadłości w przedziale czasu dostatecznie długim w porównaniu z okresem drgań cząsteczki.



Rys. 8.20. Zmiany kątowego położenia cząsteczki benzenu, Δ_i, w funkcji temperatury

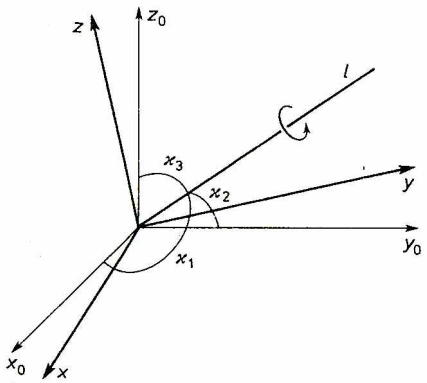
8.6. Krzywa energii potencjalnej i drgania cząsteczek

Zwracaliśmy już wielokrotnie uwagę na znaczenie krzywej energii potencjalnej, zwłaszcza jej asymetrii, dla niewielkich, ale znaczących przesunięć i obrotów cząsteczek, modyfikujących w sposób ciągły strukturę kryształu w miarę powolnego podwyższania lub obniżania temperatury. W tym punkcie pragniemy zająć się nieco bliżej energią potencjalną cząsteczki we wnętrzu kryształu, jako funkcją położenia kartezjańskiego i kątowego, oraz jej związkiem z częstością ruchów periodycznych.

Pierwsze próby zmierzające do rozwiązania problemu anharmonicznej libracji podjęte zostały w latach czterdziestych. Jedną z nich, o podstawowym znaczeniu, jest publikacja Hanus [92], w której autorka rozwiązuje problem częstości i funkcji własnych stanów energetycznych bąka asymetrycznego, posługując się równaniem Schrödingera. Zastosowany operator energii kinetycznej ma postać

$$T = -\frac{\hbar^2}{8}\sum_{1,2,3}\left\{\frac{1}{B_1}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\xi_1^2} - 8\gamma\frac{\partial}{\partial\xi_1} + 2\left(\frac{1}{B_2}-\frac{1}{B_3}\right)\xi_1\frac{\partial^2}{\partial\xi_2\,\partial\xi_3} + \right.$$
$$+\left[-\frac{1}{B_1}\xi_1^2+\left(\frac{1}{B_3}-\frac{1}{B_1}\right)\xi_2^2-\left(\frac{1}{B_2}-\frac{1}{B_1}\right)\xi_3^2\right]\frac{\partial^2}{\partial\xi_1^2}-$$
$$\left.-\frac{2}{B_1}\xi_2\,\xi_3\frac{\partial^2}{\partial\xi_2\,\partial\xi_3}-\left(\frac{1}{B_2}-\frac{1}{B_3}\right)\xi_2\,\xi_3\frac{\partial}{\partial\xi_1}\right\} \qquad (8.69)$$

W operatorze tym B_i oznaczają główne momenty bezwładności; ξ_i są symetrycznymi parametrami Eulera i opisują chwilowe położenie układu xyz związanego z cząsteczką względem układu odniesienia $x_0 y_0 z_0$ (rys. 8.21); $\xi_k = \cos \varkappa_k \sin(\varepsilon/2)$ dla $k = 1, 2, 3$ oraz $\xi_4 = \cos(\varepsilon/2)$; $\sum_{1,2,3}$ oznacza sumę trzech członów przy cyklicznej zmianie wskaźników; $8\gamma = \sum_i^3 \frac{1}{B_i}$; ε jest amplitudą libracji wokół osi l.



Rys. 8.21. Orientacja ruchomego układu współrzędnych xyz i osi libracji l względem układu nieruchomego $x_0 y_0 z_0$

Współrzędne Eulera spełniają warunek

$$\sum_i^4 \xi_i^2 = 1$$

(a nie $= 0$, jak podano w cytowanej pracy).

Operator energii potencjalnej ma postać

$$U = 2 \sum_{i,j} u_{ij} \xi_i \xi_j \tag{8.70}$$

przy czym **u** jest tensorem stałych siłowych liniowych sił sprężystych, działających ze strony otoczenia. Taka postać energii potencjalnej wynika z rozwinięcia energii potencjalnej $U(\xi_i)$ w szereg w pobliżu położenia równowagi z zachowaniem trzeciego członu (por. p. 7.1). W tym przybliżeniu wyrażenie ma postać taką, jak dla oscylatora harmonicznego i z tej racji przybliżenie nosi nazwę modelu „pseudoharmonicznego".

Równanie Schrödingera z energią kinetyczną (8.69) i potencjalną (8.70) nie ma rozwiązań analitycznych. Przybliżone rozwiązania można uzyskać metodami rachunku zaburzeń. W przybliżeniu zerowym operator T jest ograniczony do pierwszych dwóch członów w klamrze [równ. (8.69)]. Po transformacji do współrzędnych normalnych

$$\eta_j = 2\sqrt{B_j} \cdot \xi_j \qquad j = 1, 2, 3$$

równanie Schrödingera przybiera postać

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_k \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta_k^2} - 2\gamma\zeta_k \frac{\partial \psi}{\partial \zeta_k} + \frac{1}{2}\sum_k \lambda_k \zeta_k^2 = E\psi$$

gdzie $\zeta_k = \sum_j \alpha_{kj}\eta_j$, $k = 1, 2, 3$.

Jeśli przyjmie się rozwiązania w postaci

$$\psi = \psi_1(\eta_1)\cdot\psi_2(\eta_2)\cdot\psi_3(\eta_3)$$

to wartości własne będą równe

$$E^0 = \hbar\left\{\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{u_{11}}{B_1}} + \left(n_2+\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{u_{22}}{B_2}} + \left(n_3+\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{u_{33}}{B_3}}\right\} \tag{8.71}$$

przy czym n_i oznaczają liczby kwantowe. Energia libratora jest sumą trzech członów, o postaci analogicznej dla każdego z trzech stopni swobody, co jest naturalną konsekwencją multiplikatywnej postaci funkcji falowej.

Wpływ dalszych członów operatora T, zaniedbywanych w przybliżeniu zerowym, można teraz potraktować jako zaburzenie. W dalszym rachunku czynione są następujące założenia [92]:

1) drgania libracyjne wykonywane są wokół głównych osi bezwładności,

2) wartości własne energii libratora nie są zdegenerowane.

Przy tych założeniach otrzymujemy w wyniku rachunku następujący zbiór stanów energetycznych libratora:

$$E(n_1\, n_2\, n_3) = \hbar \sum_{1.2.3}\left\{\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\omega_1 - \frac{\hbar^2}{16}\left[\frac{1}{B_1}\left(n_1+\frac{1}{2}\right)^2 - \right.\right.$$

$$\left.\left. -2\left(\frac{B_1-B_3}{B_2B_3}\cdot\frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{B_2-B_3}{B_1B_3}\cdot\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\left(n_2+\frac{1}{2}\right) - \frac{5}{4}\cdot\frac{1}{B_1}\right]\right\} \tag{8.72}$$

przy czym

$$\omega_i = \left(\frac{u_{ii}}{B_i}\right)^{1/2}$$

W przeciwieństwie do równ. (8.71) energii tej nie można przedstawić jako sumy trzech członów, odpowiadających trzem oddzielnym libracjom wokół każdej z osi bezwładności, co znacznie utrudnia zastosowanie równ. (8.72) do konkretnych obliczeń.

Inne sformułowanie modelu pseudoharmonicznego podane zostało przez Viswanathana [93] w celu wyjaśnienia wpływu temperatury na częstość i szerokość linii przejść ramanowskich. Według autora główną przyczyną tych zjawisk jest anharmoniczność mechaniczna, która prowadzi do wzajemnego oddziaływania drgań normalnych. Do rozwiązania problemu autor stosuje metodę samouzgod-

nionego pola Hartree–Focka przy energii kinetycznej i potencjalnej

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \dot{\eta}_i^2 \tag{8.73}$$

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \lambda_i \eta_i^2 + \frac{1}{3!}\sum_i \sum_j \sum_k \alpha_{ijk}\eta_i \eta_j \eta_k \tag{8.74}$$

gdzie $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_N$ są współrzędnymi normalnymi N drgań kryształu, $N = 3n-6$, n jest zaś liczbą cząsteczek w krysztale. α_{ijk} są stałymi anharmoniczności. Rozwiązanie równania Schrödingera prowadzi do skomplikowanego wyrażenia na zbiór stanów energetycznych $W^{(i)}(v_i)$, którego przytaczać nie będziemy. Podamy natomiast wyrażenie na częstość linii spektralnej, która w efekcie Ramana pierwszego rzędu polega na przejściu między stanem podstawowym $W^{(i)}(0)$ i pierwszym wzbudzonym $W^{(i)}(1)$

$$W^{(i)}(1) - W^{(i)}(0) = h\nu_i' = h\nu_i - \frac{5}{24}\cdot\frac{\alpha_{iii}^2}{\gamma_i^3 h\nu_i} - \sum_m A_m - \sum_m B_m\left(v_m + \frac{1}{2}\right) \tag{8.75}$$

przy czym

$$A_m = \frac{\alpha_{iim}^2}{2\gamma_m \gamma_i^2 h\nu_m}$$

$$B_m = \frac{\alpha_{mmi}\alpha_{iii}}{4\gamma_i^2 \gamma_m h\nu_i} + \frac{\alpha_{iim}\alpha_{mmm}}{4\gamma_m^2 \gamma_i h\nu_m} + \frac{\alpha_{iik}\alpha_{mmk}}{4\gamma_i \gamma_k \gamma_m h\nu_k}$$

$$\gamma_i = \frac{(2\pi)^2}{h}\nu_i$$

W wyrażeniu (8.75) $h\nu_i'$ oznacza kwant przejścia w i-tym drganiu normalnym w przybliżeniu anharmonicznym, natomiast $h\nu_i$ jest energią w przejściu harmonicznym. Jak widać, różnica energii zależy od stopnia wzbudzenia pozostałych drgań normalnych. Autor pracy [93] przyjmuje dalej, że liczbę kwantową v_m można utożsamiać z liczbą fononów w stanie o energii $h\nu_m$; średnia wartość v_m wynosi zgodnie ze statystyką Bosego–Einsteina

$$\langle v_m \rangle = \{\exp[h\nu_m/(kT)] - 1\}^{-1} \tag{8.76}$$

co oznacza wprowadzenie temperatury do równ. (8.75). Otrzymujemy

$$h(\nu_i' - \nu_i) = \frac{5\alpha_{iii}^2}{24\gamma_i^3 h\nu_i} - \sum_m \left(A_m + \frac{1}{2}B_m\right) - \sum_m B_m \{\exp[h\nu_m/(kT)] - 1\}^{-1}$$

Stąd zmiana częstości linii ramanowskiej, $\Delta\nu_i$, wynikająca z wpływu temperatury, wyniesie

$$\Delta\nu_i = -\frac{1}{h}\sum B_m \{\exp[h\nu_m/(kT)] - 1\}^{-1} \tag{8.77}$$

Widzimy, że w celu obliczenia zmiany częstości określonego i-tego drgania w temperaturze T K musimy wykonać sumowanie po wszystkich drganiach normalnych.

Dyskusja stałych anharmoniczności, α_{ijk}, i ich powiązania z dynamiką sieci, przedstawiona w pracy [93], ma raczej charakter rozważań jakościowych. Autor wskazuje jednak, gdzie leżą główne trudności w interpretacji anharmoniczności drgań sieciowych – teoria, jak dotychczas, nie daje możliwości obliczenia α_{ijk}.

W dalszym ciągu tej dyskusji pragniemy zająć uwagę Czytelnika pracą Williamsa [94], w której przedstawiono praktyczne próby oszacowania stałej anharmoniczności i obliczeń rozszerzalności termicznej. W tej pracy stała anharmoniczności określona została inaczej. Do tej definicji dochodzimy w następujący sposób. Niech cząsteczka wykonuje drgania translacyjne i libracyjne w zmiennym polu sąsiednich cząsteczek. Energię potencjalną oddziaływania atomów danej cząsteczki z atomami jej sąsiadów $U(r)$ można rozwinąć w szereg Taylora w pobliżu położenia równowagi r_e

$$U(r) = U(r_e) + \varrho U'(r_e) + \tfrac{1}{2}\varrho^2 U''(r_e) + \tfrac{1}{6}\varrho^3 U'''(r_e) + \ldots$$

gdzie U', U'' i U''' oznaczają pochodne po r, natomiast

$$\varrho = r - r_e$$

jest przesunięciem atomu z położenia równowagi wskutek uczestniczenia w ruchu drgającym. Jak zwykle, $U(r_e) = U'(r_e) = 0$. Jeśli uwzględnimy, że średnia siła, działająca na atom w położeniu równowagi, również równa jest zeru

$$\left\langle \frac{dU}{dx} \right\rangle = 0 = \langle \varrho \rangle U''(r_e) + \tfrac{1}{2}\langle \varrho^2 \rangle U'''(r_e)$$

to otrzymamy

$$\langle \varrho \rangle = k \langle \varrho^2 \rangle \tag{8.78}$$

gdzie

$$k = -\frac{1}{2} \cdot \frac{U'''(r_e)}{U''(r_e)} \tag{8.79}$$

k jest stałą anharmoniczności, a równ. (8.79) jest jej nową definicją. Potencjał oddziaływań atom–atom, przyjęty przez Williamsa, zwany jest funkcją typu „6-exp"

$$U(r) = -Ar^{-6} + B\exp(-Cr) \tag{8.80}$$

W potencjale jedynie część opisująca energię odpychania jest dostatecznie czuła na małe przesunięcia atomów z położenia równowagi; tylko ta część uwzględniona została w dalszym rachunku. Dalej, potencjał musi być funkcją temperatury oraz musi być anizotropowy, ponieważ wielkość przesunięcia atomów również zależy od kierunku. Williams przyjmuje, że od temperatury zależy tylko współczynnik B, natomiast C jest stałe. Wzrost B do $B'(T)$ przy średnim wychyleniu z położenia

równowagi można zapisać następująco:

$$\frac{B'}{B} = \left(\frac{r_e}{r_e + \langle \varrho \rangle}\right)^7 \exp(C \langle \varrho \rangle) \tag{8.81}$$

Podstawienie B' do potencjału (8.80) pozwala obliczyć minimum energii sieciowej w różnych temperaturach, a stąd zależność parametrów komórki elementarnej od temperatury. Potrzebny tu średni kwadrat amplitudy przesunięcia atomu oblicza się z wzoru Cruickshanka dla sztywnej cząsteczki

$$\langle \varrho^2 \rangle (l, r_i) = l^T \mathbf{T} l + (l \times r_i)^T \mathbf{L} (l \times r_i) \tag{8.82}$$

T i **L** są odpowiednio tensorami drgań translacyjnych i libracyjnych, l jest wektorem jednostkowym w kierunku przesunięcia, r_i łączy dany atom i ze środkiem libracji cząsteczki.

Wyniki obliczeń według tego formalizmu dość dobrze odpowiadają danym doświadczalnym dla zestalonych gazów szlachetnych, natomiast znacznie gorzej — danym dla antracenu. Williams proponuje szereg poprawek, mających na celu polepszenie zgodności z doświadczeniem, których tu nie będziemy referowali.

Półempiryczne funkcje energii potencjalnej typu 6-exp lub podobnego, mają szereg ważnych zastosowań w fizykochemii organicznego ciała stałego między innymi dlatego, że pozwalają obliczać *profile energii potencjalnej* przy zadanym sposobie przemieszczania cząsteczki. Profile te determinują częstości i amplitudy ruchów cząsteczki w krysztale, a ich przydatność do krytycznej analizy tych parametrów wykazali — jak piszą po raz pierwszy — Shmueli i Goldberg [95]. Jeśli libracja jest bliska harmonicznej, otrzymuje się profil prawie paraboliczny; natomiast w większości zbadanych przez autorów przypadków ruchu o dużej amplitudzie profil odpowiadał albo nieuporządkowaniu orientacyjnemu, albo ruchom silnie anharmonicznym. Podstawowym założeniem metody jest, że *cząsteczka porusza się w polu nieruchomego otoczenia*, co jest równoznaczne z zaniedbaniem sprzężenia dynamicznego z sąsiednimi cząsteczkami. Mimo drastyczności takiego założenia autorzy uzyskali zachęcające wyniki dla szerokości krzywych potencjalnych i dla odpowiadającego im pierwiastka z średniego kwadratu amplitudy drgań.

Metoda obliczeń polega na symulacji ruchu libracyjnego wokół wybranej osi, która najczęściej jest jedną z osi symetrii. Wychodząc z położenia równowagi cząsteczki w strukturze, obraca się jej szkielet w małych krokach, równych 0,5°, i za każdym razem oblicza energię potencjalną przy użyciu funkcji (8.83). Stosując tę metodę, autorzy pracy [96] analizują profile energii potencjalnej libracji antrachinonu, dla którego struktura kryształu znana jest w pięciu temperaturach [56]. Celem tej pracy jest uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania:

1) Czy można metodą klasyczną obliczyć amplitudę ruchu libracyjnego?

2) Jak dokonać oceny udziału anharmoniczności w profilu energii potencjalnej?

3) Jakie rezultaty można stąd otrzymać dla częstości libracji i jak przedstawia się porównanie z doświadczeniem?

Ponieważ w tym rozdziale jesteśmy zainteresowani znajomością odpowiedzi na te pytania, zreferujemy pracę [96] nieco bardziej szczegółowo.

Do analitycznego opisu krzywej energii potencjalnej, $V(r)$, autorzy proponują czteroparametrową funkcję 6-exp

$$V(r) = a\exp(-br)/r^d - c/r^6 \tag{8.83}$$

Parametry a, b, c, d tej funkcji, w jednostkach układu SI, podane są w tab. 8.4 dla różnych par nie związanych z sobą atomów. Wartości energii potencjalnej oblicza się dla każdego profilu w obrębie sfery o promieniu $r \leqslant 0{,}7$ nm i dla różnych kątów obrotu φ cząsteczki. Następnie wygładza się profil metodą najmniejszych kwadratów przy użyciu funkcji aproksymacyjnej $V_s(\varphi)$

$$V_s(\varphi) = a + b\varphi + c\varphi^2 + d\varphi^3 + e\varphi^4 \tag{8.84}$$

Tabela 8.4

Parametry funkcji energii potencjalnej (8.83) według [95] (dla r wyrażonego w nanometrach energię otrzymamy w $kJ \cdot mol^{-1}$)

Atomy oddziałujące	a	b	$c \cdot 10^6$	d
H···H	9081	37,4	102,0	0
C···C	300264	36,0	2144,6	0
C···H	35570	36,7	467,74	0
O···O	$1{,}083 \cdot 10^{-6}$	0	1499,6	12
N···N	268360	36,4	1684	0
O···H	$9{,}9166 \cdot 10^{-2}$	18,7	391	6
O···C	0,57035	18,0	1793	6
O···N	0,53919	18,3	1589,5	6
N···H	49368	36,9	414	0
N···C	283870	36,2	1901	0

Taka postać funkcji pozwala na oddzielną ocenę udziału członów harmonicznych i – co jest bardziej interesujące – członów anharmonicznych

$$V_a(\varphi) = d\varphi^3 + e\varphi^4 \tag{8.85}$$

Średni kwadrat amplitudy libracji oblicza się z wzoru

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2 \exp[-c\varphi^2/(kT)]\,d\varphi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-c\varphi^2/(kT)]\,d\varphi} \tag{8.86}$$

a więc przyjmując dla harmonicznej części energii potencjalnej, $V = c\varphi^2$, rozkład zgodny z klasyczną statystyką Maxwella–Boltzmanna. Ten człon energii potencjalnej, $V(\varphi) = c\varphi^2 = \frac{1}{2}(2c)\varphi^2$, decyduje o częstości drgań libratora, traktowanego jako obiekt sztywny

$$\nu_R = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2c}{I}\right)^{1/2} \tag{8.87}$$

gdzie I jest momentem bezwładności, właściwym dla wybranej osi libracji. Łącząc równ. (8.86) z równ. (8.87) otrzymujemy dobrze znany związek, podany przez Cruickshanka [97]

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{kT}{4\pi^2 I \nu_R} \tag{8.88}$$

Wyniki obliczeń dla cząsteczki antrachinonu w krysztale przedstawiono w tab. 8.5. Przytoczymy w streszczeniu komentarz autorów do tych danych.

Kształt wygładzonych profilów energii potencjalnej determinowany jest w pobliżu minimum przede wszystkim przez człon kwadratowy w równ. (8.84). Ze

Tabela 8.5

Cząsteczka antrachinonu w krysztale

1. Rotacja wokół osi L, φ od $-10°$ do $+10°$ w krokach 0,5°

T, K	c	$d \cdot 10^5$	$\langle \varphi^2 \rangle^{1/2}$	$\omega_{11}^{1/2}$	$\Delta\varphi_{1/2}$	$\tilde{\nu}_R$
103	0,1255(12)	−192	1,85	3,00	2,49	74
161	0,1113(4)	−176	2,45	4,04	3,26	70
201	0,1146(4)	−184	2,70	4,23	3,64	71
260,5	0,1054(12)	−180	3,20	4,52	4,32	68
293,5	0,0870(8)	−167	3,74	5,41	4,81	61

2. Rotacja wokół osi M, φ od $-10°$ do $+10°$ w krokach 0,5°

T, K	c	$e \cdot 10^5$	$\langle \varphi^2 \rangle^{1/2}$	$\omega_{22}^{1/2}$	$\Delta\varphi_{1/2}$	$\tilde{\nu}_R$
103	0,4928(17)	259	0,93	0	1,31	93
161	0,4685(21)	251	1,20	0,97	1,68	91
201	0,4472(25)	238	1,37	1,60	1,92	89
260,5	0,4112(25)	230	1,62	0,85	2,26	85
293,5	0,3723(25)	222	1,81	1,16	2,51	81

3. Rotacja wokół osi N, φ od $-6°$ do $+5°$ w krokach 0,5°

T, K	c	$\langle \varphi^2 \rangle^{1/2}$	$\omega_{33}^{1/2}$	$\Delta\varphi_{1/2}$	$\tilde{\nu}_R$
103	0,4815(42)	0,94	1,26	1,54	78
161	0,4915(42)	1,17	1,98	2,02	79
201	0,4723(54)	1,33	2,17	2,23	77
260,5	0,4392(46)	1,57	2,67	2,67	74
293,5	0,4254(54)	1,69	3,18	3,04	73

Objaśnienia:
c[kJ·mol^{-1}·stopień$^{-2}$], d[kJ·mol^{-1}·stopień$^{-3}$], e[kJ·mol^{-1} × ×stopień$^{-4}$] współczynniki krzywej energii potencjalnej (8.84), $\langle \varphi^2 \rangle^{1/2}$ – pierwiastek z średniego kwadratu amplitudy drgań (8.86), $\omega^{1/2}$ – doświadczalna wartość pierwiastka z średniej amplitudy drgań [56], $\Delta\varphi_{1/2}$ – szerokość krzywej w stopniach na wysokości $U = kT$, $\tilde{\nu}_R$ – częstość drgań sztywnego libratora (8.87) w cm^{-1}.

wzrostem temperatury c maleje, co odpowiada stopniowemu spłaszczeniu parabolicznej części krzywej. Takie zachowanie się c zgodne jest z wynikami teorii pseudoharmonicznej [98], która przewiduje zmniejszenie stałych siłowych oraz częstości ze wzrostem temperatury. Wartości ν_R w tab. 8.5 przewidywania te również spełniają, przy czym zależność temperaturowa jest zbliżona do obserwowanej przez Miyazaki i Ito [99] w widmie Ramana tej substancji.

Kątowa amplituda drgań $\langle\varphi^2\rangle^{1/2}$ rośnie ze wzrostem temperatury dla wszystkich trzech osi libracji. Zależność ta jest jednak silniejsza niż $T^{1/2}$, jak to wynika z teorii pseudoharmonicznej. Stałe siłowe oraz amplituda drgań mają więc trochę zbyt duże wartości, co po części tłumaczy się ustaleniem położeń cząsteczek otoczenia w przyjętym modelu rachunkowym, a po części niezbyt dużą dokładnością wyznaczenia strukturalnych parametrów termicznych (piszą o tym również autorzy pracy [56]). Oczywiście, mogą wchodzić w grę również inne powody tych rozbieżności. Po pierwsze, atomy tlenu wykonują niezależne oscylacje poza płaszczyznę cząsteczki; zaniedbanie tych ruchów podwyższa prawdopodobnie częstość ω_{11} cząsteczki, potraktowanej jako sztywny librator. Po wtóre, powiększenie rozbieżności powoduje z pewnością anharmoniczność ruchów, co jest szczególnie widoczne dla silnie anharmonicznej libracji wokół osi N.

Zauważmy w końcu, że minima wszystkich krzywych energii potencjalnej są przesunięte, w porównaniu z rzeczywistą orientacją cząsteczek w strukturze, o niewielkie kąty. Podane przez autorów przesunięcia, uśrednione dla całego przedziału temperatury, wynoszą: dla rotacji wokół osi L $-2{,}05(0{,}25)°$, dla osi M $+0{,}36(0{,}08)°$ i dla osi N $-1{,}42(0{,}19)°$. Wskutek uśrednienia nie są to jednak dane szczególnie dla nas przydatne. Bardziej interesująca byłaby znajomość przesunięcia w poszczególnych temperaturach, ponieważ takie wyniki moglibyśmy porównać z liczbami, wynikającymi bezpośrednio ze struktury lub modelu sztywnej skrzynki. Tych szczegółów autorzy jednak nie podają.

Zupełnie nowy związek między rozszerzalnością termiczną a dynamiką sieci, oparty na nowej definicji parametru Grüneisena, zaproponowali Choy, Wong i Young w publikacji [100]. Bardzo interesujące jest w cytowanej pracy to, że przez nową definicję γ potrafili w prawidłowy sposób wyrazić udział każdego drgania normalnego w sieci we współczynniku rozszerzalności, przy czym objęli formalizmem również kryształy anizotropowe. Ponieważ publikacja ta otwiera nowe możliwości interpretacji α, opiszemy jej wyniki w pewnym skrócie.

W materiałach anizotropowych rozszerzalność określają trzy główne składowe tensora odkształcenia, η_μ $(\mu = 1, 2, 3)$

$$\alpha_\mu = \left(\frac{\partial \eta_\mu}{\partial T}\right)_t \tag{8.89}$$

Pochodna odkształcenia względem temperatury T określona jest przy ustalonych składowych naprężenia t_ν, $\nu = 1, 2, \ldots, 6$. Z kolei główne współczynniki Grüneisena definiuje się tradycyjnie w następujący sposób:

$$\gamma_\mu = \frac{1}{C_\eta}\left(\frac{\partial S}{\partial \eta_\mu}\right)_{t,\eta'} \tag{8.90}$$

gdzie S jest entropią kryształu, a C_η – jego pojemnością cieplną przy stałym odkształceniu. Indeks η' przy pochodnej wskazuje, że poza η_μ wszystkie inne składowe odkształcenia są ustalone. Drogą rozważań termodynamicznych dowodzi się następnie, że istnieje następujący związek między α_μ i γ_μ:

$$\alpha_\mu = \frac{C_t}{V}\sum_\nu S^S_{\mu\nu}\gamma_\nu = \frac{C_\eta}{V}\sum_\nu S^T_{\mu\nu}\gamma_\nu \tag{8.91}$$

przy czym C_t jest pojemnością cieplną przy stałym naprężeniu, a $S^S_{\mu\nu}$ i $S^T_{\mu\nu}$ oznaczają składowe tensora podatności, odpowiednio adiabatycznej i izotermicznej

$$\begin{aligned} S^S_{\mu\nu} &= \left(\frac{\partial\eta_\mu}{\partial t_\nu}\right)_{S,t'} \\ S^T_{\mu\nu} &= \left(\frac{\partial\eta_\mu}{\partial t_\nu}\right)_{T,t'} \end{aligned} \tag{8.92}$$

Definicja (8.91), prawie zawsze używana w literaturze, zawiera szereg wad i niekonsekwencji.

a) Nieprzekątniowe składowe $S_{\mu\nu}$ odnoszą się do różnych składowych tensora odkształcenia. W konsekwencji nie jest spełniona równość

$$\tfrac{1}{3}(\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3) = \gamma_v \tag{8.93}$$

jakiej należy oczekiwać między głównymi współczynnikami γ_i a objętościowym współczynnikiem Grüneisena γ_v.

b) Relację (8.91) możemy odwrócić – jak to się zwykle czyni – dla obliczenia γ_v. Definiując tensory sztywności

$$\begin{aligned} \mathbf{C}^S &= (\mathbf{S}^S)^{-1} \\ \mathbf{C}^T &= (\mathbf{S}^T)^{-1} \end{aligned} \tag{8.94}$$

otrzymamy

$$\gamma_v = \frac{V}{C_t}\sum_\mu C^S_{v\mu}\alpha_\mu = \frac{V}{C_\eta}\sum_\mu C^T_{v\mu}\alpha_\mu \tag{8.95}$$

Związek (8.95) wyraża główne współczynniki Grüneisena poprzez główne składowe tensora rozszerzalności. Otóż jest faktem dość często spotykanym, że jeden z trzech współczynników jest ujemny. W takim przypadku suma po prawej stronie może mieć wartość małą, co zwiększa niepewność w obliczeniu γ_v. Co więcej, dodatnie i ujemne udziały w γ_v spowodowane są różnymi mechanizmami, a takiego rozróżnienia równ. (8.95) zupełnie nie zawiera.

c) W badaniach rozrzerzalności termicznej odkształcenie traktuje się najczęściej jako funkcję zmiennych niezależnych, którymi są temperatura i główne składowe naprężenia. Związek (8.90) nie jest zgodny z takim postawieniem zagadnienia.

W tej sytuacji autorzy wprowadzają, na drodze termodynamicznych uogólnień,

nową definicję współczynnika Grüneisena, a mianowicie

$$\hat{\gamma}_\mu = \frac{3}{C_t} B^S \left(\frac{\partial S}{\partial t_\mu}\right)_{T,t'} \tag{8.96}$$

gdzie B^S jest adiabatycznym i średnim modułem sprężystości. Taka definicja prowadzi do nowego wyrażenia dla składowych α_μ

$$\alpha_\mu = \frac{C_t}{V} \cdot \frac{1}{3B^S} \hat{\gamma}_\mu \tag{8.97}$$

w którym nie ma składowych odkształcenia o różnych wskaźnikach. W wyniku tego spełniony jest obecnie naturalny związek (8.93). Ważniejsze jednak jest to, że nowa definicja współczynnika Grüneisena, $\hat{\gamma}_\mu$, otwiera możliwość wglądu w mechanizm mikroskopowy, odpowiedzialny za rozszerzalność termiczną. Aby zbadać tę relację, należy odpowiedzieć na następujące pytanie: jaki jest udział drgania normalnego „i" sieci we współczynniku rozszerzalności α_μ?

Najbardziej ogólny związek między wielkościami makro- i mikroskopowymi wynika stąd, że przy słabym sprzężeniu drgania sieci i z drganiem j entropię S (a stąd również $\partial S/\partial \ln V$) można zapisać jako sumę udziałów każdego z drgań normalnych

$$S = \sum_i S^i$$

wobec tego [por. równ. (8.90)]

$$\hat{\gamma}_\mu(T) \cdot C_t(T) = \sum_i \hat{\gamma}_\mu^i C^i(T) \tag{8.98}$$

Współczynniki $\hat{\gamma}_\mu^i$ wiążą się obecnie ze składowymi rozszerzalności $\alpha_\mu(T)$, zależnymi od temperatury, w następujący sposób:

$$\alpha_\mu(T) = \frac{1}{3B^S V} \sum_i \hat{\gamma}_\mu^i C^i(T) \tag{8.99}$$

Analiza tego równania pozwala rozpoznać znaczenie $\hat{\gamma}_\mu^i$: *współczynnik ten określa mianowicie udział jednostkowego wzbudzenia drgania sieci „i" w składowej odkształcenia* η_μ. *Funkcja* $C^i(T)$ *opisuje sposób, w jaki aktualny stopień wzbudzenia zmienia się z temperaturą.*

Do równania (8.99) można wprowadzić częstości drgań sieciowych ω_i, które są wielkościami bezpośrednio mierzonymi. Otrzymujemy wówczas

$$\alpha_\mu(T) = -\frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial t_\mu}\right)_{T,t'} \cdot C^i(T) \tag{8.100}$$

Ostatnie równanie zawiera zależność między wielkością odkształcenia i częstością wzbudzonych w określonej temperaturze drgań sieciowych. Obejmuje więc nie tylko mikroskopową interpretację termicznej rozszerzalności kryształu, ale również

funkcję temperaturową α. Widoczne jest również, że *współczynnik rozszerzalności wzdłuż jakiegoś kierunku głównego, α_μ, zależy wyłącznie od odkształcenia w tym samym kierunku, t_μ.*

Przedstawiona tu w dużym skrócie nowa koncepcja łączy częstości i współczynniki anharmoniczności drgań sieciowych oraz zależność stopnia ich wzbudzenia od temperatury z współczynnikiem rozszerzalności termicznej anizotropowego ciała stałego. Stanowi znakomite uściślenie i rozszerzenie intuicyjnie odczuwanych związków między rozszerzalnością kryształu a orientacją cząsteczek, zależną od temperatury.

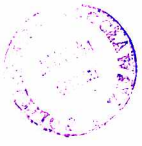
Literatura

1. Krishnan R. S., „Thermal Expansion of Crystals", Intern. Series in the Science of the Solid State, Pergamon Press, Oxford 1978.
2. Willemsen H. W., „Thermal Expansion Near Structural Phase Transition", Univ. Toronto, Toronto 1975.
3. Yates B., „Thermal Expansion", Plenum Press, New York 1972.
4. „Thermal Expansion", Proceedings of the 6th International Symposium on Thermal Expansion, Hecla Island, Canada 1977 (Ed. I. D. Peggs), Plenum Press, New York 1978.
5. Kittel Ch., „Wstęp do fizyki ciała stałego", PWN, Warszawa 1960 (tłum. z ang.).
6. Nye J. F., „Własności fizyczne kryształów", PWN, Warszawa 1974 (tłum. z ang.).
7. Jakubowski B., „Rozszerzalność termiczna kryształów molekularnych", Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej, nr 20, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
8. Mason R., *Acta Cryst.*, **17**, 547 (1964).
9. Świątkiewicz J., Żurawiński G., Materiały Ogólnopolskiej Konferencji „Kryształy molekularne", Błażejewko 1979.
10. Kinston W. E., *Met. Progr.*, **44**, 1115 (1943).
11. Koenig J., McKendre J., High Precision Dilatometer, US Patent 1972 (cytowane za [16]).
12. Lement B. S., Roberts C. S., Auerbach B. L., *Rev. Sci. Instrum.*, **22**, 194 (1951).
13. Gaal P. F., *High Temperatures – High Pressures*, **4**, 49 (1972).
14. Luckbush M., Holladay L. L., Sinden R. H., *J. Franklin Inst.*, **194**, 251 (1922).
15. Linquist K. O., *Opt. Laser Technol.*, **4**, 76 (1972).
16. Hollenberg G. W., Sharpe W. N., *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 1536 (1976).
17. Heflinger L. O., Wuerker R. F., Spetzler H., *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 629 (1973).
18. Łukaszewicz K., Pietraszko A., Kucharczyk D., Malinowski M., Stępień-Damm J., Urbanowicz E., „Precyzyjne pomiary stałych sieciowych kryształów metodą Bonda", Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 1976.
19. Łukaszewicz K., Kucharczyk D., Malinowski M., Pietraszko A., *Krist. Tech.*, **13**, 561 (1978).
20. Janot Ch., Mallejac D., George B., *Compt. rend.*, **B270**, 404 (1970).
21. Pathak P. D., Vasavada N. G., *Acta Cryst.*, **A26**, 655 (1970).
22. Timmesfeld K. H., Elliot R. J., *Phys. Stat. Sol.*, **42**, 859 (1970).
23. Baughman R. H., Turnbull D., *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1375 (1971).
24. Bond W. L., *Acta Cryst.*, **13**, 814 (1960).
25. Popović S., Šljukić M., Hanic F., *Phys. Stat. Sol.*, **(a)23**, 265 (1974).
26. Boiko A. A., *Kristallografija*, **17**, 988 (1972).
27. Breitling S. H., Jones A. D., Boyd R. H., *J. Chem. Phys.*, **54**, 3959 (1971).
28. Aleksandrowski A. N., Kokszeniew W. B., Manżelij W. G., Tołkaczew A. M., *Fiz. Nizkich Tiemp.*, **4**, 915 (1978).
29. Bolszutkin D. N., Gasan W. M., Prochwatiłow A. I., *Ż. strukt. chim.*, **12**, 734 (1971).
30. Baer D. R., Fraass B. A., Riehl D. N., Simmons R. O., *J. Chem. Phys.*, **8**, 1411 (1978).

31. Tołkaczew A. M., Aleksandrowski A. N., Manżelij W. G., *Fiz. Nizkich Tiemp.*, **3**, 1340 (1977).
32. Bolszutkin D. N., Gasan W. M., Prochwatiłow A. I., Jancewicz L. D., *Ż. strukt. chim.*, **12**, 1115 (1971).
33. Tołkaczew A. M., Azarienkow W. P., Jeżowski J., Manżelij W. G., Kosobucka E. A., *Fiz. Nizkich Tiemp.*, **4**, 1354 (1978).
34. Udovidchenko B. G., Manzhelii V. G., Eselson V. B., *Phys. Stat. Sol.*, **(a)19**, K 189 (1973).
35. Kitajgorodski A. I., *Ż. fiz. chim.*, **27**, 780 (1953).
36. Machalczenko W. P., Czornei S. A., *Ukr. Fiz. Ż.*, **19**, 1790 (1974).
37. Kuczniew W. I., Tołkaczew A. M., Manżelij W. G., *Fiz. twierd. tiela*, **17**, 615 (1975).
38. Chan R. K., Chew H. A., *Can. J. Chem.*, **47**, 2249 (1969).
39. Yasuda N., Sumi K., Shimizu H., Fujimoto S., Okada K., Suzuki I., Sugie H., Yoshino K., Inuishi Y., *J. Phys. C (Solid State Phys.)*, **11**, L 299 (1978).
40. Samuelsen E. J., Semmingsen D., *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1275 (1977).
41. Ryżenkow A. P., *Kristałłografija*, **17**, 425 (1972).
42. Dorfmüller Th., *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **78**, 289 (1974).
43. De With G., *J. Appl. Crystallogr.*, **9**, 502 (1976).
44. Kitajgorodski A. I., Mirska K. W., Towbis A. B., *Kristałłografija*, **13**, 225 (1968).
45. Cox E. G., Cruickshank D. W. J., Smith J. A. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A247**, 1 (1958).
46. Rohleder J. W., Świątkiewicz B., *Acta Phys. Polon.*, **A45**, 901 (1974).
47. Jakubowski B., Rohleder J. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **46**, 157 (1978).
48. Spielberg D. H., Arndt R. A., Damask A. C., Lefkowitz I., *J. Chem. Phys.*, **54**, 2597 (1971).
49. Kożyn W. M., Konszyna L. F., *Kristallografija*, **16**, 642 (1971).
50. Kożyn. W. M., Kitajgorodski A. I., *Ż. fiz. chim.*, **27**, 534 (1953).
51. Kożyn W. M., Kitajgorodski A. I., *Ż. strukt. chim.*, **27**, 1676 (1953).
52. Ryżenkow A. P., Kożyn W. M., Miasnikowa P. M., *Kristałłografija*, **13**, 1028 (1968).
53. Jakubowski B., *Krist. Techn.*, **14**, 991 (1979).
54. Kożyn W. M., Mirska K. W., *Kristałłografija*, **14**, 1077 (1969).
55. Ryżenkow A. P., *Kristałłografija*, **15**, 326 (1970).
56. Lonsdale K., Milledge H. J., El Sayed K., *Acta Cryst.*, **20**, 1 (1966).
57. Rohleder J. W., Jakubowski B., Szostak M., *Acta Phys. Polon.*, **A40**, 777 (1971).
58. Trueblood K. N., Goldish E., Donohue J., *Acta Cryst.*, **14**, 1009 (1961).
59. McKeown P. J. A., Ubbelohde A. R., Woodward I., *Acta Cryst.*, **4**, 391 (1951).
60. Świątkiewicz J., w Materiałach Konferencji Międzynarodowej „Electrical and Related Properties of Organic Solids", Karpacz 1978.
61. Kożyn W. M., *Kristałłografija*, **23**, 1211 (1978).
62. Campa-Vineta J. A., *An. Quim.*, **75**, 280 (1979).
63. Ema K., Katayama M., Ikeda Y., Hamano K., *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, 347 (1979).
64. Szekelly G., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **144**, 102 (1976).
65. Harkema S., Ter Brake J. H. M., *Acta Cryst.*, **B35**, 1011 (1979).
66. Harkema S., Ter Brake J. H. M., Meutstege H. J. G., *Acta Cryst.*, **B35**, 2087 (1979).
67. Lonsdale K., *Z. Kristallogr.*, **112**, 188 (1959).
68. Marsh R. E., *Acta Cryst.*, **11**, 654 (1958).
69. Iitaka Y., *Nature*, **183**, 390 (1959).
70. Iitaka Y., *Acta Cryst.*, **14**, 1 (1961).
71. Radomska M., Radomski R., wyniki nie publikowane.
72. Bartieniew G. M., Remizowa A. A., Tiewi S. A., *Ukr. Fiz. Ż.*, **16**, 817 (1971).
73. Jakubowski B., Rohleder J. W., *Acta Phys. Polon.*, **A44**, 593 (1973).
74. Goldsmith G. J., White J. G., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1175 (1959).
75. Kunchur N. R., Truter M. R., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2551.
76. Elcombe M. M., Taylor J. C., *Acta Cryst.*, **A24**, 410 (1968).
77. Dworiankin W. F., Wajnsztejn B. K., *Kristałłografija*, **5**, 589 (1960).
78. Dworiankin W. F., Wajnsztejn B. K., *Kristałłografija*, **6**, 949 (1961).
79. Futama H., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 434 (1962).
80. Benoit J. P., Chapelle J. P., *Solid State Commun.*, **14**, 883 (1974).

81. Jakubowski B., Ecolivet Cl., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **62**, 33 (1980).
82. Weigel D., Garnier P., Bérar J. F., *Compt. rend.*, **C283**, 385 (1976).
83. Jain A., Tolpadi S., *Indian J. Phys.*, **50**, 67 (1976).
84. Welch D. O., Dienes G. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 589 (1978).
85. Srivastava S. P., Saraswat R. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 351 (1975).
86. Srivastava S. P., Singh I. D., Gupta P. L., *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1216 (1977).
87. Ceccaldi D., Ghelfenstein M., Szwarc H., *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **8**, 417 (1975).
88. Rohleder J. W., *Farady Disc.*, **69**, 183 (1980).
89. Kusto W. J., Rohleder J. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **55**, 151 (1959).
90. Świątkiewicz J., wyniki nie publikowane.
91. Hoarau J., Lumbroso N., Pacault A., *Compt. rend.*, **242**, 1702 (1956).
92. Hanus W., *Acta Phys. Polon.*, **10**, 173 (1950).
93. Viswanathan K. S., *Can. J. Phys.*, **41**, 423 (1963).
94. Williams D. E., *Acta Cryst.*, **A28**, 84 (1972).
95. Shmueli U., Goldberg I., *Acta Cryst.*, **B29**, 2466 (1973).
96. Shmueli U., Kroon P. A., *Acta Cryst.*, **A30**, 768 (1974).
97. Cruickshank D. W. J., *Acta Cryst.*, **9**, 1005 (1956).
98. Willis B. T. M., *Acta Cryst.*, **A25**, 277 (1969).
99. Miyazaki Y., Ito M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 103 (1973).
100. Choy C. L., Wong S. P., Young K., *Phys. Rev. B*, **29**, 1741 (1984).

SKOROWIDZ



PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Wydanie I. Nakład 1300+200 egzemplarzy. Ark. wyd. 28,75. Ark. druk. 24.25. Papier druk. sat. kl. III. 80 g, 70 × 100 cm. Oddano do składania w lutym 1988 r. Podpisano do druku w maju 1989 r. Druk ukończono w czerwcu 1989 r. Zamówienie nr 3134/88. K-13.

WROCŁAWSKA DRUKARNIA NAUKOWA