skrypty

JÓZEF W. ROHLEDER

WYBRANE PROBLEMY FIZYKI CHEMICZNEJ KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

WROCŁAW 1983

CHNIKA
AWSKA


EX LIBRIS
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Politechnika Wrocławska

Józef W. Rohleder

Wybrane problemy fizyki chemicznej kryształów molekularnych

Wrocław 1983

Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej
Opracowanie naukowe na potrzeby dydaktyki
Kierunek Chemia, przedmiot *Fizykochemia organicznego ciała stałego,*
sem. VII, 30-0-0-0-30 h;
Kierunek Elektrotechnika, przedmiot *Fizykochemia układów elektroizolacyjnych,*
sem. VIII, 0-0-15-0-15;

Opiniodawca
Jerzy JANIK
Krzysztof PIGOŃ

Opracowanie redakcyjne
Maria IZBICKA

Korekta
Marzena ŁUCZKIEWICZ
Małgorzata KMIETOWICZ-SAJDAK

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej
000010801

© Copyright by J. W. Rohleder, Wrocław 1983

Politechnika Wrocławska
Biblioteka Główna
4

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

237847 L/1

Nakład 500 + 75 egz. Ark. wyd. 31. Ark. druk. 25⁵/₈. Papier offset. kl. V, 7/0 g, B1.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 1026/83 – U-10 – Cena zł 155,–

Akc. 549/K/83

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. Popularność ta dotyczy w pierwszym rzędzie pierwiastków i związków nieorganicznych, wśród których metale i materiały półprzewodzące zrobiły największą karierę. Od mniej więcej dwudziestu lat programem badań objęte zostały również substancje stałe, zbudowane z obojętnych i słabo z sobą oddziałujących cząsteczek związków organicznych, stanowiące zatem klasyczny typ kryształu molekularnego. Istotnym czynnikiem, który odegrał stymulującą rolę w badaniach kryształów molekularnych, jest postęp w zakresie badań rentgenograficznych. Doprowadził on do dużej perfekcji w umiejętności określania położeń atomów i oceny amplitudy ich ruchu termicznego w strukturach, które w porównaniu do związków nieorganicznych są przecież bardziej złożone, a przy tym zbudowane głównie z lekkich atomów. Wyniki tych badań utorowały drogę nowoczesnemu i chyba najbardziej interesującemu kierunkowi badań: powiązania fizycznych, makroskopowych własności kryształu z jego strukturą, a więc z rozmieszczeniem i ruchem cząsteczek w komórce elementarnej oraz z własnościami samych cząsteczek. Można bowiem uważać, że na przykład dwójłomność określonej płytki krystalicznej "rozumiemy" wówczas, gdy potrafimy wyrazić ją liczbowo za pomocą bardziej elementarnych pojęć, jakimi są główne składowe tensora polaryzowalności cząsteczki swobodnej i ich kierunki w cząsteczce. Byłoby więc osiągnięciem pewnego ideału, gdybyśmy na podstawie znajomości budowy cząsteczek, ich rozmieszczenia w komórce elementarnej i sposobów ruchu potrafili przewidzieć wszystkie fizykochemiczne własności kryształu. Niekiedy okazuje się jednak - a tak jest w próbach interpretacji własności optycznych - że te pojęcia nie wystarczają do uzyskania zgodności między wynikami eksperymentu i przewidywaniami teoretycznymi. Molekularną interpretację własności fizycznych komplikuje fakt, że dodatkowe oddziaływania między sąsiednimi cząsteczkami, wynikające z obecności pola magnetycznego czy elektrycznego, aczkolwiek słabe, są często nie do pominięcia.

Siły między cząsteczkami w krysztale molekularnym działają również wtedy, gdy znajduje się on poza wszelkim zewnętrznym polem; dzięki siłom przyciągania między cząsteczkami kryształ wykazuje znaczną spójność dzięki zaś siłom odpychania jest odporny na zmniejszenie objętości przy wzroście ciśnienia zewnętrznego. I właśnie drugim kamieniem milowym na drodze postępu w badaniach kryształów molekularnych jest lepsze zrozumienie natury tych oddziaływań, znanych pod dość enigmatyczną nazwą "oddziaływań van der Waalsa" i znalezieniem dla nich mikroskopowego sposobu opisu. Na podstawie teorii Londona sił dyspersyjnych, D.E. Williams w Anglii i A.I. Kitajgorodski w ZSRR zaproponowali w latach sześćdziesiątych, by energię potencjalną kryształu wyrazić jako sumę oddziaływań między parami atomów, nie połączonych wiązaniem chemicznym. W języku potocznym metoda ta jest nazywana skrótowo "oddziaływaniem atom-atom", zaś postać funkcji energii potencjalnej, wprowadzona przez Kitajgorodskiego oznaczana bywa przez "6-exp". Szeroki opis tej metody oraz jej wielostronnych zastosowań znaleźć można w monografii Kitajgorodskiego pt.

"Kryształy molekularne", tłumaczonej również na język polski i wydanej przez Państwowe Wydawnictwo Naukowe w roku 1976. Na tym miejscu pragniemy jedynie zwrócić uwagę na dwa aspekty metody "atom-atom":

(i) Jest ona jednym z nielicznych przybliżeń, w których oceny energii oddziaływań dokonuje się dla cząsteczek przestrzennie rozciągłych, wykorzystując rzeczywiste położenia atomów w przestrzeni. Czynione w wielu innych teoriach uproszczenia idą niekiedy tak daleko, że cząsteczkę przybliża się do tworu punktowego.

(ii) Obliczona tym sposobem energia potencjalna może być bezpośrednio porównana z doświadczalną wartością ciepła sublimacji kryształu, co daje możność oceny poprawności użytych danych wyjściowych. Ważniejsze są jednak dalsze konsekwencje, wynikające z zastosowania metody atom-atom do badania dynamiki sieci. Można za jej pomocą obliczyć wielkość sił działających między cząsteczkami, co poprzez rozwiązanie równań ruchu prowadzi do znajomości typów i częstości ruchów periodycznych cząsteczek w krysztale.

Można uznać, iż powiązanie mierzalnych, makroskopowych własności fizycznych kryształu z jego strukturą, dynamiką i własnościami samych cząsteczek stanowi program działania dyscypliny, zwanej fizyką chemiczną. Program ten obejmuje również i termodynamikę faz stałych, a więc opis mikroskopowego mechanizmu przemian fazowych, zjawisk nieuporządkowania faz, a także i wpływu czynników zewnętrznych na własności fizyczne określonej fazy. Dalszy, submikroskopowy podział materii prowadzi do problemu opisu własności cząsteczki za pomocą własności atomów i sposobu ich powiązania, czym zajmuje się chemia teoretyczna. Wyjaśnienie własności samego atomu poprzez znajomość własności cząstek elementarnych i sposobu ich oddziaływań jest natomiast domeną fizyki.

Dalecy dziś jesteśmy od pełnej realizacji tak nakreślonego zakresu działania fizyki chemicznej. Tylko niektóre własności fizyczne kryształów molekularnych wyjaśniono na poziomie molekularnym w sposób bardziej zaawansowany. Do przedstawienia w niniejszej książce wybrano diamagnetyzm, własności optyczne oraz absorpcję promieniowania w kryształach w zakresie widma podczerwonego; w pewnym stopniu wybór ten podyktowany został zainteresowaniami autora. Osobliwe miejsce wśród własności fizycznych zajmuje rozszerzalność termiczna kryształów, bowiem cechą ta nie ma odpowiednika na poziomie molekularnym. Poświęcono jej osobny rozdział ze względu na ważne znaczenie anharmonicznych cech dynamiki kryształu, przejawiające się we wpływie temperatury na wszystkie inne własności kryształu. We wszystkich tych problemach symetria odgrywa niepoślednią rolę; symetria w rozkładzie ładunku i materii musi się bowiem odzwierciedlać w symetrii własności makroskopowych. Z tego względu pierwsza część monografii, po omówieniu najczęściej spotykanych typów oddziaływań w kryształach molekularnych i własności tensorów drugiego rzędu, jest poświęcona przedstawieniu wpływu symetrii na postać wektorów i tensorów, reprezentujących wielkości fizyczne. Ostatni wreszcie rozdział, przynoszący informacje o wpływie temperatury na niektóre własności kryształu, jest zaledwie szkicem zagadnienia. Rozdział ten jest najszerzej otwarty na pełniejszy opis i bardziej trafną interpretację; przyszłość też pokaże, które z przedstawionych tam pomysłów oprą się próbie czasu.

Monografia niniejsza jest kontynuacją inicjatywy, podjętej przed paru laty przez bratni Zakład Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierowany przez Panią Docent 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 Zakładu Badań Strukturalnych Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie zostały opublikowane przez zespół autorów pod redakcją Janiny Janik w skrypcie pt. "Fizyka chemiczna", wydanym w roku 1980 przez Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Zamysł napisania niniejszej monografii powstał w połowie lat siedemdziesiątych, po kilkuletnim doświadczeniu dydaktycznym, jakiego na-

był autor w czasie prowadzenia wykładów pt. Fizykochemia organicznego ciała stałego dla słuchaczy studium doktoranckiego Politechniki Wrocławskiej. Pewną rolę w wyborze zagadnień, jak i sposobie ich przedstawienia, odegrały również wykłady i seminaria, prowadzone przez kilka lat ze studentami Instytutu Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej. Największy jednak wpływ na 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 omówienia w tej pracy. Nie znalazły jednak właściwego odzwierciedlenia prace, dotyczące nowych osiągnięć w dziedzinie dynamiki sieci kryształów molekularnych. Do przedstawienia tej naukowo wysoce owocnej lecz trudnej metody autor nie czuje się dostatecznie przygotowany, ma jednak nadzieję, iż trud jej monograficznego opracowania zostanie podjęty w niedalekiej przyszłości przez jego ucznia i zarazem jednego ze współtwórców tej teorii - profesora Tadeusza Lutego.

Spełniając na koniec miłą powinność, dziękuję szeregowi osób, bez których pomocy, życzliwego komentarza lub takiejże krytyki zakończenie tej pracy byłoby o wiele trudniejsze. Inicjatorem zainteresowań organicznym ciałem stałym przez zespół wrocławskich fizykochemików był przed trzydziestu laty Profesor dr Kazimierz Gumiński, pierwszy w okresie powojennym kierownik ówczesnej Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu. Wiele cennych uwag zawdzięczam mym współpracownikom i pierwszym Czytelnikom poszczególnych rozdziałów. Są nimi doktorzy: Magdalena Szostak, Bolesław Jakubowski, Włodzimierz Kusto; magistrowie: Michał Dankowski i Krzysztof Rohleder. Szczególną wdzięczność winien jestem profesorowi Tadeuszowi Lutemu za jego naukową podporę i pomoc; między innymi dzięki niej zakończenie rozdziału szóstego uzyskało bardziej ogólną formę. Recenzje tej pracy opracowali Profesorowie Jerzy Janik i Krzysztof Pigoń, zadając sobie trud przebrnięcia przez gąszcz wzorów i danych liczbowych. Im też zawdzięczam sprostowanie pewnych błędów i nieścisłości w tym tak jeszcze niedoskonałym dziele. Na koniec, szczególne wyrazy podziękowania pragnę przekazać również mej Żonie, której nieustająca troska o byt codzienny i stworzenie idealnych warunków domowych przyczyniły się w istotny sposób do pomyślnego zakończenia tej pracy.

Wrocław, w sierpniu 1981 r.

J.W. Rohleder

1. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE I KLASYFIKACJA CIAŁA STAŁEGO

1.1. Wstęp

Fizykochemia ciała stałego stanowi bardzo obszerną dziedzinę badań naukowych, których wyniki mają niezwykle ważne znaczenie w praktyce. Nie sposób wyobrazić sobie współczesną cywilizację bez metali, a od niedawna niemożliwe byłoby jej istnienie bez półprzewodników. Również od dawna prowadzone są intensywne badania nad fizykochemicznymi własnościami związków nieorganicznych, z których wiele doczekało się technicznie ważnych zastosowań. Związki organiczne natomiast - jako ciała stałe - cieszą się stosunkowo nowym, bo sięgającym 20 lat, lecz stale rosnącym zainteresowaniem. Wystarczy tu wspomnieć niezwykle szybko rozwijający się przemysł tworzyw sztucznych.

Na przeszkodzie powszechnemu zastosowaniu kryształów molekularnych stoją - pozornie - niezbyt korzystne ich własności 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 walencyjnych, których własności 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 w przyszłości zupełnie specyficznych, nie dających się dziś przewidzieć, a nie mniej ważnych zastosowań. Przykładem całej klasy związków, nie mającej substytutu wśród związków nieorganicznych ze względu na osobliwe połączenie cech strukturalnych z niezwykłymi własnościami optycznymi, są ciekłe kryształy. Patrząc na zagadnienie z tego punktu widzenia, kryształy molekularne trzeba uważać za materiał przyszłości.

Istnieją zatem dwa główne kierunki badań naukowych w fizykochemii organicznego ciała stałego: poznawczy i aplikacyjny. Pierwszy z nich polega na dążeniu do zrozumienia makroskopowych własności kryształu, ta-

kich jak współczynnik załamania światła czy też rozszerzalność termiczna, na podstawie opisu przestrzennego rozkładu cząsteczek w sieci krystalicznej oraz sposobu ich ruchu, czyli na podstawie mikroskopowych cech struktury. Własności kryształu są mierzalne, mogą być zatem znane z doświadczenia. Nie znamy natomiast własności samych cząsteczek, z których jest zbudowany kryształ; mimo niewielkich sił oddziaływań nie należy oczekiwać, że własności cząsteczki umieszczonej w siatce krystalicznej będą identyczne z własnościami cząsteczki swobodnej, choć powinny być do nich zbliżone. Charakterystyczne różnice będą nas informować o wielkości i naturze oddziaływań międzycząsteczkowych. Istotne znaczenie mają tu relacje między makroskopowymi, fizycznymi własnościami kryształu a odpowiednimi mikroskopowymi własnościami cząsteczek. Poznanie tych relacji, jak również wpływu na nie parametrów zewnętrznych, takich jak temperatura i ciśnienie, stanowi program działania dyscypliny zwanej fizyką chemiczną. Realizacja takiego programu staje się szczególnie interesująca w przypadku kryształów molekularnych. Symetria cząsteczek jest z reguły znacznie niższa niż jonów lub atomów tworzących strukturę kryształu nieorganicznego. Zarówno ten fakt, jak i słabe siły oddziaływań międzycząsteczkowych sprawiają, że również symetria kryształu molekularnego nie jest zbyt wysoka. Większość tych kryształów (aż 80%) krystalizuje w układach jedno- i trójskośnych, a kryształy należące do układu regularnego stanowią niezwykłą rzadkość. Dzięki temu, eksperyment z kryształem molekularnym staje się znacznie bogatszy, aczkolwiek jednocześnie jego opis i interpretacja strukturalna są zazwyczaj bardzo złożone. Niemniej interesujące jest między innymi to, że w takich kryształach istnieje pewna liczba "stopni swobody", dopuszczanych regułami symetrii. I tak, na przykład, orientację przekroju indykatrysy w płaszczyźnie (010) kryształu należącego do układu jednoskośnego determinuje jeden kąt, dowolny z punktu widzenia symetrii. Zadaniem fizyki chemicznej jest między innymi wyznaczenie tej orientacji na podstawie znajomości cząsteczek oraz struktury kryształu. Interesujący jest także wpływ na tę orientację parametrów zewnętrznych, na przykład ciśnienia i temperatury.

Drugi kierunek, aplikacyjny, ma na celu modyfikację własności ciał, w kierunku własności pożądanych, poprzez modyfikację własności samych cząsteczek, a niekiedy - jeśli jest to możliwe - modyfikację struktury ciała stałego. Tak sformułowany cel jest obiektem zainteresowań inżynierii materiałowej i bazuje, rzecz jasna, na wynikach badań podstawowych. Do inżynierii materiałowej możemy zaliczyć również poszukiwania zastosowań organicznego ciała stałego, nowych i typowych dla tej klasy ciał. O ile dziś bliscy jesteśmy zrozumienia niektórych własności kryształów mo-

lekularnych, to inżynieria materiałowa stawia dopiero pierwsze kroki, lecz niewątpliwie będzie się silnie rozwijać w najbliższej przyszłości.

1.2. 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, interesujemy się przewodnictwem elektrycznym materiałów, to możemy je podzielić na substancje przewodzące i dielektryki. Bardziej szczegółowy podział, wynikający z wpływu temperatury na przewodnictwo właściwe, obejmuje klasę metali, kryształów jonowych, półprzewodników oraz dielektryków. Z kolei badanie zachowania się materiałów w polu magnetycznym pozwala wyróżnić klasy para-, dia- i ferromagnetyków. Własności materiałów w polu elektrycznym są podstawą ich podziału na ferro-, ferri-, antyferro- i paraelektryki. Podziałów tego typu może więc być bardzo wiele, jednak dwie spośród własności fizycznych ciała stałego dają najogólniejszą podstawę podziału: energia sieciowa oraz symetria. Obecnie zajmiemy się klasyfikacją z punktu widzenia energii oddziaływań elementów strukturalnych, przejawiającej się makroskopowo w postaci określonego ciepła sublimacji lub równoważnej mu liczbowo energii sieciowej, tj. zmianie energii wewnętrznej towarzyszącej procesowi tworzenia w temperaturze 0 K 1 mola substancji krystalicznej z 1 mola cząsteczek znajdujących się w stanie gazowym. Opierający się 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.

1.3. Oddziaływania uniwersalne

Przejdziemy teraz do bardziej szczegółowego opisu charakteru oddziaływań między elementami strukturalnymi w sieci kryształu molekularnego. Można je dla wygody interpretacji podzielić na oddziaływania uniwersalne, o charakterze elektrostatycznym oraz na oddziaływania specyficzne (oddziaływania elektrono-donoro-akceptorowe, wiązania wodorowe). Pierwsze z nich wynikają z sił elektrostatycznych działających między ładunkami elektrycznymi (jony) i trwałymi multipolami (cząsteczki) elektrycznymi oraz z sił elektrodynamicznych, działających między indukowanymi dipolami. W drugim przypadku siły wynikają z efektów kwantowych,

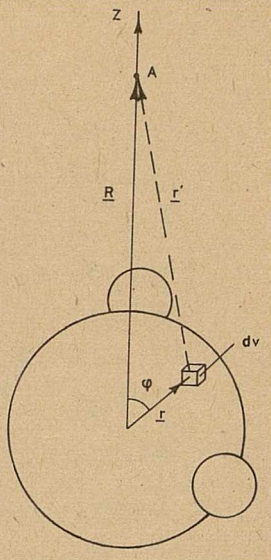
Tabela 1.1

Schemat klasyfikacji ciała stałego

Charakter głównych sił oddziaływania	Przykład ciała stałego, typ sieci	Energia sieciowa, kJ/mol	Charakterystyczne własności ciała stałego
Siły elektrostatyczne między jonami, bezkierunkowe	NaCl, regularny, BaF_2, regularny, 10^4 struktur	-750 -1680	Sztywne, często kruche; izolatory elektryczne w niskich temp., lecz mogą przewodzić jonowo w temp. podwyższonych.
Wiązanie kowalencyjne, przestrzennie skierowane	diament, regularny SiC, regularny 10^3 struktur	-710 -1200	Sztywne, bardzo twarde, zwykle wysoka temp. topnienia; w niskich temp. izolatory lub półprzewodniki; duży współczynnik załamania światła
Wiązania metaliczne, bezkierunkowe	Na, regul.przestrz. centr.,Mg heksagon. najw.upak.,W regul. 10^3 struktur	-110 -150 -850	Ciągliwe; duże przewodnictwo cieplne i elektryczne, duży współczynnik odbicia; własności podobne w stanie stałym i ciekłym
Siły Van der Waalsa, bezkierunkowe	Ar, regul.ściennie centr., H_2 heksagon. 10^5 struktur	-7,5 -i	Niska temp. topnienia; ściśliwe; bardzo małe przewodnictwo cieplne i elektryczne, diamagnetyki
Wiązanie wodorowe, przestrzennie skierowane	OH_2 (lód), heksagon. $C_6H_5 \cdot COOH$ (kwas benzoesowy), jednosk.	- (20-40)	Podwyższona temp. topnienia, często polimorfizm; izolatory, niekiedy o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym, diamagnetyki
Oddziaływania donoro-akceptorowe, przestrz. skierowane	Chloranil-dwumetyloamina	- (20-40)	Substancje barwne, niekiedy paramagnetyki charakterystyczne ułożenie cząsteczek w stosy; niekiedy bardzo wysokie (quasi-metaliczne) przewodnictwo elektryczne

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 $\underline{R}$ o długości znacznie przewyższającej liniowe rozmiary cząsteczki (rys.1.1). Potencjał ten możemy uważać za wytworzony przez elementy objętości dv, zawierające ładunek $dq = \rho(\underline{r})\cdot dv$, gdzie $\rho(\underline{r})$ jest gęstością ładunku stałą wewnątrz elementu dv, otaczającego punkt $\underline{r}$ ($\underline{r}$ jest, oczywiście zmienne). Łatwo dostrzec, że wypadkowy potencjał wynosi



Rys. 1.1. Potencjał wytwarzany w punkcie A przez ładunki cząsteczki wody

$$V_A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\underline{r})}{(R^2 + r^2 - 2rR\cos\varphi)^{1/2}}\, dv, \qquad (1.1)$$

przy czym całka rozciąga się na obszar nie znikającej gęstości elektronowej $\rho(\underline{r})$, a ε_0 jest stałą dielektryczną (bezwzględną przenikalnością dielektryczną próżni). Mianownik wyrażenia podcałkowego można rozwinąć w szereg [1], po czym wyrażenie określające V_A przyjmie postać (zamiast $\rho(\underline{r})$ piszemy ρ)

$$V_A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R} \int \rho\, dv + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^2} \int \rho\, r\cos\varphi\, dv +$$

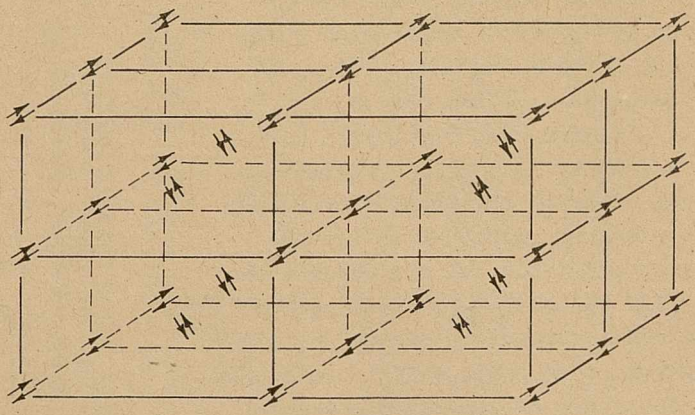
$$+ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^3} \int \rho\, r^2 \frac{3\cos^2\varphi - 1}{2}\, dv +$$

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

zwaną szeregiem multipolowym. Pierwszy z wyrazów jest proporcjonalny do $\int \rho\, dv = q$, czyli do wypadkowego ładunku cząsteczki i przedstawia potencjał wytworzony przez jon w pewnej od niego odległości. Jeśli element strukturalny nie jest jonem, to wyraz ten równy jest zeru, a o potencjale w punkcie A decyduje z kolei wyraz drugi. Jest on proporcjonalny do momentu dipolowego cząsteczki

$$p = \int \rho\, r\cos\varphi\, dv. \qquad (1.3)$$

Następny składnik sumy (1.2) jest proporcjonalny do momentu kwadrupolowego, itd.

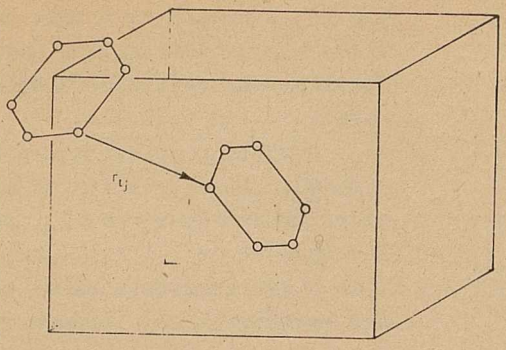


Rys. 1.2. Kwadrupole w sieci odpowiadającej strukturze antracenu (schematycznie)

Jeśli przyjmiemy punkt A we wnętrzu kryształu, to widzimy, że 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 na przykład w węzłach sieci Bravais. Rysunek 1.2 przedstawia schematycznie rozkład kwadrupoli odpowiadający strukturze kryształu antracenu.

Uwzględnienie oddziaływań wszystkich momentów multipolowych cząsteczki elektrycznie obojętnej, tj. zarówno statycznych jak i indukowanych, przez oddziaływanie zmieniającego się w czasie rozkładu gęstości elektronowej w otoczeniu określonej cząsteczki, prowadzi do oddziaływań objętych zbiorczą nazwą sił van der Waalsa. Podstawowa nieścisłość takiego opisu polega na tym, że cząsteczkę zastępujemy punktowym multipolem. Nie odpowiada to rzeczywistej strukturze kryształu, ani nie pozwala na uwzględnienie przestrzennej orientacji multipoli.

Znacznie bardziej precyzyjny opis oddziaływań między cząsteczkami w krysztale, sięgający 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 przy-



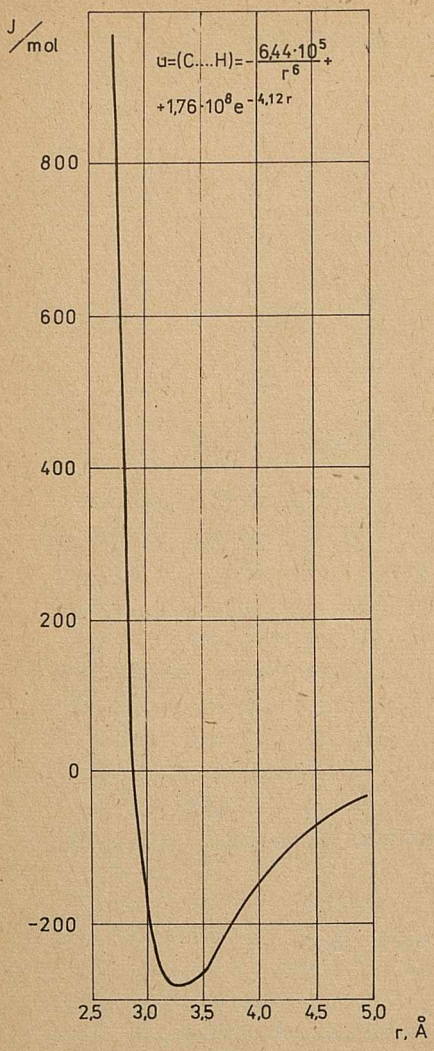
Rys. 1.3. Oddziaływania atom-atom (schematycznie)

ciągania i wynika z oddziaływań multipol-multipol oraz z tak zwanych londonowskich sił dyspersyjnych. Źródłem tych sił jest oddziaływanie dipoli indukowanych w najbliższych sąsiadach określonego atomu, w którym wystąpiła chwilowa asymetria w rozkładzie gęstości elektronowej. W taki sposób oddziałują również atomy, które dla dłuższego przedziału czasu mają srednio symetrię kuli, a więc nie mające żadnego trwałego momentu multipolowego (na przykład atomy argonu). Drugim składnikiem, dodatnim, jest energia odpychania, wynikająca z nakładania się powłok elektronowych przy zbliżeniu sąsiadujących ze sobą atomów. Najczęściej przyjmuje się, że pierwszy udział jest proporcjonalny do r_{ij}^{-6}, a drugi do $\exp(-\alpha r_{ij})$. Łącznie wyrażenie na energię potencjalną zwane jest potencjałem "6-exp" i ma postać

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

W wyrażeniu (1.4) r_{ij} jest odległością oddziałujących atomów i oraz j, zaś A, B, α są stałymi, najczęściej dobieranymi empirycznie dla określonej pary atomów, na przykład C...C, C...H. Zakłada się przy tym, iż atomy mają symetrię kulistą, a ich oddziaływanie nie wykazuje efektów kierunkowych. Ponieważ kryształy zbudowane są z cząsteczek zgodnie z zasadą najgęstszego upakowania, wprowadzoną przez Kitajgorodskiego [2], sytuacja stykających się atomów odpowiada gęstemu ułożeniu kul w przestrzeni. Okazuje się, że potencjał (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 (1.4) dla atomów cząsteczek węglowodorów ustalone zostały przez Kitajgorodskiego po zbadaniu wielu struk-

Biblioteka Wrocł.



Rys. 1.4. Energia potencjalna oddziaływań C...H według parametrów tabeli 1.2

tur [2] i podane są w tab. 1.2.Dla przykładu krzywa oddziaływań pary atomów C...H przedstawiona jest według danych tabeli 1.2 na rys. 1.4.

Znajomość potencjału oddziaływań atom-atom pozwala obliczyć energię sieciową kryształu w 0 K, U_0, przez sumowanie wyrazów r^{-6} i $\exp(-\alpha r)$ dla wszystkich niezwiązanych atomów, znajdujących się wewnątrz kuli o promieniu 20-30 nm. Uwzględnienie kilku tysięcy składników takiej sumy wymaga użycia maszyn cyfrowych. Podczas obliczeń korzysta się z położeń atomów, wyznaczonych dla określonej struktury metodami rentgenografii strukturalnej. Szczególną rolę odgrywa położenie atomów wodoru, często peryferyjnych atomów cząsteczki, którego poznanie wymaga wykonania neutronograficznych badań struktury. Jeśli ich nie ma, możemy się oprzeć na dedukcji przy użyciu prostych metod geometrycznych i znajomości długości i kierunku wiązań C-H.

Energia oddziaływań pary niezwiązanych 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 kątów Eulera θ,φ,ψ, opisujących orientację cząsteczki względem a,b,c i od współrzędnych środka masy cząsteczki X,Y,Z. 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

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

posiadającą wiele minimów. Jedno z nich winno odpowiadać rzeczywistej strukturze kryształu, a energia w tym punkcie, jego energii sieciowej

Tabela 1.2

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

Atomy	A kJ/mol·Å^6	B kJ/mol	α Å^{-1}
C...C	1498	$17{,}6\cdot10^4$	3,58
C...H	644	$17{,}6\cdot10^4$	4,12
H...H	238	$17{,}6\cdot10^4$	4,86

Tabela 1.3

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

(i) Parametry komórki elementarnej

	a	b	c	Temperatura, K
Teoria	7,25	9,41	6,75	0
Eksperyment (ekstrapolacja)	7,27	9,43	6,71	0

(ii) Kąty Eulera

	θ	φ	ψ	Temperatura, K
Teoria	47,6	178,0	104,7	270
Eksperyment	47,3	178	107,5	270

(iii) Ciepło sublimacji

Teoria	+49,10 kJ/mol
Eksperyment	+43,1±2,1 kJ/mol

U_o w 0 K. Wielkość tę porównuje się z wartością ciepła sublimacji $-\Delta H_o$ ekstrapolowaną do 0 K

$$-\Delta H_o = U_o + K_o, \tag{1.5}$$

gdzie K_o jest tak zwaną energią zerową drgań elementów strukturalnych w 0 K. K_o ma znaczny udział w kryształach o małych cząsteczkach, jak na przykład w kryształach He, Ne, H_2; w krysztale lodu energia zerowa sta-

nowi 31% ciepła sublimacji [2]. Dla większych cząsteczek K_0 można pominąć, ponieważ już dla CO_2 udział K_0 nie przekracza 2%.

W wyniku minimalizacji U_0 dokonywanej drogą drobnych zmian wybranych parametrów przy ustalonych wartościach pozostałych, na przykład zmian kątów Eulera, otrzymuje się następujące informacje:

(i) energię sieciową U_0 w 0 K, której porównanie z doświadczalną wartością $-\Delta H_0$ służy zwykle jako kryterium wyboru właściwego minimum funkcji (1.5) oraz jego głębokości,

(ii) wartości parametrów komórki elementarnej $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$,

(iii) orientację cząsteczki względem krawędzi komórki elementarnej i położenia jej środka masy, co jest równoważne z rozwiązaniem struktury kryształu. Tą drogą można więc również uzyskać informacje o kryształach, których struktura nie jest znana.

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

Wadą opisu oddziaływań międzycząsteczkowych za pomocą potencjału atom-atom wydaje się być to, że nie jest on wystarczająco uniwersalny. O ile można uzyskać bardzo dobre wyniki dla kryształów węglowodorów, o tyle schemat ten zawodzi przy obecności w cząsteczce takich atomów jak tlen, azot i inne. Szczególnie obecność wolnych par elektronowych w tych atomach sprawia, iż ich oddziaływania z otoczeniem zależą od indywidualnej geometrii tego otoczenia, a więc stałe A,B,α na przykład dla atomu azotu przestają być uniwersalne. Ponadto oddziaływania międzycząsteczkowe w niektórych kryształach nie mają wyłącznie charakteru sił van der Waalsa. Pokazano na przykładzie kryształu chloru, że dynamiki sieci tego kryształu nie da się opisać w sposób zgodny z doświadczeniem jedynie na podstawie potencjału (1.4). Trzeba uwzględnić oddziaływania wynikające z przeniesienia ładunku (charge transfer) między sąsiednimi cząsteczkami, a nie mieszczące się w schemacie atom-atom [4].

Obecnie uważa się, iż najlepszy opis oddziaływań w krysztale molekularnym będzie można uzyskać na gruncie "czystej" elektrostatyki, przez bezpośrednie zastosowanie prawa Coulomba. Jeśli $\rho(\underline{r}_i)$ przedstawia lokalną gęstość elektronów w elemencie objętości Δv_i, to potencjał w wybranym miejscu $\underline{R}$ można wyrazić w następujący sposób:

$$V(\underline{R}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i \frac{\rho(\underline{r}_i)\Delta v_i}{|\underline{r}_i - \underline{R}|} . \qquad (1.6)$$

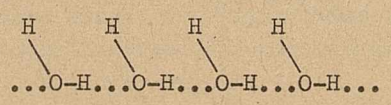
Aby obliczyć sumę (1.6) należy podzielić komórkę elementarną na dostatecznie dużą liczbę elementów objętości, wewnątrz których gęstość elektronów można uważać za stałą. Wobec małej zbieżności sumy (1.6) trzeba

uwzględnić tak wielką liczbę wyrazów, że przekracza to możliwość pamięci operacyjnej większości współczesnych maszyn cyfrowych. Również potrzebną tu szczegółową znajomość rozkładu gęstości elektronów $\rho(\underline{r}_i)$ posiadamy dziś w odniesieniu do kilku zaledwie kryształów. Z tych powodów metoda, streszczająca się równaniem (1.6), wymaga jeszcze dalszego opracowania.

1.4. Oddziaływania specyficzne

1.4.1. Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe polega na oddziaływaniu między trzema nie połączonymi wiązaniem chemicznym atomami, -X-H...Y-, z których środkowy jest atomem wodoru (deuteru), zaś skrajnymi atomami w typowych przypadkach są N lub O. Taki układ nosi nazwę mostka wodorowego i może być liniowy lub zgięty. Klasycznym przykładem cieczy zasocjowanej za pomocą wiązań wodorowych jest woda. Wśród różnych możliwych sposobów asocjacji cząsteczek H_2O układ liniowy jest następujący



Cechą charakterystyczną wiązania wodorowego jest to, że odległość skrajnych atomów $r_{X...Y}$ jest mniejsza od sumy promieni van der Waalsa atomów X,Y

$$r_{X...Y} < r_X + r_Y. \tag{1.7}$$

Suma tych promieni w zwykłych oddziaływaniach van der Waalsa z reguły przekracza 3 nm, na przykład $2r_O = 3{,}06$ nm, $2r_N = 3{,}16$ nm [2]. Typowe wartości $r_{X...Y}$ leżą natomiast w zakresie 2,7 do 2,9 nm (na przykład w ciekłej wodzie), a mogą być nawet krótsze od 2,5 nm. Własności fizykochemiczne związku zasocjowanego różnią się dość znacznie od własności związku monomerycznego, jak to wykazano w tab. 1.4.

Para atomów -X-H, nie oddziaływająca z atomem Y, posiada dość dobrze określoną częstość drgań ν_{XH} w podczerwieni. Inaczej mówiąc,"swobodnemu" oscylatorowi -X-H odpowiada w podczerwieni pasmo absorpcyjne zwykle o małej szerokości, położone przy ν_{XH} cm^{-1}. Pasmo absorpcyjne oscylatora "związanego" -X-H...Y- jest natomiast znacznie szersze i na ogół położone przy znacznie niższej częstości $\nu_{X...Y}$. Powodem tego przesunięcia jest zmniejszenie stałej siłowej oscylatora -XH przez oddziaływanie z atomem Y. Efekt ten może sięgać nawet 1000 cm^{-1} i jest

Tabela 1.4

Fizykochemiczne własności wody oraz hipotetycznej cieczy złożonej z pojedynczych cząsteczek H_2O

Własność cieczy	Jednostka	Wartość	
		Woda	Ciecz hipotetyczna
Temperatura wrzenia	°C	+100	-80
Napięcie powierzchniowe	N/m	$72 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Ciepło parowania	kJ/mol	40,6	16,7
Ciepło topnienia	kJ/mol	6,0	2,1

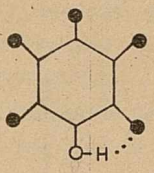
bardzo dobrze mierzalny ze względu na dużą dokładność pomiarów spektroskopowych. Z tego względu obniżenie częstości

$$\Delta\nu = \nu_{XH} - \nu_{X\ldots Y} \qquad (1.8)$$

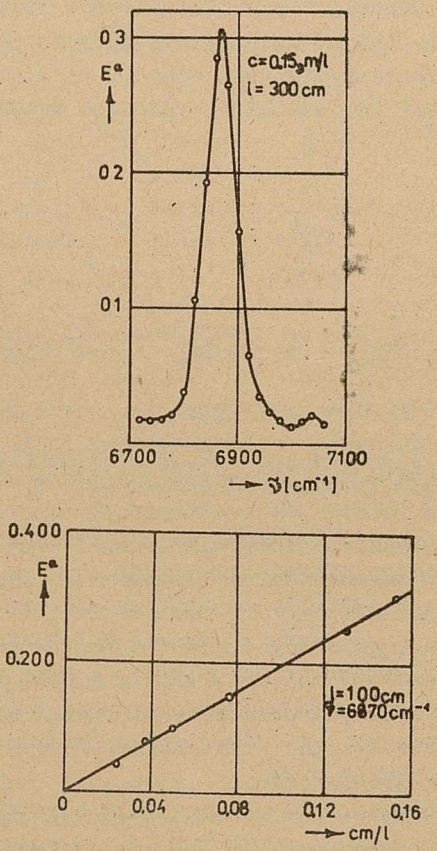
uważane jest za jedno z podstawowych kryteriów tworzenia się wiązania wodorowego, a nawet może być miarą odległości atomów X...Y w kryształach [5].

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 ugrupowania -XH, a druga atom Y. Ze względu na ruch termiczny cząsteczek w fazie ciekłej oraz niewielką energię wiązania wodorowego (20–40 kJ/mol) zwykle mamy do czynienia z pewną równowagą chemiczną między liczbą swobodnych oscylatorów i związanych -X-H...Y, przy czym równowaga ta może być niekiedy bardzo skomplikowana. Jeśli jednak potrafimy ją rozszyfrować pod względem chemicznym, pomiar koncentracji uczestniczących w niej indywiduów chemicznych w różnych temperaturach pozwala doświadczalnie określić energię tworzenia układu -X-H...Y-. Energie te leżą w zakresie 20–40 kJ/mol (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 powstaniu wiązania wodorowego między cząsteczkami decydują nie tylko oddziaływania między samymi cząsteczkami, lecz także stosunki przestrzenne i symetria, współdecydujące o wzajemnym ułożeniu cząsteczek w krysztale. Dobrym przykładem różnych sytuacji może być pięciochlorofenol



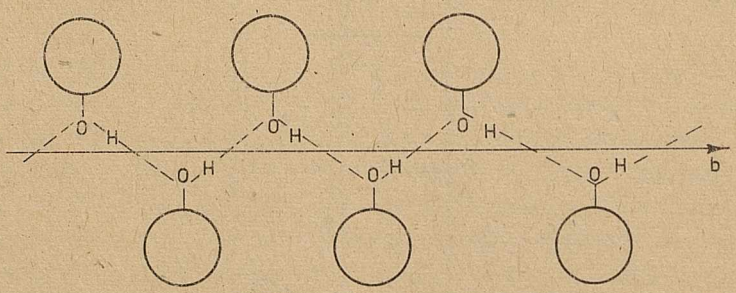
gdzie ● oznaczają atomy chloru. W swobodnej cząsteczce wodór grupy hydroksylowej słabo oddziałuje z sąsiednim atomem chloru, co wystarcza do zahamowania rotacji grupy OH wokół wiązania C–O. Tym nie mniej, w roztworze pięciochlorofenolu w niepolarnym rozpuszczalniku, na przykład w CCl_4, częstość drgań układu O–H...Cl jest trochę przesunięta w stronę



Rys. 1.5. Absorpcja oscylatora -OH w zakresie pierwszego nadtonu, $\tilde{\nu}$ = 6868 cm^{-1}: a) pasmo absorpcyjne, b) prawo Lamberta-Beera dla roztworów pięciochlorofenolu w CCl_4 (zaczerp. z [6])

niższych częstości w porównaniu do zwykle spotykanych częstości swobodnej grupy OH. Widmo absorpcyjne takiego roztworu pokazano na rys. 1.5a [6]. Wykonane zostało w zakresie tak zwanego pierwszego nadtonu o częstości w przybliżeniu równej $2\nu_{OH}$. Powstawanie nadtonów jest charakterystyczną cechą oscylatorów anharmonicznych. Na rysunku 1.5b pokazano, że roztwory pięciochlorofenolu w CCl_4 ściśle spełniają prawo Beera, co dowodzi, że cząsteczki substancji rozpuszczonej nie ulegają asocjacji. Można to tłumaczyć w ten sposób, że atomy chloru w położeniu orto względem grupy -OH, mające stosunkowo dużą objętość, skutecznie "ekranują" grupę -OH przed zbliżeniami prowadzącymi do tworzenia wiązań wodorowych.

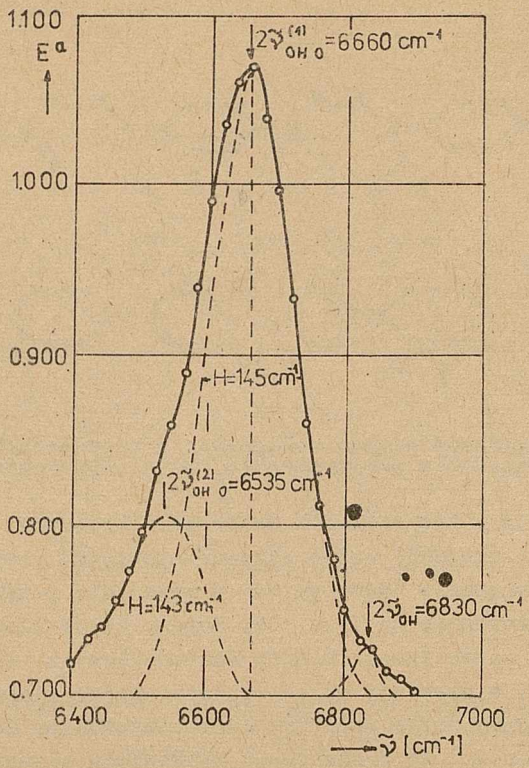
Jeżeli wykrystalizujemy pięciochlorofenol z takiego roztworu przez powolne odparowanie CCl_4 w temperaturze pokojowej, to powstaną kryształy zbudowane z cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym, o czym wiadomo z badań rentgenograficznych tego kryształu [7]. Grupy hydroksylowe tworzą zygzakowate łańcuchy o średnim kierunku równoległym do krystalograficznej osi b, natomiast pierścienie aromatyczne dołączone są z boku i wykręcone naprzemiennie w taki sposób, by ułatwić wzajemne zbliżenie grup -OH. Fragment tej struktury pokazano schematycznie na rys. 1.6.



Rys. 1.6. Fragment łańcucha cząsteczek pięciochlorofenolu w fazie II. Kółkami zaznaczono reszty pięciochlorofenolowe, C_6Cl_5- (schematycznie)

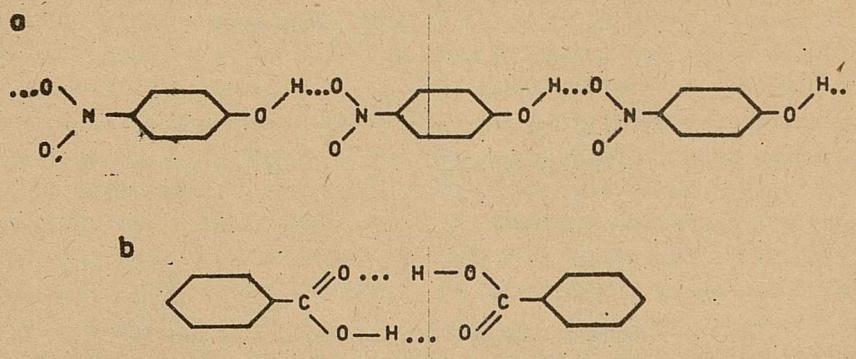
Kryształ składa się więc z szeregu "nici", których długość przy idealnej strukturze odpowiada długości kryształu wzdłuż osi b. Widmo absorpcyjne w podczerwieni w zakresie pierwszego nadtonu o częstości równej w przybliżeniu $2\nu_{OH\ldots O}$ jest, zgodnie z oczekiwaniem, o wiele silniej przesunięte w kierunku niższych częstości, a przy tym bardziej złożone (rys. 1.7). Przesunięcie spektralne w zakresie nadtonów jest w przybliżeniu dwa razy większe od $\Delta\nu$ określonego definicją (1.8) i wynosi w tym przypadku około 300 cm^{-1} [6].

Nie jest to jednak jedyna możliwa faza krystaliczna tego związku. Okazuje się, że przy ogrzewaniu kryształów wyhodowanych z roztworu, w temperaturze 63 °C zachodzi w nich przemiana fazowa [6], w wyniku czego znika pasmo absorpcyjne pokazane na rys. 1.7. Pojawia się natomiast



Rys. 1.7. Widmo absorpcyjne nadtonu OH...C w krysztale pięciochlorofenolu fazy II (zaczerp. z [6])

proste przejście absorpcyjne, odpowiadające obrazowi przedstawionemu na rys. 1.5, o częstości zbliżonej do 2 $\nu_{OH...Cl}$ cząsteczek swobodnych w roztworze. Swiadczy to o tym, że faza pięciochlorofenolu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym przestaje być trwała powyżej 63 ^{o}C, a w jej miejsce powstaje faza o innej strukturze, zbudowana z monomerów. Faza ta jest nieuporządkowana; cząsteczki pięciochlorofenolu zajmują w niej węzły o symetrii C_1, choć same nie są centrosymetryczne. W takim razie postulat zgodności symetrii węzła z symetrią cząsteczki może być realizowany tylko statystycznie w ten sposób, że każda cząsteczka zajmuje w sposób przypadkowy jedno z sześciu możliwych położeń względem normalnej do pierścienia [8]. Być może, iż w wyższych temperaturach nieporządek ten ma charakter dynamiczny, tj. cząsteczki dokonują "przeskoków" o 60^{o} dookoła normalnej do pierścienia benzenowego. Przykład ten wskazuje, że możemy mieć fazy krystaliczne bez międzycząsteczkowego wiązania wodorowego, mimo iż cząsteczki mają atomy -XH i Y, zdolne do jego utworzenia.

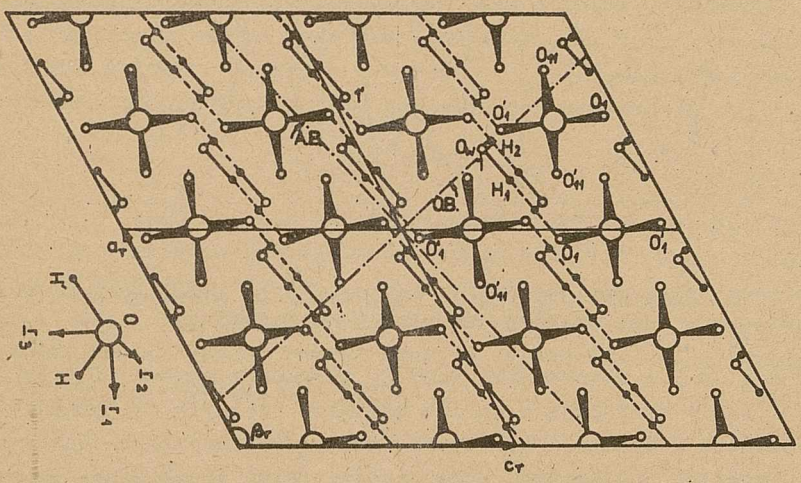


Rys. 1.8. Przykłady wiązań wodorowych w kryształach molekularnych: a) "ogon-głowa" w p-nitrofenolu, b) dimery kwasu benzoesowego

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 [9], przedstawione schematycznie na rys. 1.8. Bardzo silne wiązania wodorowe występują między cząsteczkami kwasów karboksylowych, w wyniku czego tworzą się dimery, a niekiedy układy pierścieniowe złożone z większej liczby jednostek. Przykładem może być kwas benzoesowy, którego cząsteczki w roztworze benzenowym są praktycznie całkowicie zasocjowane na dimery. W krysztale również nie ma cząsteczek monomerycznych, a struktura składa się z dimerów [10], które można uważać za autonomiczne jednostki strukturalne (rys. 1.8).

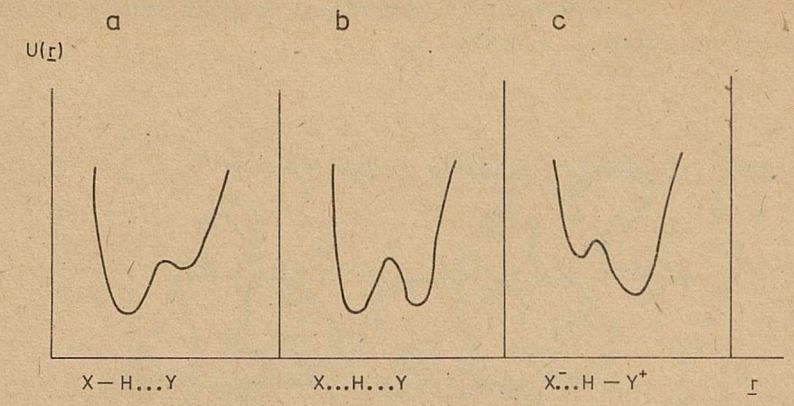
Jednym z bardzo interesujących przykładów jest struktura kryształu gipsu, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, której rzut na płaszczyznę łupliwości przedstawiono na rys. 1.9 według danych strukturalnych [11]. Rzut ten został uproszczony przez opuszczenie jonów Ca^{++}. Struktura gipsu składa się z jonów Ca^{++} i SO_4^{--}, których symetria jest bardzo bliska symetrii kuli, oraz z cząsteczek wody, połączonych wiązaniami wodorowymi. Symetria tych cząsteczek, C_{2v}, jest niższa od symetrii jonów i można oczekiwać, iż anizotropia fizycznych własności kryształu gipsu będzie w pierwszym rzędzie wynikać z anizotropii cząsteczek wody i ich rozkładu w sieci krystalicznej. Rzeczywiście widać, że na płaszczyźnie łupliwości (010) możemy wyróżnić dwa prostopadłe do siebie kierunki, charakterystyczne ze względu na rozkład cząsteczek H_2O. Okazuje się, iż kierunki te odpowiadają doświadczalnie wyznaczonym kierunkom głównym indykatrysy współczynnika załamania światła na tej płaszczyźnie. Trzecia oś indykatrysy jest równoległa do krystalograficznej osi b, zgodnie z przewidywaniami zasady

Neumanna (rozdz. 3). Własnościami optycznymi tego kryształu zajmiemy się bardziej szczegółowo w rozdz. 6.



Rys. 1.9. Rzut struktury kryształu gipsu na płaszczyznę (010) według danych strukturalnych [11] (jony Ca^{++} pominięto) (zaczerp. z [11])

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 [12], przedstawiono na rys. 1.10. Najczęściej spotykamy się z przypadkiem pierwszym (a), tj. asymetryczną krzywą o dwóch minimach, odpowiadającą układowi -X-H...Y- przy dużych i średnich odległościach skrajnych atomów X,Y. Sytuację protonu można interpretować w taki sposób, że przebywa on w zasadzie w pobliżu jądra X, możliwe są jednak - choć mało prawdopodobne - przeskoki w kierunku jądra Y. Ich częstość zależy od wysokości bariery potencjalnej dzielącej oba położenia i od temperatury, rządzącej obsadzeniem dyskretnych stanów oscylacyjnych protonu. W drugim skrajnym przypadku (c), nastąpiło przejście



Rys. 1.10. Klasyfikacja wiązań wodorowych za pośrednictwem typów krzywej energii potencjalnej

protonu z X do Y z utworzeniem jonowej struktury mostka $-X^-...H-Y^+-$. 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 atomów. Każdej z krzywych towarzyszy układ dyskretnych stanów energetycznych protonu.

1.4.2. Oddziaływania donorowo-akceptorowe

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

$$A + D \rightleftharpoons A^{\delta-} + D^{\delta+}, \tag{1.9}$$

przy czym δ jest liczbą, $0 \leqslant \delta \leqslant 1$. 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, zaś ψ_2 funkcją falową odpowiadającą stanowi $A^- + D^+$. Stan podstawowy kompleksu, odpowiadający równowadze (1.9), opisuje funkcja, będąca kombinacją liniową ψ_1 i ψ_2:

$$\psi_p = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2. \tag{1.10}$$

Współczynniki a_1 i a_2 są miarą prawdopodobieństwa wystąpienia konfiguracji molekularnej (a_1) lub jonowej (a_2) w kompleksie w stanie podstawowym, zatem

$$a_1^2 + a_2^2 = 1, \text{ oraz zwykle } a_1 \gg a_2. \qquad (1.11)$$

Spektralny skutek tych oddziaływań jest podobny, jak w wiązaniu wodorowym: 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 zatem w widzialnym zakresie widma, a częstość ν_{DA}, odpowiadającą maksimum pasma absorpcyjnego, dość dobrze przewiduje realcja [13]

$$h\nu_{DA} = I_D - E_A - W_{DA}, \qquad (1.12)$$

przy czym I_D jest energią jonizacji cząsteczki donora, E_A energią przyłączenia elektronu do cząsteczki akceptora, zaś 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 (1.9) przesuwa się na stronę prawą. Funkcja falowa dla stanu wzbudzonego ψ_e ma postać analogiczną do (1.10)

$$\psi_e = b_1\psi_1 + b_2\psi_2, \qquad (1.13)$$

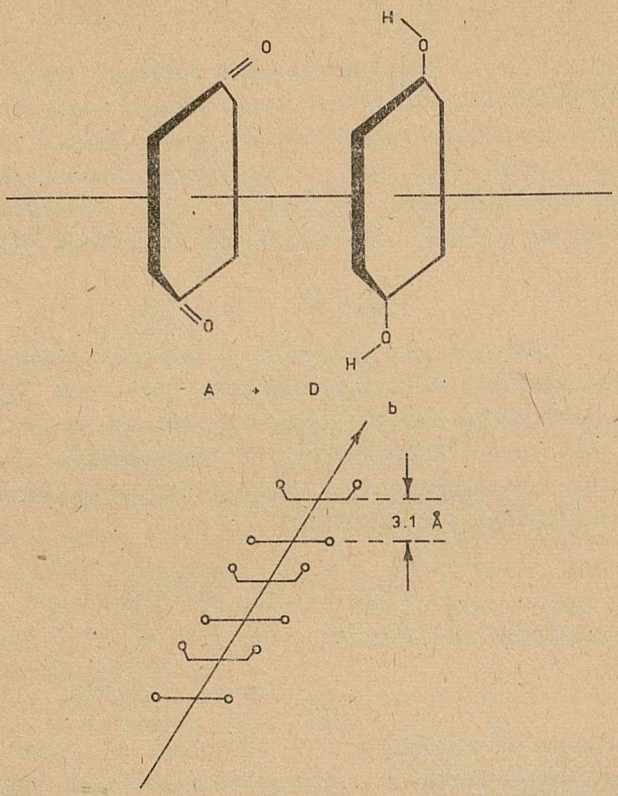
przy czym spełniony jest warunek

$$b_1^2 + b_2^2 = 1, \text{ ale zwykle } b_1 \ll b_2. \qquad (1.14)$$

Pełnemu przejściu elektronu, $\delta = 1$, odpowiada powstanie jonów, z których każdy ma jeden elektron o niesparowanym spinie (jono-rodniki). Świadczy o tym sygnał paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR) oraz przewodnictwo jonowe związku po jego rozpuszczeniu w (słabo) polarnym rozpuszczalniku. Energia oddziaływań DA wynosi od 20 do 40 kJ/mol, czyli 0,2-0,4 eV/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. trójnitrobenzen), a zwłaszcza często stosowanych czterochlorobenzochinonu (chloranil) oraz czterocyjanoetylenu (TCNE).

Charakterystycznymi własnościami kompleksów donorowo-akceptorowych są: absorpcja promieniowania w zakresie bardziej długofalowym niż zakres absorpcji każdego ze składników oraz wysokie na ogół przewodnictwo elektronowe w stanie stałym, wynikające z równoległego ułożenia płaszczyzn pierścieni cząsteczek donora i akceptora, jeśli są to cząsteczki pochodnych związków aromatycznych. Przeglądu elektrycznych własności kompleksów donorowo-akceptorowych dokonują w swej monografii Pigoń i współautorzy [14], przykład zaś typowej struktury kompleksu złożonego



Rys. 1.11. Konfiguracja składników w kompleksie donoro-akceptorowym: chinon-hydrochinon i ułożenie cząsteczek w krysztale (schematycznie)

z dwóch cząsteczek płaskich, chinonu i hydrochinonu, przedstawiony jest na rys. 1.11a. W krysztale tego związku, zwanego chinhydronem, ułożenie cząsteczek również jest równoległe. Powstają "sterty" cząsteczek na przemian donora i akceptora (rys. 1.11b) wzdłuż krystalograficznej osi b, stanowiącej jednocześnie kierunek najsilniejszego przewodnictwa elektrycznego kryształu. Odległość płaszczyzn pierścieni, 3,1 nm, jest nieco mniejsza od odległości w zwykłych oddziaływaniach van der Waalsa.

LITERATURA

[1] PURCEL E.M., Elektryczność i magnetyzm, tłum. polskie, PWN, Warszawa 1971.

[2] KITAJGORODSKIJ A.I., Kryształy molekularne, tłum. polskie, PWN, Warszawa 1976.

[3] WILLIAMS D.E., J.Chem.Phys., 47, 4680 (1967), 45, 3770 (1966).
[4] LUTY T., Acta Phys.Polon., A41, 475 (1972).
[5] NAKAMOTO A., MARGOSHES M., RUNDLE R.E., J.Amer.Chem.Soc., 77, 6480 (1955).
[6] ROHLEDER J.W., JAKUBOWSKI B., Acta Phys.Polon., 31, 1047 (1967).
[7] SAKURAI T., Acta Cryst., 15, 1164 (1962).
[8] FULIŃSKA-WÓJCIK G., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., A49, 485 (1976).
[9] COPPENS Ph., Rozprawa doktorska, Amsterdam 1960.
[10] SIM G.A., ROBERTSON J.M., GOODWIN T.H., Acta Cryst., 8, 157 (1955).
[11] ATOJI M., RUNDLE R.E., J.Chem.Phys., 29, 1306 (1958).
[12] SOBCZYK L., Roczniki Chem., 29, 1081 (1955).
[13] BRIEGLEB G., Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer Verlag Berlin 1961.
[14] PIGOŃ K., GUMIŃSKI K., VETULANI J., Półprzewodniki organiczne, WNT, Warszawa 1964.

2. TENSORY DRUGIEGO RZĘDU I ICH WŁASNOŚCI

W rozdziale niniejszym przedstawiono podstawowe własności tensorów drugiego rzędu, którym odpowiadą większość wielkości fizycznych kryształów anizotropowych. Nacisk położono w większym stopniu na interpretację sensu fizycznego i zastosowania podanych zależności, niż na ścisłość wywodu lub dowodzenie przytoczonych twierdzeń. 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 jakim je mierzymy, tj. ma cechę anizotropii. Anizotropia wielkości fizycznych łączy się bezpośrednio z określoną symetrią samego ciała krystalicznego, ponieważ większość wielkości fizycznych zależy nie tylko od własności samych elementów strukturalnych (atomów, jonów, cząsteczek), z których jest zbudowany kryształ, lecz i od regularności ich rozmieszczenia w sieci przestrzennej. Na przykład kryształ chlorku sodowego składa się z jonów Na^+ i Cl^- o symetrii kulistej, nadto jony te rozmieszczone są w krysztale idealnym bardzo regularnie: zajmują węzły sieci przestrzennej, zbudowanej z sześcianów. Tak wysoka symetria kryształu sprawia, że np. do opisu własności dielektrycznych kryształu wystarcza tylko jedna liczba: względna przenikalność dielektryczna. Inaczej rzecz się ma, na przykład, z kryształem benzenu. Wprawdzie cząsteczki benzenu o kształcie bardzo zbliżonym do regularnego sześcioboku mają jeszcze wysoką symetrię, jednak ich rozmieszczenie w sieci przestrzennej jest o wiele mniej symetryczne, niż w chlorku sodowym. Powoduje to,

że względna przenikalność dielektryczna kryształu benzenu zależy od kierunku, w którym ją mierzymy, czego już nie można wyrazić jedną tylko liczbą.

Tensorem będziemy nazywali każdy liniowy operator $\underline{\underline{T}}$, wiążący ze sobą dwa wektory $\underline{p}$ i $\underline{q}$

$$\underline{p} = \underline{\underline{T}}\,\underline{q}. \tag{2.1}$$

Według tej definicji każdemu wektorowi $\underline{q}$ odpowiada inny wektor $\underline{p}$. Przyporządkowanie to jest liniowe, to znaczy, że dla dowolnych wektorów $\underline{q}, \underline{v}$

$$\underline{\underline{T}}(s\,\underline{q} + t\,\underline{v}) = s\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q} + t\,\underline{\underline{T}}\,\underline{v}, \tag{2.2}$$

przy czym s, t są liczbami.

Iloczyn $\underline{\underline{T}}\underline{q}$ jest więc wektorem, jego składowe można rozpisać w następujący sposób:

$$\begin{aligned}
(Tq)_1 &= T_{11}q_1 + T_{12}q_2 + T_{13}q_3 = T_{1j}q_j, \\
(Tq)_2 &= T_{21}q_1 + T_{22}q_2 + T_{23}q_3 = T_{2j}q_j, \\
(Tq)_3 &= T_{31}q_1 + T_{32}q_2 + T_{33}q_3 = T_{3j}q_j,
\end{aligned} \tag{2.3}$$

przy czym T_{ij}, $i, j = 1,2,3$ oznaczają składowe tensora $\underline{\underline{T}}$.

W zapisie (2.3) zastosowaliśmy konwencję automatycznego sumowania po powtarzającym się wskaźniku, z opuszczeniem znaku $\sum$. Konwencję tę będziemy stosować w dalszym ciągu.

Związki między dwoma wektorami są bardzo częste w fizyce, na przykład

$$\underline{D} = \varepsilon_0\,\underline{\underline{\varepsilon}}\,\underline{E}, \tag{2.4}$$

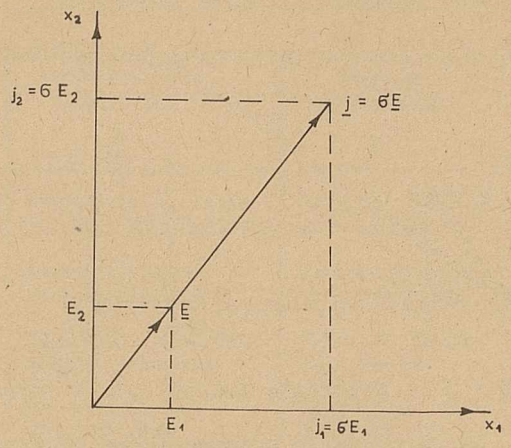
gdzie $\underline{D}$ jest wektorem indukcji elektrostatycznej, $\underline{E}$ wektorem natężenia pola elektrycznego, ε_0 stałą dielektryczną, zaś $\underline{\underline{\varepsilon}}$ względną przenikalnością ośrodka. Zazwyczaj $\underline{\underline{\varepsilon}}$ ma własności tensora. Podobnie w uogólnionym prawie Ohma

$$\underline{j} = \underline{\underline{\sigma}}\,\underline{E}, \tag{2.5}$$

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

Przyjrzyjmy się bliżej relacji (2.5). Założymy wpierw, że $\underline{\underline{\sigma}}$ nie zależy od kierunku krystalograficznego, tj. mamy do czynienia z materiałem izotropowym. W takim razie każda składowa $\underline{j}$ jest proporcjonalna do odpowiedniej składowej $\underline{E}$ przy tym samym współczynniku proporcjonalności

$j_k = \sigma E_k$, $k = 1,2,3$, wobec czego wektory $\underline{j}$ i $\underline{E}$ są do siebie równoległe (rys. 2.1).



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

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 przewodnictwa elektrycznego. W tym przypadku winniśmy napisać

$$j_k = \sigma_k E_k, \quad k = 1,2,3. \tag{2.6}$$

Jeśli $\underline{e}^{(i)}$ oznaczają wektory jednostkowe, skierowane odpowiednio wzdłuż każdej z osi głównych X_i, to wektor

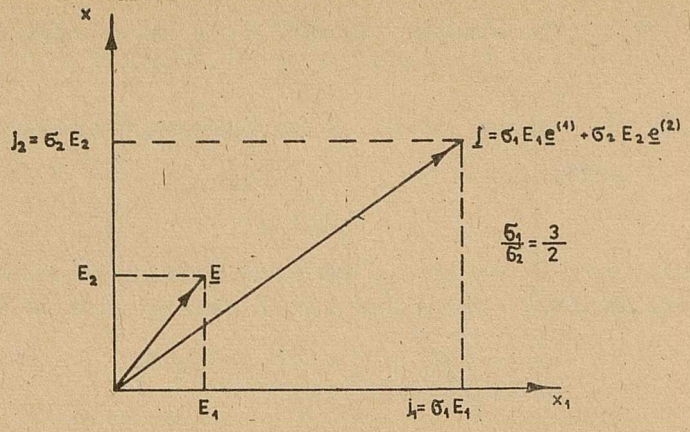
$$\underline{j} = \sigma_1 E_1 \underline{e}^{(1)} + \sigma_2 E_2 \underline{e}^{(2)} + \sigma_3 E_3 \underline{e}^{(3)} \tag{2.7}$$

nie jest równoległy do wektora $\underline{E}$ (rys. 2.2).

W ogólniejszym przypadku dowolnie zorientowanego i ortogonalnego układu współrzędnych x_1, x_2, x_3 zależności (2.7) mają charakter związków liniowych postaci analogicznej do (2.3)

$$j_k = \sigma_{kl} E_l, \quad k = 1,2,3. \tag{2.8}$$

W ten sposób 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 składowe są niezależne.



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

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 $\underline{E}(E_1,0,0)$, to mamy nie tylko $j_1 = \sigma_{11}E_1$, lecz także $j_2 = \sigma_{21}E_1$ oraz $j_3 = \sigma_{31}E_1$. Tym samym istnieją niezerowe składowe wektora gęstości prądu w kierunku prostopadłym do kierunku przyłożonego pola.

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

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

$$j_3 = \sigma_{32}E_2, \text{ oraz } \sigma_{32} = j_3/E_2. \tag{2.9}$$

Wyrażenie (2.9) podaje sposób pomiaru składowej σ_{32} i możemy je uważać za eksperymentalną interpretację tej składowej.

Przykłady różnych wielkości, których własności odpowiadają tensorom drugiego rzędu, zestawione są w tab. 2.1.

Tabela 2.1

Przykłady tensorów drugiego rzędu.

Wektor przyłożony $\underline{q}$	Wielkość tensorowa $\underline{\underline{T}}$	Wektor indukowany $\underline{p}$	Związek
Natężenie pola elektrycznego	Właściwe przewodnictwo elektryczne	Gęstość natężenia prądu	$\underline{j} = \underline{\underline{\sigma}}\,\underline{E} = -\underline{\underline{\sigma}}\,\underline{\nabla}V$
Natężenie pola elektrycznego	Przenikalność dielektryczna	Indukcja elektrostatyczna	$\underline{D} = \varepsilon_0\,\underline{\underline{\varepsilon}}\,\underline{E}$
Gradient temperatury	Właściwe przewodnictwo cieplne	Gęstość prądu cieplnego	$\underline{h} = -\underline{\underline{k}}\,\underline{\nabla}\,T$
Natężenie pola magnetycznego	Przenikalność magnetyczna	Indukcja magnetyczna	$\underline{B} = \mu_0\,\underline{\underline{\mu}}\,\underline{H}$
Natężenie pola elektrycznego	Polaryzowalność elementu strukt.	Moment dipolowy	$\underline{p} = \underline{\underline{\alpha}}\,\underline{E}$

2.2. Tensory symetryczne i antysymetryczne

Jak wiemy, iloczyn $\underline{\underline{T}}\,\underline{q}$ jest wektorem, możemy go więc skalarnie pomnożyć przez inny wektor $\underline{v}$. Otrzymamy w ten sposób wielkość skalarną $\underline{v}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q}$, która zależy w sposób liniowy zarówno od składowych $\underline{q}$, jak i $\underline{v}$ (forma dwuliniowa). Możemy również utworzyć iloczyn $\underline{q}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{v}$; na ogół będzie $\underline{v}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q} \neq \underline{q}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{v}$. Na przykład, jeśli $\underline{e}_1$, $\underline{e}_2$, $\underline{e}_3$ są wektorami jednostkowymi równoległymi odpowiednio do osi x_1, x_2, x_3 dowolnego (ortogonalnego) układu współrzędnych, to

$$\underline{e}_1\,\underline{\underline{T}}\,\underline{e}_2 = (\underline{\underline{T}}\,\underline{e}_2)_1 = T_{12}$$

oraz

$$\underline{e}_2\,\underline{\underline{T}}\,\underline{e}_1 = (\underline{\underline{T}}\,\underline{e}_1)_2 = T_{21}.$$

Jeśli

$$T_{ik} = T_{ki} \tag{2.10a}$$

lub

$$\underline{q}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{v} = \underline{v}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q} \tag{2.10b}$$

dla dowolnych $\underline{q}$, $\underline{v}$, to $\underline{\underline{T}}$ nazywa się tensorem symetrycznym. W przypadku

$$T_{ik} = -T_{ki} \tag{2.11a}$$

lub

$$\underline{q}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{v} = -\,\underline{v}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q} \tag{2.11b}$$

tensor jest antysymetryczny.

Symetryczny tensor $\underline{\underline{T}}_s$ ma postać

$$\underline{\underline{T}}_s = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ & T_{22} & T_{23} \\ & & T_{33} \end{pmatrix}, \tag{2.12}$$

czyli najwyżej sześć różnych składowych. Dla tensora antysymetrycznego natomiast mamy

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

oraz

$$\underline{\underline{T}}_a = \begin{pmatrix} 0 & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & 0 & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.13}$$

Oznaczmy składowe $\underline{\underline{T}}_a$ w następujący sposób:

$$\begin{aligned} T_{12} &= -T_{21} = -T_3, \\ T_{13} &= -T_{31} = T_2, \\ T_{23} &= -T_{32} = -T_1, \end{aligned} \tag{2.14}$$

przy czym relacje między wskaźnikami odpowiadają porządkowi antycyklicznemu. Mamy wówczas

$$\begin{aligned} \underline{\underline{T}}_a \cdot \underline{q} &= \underline{e}_1(-T_3 q_2 + T_2 q_3) + \underline{e}_2(T_3 q_1 - T_1 q_3) + \\ &+ \underline{e}_3(-T_2 q_1 + T_1 q_2) = \underline{T}_a \times \underline{q}. \end{aligned} \tag{2.15}$$

$\underline{T}_a(T_1, T_2, T_3)$ jest wektorem równoważnym tensorowi $\underline{\underline{T}}_a$. Widzimy więc, że tensorowi antysymetrycznemu można przypisać wektor.

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

$$\underline{\underline{T}}\,\underline{q} = \underline{\underline{T}}_1\,\underline{q} + \underline{\underline{T}}_2\,\underline{q},$$

to

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}}_1 + \underline{\underline{T}}_2. \tag{2.16}$$

Na przykład dowolny, asymetryczny tensor $\underline{\underline{T}}$ możemy jednoznacznie rozłożyć na sumę tensora symetrycznego $\underline{\underline{T}}_s$ i antysymetrycznego $\underline{\underline{T}}_a$. Mamy bowiem

$$T_{ik} = (T_s)_{ik} + (T_a)_{ik}$$

oraz

$$T_{ki} = (T_s)_{ik} - (T_a)_{ik}. \tag{2.17}$$

Stąd

$$\underline{\underline{T}}_s = \begin{pmatrix} T_{11} & \frac{1}{2}(T_{12}+T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13}+T_{31}) \\ & T_{22} & \frac{1}{2}(T_{23}+T_{32}) \\ & & T_{33} \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

oraz

$$\underline{\underline{T}}_a = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(T_{12}-T_{21}) & \frac{1}{2}(T_{13}-T_{31}) \\ & 0 & \frac{1}{2}(T_{23}-T_{32}) \\ & & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.19}$$

W rachunku tensorowym wygodne jest stosowanie zapisu macierzowego. Jeśli wektorom $\underline{p}$ i $\underline{q}$ przypiszemy macierze jednokolumnowe

$$(p) = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}, \quad (q) = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix},$$

to relację (2.1) możemy zapisać w postaci

$$\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix}. \tag{2.20}$$

W takim zapisie symbolowi $(p)^T$ odpowiada macierz jednowierszowa (transponowana)

$$(p)^T = (p_1\ p_2\ p_3). \tag{2.21}$$

Jeśli zastosujemy te oznaczenia, to możemy zapisać na przykład iloczyn skalarny wektorów w postaci $\underline{p} \cdot \underline{q}$ lub $(p)^T(q)$.

Na zakończenie jeszcze jedna uwaga. Wektory $\underline{p} = \underline{\underline{T}}\,\underline{q}$ i $\underline{q}$ mają kierunki różne. Kąt φ zawarty między nimi jest taki, że

$$\cos\varphi = \frac{\underline{q}\cdot\underline{p}}{|p|\,|q|} = \frac{\underline{q}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q}}{|p|\,|q|}. \tag{2.22}$$

2.3. Własności transformacyjne wektora i tensora

Przypuśćmy, że mamy zadany tensor $\underline{\underline{T}}$ wiążący wektor $\underline{p}$ i $\underline{q}$ w zależność $\underline{p} = \underline{\underline{T}}\cdot\underline{q}$. W ortogonalnym układzie współrzędnych x_1, x_2, x_3 składowe $\underline{\underline{T}}$ mają określone wartości T_{ik}. Wybieramy teraz nowy układ współrzędnych x_1', x_2', x_3', też ortogonalny i prawoskrętny. Jakie będą składowe wektora $\underline{p}'$ i $\underline{q}'$ 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 rożnych operacji:

1. Równoległego przesunięcia układu w taki sposób, że osie układu nowego są równoległe do odpowiednich osi układu starego, tj. $x_1' \| x_1$, $x_2' \| x_2$, $x_3' \| x_3$. Takie przekształcenie nie zmienia składowych wektorów, ponieważ wynoszą one $\underline{p}e_i = |p|\cos\varphi_i$, $i = 1,2,3$, czyli nie zależą od równoległego przesunięcia układu współrzędnych. Operacja translacji może zamieniać jedynie współrzędne początku i końca wektora. W takim razie $\underline{p}' = \underline{p}$, $\underline{q}' = \underline{q}$. Jeśli tensor w układzie x_i' oznaczymy przez $\underline{\underline{\tau}}$, to możemy napisać

$$\underline{p}' = \underline{p} = \underline{\underline{\tau}}\,\underline{q}' = \underline{\underline{\tau}}\,\underline{q} = \underline{\underline{T}}\,\underline{q},$$

czyli

$$\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{T}}. \tag{2.23}$$

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

2. Obrót układu współrzędnych wokół jego początku O. Obrót taki można opisać za pomocą macierzy $\underline{\underline{c}}$, 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 $\underline{\underline{c}}$ ma tę własność, że

$$\text{(i)} \quad \det \underline{\underline{c}} = \pm 1, \tag{2.25a}$$

przy czym znak (+) obowiązuje dla tak zwanego obrotu "właściwego", tzn. nie zmieniającego skrętności układu współrzędnych, zaś (-) występuje wtedy, gdy skrętność ulega zmianie (np. układ prawoskrętny po transformacji przechodzi w lewoskrętny). Ponadto

$$\text{(ii)} \quad \underline{\underline{c}}^{-1} = \underline{\underline{c}}^{T}, \tag{2.25b}$$

gdzie $\underline{\underline{c}}^{-1}$ oznacza macierz odwrotną, zaś $\underline{\underline{c}}^{T}$ jest macierzą przestawioną (transponowaną).

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

$$\underline{p}' = \underline{\underline{c}}\,\underline{p} \quad \text{oraz} \quad \underline{q}' = \underline{\underline{c}}\,\underline{q}. \tag{2.26}$$

Równania (2.26) przedstawiają prawo transformacji wektora. Transformacja odwrotna ma postać następującą:

$$\underline{p} = \underline{\underline{c}}^{-1}\,\underline{p}' = \underline{\underline{c}}^{T}\,\underline{p}' \quad \text{oraz} \quad \underline{q} = \underline{\underline{c}}^{T}\,\underline{q}'. \tag{2.27}$$

Można łatwo dowieść, że transformacja typu (2.26) lub (2.27) ma tę własność, że nie zmienia długości wektora, tj. $|\underline{p}'| = |\underline{p}|$ oraz $|\underline{q}'| = |\underline{q}|$

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

$$\underline{x}' = \underline{\underline{c}}\,\underline{x}, \tag{2.28}$$

gdzie $\underline{x}'$ oznacza wektor o składowych $x_1' x_2' x_3'$. Spełnione są następujące równości:

$$\underline{p}' = \underline{\underline{\tau}}\,\underline{q}' = \underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{c}}\,\underline{q} = \underline{\underline{c}}\,\underline{p} = \underline{\underline{c}}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{q}.$$

Widzimy stąd, że $\underline{\underline{T}}$ i $\underline{\underline{\tau}}$ spełniają związek ogólny

$$\underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{c}} = \underline{\underline{c}}\,\underline{\underline{T}}, \tag{2.29}$$

z którego możemy otrzymać na przykład $\underline{\underline{\tau}}$ w nowym układzie współrzędnych

$$\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{c}}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{c}}^{T}. \tag{2.30a}$$

Transformacja odwrotna ma postać

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{c}}^{T}\,\underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{c}}. \tag{2.30b}$$

Pełny zapis transformacji (2.30a) przedstawia się następująco:

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

W zapisie wskaźnikowym natomiast

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

Wszystkie trzy sposoby zapisu transformacji są, oczywiście, równoważne, a wybór określonego z nich pozostawiamy upodobaniom Czytelnika. Transformacja (2.30a) oraz (2.30b) ma tę własność, że nie zmienia śladu (ang. trace) tensora

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

czyli $\tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} = T_{11} + T_{22} + T_{33}$.
Korzystając z tej własności śladu wprowadzimy nową wielkość $\langle T \rangle$, zwaną wartością średnią wielkości fizycznej, przedstawionej tensorem T:

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

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

Należy zauważyć, że własności transformacyjne wielkości fizycznych stanowią bardzo ważną ich właściwość, związaną w istotny sposób z ich strukturą matematyczną. Z tego powodu zachowanie się wielkości fizycznej przy zmianie układu współrzędnych może stanowić podstawę jednoznacznego jej zaklasyfikowania. I tak, wielkość fizyczna, która nie zależy od wyboru układu współrzędnych w sensie dotychczas dyskutowanym, jest skalarem. Wielkość, której składowe transformują się według prawa (2.26) 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 układ $X_1 X_2 X_3$, w którym tensor T przyjmuje postać przekątniową

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \xrightarrow[x_1\, x_2\, x_3 \rightarrow X_1\, X_2\, X_3]{\text{Transf.}} \begin{pmatrix} \tau_1 & 0 & 0 \\ 0 & \tau_2 & 0 \\ 0 & 0 & \tau_3 \end{pmatrix}.$$

Taki układ ma szczególne znaczenie i nosi nazwę osi głównych tensora lub osi własnych. Wielkości τ_i noszą nazwę wartości głównych (wartości własnych) tensora. Sposobami sprowadzania tensora do układu osi głównych zajmiemy się w p. 2.7.

2.4. Pojęcie kwadryki

Rozważmy własności równania

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

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

$$S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 + 2S_{12}x_1x_2 + 2S_{13}x_1x_3 + 2S_{23}x_2x_3 = 1.$$

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

Oznaczmy przez $\underline{r}^T = (x_1x_2x_3)$ wektor, łączący początek układu współrzędnych z punktem leżącym na owej powierzchni. Równanie (2.33) możemy wówczas zapisać krócej w postaci macierzowej

$$\underline{r}^T \underline{\underline{S}}\, \underline{r} = 1. \tag{2.34}$$

Przypuśćmy teraz, że zmieniamy układ współrzędnych przez obrót wokół O, tak że $\underline{r}' = \underline{\underline{c}}\, \underline{r}$, czyli $\underline{r}'^T = \underline{r}^T \underline{\underline{c}}^T$. Jak zmienią się współczynniki kwadryki S_{ij}? Jeśli w nowym układzie macierz tych współczynników oznaczymy przez $\underline{\underline{R}}$, to możemy napisać równość

$$\underline{r}'^T \underline{\underline{R}}\, \underline{r}' = \underline{r}^T \left\{ \underline{\underline{c}}^T \underline{\underline{R}}\, \underline{\underline{c}} \right\} \underline{r} = 1. \tag{2.35}$$

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

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{c}}\, \underline{\underline{S}}\, \underline{\underline{c}}^T. \tag{2.36}$$

Widzimy więc, że nowe współczynniki kwadryki otrzymuje się przez transformację identyczną z (2.30), przekształcającą składowe tensora przy obrocie układu współrzędnych. W takim wypadku powierzchnia opisywana równaniem (2.33) jest geometrycznym obrazem tensora.

Kwadryka, odpowiadająca tensorowi $\underline{\underline{T}}$, posiada również osie główne $X_1X_2X_3$ o kierunkach pokrywających się z osiami głównymi tensora. Każdy przekrój płaszczyzną, przechodzącą przez dwie z tych osi, jest przekrojem głównym kwadryki (tensora). Równanie kwadryki zapisane w układzie X_i

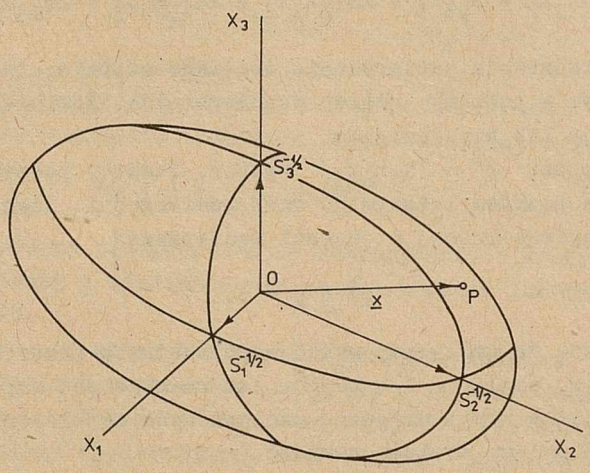
$$S_1X_1^2 + S_2X_2^2 + S_3X_3^2 = 1 \tag{2.37}$$

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

$$\frac{X_1^2}{a_1^2} + \frac{X_2^2}{a_2^2} + \frac{X_3^2}{a_3^2} = 1 \tag{2.38}$$

wskazuje, że kwadryka jest elipsoidą, której półosie mają długość (rys. 2.3)

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



Rys. 2.3. Kwadryka jako geometryczny obraz równania $\underline{r}^T\underline{\underline{S}}\underline{r} = 1$ w układzie osi głównych ($S_i > 0$, i = 1,2,3)

Jeśli jeden z trzech współczynników kwadryki 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.

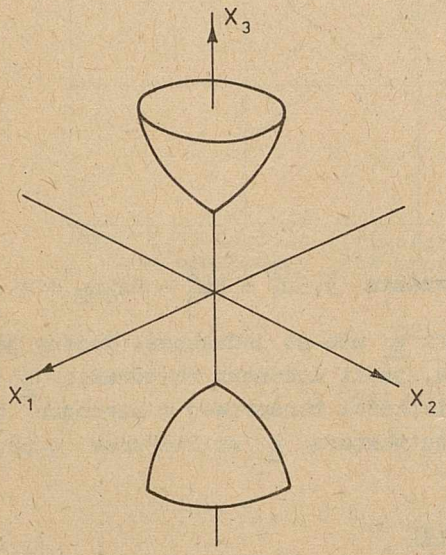
Kwadryka jest więc powierzchnią, na której leżą końce wektorów $\underline{r}$, spełniających równanie (2.34). Rysunek 2.6 przedstawia w układzie współ-

rzędnych x_1x_2, zorientowanym przypadkowo względem osi głównych, przekrój główny kwadryki o współczynnikach

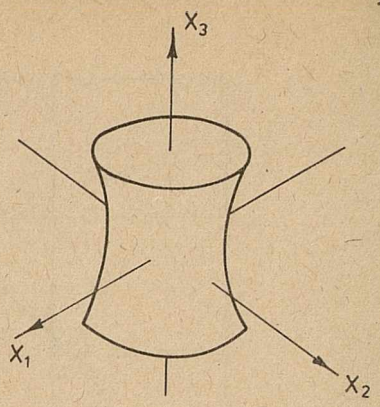
$$S_{11} = 3{,}5; \quad S_{22} = 5; \quad S_{12} = -6.$$

Przekrój ten opisany jest więc równaniem

$$3{,}5\,x_1^2 + 5x_2^2 - 6x_1x_2 = 1.$$



Rys. 2.5. Kwadryka przy $S_1, S_2 < 0$, $S_3 > 0$, jest hiperboloidą dwupowłokową



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

2.5. Wartość wielkości fizycznej w zadanym kierunku

Sprecyzujmy obecnie pojęcie wartości wielkości fizycznej w zadanym kierunku, tzn. spróbujmy uzyskać odpowiedź na pytanie, jaka jest na przykład przenikalność dielektryczna kryształu w kierunku [011]?

Przypuśćmy, że związek

$$\underline{p} = \underline{\underline{T}}\,\underline{q}$$

lub

$$p_i = T_{ij}q_j$$

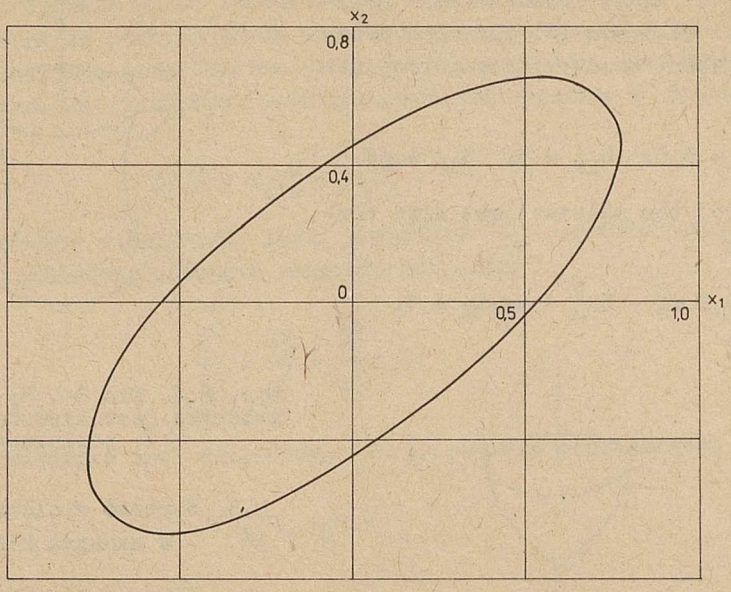
rozpatrujemy dla kryształu izotropowego. W takim przypadku

$$\underline{\underline{T}} = T \cdot \underline{\underline{1}},$$

czyli tensor $\underline{\underline{T}}$ jest iloczynem jednej liczby T przez macierz jednostkową $\underline{\underline{1}}$. W konsekwencji wektory $\underline{p}$ i $\underline{q}$ są do siebie równoległe (rys. 2.1), oraz

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

Wartość T w dowolnym kierunku q uzyskujemy więc przez podzielenie długości wektora p przez długość q. Wynik ten możemy uogólnić w następujący sposób.



Rys. 2.6. Przekrój kwadryki o równaniu $3{,}5x_1^2 + 5x_2^2 - 6x_1x_2 = 1$

W ogólnym przypadku kierunki $\underline{p}$ i $\underline{q}$ nie są jednakowe. Możemy jednak posłużyć się poprzednią definicją, jeśli dokonamy rzutowania $\underline{p}$ na kierunek $\underline{q}$ (rys. 2.7). Wartością wielkości tensorowej w kierunku q będziemy nazywać iloraz długości rzutu wektora $\underline{p}$ na kierunek q przez długość wektora $\underline{q}$

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

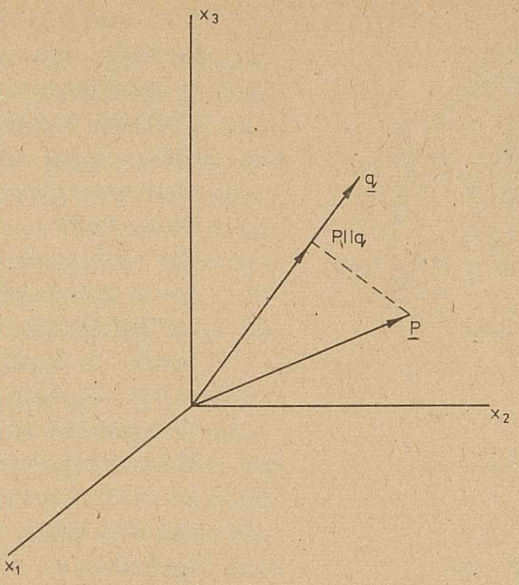
Ponieważ $p_{\parallel q} = \underline{p} \cdot \underline{q}/|q|$, w zapisie macierzowym mamy ($\underline{\underline{T}}$ jest symetryczny)

$$\underline{q} \cdot \underline{p} = (q)^T(p) = (q)^T(T)(q).$$

Po podzieleniu przez q^2 uzyskujemy ogólny wynik

$$T_1 = (1)^T(T)(1), \tag{2.42}$$

gdzie $\underline{1} = \underline{q}/q$ jest wektorem jednostkowym o kierunku $\underline{q}$. Wektor ten ma składowe l_1, l_2, l_3, które są kosinusami kierunkowymi $\underline{q}$ w układzie $x_1x_2x_3$. Rozpisując (2.42) otrzymamy



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

$$T_1 = (l_1\ l_2\ l_3)\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix} =$$

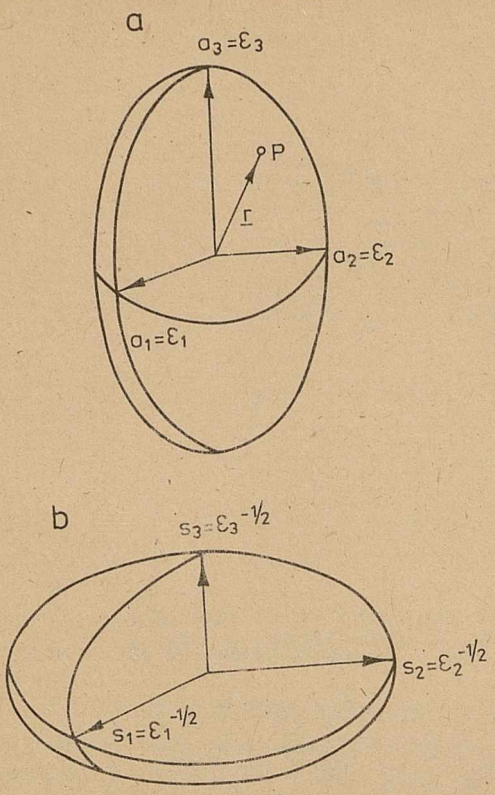
$$= T_{11}l_1^2 + T_{22}l_2^2 + T_{33}l_3^2 + 2\,T_{12}l_1l_2 +$$

$$+ 2\,T_{13}l_1l_3 + 2\,T_{23}l_2l_3. \qquad (2.43)$$

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

$$T_1 = (l)^T(\tau)(l) = \tau_1 l_1^2 + \tau_2 l_2^2 + \tau_3 l_3^2. \qquad (2.44)$$

Równanie (2.42) lub (2.44) przedstawia nieskończony zbiór punktów tworzących powierzchnię, zwaną powierzchnią wielkości fizycznej T. Jeśli wszystkie główne współczynniki takiego równania, czyli wszystkie τ_i w (2.44) są dodatnie, to powierzchnia wielkości fizycznej jest elipsoidą trójosiową. Przypadek taki dla względnej przenikalności dieletrycznej ε, jest przedstawiony na rysunku 2.8a. Punkt P leżący na elipsoidzie przedstawia wartość względnej przenikalności dielektrycznej w kierunku określonym wektorem $\underline{r}$. Dla porównania przedstawiono na rysunku



Rys. 2.8. Elipsoida względnej przenikalności dielektrycznej (a) dla $\varepsilon_i > 0$, i = 1,2,3 oraz (b) kwadryka względnej przenikalności dielektrycznej

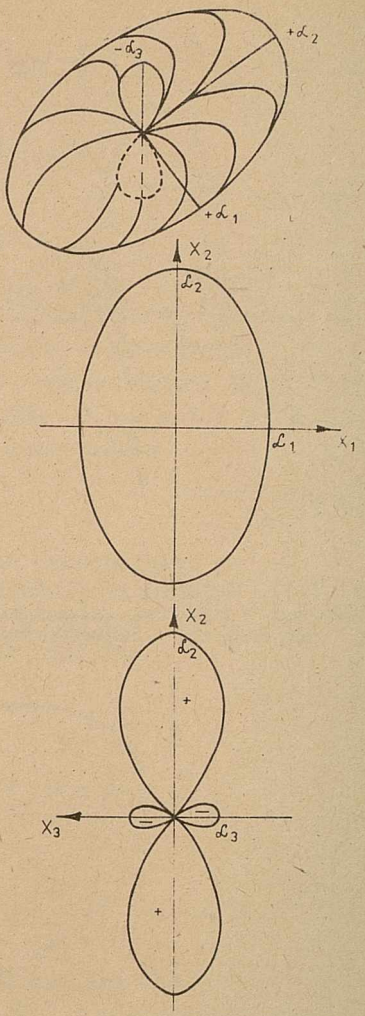
2.8b obraz kwadryki o osiach, odpowiadających rys. 2.8a. Widzimy, że kolejność osi pod względem ich długości uległa zmianie, ponadto każdy punkt $Q(X_1X_2X_3)$ kwadryki o współczynnikach S_i spełnia równanie (2.37). W tym przypadku obie powierzchnie są elipsoidami. Jeśli jednak choćby jeden ze współczynników równania (2.44) jest ujemny, to wygląd tej powierzchni różni się zasadniczo od kwadryki. Na przykład na rysunku 2.9 przedstawiona jest powierzchnia współczynnika rozszerzalności termicznej kryształu, dla którego α_1, $\alpha_2 > 0$, zaś $\alpha_3 < 0$. Przekrój X_2X_3 zawiera wartości ujemne. Ilościowy obraz przekroju (001) powierzchni $\underline{l}^T \underline{\underline{T}} \underline{l}$ dla $T_{11}=0{,}625$, $T_{22} = -0{,}25$ przedstawiony jest na rysunku 2.10, przy czym $\underline{l}^T = (\cos\Phi, \sin\Phi, 0)$.

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

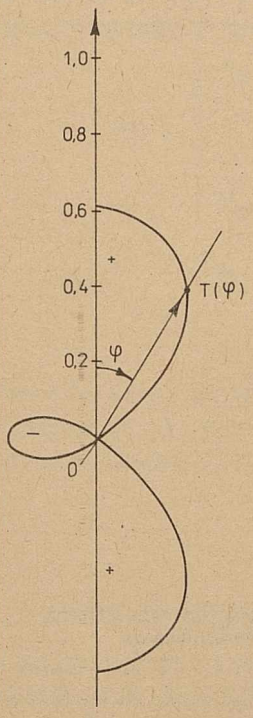
Wyrażenie (2.42) jest bardzo przydatne w badaniu kształtu przekroju tensora zadaną płaszczyzną krystalograficzną. Zagadnienie to jest ważne z doświadczalnego punktu widzenia, ponieważ zwykle mierzymy kilkanaście do kilkudziesięciu punktów takiego przekroju, na przykład przewodnictwa elektrycznego płytki krystalicznej w znanym kierunku, a następnie chcemy uzyskać z tych danych optymalny obraz przewodnictwa elektrycznego w owej płaszczyźnie, a ponadto optymalne wartości osi głównych tego przekroju. Jeśli skorzystamy z metody najmniejszych kwadratów, to wartości tych stałych możemy uzyskać z dokładnością większą od dokładności wyznaczenia poszczególnych punktów. Takie postępowanie jest szczególnie korzystne wówczas, gdy nie znamy z góry kierunków osi głównych przekroju, jak np. w płaszczyźnie (010) układu jednoskośnego. Orientacja ta jest bardzo często spotykana z uwagi na duże rozpowszechnienie symetrii

jednoskośnej wśród kryształów molekularnych (przeszło 60% związków organicznych krystalizuje w tym układzie). Dlatego zajmiemy się najpierw wyznaczeniem równania przekroju, a następnie obliczeniem długości i orientacji osi głównych przy zastosowaniu rachunku wyrównawczego. Podane postępowanie może być oczywiście zastosowane i do innego przekroju tensora.

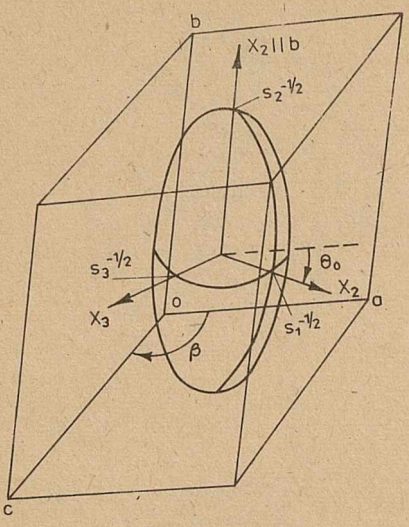
Orientację elipsoidy wielkości w komórce elementarnej kryształu jednoskośnego pokazano na rys. 2.11, zaś sam przekrój na rys. 2.12. Kąt θ_0 zawarty między osią X_1 i osią a kryształu jest jedynym przy tej symetrii stopniem swobody orientacji osi tensora względem osi krystalograficznych. Innymi słowy, kąt ten musi być wyznaczony doświadczalnie, ponieważ na ogół ani nie wiemy na podstawie jakich danych strukturalnych, ani za pomocą jakiej metody można by go obliczyć.



Rys. 2.9. Powierzchnia współczynnika rozszerzalności termicznej i jej przekroje α_1, $\alpha_2 > 0$, $\alpha_3 < 0$



Rys. 2.10. Przekrój powierzchni wielkości fizycznej opisanej równaniem $T(\varphi) = \ldots \cos^2\varphi - \ldots \sin^2\varphi$



Rys. 2.11. Orientacja elipsoidy wielkości w komórce elementarnej kryształu jednoskośnego

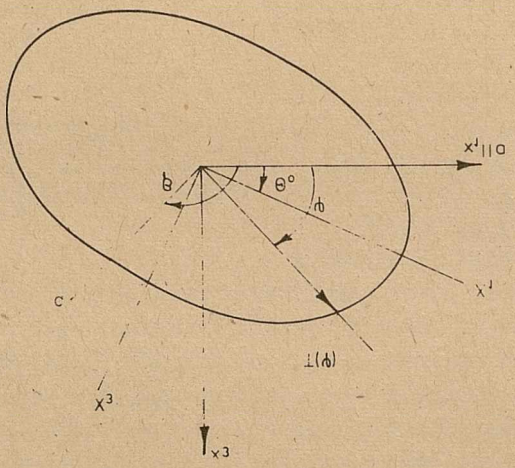
Mierzymy T w kierunku $l\begin{pmatrix}\cos(\varphi-\theta_0)\\0\\\sin(\varphi-\theta_0)\end{pmatrix}$ względem osi głównych X_i. Wobec tego

$$T(\varphi) = (\cos(\varphi-\theta_0)\ 0\ \sin(\varphi-\theta_0))\cdot$$

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

$$= \tau_1\cos^2(\varphi-\theta_0) + \tau_3\sin^2(\varphi-\theta_0). \qquad (2.45)$$

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



Rys. 2.12. Orientacja elipsy przekroju elipsoidy wielkości na płaszczyźnie (010) kryształu jednoskośnego

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

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

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

można (2.45) doprowadzić do postaci

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

gdzie

$$A = \frac{\tau_1 + \tau_3}{2}, \quad B = \frac{\tau_1 - \tau_3}{2}\cos 2_o, \quad C = \frac{\tau_1 - \tau_3}{2}\sin 2_o. \tag{2.47}$$

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

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

$$(T) = (\Gamma)(M), \tag{2.48}$$

przy czym macierze (T), (Γ) i (M) mają postać następującą:

$$(T) = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ T_n \end{bmatrix}, \quad (\Gamma) = \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\varphi_1 & \sin 2\varphi_1 \\ 1 & \cos 2\varphi_2 & \sin 2\varphi_2 \\ & \cdot & \\ & \cdot & \\ & \cdot & \\ 1 & \cos 2\varphi_n & \sin 2\varphi_n \end{pmatrix},$$

$$(M) = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}. \tag{2.49}$$

Macierze (T) i (Γ) są znane, poszukiwana jest macierz (M).

Różnice między wartościami zmierzonymi T_i i obliczonymi $\Gamma_{ij}M_j$, dają macierz błędów (Z)

$$(T) - (\Gamma)(M) = (Z),$$

czyli

$$Z_i = T_i - \Gamma_{ik}M_k. \tag{2.50}$$

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

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

Po wtóre, znajomość orientacji osi głównych tensora umożliwia w stosunkowo prosty sposób wpisanie elipsoidy wielkości fizycznej w komórkę elementarną kryształu. Przychodzi tu z pomocą zasada Neumanna, przewidująca możliwe korelacje między symetrią i orientacją elipsoidy, odpowiadającej makroskopowej wielkości fizycznej, a symetrią kryształu i orientacją osi krystalograficznych. Tą drogą możliwe jest uzyskanie dalszych korelacji między, na przykład, kierunkiem najlepszego przewodnictwa elektrycznego kryształu a rozkładem cząsteczek w komórce elementarnej.

Po trzecie wreszcie, najprostszą postać wyrażenia na wartość wielkości fizycznej w zadanym kierunku otrzymuje się właśnie w układzie osi głównych tensora (kwadryki).

Spośród różnych metod znajdywania kierunków i długości osi głównych przedstawimy dalej dwie metody. Pierwsza z nich, metoda algebraiczna, opiera się na definicji wektorów własnych i wartości własnych macierzy. W przypadku 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 stopnia wyższego niż trzeci, nie zawsze łatwych do rozwiązania. Dlatego przedstawiono również drugą metodę znajdywania wektorów i wartości własnych, metodę kolejnych przybliżeń, dającą zawsze wyniki numeryczne. Jest ona prostsza pod względem rachunkowym, choć niekiedy bardziej pracochłonna.

2.7.1. Metoda algebraiczna

Zbiór współczynników kwadryki S_{ij} będziemy traktować jako macierz $\underline{\underline{S}}$. Iloczyn $\underline{\underline{S}}\,\underline{u}$ przy dowolnym wektorze $\underline{u}$ jest wektorem $\underline{u}'$, na ogół różnym od $\underline{u}$. Jeśli zachodzi równoległość obu wektorów $\underline{u}' \parallel \underline{u}$, to $\underline{u}$ jest jednym z wektorów własnych macierzy $\underline{\underline{S}}$. Ta równoległość zachodzi wówczas, gdy składowe $\underline{u}'$ są proporcjonalne do odpowiednich składowych $\underline{u}$, tj. równaniem wektorów własnych $\underline{u}$ i wartości własnych λ macierzy $\underline{\underline{S}}$ jest

$$\underline{\underline{S}}\,\underline{u} = \lambda\,\underline{u},$$

czyli

$$(\underline{\underline{S}} - \lambda\,\underline{\underline{1}})\,\underline{u} = \underline{0}. \qquad (2.54)$$

Symbol $\underline{\underline{1}}$ oznacza macierz jednostkową.
Rozpisanie (2.54) prowadzi do następującego układu trzech równań:

$$(S_{11} - \lambda)u_1 + S_{12}u_2 + S_{13}u_3 = 0 \qquad (2.55)$$

$$\begin{aligned} S_{21}u_1 + (S_{22} - \lambda)u_2 + S_{23}u_3 &= 0, \\ S_{31}u_1 + S_{32}u_2 + (S_{33} - \lambda)u_3 &= 0, \end{aligned} \tag{2.55}$$

gdzie u_j są składowymi jednego z wektorów własnych $\underline{u}^{(i)}$, $i = 1,2,3$. Aby zbiór równań jednorodnych (2.55) miał rozwiązania nietrywialne ze względu na $\underline{u}$, musi znikać wyznacznik tego układu

$$\det (\underline{\underline{S}} - \lambda \underline{\underline{1}}) = 0. \tag{2.56}$$

Równanie (2.56) jest równaniem wiekowym trzeciego stopnia i określa trzy pierwiastki $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, $\lambda^{(3)}$, stanowiące trzy możliwe wartości własne $\underline{\underline{S}}$. Jeśli są one liczbami rzeczywistymi, odpowiadają długościom trzech osi głównych kwadryki $\underline{\underline{S}}$.

Podstawiając kolejno $\lambda^{(i)}$ do (2.54) możemy obliczyć odpowiadające im wektory własne $\underline{u}^{(i)}$. Sens fizyczny $\underline{u}^{(i)}$ jest taki, że jego składowe określają kosinusy kierunkowe osi głównej (i) względem układu współrzędnych $x_1x_2x_3$, w którym zadana jest kwadryka $\underline{\underline{S}}$. Wobec tego na wektory $\underline{u}^{(i)}$ nakłada się warunek normalizacyjny

$$(u^{(i)})^T u^{(i)} = 1, \tag{2.57}$$

przeprowadzający $\underline{u}^{(i)}$ w wektory jednostkowe $\underline{e}^{(i)}$

$$\underline{u}^{(i)} = u^{(i)} \cdot \underline{e}^{(i)}.$$

2.7.2. Metoda kolejnych przybliżeń

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

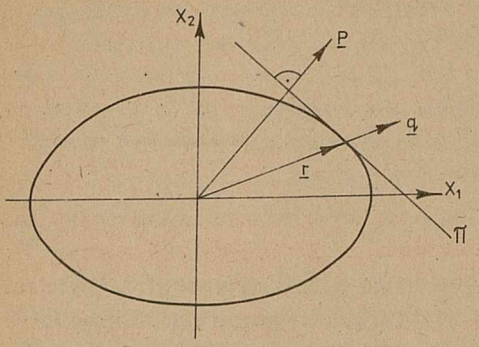
$$\underline{p} = \underline{\underline{S}} \cdot \underline{q}$$

jest prostopadły do tej płaszczyzny. Wybierzemy wektor $\underline{r} \parallel \underline{q}$, którego koniec leży na powierzchni kwadryki tak, że $(r)^T(S)(r) = 1$ oraz $\underline{q} = k \cdot \underline{r}$ gdzie k jest stałą. Iloczyn skalarny $\underline{r} \cdot \underline{p}$ równy jest tej stałej k, mamy bowiem

$$\underline{r} \cdot \underline{p} = (r)^T (S) (q) = k(r)^T (S) (r) = k.$$

Wynik ten możemy porównać ze standardowym równaniem płaszczyzny

$$\underline{r} \cdot \underline{N} = k',$$



Rys. 2.13. Własność płaszczyzny π stycznej do kwadryki w $\underline{r} \parallel \underline{q}$: jeśli $\underline{p} = \underline{\underline{S}}\,\underline{q}$, to $\underline{p} \perp \pi$

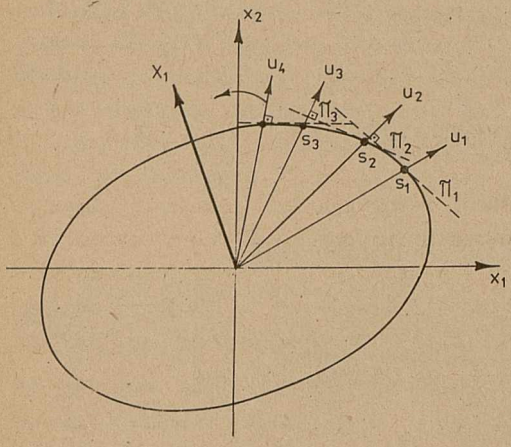
gdzie $\underline{r}$ jest wektorem wykreślanym z dowolnego punktu O i kończącym się na płaszczyźnie, zaś $\underline{N}$ jest wektorem wykreślonym też z tego samego punktu O i normalnym do niej. Z porównania obu równań widać, że $\underline{p}$ musi być prostopadły do π. Wynik ten słuszny jest w dowolnym układzie współrzędnych.

Przypuśćmy teraz, że mamy zadany $\underline{\underline{S}}$ w ogólnym układzie współrzędnych x_1. Rysunek 2.14 przedstawia przekrój tej kwadryki w płaszczyźnie x_1x_2. Wybierzmy dowolny wektor $\underline{u}_1$ leżący w płaszczyźnie przekroju (nie koniecznie jednostkowy). Wektor

$$\underline{u}_2 = \underline{\underline{S}} \cdot \underline{u}_1$$

będzie normalny do płaszczyzny π_1 stycznej w tym punkcie, w którym $\underline{u}_1$ przebije kwadrykę. Powtórne zastosowanie tej operacji daje wektor

$$\underline{u}_3 = \underline{\underline{S}} \cdot \underline{u}_2$$



Rys. 2.14. Metoda kolejnych przybliżeń: orientacja normalnej do π_1, π_2,... zbliża się do osi głównej X_1

normalny do π_2, która jest tym razem styczna do kwadryki w punkcie jej przebicia przez wektor $\underline{u}_2$. Widać, że kierunki wektorów $\underline{u}_1, \underline{u}_2, \ldots, \underline{u}_n$ zbliżają się coraz bardziej do kierunku osi głównej X_1. Normalizacja wektora $\underline{u}_n$

$$\frac{\underline{u}_n}{|u_n|} = \underline{e}_n$$

prowadzi po n przybliżeniach do otrzymania wektora własnego $\underline{e}^{(1)}$. Wartość własną, odpowiadającą $\underline{e}^{(1)}$ można otrzymać z równania

$$\underline{\underline{S}}\,\underline{e}^{(1)} = \underline{f} = \lambda^{(1)}\,\underline{e}^{(1)}, \tag{2.58}$$

czyli

$$\lambda^{(1)} = \left\{(f)^T\,(f)\right\}^{1/2} = \left\{\sum_i f_i^2\right\}^{1/2}. \tag{2.59}$$

Warto zauważyć, że kierunki $\underline{u}_n$ są zbieżne do kierunku najkrótszej osi kwadryki. Dla przyspieszenia tej zbieżności najlepiej wybrać wektor próbny $\underline{u}_1$ w takim kierunku, w którym jedna z trzech wartości S_{ii} jest najmniejsza. Zwykle kilka kroków w metodzie przybliżeń doprowadza do znalezienia wektora $\underline{e}^{(1)}$ z dokładnością do jednostki trzeciego miejsca; dla uzyskania większej dokładności rachunek trzeba prowadzić dalej. Zbieżność przybliżeń jest o wiele wolniejsza, jeśli prócz S_{ii} istnieje jeszcze druga wartość $S_{jj} \cong S_{ii}$. Jeśli nie potrafimy wybrać trafnie pierwszego przybliżenia, to rachunek trzeba prowadzić wówczas dłużej. W konsekwencji możemy otrzymać tą drogą tylko jeden z trzech wektorów własnych. Dla znalezienia $\underline{e}^{(2)}$ trzeba zastosować metodę kolejnych przybliżeń do macierzy odwrotnej $\underline{\underline{S}}^{-1}$ według omówionych już zasad. Trzeci wektor własny oblicza się z iloczynu wektorowego

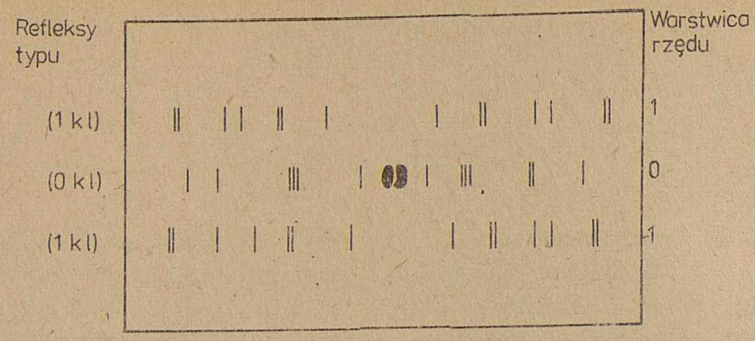
$$\underline{e}^{(3)} = \underline{e}^{(1)} \times \underline{e}^{(2)}.$$

Jeśli tensor jest zadany nie w postaci współczynników kwadryki, lecz składowych wielkości fizycznej, to wektor próbny $\underline{u}_1$ należy wybrać w tym kierunku, w którym składowa tensora na przekątni ma największą wartość.

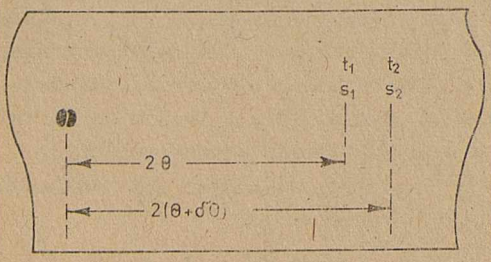
2.8. Problemy i przykłady

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 dyfraktogramie pojawiają się wówczas refleksy, odpowiadające węzłom określonej płaszczyzny sieci odwrotnej. Przyjmijmy, że w niniejszym przykładzie oś kołysania jest równoległa do osi a kryształu, zatem na kliszy fotograficznej pojawią się refleksy o wskaźnikach Millera (0kl), ($\bar{1}$kl), (1kl), (2$\bar{k}$l) etc., zgrupowane w warstwice (rys. 2.15). Dla naszych celów uży-



Rys. 2.15. Warstwice refleksów w metodzie kołysanego kryształu (schematycznie)



Rys. 2.16. Kąty odbłysku Bragga dla dwóch różnych temperatur

teczne są jedynie refleksy (0kl) warstwicy zerowej, ponieważ tylko dla nich można wyznaczyć z wystarczającą dokładnością zmiany braggowskiego kąta rozproszenia θ, spowodowane zmianą temperatury. Dlatego w pracach tych używa się zwykle ekranów metalicznych, eliminujących refleksy innych warstwic, i na tej samej kliszy wykonuje się dwa zdjęcia kryształu: w temperaturze t_1 (najczęściej temperatura ciekłego powietrza) 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 kryształka użytego jako próbka.

Korzystając z prawa Braggów możemy napisać

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

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. Zmiana 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

$$\alpha(hkl) = \frac{\delta(d_{hkl})}{d_{hkl}(t_2 - t_1)} \cong -\frac{\delta\theta}{\operatorname{tg}\theta_1 (t_2 - t_1)} . \qquad (2.60)$$

Widzimy zatem, iż 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 możliwie dokładnych wyników należy wybrać refleksy o możliwie dużym kącie odbłysku (refleksy wysokokątowe).

Mimo wszystko nie jest to metoda dokładna z następujących powodów:

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

(ii) Często nie znajdujemy wystarczającej liczby refleksów o dużym kącie odbłysku ($2\theta \geqslant 80^\circ$), potrzebnej do wyznaczenia wybranego przekroju tensora. Korzysta się wtedy również z refleksów niskokątowych, co prowadzi jednak do większych błędów w wyznaczeniu α.

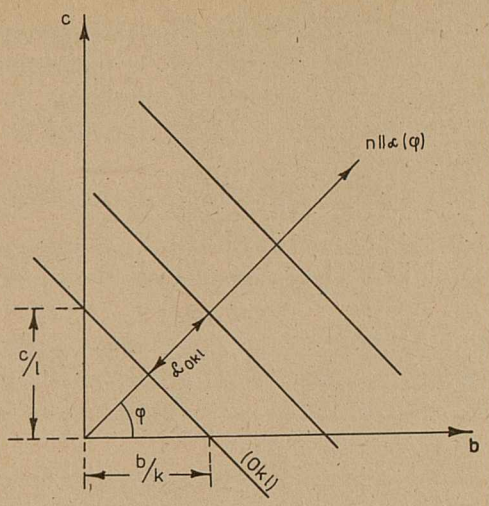
(iii) W celu uzyskania mierzalnej zmiany kątowego położenia refleksu potrzebna jest różnica temperatury $t_2 - t_1 = 100$ K, w wyniku czego współczynnik rozszerzalności podany relacją (2.60) należy traktować jako wartość średnią. Jeśli rozszerzalność sieci ma charakter nieliniowy, lub między t_1 i t_2 zachodzi przemiana fazowa, zjawiska te są całkowicie pominięte procedurą i nic o nich nie możemy się dowiedzieć.

Z tych powodów w pomiarach rozszerzalności liniowej kryształów stosuje się współcześnie w zakresie rentgenografii metodę dyfraktometryczną Bonda [4,5]. Polega ona na bezpośrednim pomiarze kąta θ z dwu symetrycznych i dokładnie mierzonych położeń odbijających kryształu, przy czym detektorem promieniowania rentgenowskiego jest licznik Geigera-Müllera lub licznik scyntylacyjny. Jest to metoda o wiele dokładniejsza od fotograficznej i w warunkach sprzyjających pozwala mierzyć zmiany kąta dyfrakcji odpowiadające różnicy temperatur rzędu 0,01 K.

Do wielu celów znajomość średnich współczynników rozszerzalności zupełnie jednak wystarcza. Wracając do relacji (2.60) warto zauważyć, że przedstawienie kierunkowej zależności α za pośrednictwem wskaźników (hkl) płaszczyzn jest 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). Sytuację geometryczną przedstawiono na rys. 2.17. Widzimy, że dla interesującego nas zbioru płaszczyzn (Okl)

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

Znajomość periodów sieci b i c oraz wskaźników k i l 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



Rys. 2.17. Orientacja normalnej do zbioru odbijających płaszczyzn

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

$$A = \frac{\alpha_{22} + \alpha_{33}}{2}, \qquad (2.61)$$

$$B = \frac{\alpha_{22} - \alpha_{33}}{2}, \quad C = 0,$$

gdzie $\alpha_{22} \| b$ i $\alpha_{33} \| c$ są głównymi osiami badanego przekroju tensora. Ponieważ w zbiorze klisz fotograficznych refleks (Okl) może występować r_i razy, przyjmiemy za α_i średnią arytmetyczną r_i niezależnych pomiarów

$$\alpha_i = <\alpha_i> \pm \sigma_i, \qquad (2.62)$$

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

$$w_i = \frac{r_i}{\sigma_i}. \qquad (2.63)$$

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

$$(w\,\alpha) = \begin{bmatrix} w_1 & \alpha_1 \\ w_2 & \alpha_2 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ w_n & \alpha_n \end{bmatrix}, \quad (\Gamma) = \begin{bmatrix} w_1 & w_1\cos 2\varphi_1 \\ w_2 & w_2\cos 2\varphi_2 \\ & \cdot \\ & \cdot \\ & \cdot \\ w_n & w_n\cos 2\varphi_n \end{bmatrix}, \quad (M) = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}.$$

Zbiór wyjściowych danych doświadczalnych otrzymany dla kryształu 1,8-dwunitronaftalenu z niezależnych pomiarów 42 refleksów i zgrupowany w 10 punktach wyznaczających przekrój (Okl), zestawiono w tab. 2.2 [6]. Na podstawie tej tabeli możemy obliczyć liczbowe wartości elementów macierzy $(w\,\alpha)$ i (Γ)

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

Zatem

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

a na podstawie (2.51)

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

Tabela 2.2

Dane doświadczalne do przekroju (Okl) tensora α w 1,8-dwunitronaftalenie [6]

i	(Okl)	$(\alpha_i \pm \sigma_i)\cdot 10^6/K$	$\cos 2\varphi_i$	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

Stąd

$$\begin{matrix} \alpha_{22} = 50{,}261 \\ \alpha_{33} = 59{,}535 \end{matrix} \times 10^{-6}\ K^{-1}.$$

Po utworzeniu macierzy błędów według (2.50) znajdujemy, że $\sum z_i^2 = 1284 \cdot 10^{-12}\ K^{-2}$, a błąd standardowy $\sigma = 3{,}8 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$. Wobec tego główne współczynniki rozszerzalności wynoszą

$$\begin{matrix} \alpha_{22} = 50{,}3 \pm 3{,}8 \\ \alpha_{33} = 59{,}5 \pm 3{,}8 \end{matrix} \times 10^{-6}\ K^{-1}.$$

Postępując w analogiczny sposób z danymi dla drugiego przekroju tensora (hk0), czego szczegóły tu pomijamy, otrzymujemy

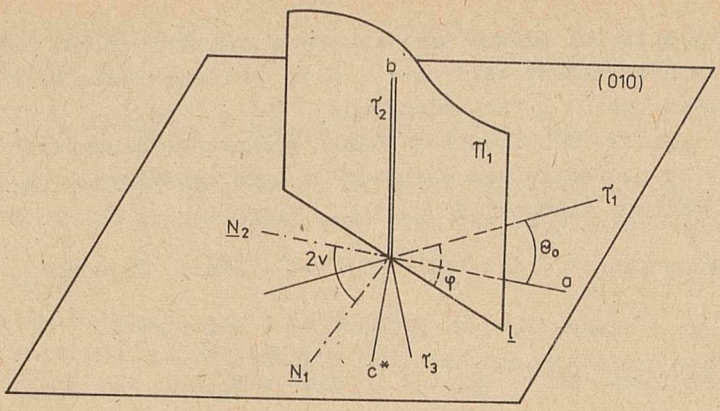
$$\begin{matrix} \alpha_{11} = 117{,}7 \pm 5{,}3 \\ \alpha_{22} = 49{,}0 \pm 3{,}5 \end{matrix} \times 10^{-6}\ K^{-1}.$$

Składową α_{22} wyznaczono dwukrotnie, z dwu niezależnych przekrojów tensora. Widać, iż różnica między oboma wynikami mieści się w granicach błędu standardowego. W takim razie główne współczynniki rozszerzalności termicznej w krysztale 1,8-dwunitronaftalenu wynoszą

$$\begin{matrix} \alpha_{11} = 117{,}7 \pm 5{,}3 \\ \alpha_{22} = 49{,}6 \pm 3{,}8 \\ \alpha_{33} = 59{,}5 \pm 3{,}8 \end{matrix} \times 10^{-6}\ K^{-1}. \qquad (2.64)$$

2.8.2. Orientacja płaszczyzny izotropii w krysztale

Płaszczyzną izotropii w krysztale jest płaszczyzna o takiej własności, że w każdym kierunku, leżącym na tej płaszczyźnie, wartość wielkości fizycznej jest taka sama. Płytka wycięta z kryształu równolegle do tej płaszczyzny ma na przykład współczynnik załamania światła jednakowy w każdym kierunku leżącym w płytce, a więc nie wykazuje zjawiska podwójnego załamania światła dla promienia padającego prostopadle. Orientację tej płaszczyzny można podawać za pomocą kosinusów kierunkowych wektora prostopadłego do niej; jest to kierunek charakterystyczny, zależy od symetrii kryształu oraz od względnej orientacji osi elipsoidy wielkości i osi krystalograficznych. W niektórych przypadkach ma on określoną nazwę: w odniesieniu do własności optycznych kryształu kierun-



Rys. 2.18. Orientacja normalnych $\underline{N}_1$ i $\underline{N}_2$ do płaszczyzn izotropii w krysztale jednoskośnym

ki normalne do przekrojów izotropowych tensora optycznej przenikalności dielektrycznej noszą nazwę osi optycznych. W diamagnetykach również można mówić o osiach magnetycznych, zdefiniowanych w analogiczny sposób (por. p. 5).

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. 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 osi ortogonalizujemy do a^*bc. Dla sprecyzowania sytuacji przyjmiemy, że wartości główne tensora $\underline{\underline{\tau}}$ spełniają relację

$$0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3, \text{ oraz } \tau_2 \parallel b.$$

W takim razie między τ_1 i τ_3 istnieje taki kierunek $(\underline{l})^T = \{\cos\varphi, 0, \sin\varphi\}$, że wartość τ' w tym kierunku równa jest τ_2

$$\tau_1 \cos^2\varphi + \tau_3 \sin^2\varphi = \tau_2. \tag{2.65}$$

Warunek ten wyznacza położenie płaszczyzny izotropii π_1. Zauważmy, że istnieje jeszcze druga taka płaszczyzna π_2, położona symetrycznie względem τ_1. Po niewielkich przekształceniach trygonometrycznych otrzymujemy z (2.65)

$$\cos\varphi = \left(\frac{\tau_2 - \tau_3}{\tau_1 - \tau_3}\right)^{1/2}. \tag{2.66}$$

Jeśli znamy wartości główne tensora, to z równości (2.66) możemy obliczyć kąt zawarty między wektorem $\underline{l}$ i τ_1. W odniesieniu do osi krystalograficznych abc^x $\underline{l}$ ma orientację $(\underline{l})^T = \{\cos(\varphi - \theta_0), 0, \sin(\varphi - \theta_0)\}$ (rys. 2.18). Częściej jednak orientację płaszczyzn izotropii podaje się za pośrednictwem wektorów do nich normalnych, $\underline{N}_1 \perp \pi_1$, $\underline{N}_2 \perp \pi_2$. Kosinusy kierunkowe $\underline{N}_1$ i $\underline{N}_2$ wynoszą:

względem osi τ_1, τ_2, τ_3 $(\underline{N}_1)^T = \{-\sin\varphi, 0, \cos\varphi\}$,

$$(\underline{N}_2)^T = \{-\sin(\varphi + 2V), 0, \cos(\varphi + 2V)\},$$

względem osi abc^x $(\underline{N}_1)^T = \{-\sin(\varphi - \theta_0), 0, \cos(\varphi - \theta_0)\}$,

$$(\underline{N}_2)^T = \{-\sin(\varphi + 2V - \theta_0), 0, \cos(\varphi + 2V - \theta_0)\}. \tag{2.67}$$

Jeśli kąt między $\underline{N}_1$ i $\underline{N}_2$ oznaczymy przez 2V, to $2V = 180 - 2\varphi$ oraz

$$\cos 2V = -\cos 2\varphi = \sin^2\varphi - \cos^2\varphi = \frac{(\tau_1 + \tau_3) - 2\tau_2}{\tau_1 - \tau_3} = 3\,\frac{\langle\tau\rangle - \tau_2}{\tau_1 - \tau_3}. \tag{2.68}$$

$\langle\tau\rangle$ jest wartością średnią, zdefiniowaną przez (2.31).

Korzystając z (2.68) możemy wyróżnić następujące przypadki:

(i) $\tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3$. Mamy wówczas dwa przekroje kołowe elipsoidy wielkości, zatem dwa kierunki do nich prostopadłe $\underline{N}_1$ i $\underline{N}_2$.

(ii) $\frac{1}{2}(\tau_1 + \tau_3) = \tau_2$. W tym przypadku $2V = 90$, czyli $\underline{N}_1 \perp \underline{N}_2$.

(iii) $\tau_3 = \tau_2$ $(2V = 0)$, lub $\tau_1 = \tau_2$ $(2V = 180)$. Obrazem elipsoidy wielkości jest wówczas elipsoida obrotowa wokół τ_1 lub τ_3, a każda płaszczyzna prostopadła odpowiednio do τ_1 lub τ_3 jest przekrojem izotropowym. W tej sytuacji mamy tylko jeden kierunek wyróżniony. Jego orientacją względem osi abc rządzi zasada Neumanna (por. p. 3).

(iv) $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$. Kryształ o tych własnościach 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 zastosowanie 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 tej płaszczyźnie. Wrócimy do bardziej szczegółowego omówienia tych problemów w p. 5 i 6.

2.8.3. Wartości własne i osie główne tensora

Znaleźć kierunek i długość osi głównych tensora przewodnictwa elektrycznego pewnego materiału, przy czym składowe tensora są następujące (w Ω^{-1} 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 (2.56), 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

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

oraz

$$\lambda^{(1)} = 25.$$

Rozwiązaniem równania drugiego stopnia zawartego w klamrze są pozostałe wartości własne

$$\lambda^{(2)} = 16, \quad \lambda^{(3)} = 4.$$

Przejdziemy obecnie do obliczenia wektorów własnych.

(i) Wartości własnej $\lambda^{(1)} = 25$ odpowiada wektor własny $\underline{u}^{(1)}$ 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 liniowe:

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

Rozwiązaniami tych równań są

$$u_1^{(1)} \text{ - dowolne}, \quad u_2^{(1)} = 0, \quad u_3^{(1)} = 0.$$

Ponieważ $\underline{u}^{(1)}$ powinien spełniać warunek normalizacyjny (2.56), przeto

$$(\underline{e}^{(1)})^T = (1, 0, 0).$$

(ii) Wartości własnej $\lambda^{(2)} = 16$ odpowiada wektor własny $\underline{u}^{(2)}$. Układ równań liniowych ma obecnie postać

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

Z pierwszego z nich 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 warunek normalizacyjny, który ma obecnie postać

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

czyli

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

W końcu otrzymujemy

$$(\underline{e}^{(2)})^T = (0, -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}).$$

(iii) Wartości własnej $\lambda^{(3)} = 4$ odpowiada wektor własny $\underline{u}^{(3)}$. Po napisaniu równań liniowych widzimy, że $u_1^{(3)} = 0$, zaś pozostałe dwa równania

$$\begin{aligned} 3\, u_2^{(3)} - 3\sqrt{3}\, u_3^{(3)} &= 0, \\ -3\sqrt{3}\, u_2^{(3)} + 9\, u_3^{(3)} &= 0 \end{aligned}$$

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

$$(\underline{e}^{(3)})^T = (0, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}).$$

Znalezione trzy wektory własne tworzą razem macierz transformacji

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

doprowadzającą zadany tensor $\underline{\underline{S}}$ do postaci przekątniowej. W macierzy $\underline{\underline{c}}$ zamieniliśmy wiersz drugi $(\underline{e}^{(2)})^T$ z trzecim $(\underline{e}^{(3)})^T$ w tym celu, by wyznacznik tej macierzy był równy +1. Łatwo się przekonać, że

$$\underline{\underline{c}}\ \underline{\underline{S}}\ (\underline{\underline{c}})^T = \begin{pmatrix} 25 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 16 \end{pmatrix}.$$

2.8.4. Relacja między składowymi tensora a odpowiadającymi im współczynnikami kwadryki

Tensorowi

$$\tau = \begin{pmatrix} 16 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 20 \end{pmatrix} \tag{2.69}$$

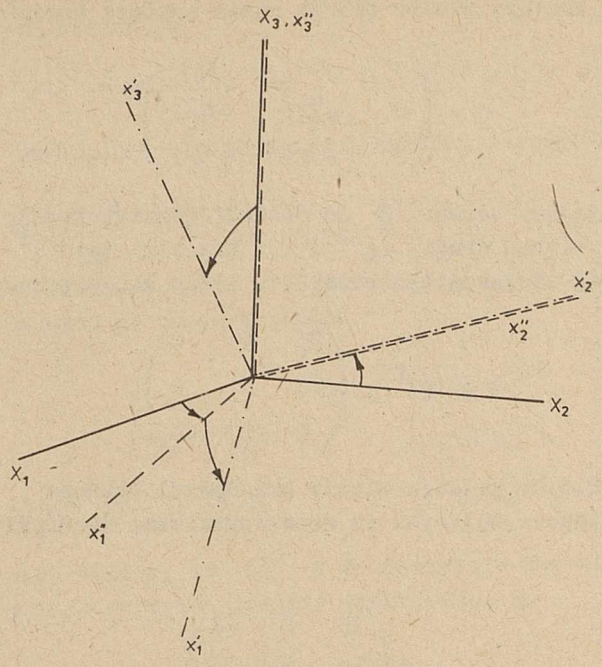
w układzie osi głównych odpowiada równanie elipsoidy wielkości

$$\frac{x_1^2}{16^2} + \frac{x_2^2}{4^2} + \frac{x_3^2}{20^2} = 1. \tag{2.70}$$

Obróćmy teraz układ współrzędnych o $+30^0$ wokół X_3 (układ $x_1'' x_2'' x_3''$, macierz transformacji $\underline{\underline{c}}_1$), a następnie o kąt $+45^0$ (układ $x_1' x_2 x_3$, macierz transformacji $\underline{\underline{c}}_2$) 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 $\underline{\underline{c}}$)

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

$$= \begin{pmatrix} \sqrt{6}/4 & \sqrt{2}/4 & -\sqrt{2}/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{6}/4 & \sqrt{2}/4 & \sqrt{2}/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}6124 & 0{,}3536 & -0{,}7071 \\ -0{,}5000 & 0{,}8660 & 0 \\ 0{,}6124 & 0{,}3536 & 0{,}7071 \end{pmatrix}. \tag{2.71}$$



Rys. 2.19. Obroty osi układu współrzędnych

Widzimy, że łączny obrót jest iloczynem macierzy $\underline{\underline{c}}_2 \cdot \underline{\underline{c}}_1$ (należy zwrócić uwagę na kolejność czynników). i-ty wiersz macierzy $\underline{\underline{c}}$ podaje orientację osi x_i' względem osi $X_1X_2X_3$.

Składowe tensora $\underline{\underline{T}}$ w układzie x_i' przyjmą wartości

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{c}}\ \underline{\underline{\tau}}\ (\underline{\underline{c}})^T = \begin{pmatrix} 16{,}500 & -3{,}674 & -3{,}500 \\ -3{,}674 & 7{,}000 & -3{,}674 \\ -3{,}500 & -3{,}674 & 16{,}500 \end{pmatrix}. \qquad (2.72)$$

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

Poszukajmy teraz osi głównych tensora $\underline{\underline{T}}$ metodą kolejnych przybliżeń wiedząc, że muszą nimi być $X_1X_2X_3$. Jeżeli znamy ten wynik, to możemy prześledzić rezultaty rachunku w sposób kontrolowany. Wśród składowych przekątniowych $\underline{\underline{T}}$ mamy dwie wartości: $T_{11} = T_{33}$. Spróbujmy więc jako wektora próbnego $\underline{u}_1^T = (1, 0, -1)$. Mamy

$$(\underline{u}_2)^T = \begin{pmatrix} 16{,}500 & -3{,}674 & -3{,}500 \\ -3{,}674 & 7{,}000 & -3{,}674 \\ -3{,}500 & -3{,}674 & 16{,}500 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 20 \\ 0 \\ -20 \end{pmatrix},$$

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

$$(\underline{e}^{(1)})^T = (\sqrt{2}/2,\ 0,\ -\sqrt{2}/2).$$

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

$$\underline{\underline{T}}^{-1} = \frac{1}{1280{,}04} \begin{pmatrix} 102{,}00 & 73{,}48 & 38{,}00 \\ 73{,}48 & 260{,}00 & 73{,}48 \\ 38{,}00 & 73{,}48 & 102{,}00 \end{pmatrix}.$$

Największą składową przekątniową jest $(T^{-1})_{22} = 260{,}00/1280{,}04$, wobec czego wektor próbny $\underline{u}_2^{(2)}$ winien być postaci $(\underline{u}^{(2)})^T = (0,\ 1,\ 0)$. Tym razem rachunek jest nieco dłuższy, a kolejne przybliżenia są następujące:

przybliżenie	I	II	III	IV	V
	0	0,2624	0,3312	0,3480	0,35216
wektor	1	0,9286	0,8835	0,8705	0,86716
	0	0,2624	0,3312	0,3480	0,35216

VI	VII	VIII	$\underline{e}^{(2)}$
0,35320	0,35346	0,35355	$\sqrt{2}/4$
0,86632	0,86610	0,86603 →	$\sqrt{3}/2$
0,35320	0,35346	0,35355	$\sqrt{2}/4$

Trzeci wektor $(\underline{e}^{(3)})^T = (\sqrt{6}/4,\ -1/2,\ \sqrt{6}/4)$ możemy otrzymać z relacji $\underline{e}^{(3)} = \underline{e}^{(1)} \times \underline{e}^{(2)}$. Wynikająca stąd macierz transformacji ma postać

$$\underline{\underline{c}} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/4 & \sqrt{6}/4 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/4 & \sqrt{6}/4 \end{pmatrix}. \qquad (2.73)$$

Widzimy, że w uzyskanej macierzy osie X_1 i X_3 zostały zamienione w porównaniu do (2,71) (kwestia numeracji osi) oraz nastąpiła zmiana znaku osi X_1 (kwestia prawoskrętności układu), układy osi (2.73) i (2.71) są więc sobie równoważne.

Przejdźmy obecnie do układu kwadryki. Tensorowi (2.69) odpowiada kwadryka współczynnika

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1/16 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} = 10^{-2} \begin{pmatrix} 6{,}250 & 0 & 0 \\ 0 & 25{,}000 & 0 \\ 0 & 0 & 5{,}000 \end{pmatrix}. \quad (2.74)$$

Transformacja macierzą $\underline{\underline{c}}$ (2.71) prowadzi do następujących współczynników $\underline{\underline{S}}$ w układzie $x_1'x_2'x_3'$:

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{c}}\,\underline{\underline{S}}\,(\underline{\underline{c}})^T = 10^{-2} \begin{pmatrix} 7{,}970 & 5{,}742 & 2{,}970 \\ 5{,}742 & 20{,}311 & 5{,}742 \\ 2{,}970 & 5{,}742 & 7{,}970 \end{pmatrix}. \quad (2.75)$$

Poszukajmy obecnie osi głównych kwadryki (2.75) znowu wiedząc, że muszą nimi być X_i. Tym razem należy wybrać wektor próbny w kierunku, który odpowiada najmniejszym składowym R_{ii}. Będzie to wektor $\underline{u}^{(1)})^T = (1, 0, -1)$

$$\underline{u}_2 = \underline{\underline{R}} \cdot \underline{u}_1 = \begin{pmatrix} 5{,}000 \\ 0 \\ -5{,}000 \end{pmatrix}, \text{ zatem } (\underline{e}^{(1)})^T = (\sqrt{2}/2,\ 0,\ -\sqrt{2}/2),$$

zgodnie ze znanym już rezultatem. Postępowanie zmierzające do wyszukania dalszych wektorów własnych nie wymaga komentarzy.

2.8.5. Stożek zerowej rozszerzalności termicznej [3]

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

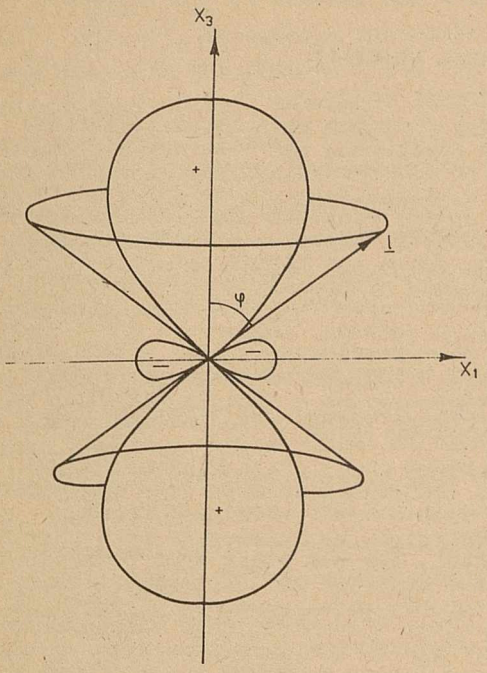
$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = -5{,}56 \cdot 10^{-6}\ K^{-1},\quad \alpha_{33} = +24{,}91 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}.$$

Obliczyć kierunek, w którym rozszerzalność termiczna wynosi zero. Czy kierunek taki jest tylko jeden?

Przypuśćmy, że zerowa rozszerzalność występuje w kierunku $\underline{l}$, odniesionym do układu osi głównych tensora $\underline{\underline{\alpha}}$. Korzystając z (2.42) możemy napisać

$$\alpha_1 = 0 = (\underline{l})^T\,\underline{\underline{\alpha}}\,\underline{l} = (l_1 l_2 l_3) \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix} =$$

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



Rys. 2.20. Stożek zerowej rozszerzalności w kalcycie

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 kryształu określają wektory jednostkowe

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

$$(\underline{l})^T = (l_1, l_2, -0{,}4272).$$

Składowe l_1, l_2 wektorów spełniają warunek

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

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

$$2\varphi = 2 \arccos 0{,}4272 = 2 \cdot 64{,}75^\circ.$$

LITERATURA

[1] RUBINOWICZ W., Wektory i Tensory, Polskie Towarzystwo Matematyczne, Warszawa-Wrocław 1950.

[2] NYE J.F., Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1957, tłum. pol., PWN, Warszawa 1962.

[3] WOOSTER W.A., Tensors and Group Theory for the Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1973.

[4] BOND W.L., Acta Cryst., 12, 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. TRANSFORMACJA SYMETRII

Symetria jest jedną z najbardziej ogólnych cech materii, zarówno ożywionej jak i nieożywionej, równie powszechną jak masa czy temperatura. W dalszym ciągu ograniczymy się do zastosowania tego pojęcia do regularnie zbudowanego ciała stałego, występującego przede wszystkim w postaci kryształów. Symetria jest tak ogólną podstawą klasyfikacji ciała stałego, że podlegają jej wszelkie obiekty fizyczne, niezależnie od wszystkich innych kryteriów podziału, jakie - z różnych punktów widzenia można wprowadzić. Znane są więc przykłady substancji krystalizujących w układzie regularnym, jak na przykład urotropina i jodek sodu, choć jedna jest kryształem molekularnym, a druga jonowym. Żelazo α, sód i niob są metalami, jednak pierwszy z nich jest ferromagnetykiem, pozostałe są paramagnetykami. W niskich temperaturach sód jest zwykłym przewodnikiem a niob zyskuje własności nadprzewodzące w 9,2 K - mimo to wszystkie mają identycznie zbudowaną sieć przestrzenną (grupa przestrzenna Im3m), a więc jednakową symetrię kryształów.

Symetria nie byłaby jednak tak ważną cechą ciała stałego, gdyby prócz budowy geometrycznej ciała nie obejmowała również jego własności fizycznych. Na przykład kryształ, o jednakowym rozkładzie atomów w trzech ortogonalnych kierunkach przestrzeni, ma również tę samą przenikalność dielektryczną w tych kierunkach, jak też takie samo przewodnictwo cieplne i elektryczne. Przeciwnie, kryształ anizotropowy w sensie geometrycznym wykazuje również anizotropię swych własności fizycznych.

Związek symetrii geometrycznej ciała z symetrią jego własności fizycznych jest intuicyjnie oczywisty, mimo to został ostatecznie sformułowany dopiero pod koniec XIX w. przez Franza Neumanna i nosi nazwę zasady Neumanna. Zanim ją omówimy, przypomnimy krótko podstawowe pojęcia, nie wdając się w szczegóły, które znaleźć można w monografiach poświęconych teorii grup.

3.1. Symetria obiektu i wielkości fizycznej

Do podstawowych pojęć teorii grup, zajmującej się ścisłym 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 obrotu n (lub C_n) oraz inwersyjna oś obrotu $\bar{n}$ (lub S_n), przy czym możliwe wartości n są n = 1,2,3,4,6. Nie zajmujemy się obiektami posiadającymi 5-krotną oś obrotu, ponieważ symetrii takiej nie można pogodzić z symetrią translacyjną sieci przestrzennej kryształu. W oznaczeniach elementów symetrii na pierwszym miejscu wymieniono symbol międzynarodowy, zaś w nawiasie symbol według oznaczeń Schönfliessa. Mówimy na przykład, że obiekt ma zwierciadlaną płaszczyznę symetrii, jeśli jego prawa połowa jest identyczna z odbiciem lewej połowy w tej płaszczyźnie. Przez operację symetrii będziemy rozumieć takie przekształcenie (na przykład przez obrót o kąt 360/n), które doprowadza obiekt do położenia identycznego z wyjściowym.

Należy jednak zwrócić uwagę, iż pojęcie element symetrii nie jest identyczne z pojęciem operacja symetrii. Jeśli obiekt ma na przykład

czterokrotną oś symetrii C_4, to możemy dokonywać następujących operacji symetrii: C_4^1, co oznacza obrót obiektu o kąty 360/4 = 90°, $C_4^2 = C_4^1 \cdot C_4^1 = C_2^1$, co oznacza wykonanie kolejno dwóch obrotów o 90° w tym samym kierunku lub jednego o kąt 180°, $C_4^3 = C_4^1 \cdot C_4^1 \cdot C_4^1 = C_4^{-1}$, co oznacza wykonanie trzech kolejnych obrotów o 90° każdy lub o 90° w kierunku przeciwnym, wreszcie $C_4^4 = C_4^1 \cdot C_4^1 \cdot C_4^1 \cdot C_4^1 = C_1$ - po obrocie ciała o 360° otrzymujemy pozycję wyjściową. Widzimy zatem, iż w tym przykładzie jednemu elementowi symetrii odpowiadają cztery różne operacje symetrii, a ich zbiór tworzy grupę w sensie matematycznym. Wynik ten, mający znaczenie ogólne, możemy streścić w następujący sposób: każdemu elementowi symetrii odpowiada generowana przezeń grupa operacji symetrii.

Operacji symetrii odpowiada również przekształcenie (transformacja) układu współrzędnych. Jeśli kryształ ma na przykład trzykrotną oś symetrii, to możemy wybrać układ współrzędnych o początku leżącym na tej osi. Po obróceniu kryształu o 120° spostrzeżemy, że kryształ ma dokładnie taki sam rozkład ścian zewnętrznych względem tego układu, jak poprzednio. Musi mieć również dokładnie taki sam rozkład elementów strukturalnych (atomy, jony, cząsteczki) w obu położeniach. Stwierdzenie to będzie prawdziwe również wtedy, gdy zamiast obrotu ciała dokonamy obrotu (ogólnie przekształcenia) układu współrzędnych w kierunku odwrotnym do obrotu ciała. Korzyść płynąca z zastąpienia operacji symetrii dokonywanych na obiekcie przez przekształcenie układu współrzędnych polega na tym, że każdej operacji symetrii możemy przyporządkować odpowiednią macierz przekształcenia (reprezentacja macierzowa), co znacznie ułatwia znalezienie wpływu operacji symetrii na określoną wielkość fizyczną.

Pełna symetria obiektu makroskopowego, na przykład określonego wielościanu, mieści się w pojęciu grupy punktowej symetrii. Jest to taki zbiór elementów symetrii, tworzący grupę, że przynajmniej jeden punkt w przestrzeni nie ulega przemieszczeniu pod wpływem wszystkich operacji symetrii, odpowiadających elementom tego zbioru. Jeśli dla przykładu weźmiemy grupę punktową 222(D_2), obejmującą operację tożsamości oraz trzy wzajemnie prostopadłe i przecinające się dwukrotne osie obrotu, 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 są zebrane w 3.7.1.

W krysztale istnieje więc wiele kierunków symetrycznie równoważnych, wynikających z działania operacji symetrii. 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 również wyrazić w języku teorii grup. Niech G_k oznacza grupę punktową symetrii kryształu, zaś G_f grupę punktową symetrii wielkości fizycznej. G_f zawiera więc 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).

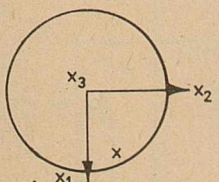
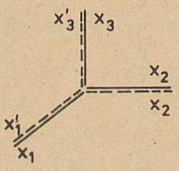
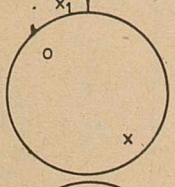
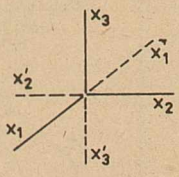
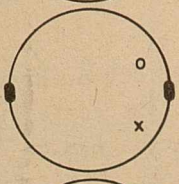
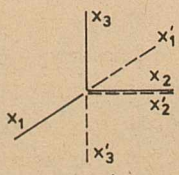
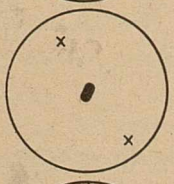
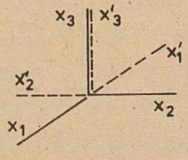
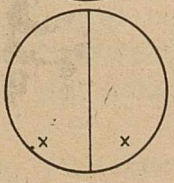
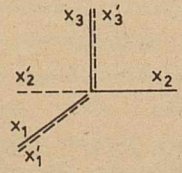
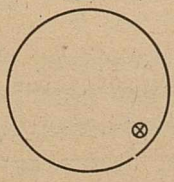
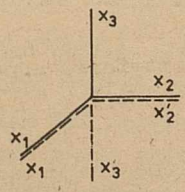
Przy takim sformułowaniu związku między symetrią kryształu a symetrią własności fizycznej widać, że kwadryka podatności diamagnetycznej w krysztale należącym do układu tetragonalnego (czterokrotna oś symetrii) musi mieć symetrię elipsoidy obrotowej, co jest jej symetrią minimalną. Jest możliwe, że w pewnym krysztale tego układu kwadryka będzie mieć symetrię kuli, nie może się jednak zdarzyć, by miała symetrię elipsoidy trójosiowej. Ponadto słuszność zasady Neumanna ogranicza się do kryształów niemagnetycznych, ponieważ równoważność kierunków w kryształach magnetycznych nie jest związana wyłącznie z symetrią grupy punktowej. Wreszcie symetria grupy punktowej G_k odnosi się do kryształu znajdującego się w próżni, bez obecności pola. Umieszczenie kryształu w polu oznacza z reguły pojawienie się efektów polaryzacyjnych o określonym kierunku, co obniża efektywną symetrię kryształu. Wystąpienie tej dodatkowej asymetrii prowadzi do tak zwanych efektów drugiego (i wyższego) rzędu, obejmujących zjawiska takie, jak dwójłomność kryształu izotropowego, wymuszona obecnością pola elektrycznego (efekt Kerra), skręcenie płaszczyzny polaryzacji w polu magnętycznym (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 przez działanie czynników zewnętrznych.

3.2. Generatory punktowych grup symetrii

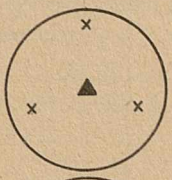
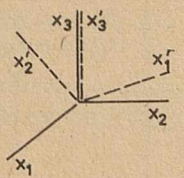
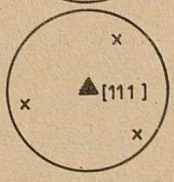
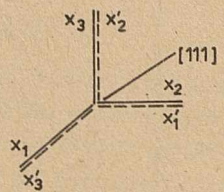
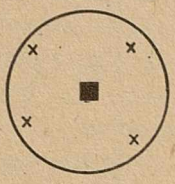
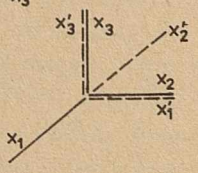
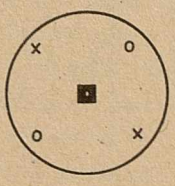
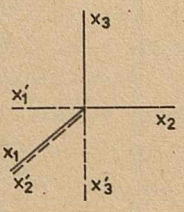
Do opisania symetrii kryształów niemagnetycznych (z wyłączeniem kryształów ferri-, ferro- i antyferromagnetycznych) potrzebne są i wystarczą 32 grupy punktowe, stanowiące 32 możliwe klasy krystalograficzne. Każda z tych grup punktowych obejmuje pewną liczbę elementów symetrii, wybranych spośród 10 elementów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

Tabela 3.1

Lista generatorów grup punktowych

Operacja symetrii	Rzut stereograficzny	Przekształcenie układ współrzędnych	Macierz transformacji
1	2	3	4
C_1 (1)			$\underline{\underline{A}}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
I ($\bar{1}$)			$\underline{\underline{A}}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$C_2^{(y)}$ (2)			$\underline{\underline{A}}_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
$C_2^{(z)}$ (2)			$\underline{\underline{A}}_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
σ_y (m)			$\underline{\underline{A}}_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
σ_z (m)			$\underline{\underline{A}}_6 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

cd. tab. 3.1

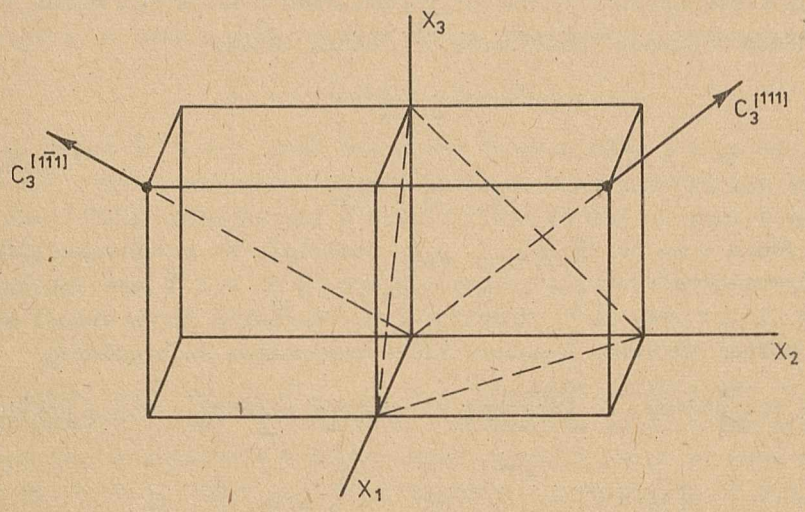
1	2	3	4
$C_3^{(z)}$ (3)			$\underline{\underline{A}}_7 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$C_3^{[111]}$ (3)			$\underline{\underline{A}}_8 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$C_4^{(z)}$ (4)			$\underline{\underline{A}}_9 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$S_4^{(z)}$ ($\bar{4}$)			$\underline{\underline{A}}_{10} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

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 trzech) innych elementów. Wybór generatorów przedstawiony w tab. 3.1 obejmuje 10 następujących elementów:

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

W pierwszej kolumnie tabeli podano oznaczenia elementów, w drugiej rzut stereograficzny, ilustrujący położenie punktu wyjściowego (krzyżyk) i punktów nowych (krzyżyk lub kółko), wytwarzanych przez wszystkie operacje symetrii generowane przez ten element. Położenia odnoszą się do układu współrzędnych $x_1x_2x_3$, zaznaczonego na pierwszym rysunku. W trzeciej kolumnie podano rodzaj przekształcenia układu współrzędnych

zaś w czwartej macierze, odpowiadające tym przekształceniom. Każda z macierzy od $\underline{\underline{A}}_1$ do $\underline{\underline{A}}_{10}$ odpowiada określonej operacji symetrii w potędze pierwszej. Jeśli interesuje nas operacja $(C_3^{(z)})^2$, to odpowiadającą jej macierzą jest $\underline{\underline{A}}_7^2$.



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

Przy posługiwaniu się tymi macierzami łatwo zauważyć, że $\underline{\underline{A}}_5 = \underline{\underline{A}}_3 \cdot \underline{\underline{A}}_2$, czyli $(\underline{\underline{\sigma}}_y) = (\underline{\underline{C}}_2^{(y)}) \cdot (\underline{\underline{I}})$. Mimo to powinniśmy $\underline{\underline{A}}_5$ traktować jako niezależny element symetrii (generator), ponieważ istnieje grupa punktowa, zawierająca tylko ten element, a nie zawierająca $C_2^{(y)}$ ani I. Trzykrotna oś symetrii $C_3^{[111]}$ przechodzi przez punkt (000) i naroże [111] sześcianu. Jej orientacja przedstawiona jest na rys. 3.1. Przekształca ona współrzędne według schematu $x_1' = x_2$, $x_2' = x_3$, $x_3' = x_1$, reprezentowanego przez macierz $\underline{\underline{A}}_8$. Symetryczną oś trzykrotną, przechodzącą przez naroże $[1\bar{1}\bar{1}]$ powinniśmy traktować jako złożony element symetrii (p. 3. 7.3). $S_4^{(z)}$ 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 $\bar{4} = 4 \cdot \bar{1} = \bar{1} \cdot 4$, nie można rozkładu punktów na rzucie stereograficznym $\bar{4}$ zastąpić przez połączenie rzutów 4 i $\bar{1}$. Inne osie inwersyjne można potraktować jako złożone elementy symetrii, 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 wzglę-

dem operacji symetrii, należących do tej grupy punktowej. Jeśli zatem wielkość wektorową oznaczymy przez $\underline{p}$, a po transformacji układu współrzędnych przez $\underline{p}'$, to zasada Neumanna wymaga, by

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

lub, zgodnie z zasadą transformacji wektora (2.25)

$$\underline{\underline{A}}\,\underline{p} = \underline{p},$$

czyli

$$\left\{\underline{\underline{A}} - \underline{\underline{1}}\right\}\underline{p} = \underline{0}. \tag{3.3}$$

$\underline{\underline{A}}$ jest jedną z macierzy $\underline{\underline{A}}_1,\ldots,\underline{\underline{A}}_{10}$ (zależnie od interesującej nas klasy krystalograficznej), podanych w tab. 3.1, zaś $\underline{\underline{1}}$ jest macierzą jednostkową. (3.3) jest więc ograniczeniem, nałożonym przez wymogi symetrii na postać wektora. Rozważmy kilka przypadków szczególnych.

(i) Przypuśćmy, że kryształ ma centrum symetrii. W tym przypadku

$$\left\{\underline{\underline{A}}_2 - \underline{\underline{1}}\right\} = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \text{ oraz } \underline{p} = 0.$$

Oznacza to, że kryształ posiadający centrum symetrii nie może mieć własności, reprezentowanej przez wektor, na przykład momentu pyroelektrycznego lub momentu dipolowego. Oczywiście mamy tu na myśli własności spontaniczne, wynikające z własności elementów strukturalnych i ich rozmieszczenia w komórce elementarnej. Jeśli zatem kryształ molekularny posiada C_i, a jego cząsteczki są trwałymi dipolami, to rozkład cząsteczek w komórce elementarnej musi być taki, by doprowadzało to do zerowania momentu dla całej komórki elementarnej. A zatem komórka elementarna nie może zawierać tylko jednej takiej cząsteczki. Umieszczenie kryształu w polu elektrycznym powoduje zmianę jego symetrii wypadkowej, ponieważ następuje polaryzacja cząsteczek. W wyniku tego moment dipolowy komórki elementarnej kryształu z C_i może w pewnych kierunkach nie znikać.

(ii) Kryształ posiada dwukrotną oś symetrii $C_2^{(y)}$. W tym przypadku

$$\left\{\underline{\underline{A}}_3 - \underline{\underline{1}}\right\} = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix},$$

czyli: $p_1 = p_3 = 0$, $p_2 \neq 0$.

Kryształ posiadający dwukrotną oś symetrii może mieć własność reprezentowaną przez wektor, jednak wektor ten musi być równoległy do tej

osi (o kierunku niekoniecznie równoległym do y). Taki sam wynik otrzymuje się dla zwykłej osi symetrii wyższych rzędów (p. 3.7.4). Występowanie w krysztale osi inwersyjnej $\bar{n}$ o krotności $n > 2$ powoduje natomiast znikanie wielkości fizycznej reprezentowanej przez wektor biegunowy, co można uzasadnić w następujący sposób. W zapisie macierzowym $\bar{\underline{\underline{n}}} = \underline{\underline{n}} \cdot \bar{\underline{\underline{1}}}$, w związku z czym warunek (3.5) przechodzi w warunek równoważny

$$\left\{\underline{\underline{n}} + \underline{\underline{1}}\right\} \underline{p} = 0.$$

Warunek ten dla $n \geqslant 2$ jest spełniony jedynie dla $\underline{p} = \underline{0}$. Oś inwersyjna $\bar{n} = \bar{2}$ jest identyczna z prostopadłą do niej płaszczyzną symetrii.

(iii) Wpływ płaszczyzny symetrii zilustrujemy za pomocą macierzy $\underline{\underline{A}}_6$. Mamy

$$\left\{\underline{\underline{A}}_6 - \underline{\underline{1}}\right\} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix},$$

wobec czego $p_1 \neq 0$, $p_2 \neq 0$, $p_3 = 0$. Obecność płaszczyzny σ_z powoduje, że znika składowa p_3 wektora. Ogólniejszy wynik można sformułować następująco: w krysztale z płaszczyzną symetrii różne od zera mogą być tylko te wektory, które leżą w płaszczyźnie symetrii (p. 3.7.5).

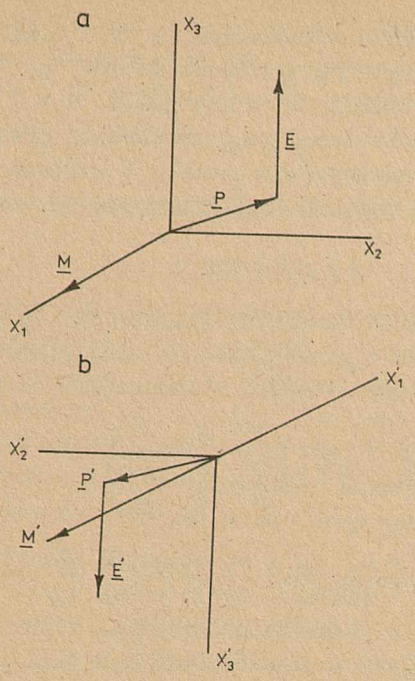
Wektory, którymi zajmowaliśmy się dotychczas, należą do grupy tak zwanych wektorów biegunowych. Takie wielkości fizyczne jak siła $\underline{F}$, wektor falowy $\underline{k}$ czy natężenie pola elektrycznego wymagają dla ich określenia podania długości, kierunku i jednego z dwóch zwrotów na prostej, na której leżą. Prócz nich można spotkać jeszcze inne wielkości wektorowe, którym przypisujemy również długość i kierunek, lecz zwrot dotyczy jednego z dwóch możliwych kierunków obrotu wokół prostej, wzdłuż której są umieszczone. Takim wielkościom odpowiadają wektory osiowe, a ich własności zilustrujemy zachowaniem się dipola w jednorodnym polu elektrycznym.

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

$$\underline{M} = \underline{p} \times \underline{E}.$$

Sytuacja ta jest przedstawiona na rys. 3.2a w prawoskrętnym układzie współrzędnych $x_1x_2x_3$, przy czym dla uproszczenia założono, że $\underline{p}$ i $\underline{E}$ leżą w płaszczyźnie x_2x_3; wektor $\underline{M}$ ma wówczas kierunek osi $+x_1$. Dokonajmy teraz inwersji układu osi współrzędnych, odpowiadającej operacji C_i, wobec czego układ przejdzie w lewoskrętny (rys. 3.2b). Zgodnie z prawem transformacji wektorów biegunowych

$$\underline{p}' = \underline{\underline{A}}_2 \underline{p} = -\underline{p}, \quad \underline{E}' = \underline{\underline{A}}_2 \underline{E} = -\underline{E},$$



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

zatem

$$\underline{M}' = (-\underline{p}) \times (-\underline{E}) = \underline{M}.$$

Widzimy, że wektor $\underline{M}$ nie zmienił zwrotu, jednak w układzie $x_1'x_2'x_3'$ ma zwrot $-x_1'$, co z punktu widzenia symetrii jest zwrotem "niewłaściwym". Jeśli bowiem zwrot $\underline{M}$ w $x_1x_2x_3$ (prawoskrętny) określa reguła śruby prawej, to zwrot $\underline{M}'$ w $x_1'x_2'x_3'$ (lewoskrętny) winien być określony regułą śruby lewej.

Wnioskujemy stąd, że prawo transformacji wektora osiowego ma postać

$$\underline{p}' = (\det \underline{A})\, \underline{A}\, \underline{p}. \tag{3.4}$$

Dla macierzy od $\underline{A}_1$ do $\underline{A}_{10}$ wyznacznik $\underline{A}$ jest równy +1, jeśli $\underline{A}$ nie zmienia skrętności układu, lub -1, jeśli układy x_i i x_i' mają skrętności przeciwne. Wobec tego warunek niezmienniczości wektora osiowego względem transformacji symetrii ma postać

$$\left\{(\det \underline{A})\, \underline{A} - \underline{1}\right\} \underline{p} = \underline{0}. \tag{3.5}$$

Wektorami osiowymi, oprócz $\underline{M}$, są wszystkie wielkości, które można wyrazić jako iloczyn wektorowy dwóch wektorów biegunowych. Prócz tego osio-

wy jest również $\underline{d\alpha}$, tj. obrót o nieskończenie mały kąt, oraz wektor natężenia pola magnetycznego $\underline{H}$. Ostatni wniosek odnośnie $\underline{H}$ wynika z postulatu niezmienności równań Maxwella względem transformacji Lorentza.

Przejdźmy do omówienia przypadków szczególnych w postaci krótkich stwierdzeń wynikających z (3.5), pozostawiając dowód tych relacji Czytelnikowi.

(i) Wielkość fizyczna reprezentowana wektorem osiowym może mieć w krysztale z centrum symetrii dowolną wartość, kierunek oraz zwrot, ponieważ

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

(ii) 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^n nie zmienia skrętności układu współrzędnych. Występowanie w krysztale osi inwersyjnej $\bar{n}$ o krotności $n \geqslant 2$ natomiast dopuszcza nie znikanie tylko niektórych składowych $\underline{p}$. Na przykład, dla operacji $\bar{4}$ (macierz $\underline{\underline{A}}_{10}$) otrzymujemy

$$\{-\underline{\underline{A}}_{10} - \underline{\underline{1}}\}\,\underline{p} = -\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 - p_2 \\ p_1 + p_2 \\ p_3\ 0 \end{pmatrix} = \underline{0},$$

czyli $p_1 = p_2 = 0$, $p_3 \neq 0$. Nie znikającą składową $\underline{p}$ jest więc tylko składowa równoległa do osi $S_4^{(z)}$.

(iii) Jeżeli kryształ posiada płaszczyznę symetrii, to nie znika jedynie składowa wektora osiowego prostopadła do tej płaszczyzny (p. 3.7.6).

3.4. Tensory biegunowe i osiowe

Przyjmowaliśmy dotąd milcząco, że w ogólnym związku

$$\underline{p} = \underline{\underline{T}}\,\underline{q} \qquad (2.1)$$

oba wektory $\underline{p}$ i $\underline{q}$ są wektorami biegunowymi. Jeśli istotnie tak jest, to $\underline{\underline{T}}$ nosi nazwę tensora biegunowego (polarnego), a zasada transformacji jego składowych przy zmianie układu współrzędnych wyraża się znanym nam już prawem (2.28). $\underline{\underline{T}}$ 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

dzy wielkościami występującymi w tym prawie. Możliwe sytuacje zestawione są w poniższej tabelce.

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

Widzimy zatem, że tensor $\underline{\underline{T}}$ ma charakter biegunowy jeśli wiąże w zależność dwa wektory o tym samym charakterze; jeśli charakter tych wektorów jest różny, to $\underline{\underline{T}}$ jest tensorem osiowym.

Podaliśmy kilka przykładów zależności typu 11 w rozdz. 2. Należy do nich związek (2.4) między wektorem indukcji elektrostatycznej $\underline{D}$ a natężeniem pola elektrycznego $\underline{E}$ lub (2.5) między gęstością prądu przewodzonego $\underline{j}$ oraz $\underline{E}$. Ponieważ oba wektory występujące w nich są biegunowe, tensor ma również charakter biegunowy. Taki sam charakter ma tensor w zależności typu 21, gdzie oba wektory mają charakter osiowy. Przykładem może być związek między wektorem indukcji magnetycznej $\underline{B}$ a natężeniem pola magnetycznego $\underline{H}$

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

lub związek między wektorami momentu pędu $\underline{J}$ a prędkością kątową $\underline{\omega}$, znany w dynamice bryły sztywnej

$$\underline{J} = \underline{\underline{I}} \cdot \underline{\omega}. \tag{3.7}$$

Zarówno tensor podatności magnetycznej w (3.6), $\underline{\underline{\mu}}$, jak i moment bezwładności w (3.7), $\underline{\underline{I}}$, mają charakter biegunowy. Biegunowy jest również tensor $\underline{\underline{c}}$, przedstawiający obrót układu współrzędnych $x_1x_2x_3$ do $x_1'x_2'x_3'$ i wiążący z sobą dwa elementarne obroty $\underline{d\alpha}$ i $\underline{d\beta}$ o nieskończenie małe kąty obrotu odpowiednio w obu tych układach współrzędnych, tzn. $\underline{d\beta}$ jest obrotem w x_i', $\underline{d\alpha}$ w x_i, a nadto $\underline{x}' = \underline{\underline{c}}\,\underline{x}$. Jest tak dlatego, że takie granicznie małe kąty obrotu możemy zdefiniować jako wektory osiowe

$$\underline{d\beta} = \underline{\underline{c}}\,\underline{d\alpha}. \tag{3.8}$$

Istnieją jednak przypadki relacji między dwoma wektorami typu 12 lub 22, w których jeden jest biegunowy, drugi osiowy. Do takiej relacji prowadzi na przykład zjawisko aktywności optycznej. Gdy płaska i spolaryzowana fala elektromagnetyczna przechodzi przez pewne kryształy, nie posiadające centrum symetrii, wówczas płaszczyzna polaryzacji promieniowania po wyjściu z takiego ośrodka ma inny kierunek, niż na wejściu. Zjawisko to występuje także wtedy, gdy wiązka promieniowania biegnie wzdłuż osi optycznej kryształu, a więc nie może być sprowadzone do zwykłej dwójłomności. Padającej wiązce odpowiada wektor $\underline{E}$, który jest biegunowy, ponieważ nie istnieje tu określony kierunek obrotu. Płaszczyzna polaryzacji ulega jednak obróceniu, przy czym możliwe są dwa kierunki obrotu: zgodnie lub przeciwnie do ruchu wskazówek na tarczy zegara. Efekt ten opisuje zatem wektor osiowy. Tensor, opisujący aktywność optyczną, jest więc tensorem osiowym.

Przejdźmy do przedstawienia własności transformacyjnych tensorów, przy czym jako macierz transformacji interesować nas będą generatory $\underline{\underline{A}}_i$ $i = 1,\ldots,10$, zestawione w tab. 3.1. Jeśli prawdziwa jest relacja (2.1) to ogólnie prawdziwy będzie również związek

$$\underline{\underline{A}}_i \, \underline{p} = (\underline{\underline{A}}_i \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_i^{-1}) \underline{\underline{A}}_i \, \underline{q} = (\underline{\underline{A}}_i \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_i^{T}) \underline{\underline{A}}_i \, \underline{q}. \tag{3.9}$$

Równość tę możemy zapisać w następujący sposób:

$$\underline{p}' = \underline{\underline{\tau}} \, \underline{q}'. \tag{3.10}$$

Dla wektorów biegunowych mamy zgodnie z (3.3) $\underline{\underline{A}}_i \, \underline{p} = \underline{p}$, oraz $\underline{\underline{A}}_i \, \underline{q} = \underline{q}$, zatem tensor biegunowy transformuje się zgodnie z prawem

$$\underline{\underline{\tau}} = (\underline{\underline{A}}_i \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_i^{T}) = \underline{\underline{T}}. \tag{3.11}$$

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

$$\underline{\underline{A}}_i \, \underline{p} = (\det \underline{\underline{A}}_i)(\underline{\underline{A}}_i \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_i^{T}) \underline{\underline{A}}_i \, \underline{q},$$

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

$$\underline{\underline{\tau}} = (\det \underline{\underline{A}}_i)(\underline{\underline{A}}_i \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_i^{T}) = \underline{\underline{T}}. \tag{3.12}$$

(3.12) przedstawia prawo transformacji tensora osiowego. Ma ono tę samą postać co (3.11), jeśli wyznacznik macierzy generatora jest równy +1.

Prawa (3.11) i (3.12) prowadzą do określonych związków między składowymi tensorów. Rozważmy te relacje dla ważniejszych typów generatorów $\underline{\underline{A}}_1 \cdots \underline{\underline{A}}_{10}$.

(i) Centrum symetrii I. Zastosowanie do tensora biegunowego transformacji macierzą $\underline{\underline{A}}_2$ prowadzi do wyniku

$$\underline{\underline{A}}_2 \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_2^T = \underline{\underline{T}},$$

czyli obecność centrum symetrii w krysztale nie nakłada żadnych ograniczeń na składowe tensora biegunowego. Jest tak dlatego, że geometryczny obraz tego tensora - kwadryka - jest zawsze centrosymetryczny, wobec czego obecność (lub brak) tego elementu symetrii w krysztale niczego nowego do symetrii kwadryki nie wnosi. Sześć różnych i niezerowych składowych tensora symetrycznego odpowiada sześciu stopniom kwadryki w krysztale trójskośnym: długości trzech osi głównych (3 wektory) oraz ich orientacji względem osi abc^x (3 kąty).

Jeśli $\underline{\underline{T}}$ jest tensorem osiowym, to $\det \underline{\underline{A}}_2 = -1$ i zgodnie z (3.12) otrzymujemy

$$-\underline{\underline{A}}_2 \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_2^T = \underline{\underline{T}}, \text{ czyli } \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{0}}.$$

Wynik ten oznacza, iż tensor osiowy znika w krysztale posiadającym centrum symetrii, tj. kryształ taki nie może na przykład powodować skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego.

(ii) Dwukrotna oś symetrii równoległa do osi krystalograficznej b $C_2^{(y)}$. Dla tensora biegunowego otrzymujemy

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

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

Widzimy, że 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 krysztale posiadającym dwukrotną oś symetrii $C_2^{(y)}$ jest zatem

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{31} & 0 & T_{33} \end{pmatrix}. \qquad (3.13)$$

Cztery różne i niezerowe składowe odpowiadają czterem stopniom swobody kwadryki w krysztale, należącym do układu jednoskośnego: długości trzech osi głównych (3 wektory) oraz orientację osi kwadryki leżących w płaszczyźnie ac (1 kąt, por. rys. 2.11). Ponieważ $\det \underline{\underline{A}}_3 = +1$, ograniczenia nałożone przez $C_2^{(y)}$ na składowe tensora osiowego są takie same, jak dla tensora biegunowego.

(iii) Płaszczyzna symetrii σ_y. Temu operatorowi odpowiada macierz $\underline{\underline{A}}_5$, a transformacja prowadzi do następującego wyniku:

$$\underline{\underline{A}}_5 \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_5^T = \begin{pmatrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}. \tag{3.14}$$

Również i w tym przypadku znikają cztery składowe tensora i to te same, co poprzednio. Obecność w krysztale płaszczyzn symetrii σ_y wymusza więc postać (3.13) tensora biegunowego. Łatwo się przekonać, że zastosowanie dwukrotnej osi symetrii $C_2^{(z)}$ lub płaszczyzny σ_z prowadzi do podobnego wyniku: cztery składowe tensora muszą się zerować, jednak inne niż w (3.14). Przeprowadzenie odpowiednich rachunków pozostawiamy Czytelnikowi.

Prawo transformacji tensora osiowego łatwo otrzymać z (3.14). Ponieważ $\det \underline{\underline{A}}_5 = -1$, zatem znikają te składowe tensora osiowego $\underline{\underline{T}}_o$, które dla tensora biegunowego $\underline{\underline{T}}_b$ były różne od zera. Ogólną postacią $\underline{\underline{T}}_o$ w przypadku obecności σ_y jest więc

$$\underline{\underline{T}}_o = \begin{pmatrix} 0 & T_{12} & 0 \\ T_{21} & 0 & T_{23} \\ 0 & T_{32} & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.15}$$

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

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

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

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

$$T_{11} = T_{22} = T_{33} = A,$$
$$T_{12} = T_{23} = T_{31} = B. \tag{3.16}$$

Wobec tego w ogólnej postaci tensora biegunowego

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix} \tag{3.17}$$

występują tylko dwie składowe niezależne. Odpowiada to dwóm stopniom swobody kwadryki obrotowej wokół osi [111]. Niekonwencjonalna postać (3.17) bierze się stąd, że trzykrotna oś obrotu [111] nie pokrywa się z żadną z osi współrzędnych. Możemy jednak (3.17) sprowadzić do postaci przekątniowej za pomocą odpowiednio dobranej transformacji (p. 3.7.7), a wtedy fakt, że obrazem (3.17) jest kwadryka obrotowa, stanie się bezpośrednio dostrzegalny. Wyznacznik macierzy $\underline{\underline{A}}_8$ równy jest +1, przeto (3.17) jest zarazem ogólną postacią tensora osiowego. Jest ogólną własnością osi symetrii C_n, że operacje C_n^m, $m = 1,2,\ldots,n-1$ nie zmieniają skrętności układu współrzędnych.

Relacje między składowymi $\underline{\underline{T}}$ i ogólną postać kwadryki w krysztale posiadającym oś C_n przy $n > 2$ możemy otrzymać w bardziej bezpośredni sposób, jeśli jako generator wybierzemy $\underline{\underline{A}}_9$. Macierz ta odpowiada czterokrotnej osi symetrii o kierunku równoległym do x_3. W tym przypadku mamy

$$\underline{\underline{A}}_9 \, \underline{\underline{T}} \, \underline{\underline{A}}_9^T = \begin{pmatrix} T_{22} & -T_{21} & T_{23} \\ -T_{12} & T_{11} & -T_{13} \\ T_{32} & -T_{31} & T_{33} \end{pmatrix}.$$

Stąd

$$T_{11} = T_{22} = A, \quad T_{33} = B,$$
$$T_{12} = -T_{21} = T_{21}, \text{ czyli } T_{12} = T_{21} = 0,$$
$$T_{13} = T_{23} = -T_{13}, \text{ czyli } T_{13} = T_{31} = 0,$$

oraz

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

Ogólna postać tensora jest więc następująca:

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}, \tag{3.18}$$

a jej obrazem jest kwadryka obrotowa wokół x_3.

(v) Inwersyjna oś symetrii S_4. Zastosowanie operacji symetrii $\underline{\underline{A}}_{10}$ do tensora biegunowego prowadzi do znanego już nam wyniku (3.18). Do nowego rezultatu doprowadzi nas natomiast poddanie transformacji tensora osiowego za pomocą $\underline{\underline{A}}_{10}$. Korzystając z (3.18) otrzymamy

$$(\det \underline{\underline{A}}_{10})\underline{\underline{A}}_{10}\,\underline{\underline{T}}_o\underline{\underline{A}}_{10}^{T} = \begin{pmatrix} -T_{22} & T_{21} & -T_{23} \\ T_{12} & -T_{11} & T_{13} \\ -T_{32} & T_{31} & -T_{33} \end{pmatrix} = \underline{\underline{T}}_o .$$

Wynikają stąd następujące warunki dla składowych T_{ik}:

$$T_{11} = -T_{22}, \quad T_{33} = 0,$$

$$T_{13} = T_{31} = 0, \quad T_{23} = T_{32} = 0.$$

Ogólną postacią tensora osiowego w tym przypadku będzie zatem

$$\underline{\underline{T}}_o = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & 0 \\ T_{12} & -T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.19}$$

Podsumowanie dyskusji wpływu symetrii na postać biegunowego tensora drugiego rzędu przedstawione zostało w tab. 3.2. Obok zbiorów generatorów wymienionych w wierszach, z których każdy odpowiada innej klasie w określonym układzie krystalograficznym (p. 3.7.1), podano postać tensora w ogólnym układzie współrzędnych $x_1x_2x_3$. Póstać ta jest charakterystyczna dla wszystkich klas określonego układu, a pewnym wyjątkiem od tej reguły mogą być klasy układu jednoskośnego, gdzie orientację osi dwukrotnej wybiera się najczęściej $2 \parallel x_2$, lecz niekiedy $2 \parallel x_3$. Ma to wpływ na wybór tych czterech składowych, które muszą być równe zeru. W układach trygonalnych, tetragonalnych i heksagonalnych wspólna postać tensora zgodna jest z wymogami głównej osi symetrii, $C_n \parallel x_3$ lub $S_n \parallel x_3$, przy $n > 2$. W obrazie geometrycznym odpowiada jej kwadryka obrotowa wokół x_3, której symetria już z natury rzeczy obejmuje pozostałe elementy symetrii. Nie ma takich cech ogólnych tensor osiowy. Ze względu na występowanie czynnika $\det \underline{\underline{A}} = \pm 1$ warunki zerowania się składowych

Tabela 3.2

Postać tensora biegunowego w poszczególnych układach krystalograficznych w ogólnym układzie współrzędnych $x_1x_2x_3$

Układ krystalograficzny	Generatory	Postać tensora	Liczba niezależnych składników	Rodzaj kwadryki
Trójskośny	$\mathbb{A}_1$ $\mathbb{A}_2$	$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ & T_{22} & T_{23} \\ & & T_{33} \end{pmatrix}$	6	Elipsoida trójosiowa, brak korelacji z osiami krystalograficznymi
Jednoskośny	$\mathbb{A}_3$ ($\mathbb{A}_4$) $\mathbb{A}_5$ ($\mathbb{A}_6$) $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_3$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ & T_{22} & 0 \\ & & T_{33} \end{pmatrix}$	4	Elipsoida trójosiowa, jedna z osi $\parallel x_2$ (x_3)
Rombowy	$\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_4$ $\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_5$ $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_4$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ & T_{22} & 0 \\ & & T_{33} \end{pmatrix}$	3	Elipsoida trójosiowa z osiami $\parallel x_1$, $\parallel x_2$, $\parallel x_3$
Trygonalny	$\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_5$, $\mathbb{A}_7$ $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_7$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ & T_{11} & 0 \\ & & T_{33} \end{pmatrix}$	2	Elipsoida obrotowa wokół osi x_3
Tetragonalny	$\mathbb{A}_9$; $\mathbb{A}_{10}$, $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_9$; $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_9$; $\mathbb{A}_5$, $\mathbb{A}_9$; $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_{10}$; $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_9$			
Heksagonalny	$\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_6$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_5$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_6$, $\mathbb{A}_7$; $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_3$, $\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_7$			
Regularny	$\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_8$; $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_4$, $\mathbb{A}_8$; $\mathbb{A}_8$, $\mathbb{A}_9$; $\mathbb{A}_{10}$, $\mathbb{A}_8$; $\mathbb{A}_2$, $\mathbb{A}_9$, $\mathbb{A}_8$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ & T_{11} & 0 \\ & & T_{11} \end{pmatrix}$	1	Kula

$\underline{\underline{T}}$ z punktu widzenia wymogów symetrii są różne dla różnych klas krystalograficznych w obrębie tego samego układu. Z tych powodów w tab. 3.2 nie zamieszczono postaci tego typu tensorów.

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

Tabela 3.3

Prawa transformacji wielkości fizycznych

	$x_1x_2x_3 \longrightarrow x_1'x_2'x_3'$	$x_1'x_2'x_3' \longrightarrow x_1x_2x_3$
Skalar	$b' = b$	$b = b'$
Wektor biegunowy	$\underline{p}' = \underline{\underline{c}}\,\underline{p}$	$\underline{p} = \underline{\underline{c}}^T\,\underline{p}'$
Wektor osiowy	$\underline{p}' = (\det \underline{\underline{c}})\underline{\underline{c}}\,\underline{p}$	$\underline{p} = (\det \underline{\underline{c}})\underline{\underline{c}}^T\,\underline{p}'$
Tensor biegunowy	$\underline{\underline{t}} = \underline{\underline{c}}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{c}}^T$	$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{c}}^T\,\underline{\underline{t}}\,\underline{\underline{c}}$
Tensor osiowy	$\underline{\underline{t}} = (\det \underline{\underline{c}})\underline{\underline{c}}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{c}}^T$	$\underline{\underline{T}} = (\det \underline{\underline{c}})\underline{\underline{c}}^T\,\underline{\underline{t}}\,\underline{\underline{c}}$

Przy omawianiu symetrii grup punktowych oraz własności 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. W takim razie grupę punktową symetrii cylindra nieruchomego 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.

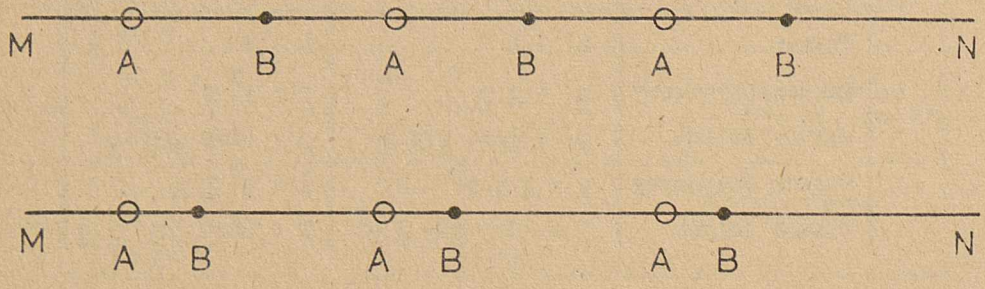
Stożek nieruchomy ma symetrię ∞mm, natomiast stożek obracający się wokół osi ma symetrię ∞.

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, na przykład kula wykonana z roztworu cukru w wodzie. Poza tym taką symetrię ma tak zwana wielkość pseudo-skalarna, której odpowiada figura "lewoskrętna" lub "prawoskręt-

na", 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 E, wektor polaryzacji kryształu P, dipolowy moment elektryczny p.

Wektor osiowy ma symetrię obracającego się cylindra, czyli ∞/m. Do grupy takich wielkości należy, na przykład, wektor natężenia pola magnetycznego H, wektor indukcji magnetycznej B, namagnesowania I lub momentu magnetycznego M.



Rys. 3.3. Rozkład atomów wzdłuż osi niepolarnej i polarnej

Ważnym pojęciem jest kierunek polarny w krysztale. Rozważmy prostą MN, na której rozmieszczone są atomy A i B w jednakowych odległościach (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 MN periodycznie lecz w niejednakowych odstępach, to odległość AB widziana wzdłuż MN będzie inna, niż w kierunku NM. Kierunek MN jest więc w takim przypadku polarny. Kierunki polarne w krysztale mają symetrię wektora polarnego ∞mm lub niższą, tj. symetria takiego wektora może być podgrupą ∞mm.

Możliwość wystąpienia kierunku polarnego w krysztale zależy od grupy punktowej, do której należy kryształ. Na przykład, obecność centrum symetrii w krysztale od razu wyklucza możliwość istnienia kierunku polarnego, ale nawet bez obecności centrum symetrii nie wszystkie kryształy mają własności polarne. Z tego punktu widzenia 32 klasy krystalograficzne możemy podzielić na trzy następujące grupy:

(i) 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, mm2, 3m, 4mm, 6mm. Użyte tu symbole klas objaśnione są w p. 3.7.1. Oznaczenia grup przestrzennych omawiane są w rozdz. 3.5. I tak w układzie trójskoś-

nym możemy mieć jedną tylko grupę przestrzenną całkowicie asymetryczną: P1. Jeśli cząsteczka w komórce elementarnej (Z = 1) ma moment dipolowy $\underline{p}_i \neq 0$, to komórka elementarna, a zatem i cały kryształ, będzie wykazywać spontaniczną polaryzację $\underline{P} \neq 0$ o kierunku $\underline{P}$ równoległym do $\underline{p}_i$. 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: mm2, $Pmc2_1$, Pcc2, Pma2, $Pca2_1$, Pnc2, $Pmn2_1$, Pba2, $Pna2_1$, Pnn2, Cmm2, $Cmc2_1$, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2. W układzie tetragonalnym oś unipolarną, równoległą do z, wykazują kryształy należące do następujących grup przestrzennych: P4, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, I4, $I4_1$, P4mm, P4bm, $P4_2nm$, P4cc, P4nc, $P4_2mc$, $P4_2bc$, I4mm, I4cm, $I4_1md$, $I4_1cd$, $P4_2cm$.

Nieznikający moment elektryczny mogą mieć wreszcie kryształy o następujących grupach przestrzennych układu trygonalnego i heksagonalnego P3, $P3_1$, $P3_2$, R3, P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c, P6, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$, $P6_4$, P6mm, P6cc, $P6_3cm$, $P6_3mc$.

(ii) Klasy krystalograficzne, w których występuje centrum symetrii a więc krystalizujące w nich substancje nie mogą wykazywać różnego od zera dipolowego momentu elektrycznego pod nieobecność pola elektrycznego. Klas tych jest 11. $\bar{1}$, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, $\bar{3}$, $\bar{3}$/m, 6/m, 6/mmm, m3, m3m.

(iii) Pozostałe 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 własnościach polarnoobojętnych. Ewentualne kierunki polarne są w nich związane relacjami symetrii, 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 stosunku do kryształów molekularnych. Są one bowiem w ogromnej większości diamagnetykami, a tylko niektóre z nich mają własności paramagnetyczne. Czytelnika zainteresowanego własnościami klas magnetycznych odsyłamy do innych prac, na przykład [2].

3.5. Symetria grup przestrzennych

Sieć przestrzenna jest podstawowym pojęciem w krystalografii. Powstaje ona przez powtarzanie podstawowych wektorów sieci $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$ (ozna-

Tabela 3.4

Typy komórek Bravaisa

Liczba i możliwe typy komórki	Typ komórki / Układ krystalograficzny	P	C	I	F	Parametry sieci
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					$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$

czanych często też przez $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$), odpowiednio w trzech kierunkach przestrzeni. Wektory te mogą zawierać z sobą kąty α, β, γ dowolne, lecz przyjmujące niekiedy wartości 60, 90 lub 120°. Powstaje w ten sposób nieskończony zbiór punktów wyznaczony przez końce wektorów

$$\underline{r} = n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2 + n_3\underline{a}_3, \qquad (3.20)$$

zwanych wektorami sieci (prostej). Liczby n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi lub zerem. Sieć przestrzenna jest więc tworem geometrycznym, zaś rzeczywistą strukturę kryształu (idealnego) obejmującą geometryczny zbiór położeń atomów, jonów lub cząsteczek, z których składa się kryształ, możemy rozumieć jako periodyczną konstrukcję wpisaną w jedną z możliwych sieci przestrzennych. Równoległościan, zbudowany na trzech niekoplanarnych wektorach $\underline{a}_i$, odzwierciedla symetrię sieci przestrzennej i odpowiada komórce elementarnej w rzeczywistej strukturze kryształu. Bravais wykazał, że można skonstruować tylko czternaście różnych typów równoległościanów, noszących nazwę komórek Bravais i zestawionych w tab. 3.4. Sieć przestrzenną możemy więc rozumieć także jako periodyczne powtarzanie w trzech kierunkach jednej z czternastu komórek Bravaisa przy zachowaniu warunku ciasnego wypełniania przestrzeni; powstaje w ten sposób czternaście typów sieci Bravaisa. Nie wystarczają one jednak do utworzenia wszystkich możliwych grup przestrzennych.

Prócz komórek prymitywnych, zawierających elementy strukturalne tylko w narożach komórki Bravaisa, istnieją również komórki złożone, zawierające te elementy w dodatkowych położeniach (środki ścian lub środek równoległościanu). Możliwe typy centrowania komórek Bravaisa zastawione są w tab. 3.5. Tabela 3.4 przedstawiona została skrótowo, w tym sensie, że wszystkie trzy typy centrowania: A, B lub C umieszczone są w jednej kolumnie. W obu tabelach zastosowano najczęściej dziś używaną symbolikę, wprowadzoną przez Hermanna i Mauguina.

W sieci przestrzennej pojawia się nowy rodzaj symetrii, wynikający z definicji sieci - symetria translacyjna. Jeśli przez $T(\underline{r}_1)$ i $T(\underline{r}_2)$ oznaczymy operację przesunięcia odpowiednio o wektor $\underline{r}_1$ lub $\underline{r}_2$, typu (3.20), to przesunięcie dla sumy wektorów możemy zapisać w następujący sposób:

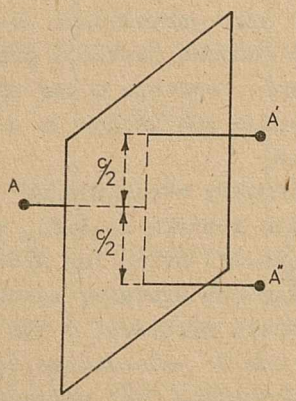
$$T(\underline{r}_1 + \underline{r}_2) = T(\underline{r}_1)\,T(\underline{r}_2) = T(\underline{r}_2)\,T(\underline{r}_1). \qquad (3.21)$$

Zbiór wszystkich operacji translacji tworzy więc nieskończoną grupę abelową ze względu na dodawanie. Operacja translacji przemienna jest również z każdą inną operacją, na przykład z obrotem wokół osi C_n lub odbiciem w płaszczyźnie symetrii σ.

Tabela 3.5

Typy centrowania komórek Bravaisa

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

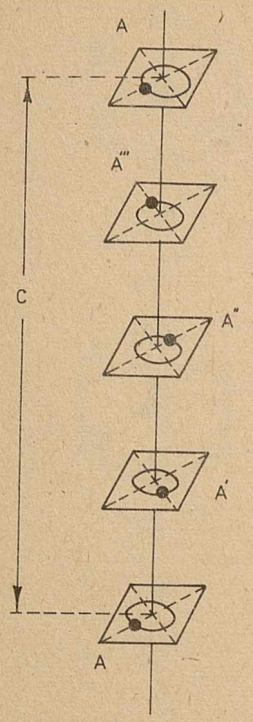


Rys. 3.4. Działanie płaszczyzny poślizgu typu c

Wzajemne powiązania elementów strukturalnych w idealnej strukturze kryształu wskazują, że prócz znanych nam już relacji między nimi, polegających na odbiciu w centrum lub płaszczyźnie symetrii, przemieszczeniu zwykłą lub inwersyjną osią obrotu, wreszcie operacją translacji, należy wyróżnić jeszcze dwa nowe elementy symetrii. Są nimi płaszczyzna poślizgu oraz oś śrubowa. Te dwa elementy nie występują w grupach punktowych. Grupy przestrzenne powstają więc przez spójne połączenie grup operacji symetrii, właściwych grupom punktowym, z symetrią translacyjną oraz 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 (1/2)$\underline{a}$ (płaszczyzna typu a), (1/2)$\underline{c}$ (płaszczyzna typu c) lub (1/2)($\underline{a}$ + $\underline{b}$) (płaszczyzna typu n). Przykład działania płaszczyzny poślizgu 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 przesunięcia o ułamek m/n periodu w kierun-

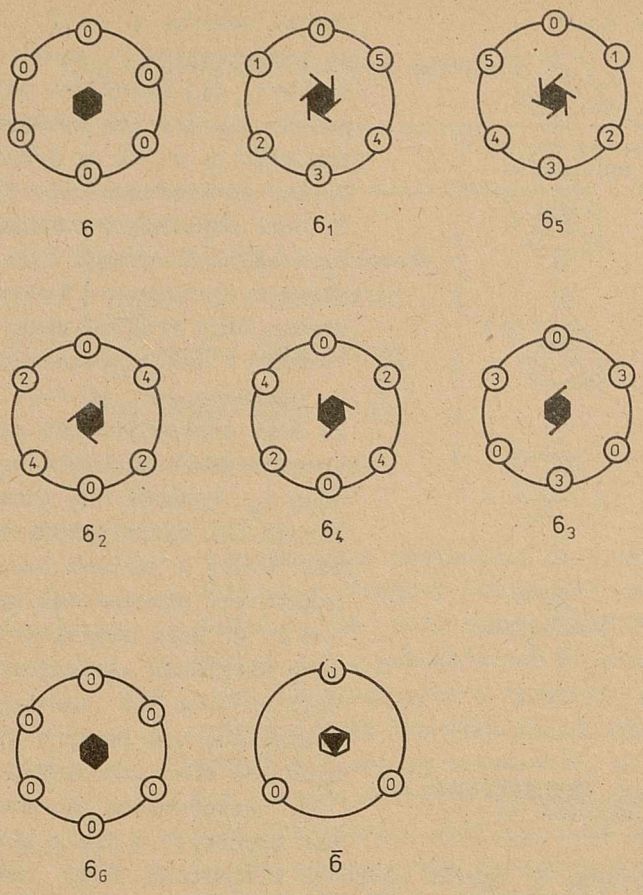


Rys. 3.5. Prawoskrętna oś śrubowa 4_1

ku osi obrotu; n = 1,2,...,m-1. Zgodnie z tą nomenklaturą 2_1 oznacza dwukrotną oś śrubową. Jej działanie polega na obrocie punktu w położeniu ogólnym o 180° i przesunięciu go o 1/2 a, 1/2 b lub 1/2 c, zależnie od kierunku osi. Trzykrotne osie śrubowe mogą być dwojakiego rodzaju: 3_1 i 3_2. Jeśli pierwszą z nich nazwiemy prawoskrętną, to drugą - lewoskrętną. Czterokrotne osie śrubowe mogą być typu 4_1 i 4_3 (prawo- i lewoskrętna) oraz 4_2. Działanie 4_1 pokazane jest na rys. 3.5. Sześciokrotne osie śrubowe tworzą następujące pary osi enancjomerficznych: 6_1 i 6_5, 6_2 i 6_4 oraz 6_3. Rysunek 3.6 jest ilustracją możliwych osi sześciokrotnych w rzucie wzdłuż osi. Cyfry w kółkach oznaczają wysokość punktu nad płaszczyzną rzutu w jednostkach 1/6 c. $\bar{6}$ jest sześciokrotną osią inwersyjną o działaniu analogicznym do $\bar{4}$ (por. s. 82). Rysunek 3.7 ilustruje działanie wszystkich możliwych w grupach przestrzennych osi oraz ich symbole graficzne.

Występowanie płaszczyzn poślizgu oraz osi śrubowych w wielu grupach przestrzennych sprawia, iż oprócz operacji translacji T(r) istnieją również przesunięcia typu T(m/n c). Nie należą one jednak do grupy operacji translacji, o której była mowa na początku tego rozdziału.

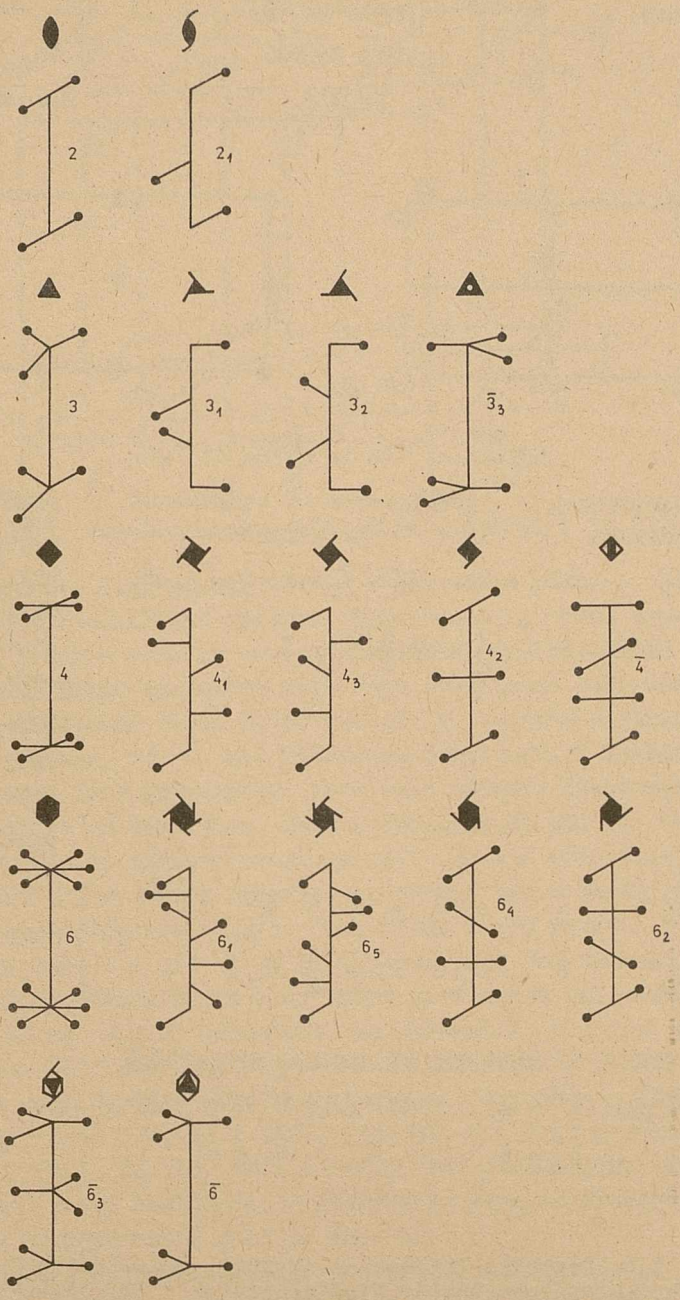
Oznaczenia grup przestrzennych zawierają kilka symboli, z których pierwszy determinuje typ komórki elementarnej według klasyfikacji Bravaisa: P, A, B, C, I, F (tab. 3.5) lub R. Dalsze symbole oznaczają generatory grupy przestrzennej, przy czym najpierw wymienia się oś główną, zwykle o najwyższej krotności, z podaniem jej składowej translacyjnej jeśli jest to oś śrubowa, następnie symbole pozostałych osi i płaszczyzn symetrii. Odstępstwo od tej zasady występuje tylko w trzech klasach układu regularnego: T = 23, T_h = m3 oraz O_h = m3m. W 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 płaszczyzny symetrii. Wykaz wszystkich możliwych 230 grup przestrzennych można znaleźć w monografiach z zakresu rentgenografii strukturalnej, ponadto w Międzynarodowych tabelach rentgenografii i krystalogra-



Rys. 3.6. Możliwe osie sześciokrotne

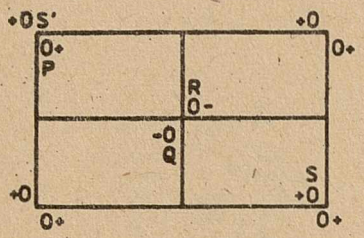
fii [3], gdzie podane są również wszystkie istotne informacje potrzebne do ustalenia rodzaju i położenia w przestrzeni wszystkich elementów symetrii, właściwych określonej grupie przestrzennej.

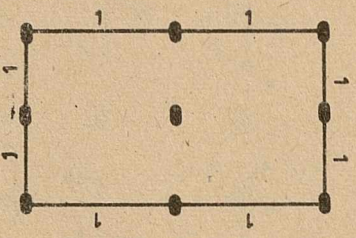
Dla przykładu jedna strona Tabel, obejmująca jedną z grup przestrzennych układu ortorombowego $P2_12_12$, przedstawiona jest w oryginalnej wersji na rys. 3.8. U góry z lewej strony umieszczony jest symbol grupy w skróconym brzmieniu, w środku symbol pełny (w tym przypadku ten sam). Z prawej strony podano symbol tak zwanej grupy ilorazowej (factor group), jaką otrzymuje się z grupy przestrzennej po opuszczeniu wszystkich operacji translacji. Tym samym płaszczyzny poślizgu przechodzą w płaszczyzny zwierciadlane, a osiom śrubowym odpowiadają zwykłe osie obrotu. Znajomość grupy ilorazowej ma podstawowe znaczenie w ilościowej interpretacji własności fizycznej kryształu z punktu widzenia geometrycz-



Rys. 3.7. Osie symetrii występujące w grupach przestrzennych

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





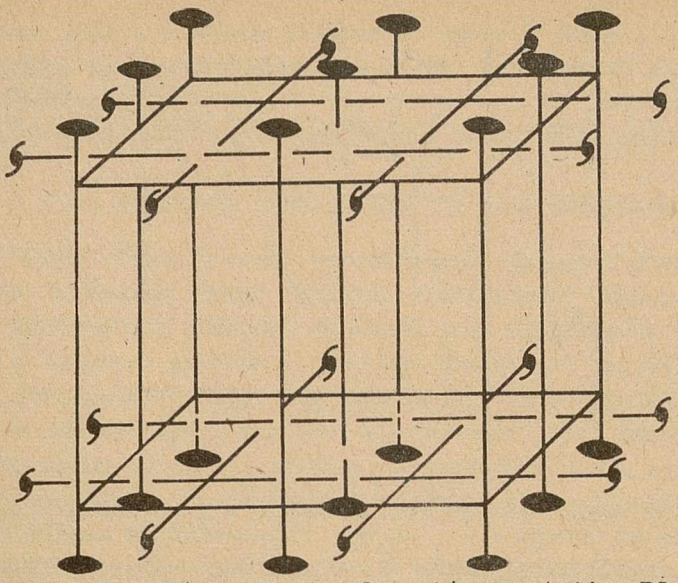
Origin at 112 in plane of 2_12_1

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: 0kl: h0l: hk0: } No conditions h00: h = 2n 0k0: k = 2n 00l: No cond.
2	b	2	$0\ \frac{1}{2}\ z, \frac{1}{2}\ 0\ \bar{z}$	Special: as above, plus hk0: h+k = 2n
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; $c' = c$, $a' = a$

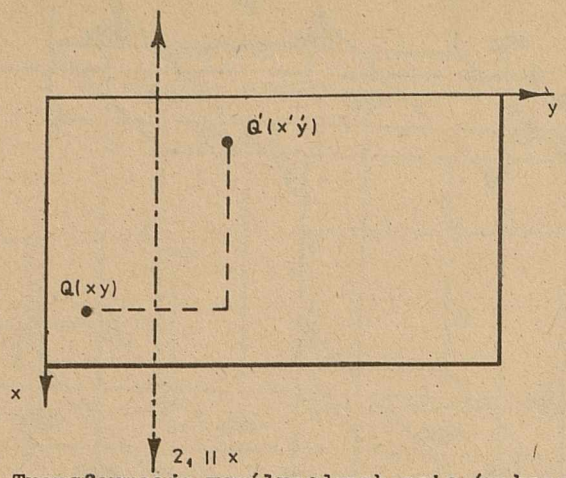
Rys. 3.8. Przykład informacji o grupie przestrzennej $P2_12_12$ (Międzynarodowe tabele rentgenografii i krystalografii)



Rys. 3.9. Współistnienie elementów symetrii w $P2_12_12$

nego rozmieszczenia cząsteczek, o czym będzie mowa później. Pierwszy z rysunków ilustruje rozkład w komórce elementarnej punktów symetrycznie równoważnych, drugi - rozkład samych elementów symetrii. Układ osi współrzędnych we wszystkich rysunkach tego typu obowiązuje taki sam, jak w rzucie stereograficznym (tab. 3.1), tj. oś x biegnie w stronę Czytelnika, oś y w prawo, oś z nad płaszczyznę rysunku. Z symbolu grupy widać, że komórka jest prymitywna. Dwie osie śrubowe równoległe są do x oraz 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 $2_1 \parallel x$ przechodzi przez punkty $y = 1/4$ (ułamek periodu) lub $y = 3/4$ i $z = 0$, jeśli przy jej symbolu nie podano żadnej liczby. Umieszczenie przy znaku graficznym osi ułamka np. 1/4 oznaczałoby, że oś $2_1 \parallel x$ przechodzi na wysokości $z = 1/4$ nad płaszczyzną rysunku. Podobnie osie $2_1 \parallel y$ przechodzą przez punkty $y = 1/4$ i $y = 3/4$ i $z = 0$. Obie pary przecinają się w punktach (1/4, 1/4, 0) (1/4, 3/4, 0), (3/4, 1/4, 0) i (3/4, 3/4, 0). Oś $2 \parallel z$ przechodzi przez punkty (0, 0), (1/2, 0), (0, 1/2) i (1/2, 1/2) płaszczyzny xy i nie przecina żadnej z osi śrubowych. Przestrzenny rozkład elementów symetrii w $P2_12_12$ przedstawiony jest na rys. 3.9.

Jeśli komórka elementarna w grupie przestrzennej $P2_12_12$ wypełniona jest elementami strukturalnymi całkowicie pozbawionymi symetrii (symetria 1), to ich liczba nie może przekraczać cztery. Muszą ponadto zajmować położenia ogólne, gdyż tylko te położenia są całkowicie asymetrycz-



Rys. 3.10. Transformacje współrzędnych osią śrubową $2_1 \parallel x$

ne. Przypiszmy środkowi elementu P współrzędne xyz; wskutek działania elementów symetrii środki pozostałych elementów Q, R, S zajmą pozycje

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

Dla przykładu transformacja $Q \rightarrow Q'$ za pomocą $2_1 \parallel x$ jest pokazana na rys. 3.10. Współrzędne wszystkich punktów podane są na rys. 3.8 jako położenia c z tym, że punkt S zastąpiono przez translacyjnie równoważny punkt S'. Widzimy, że wychodząc z jednego punktu P w położeniu ogólnym otrzymujemy trzy dodatkowe punkty przez zastosowanie operacji symetrii, odpowiadających grupie przestrzennej. Przekształcenia te omówimy bardziej szczegółowo w następnym rozdziale.

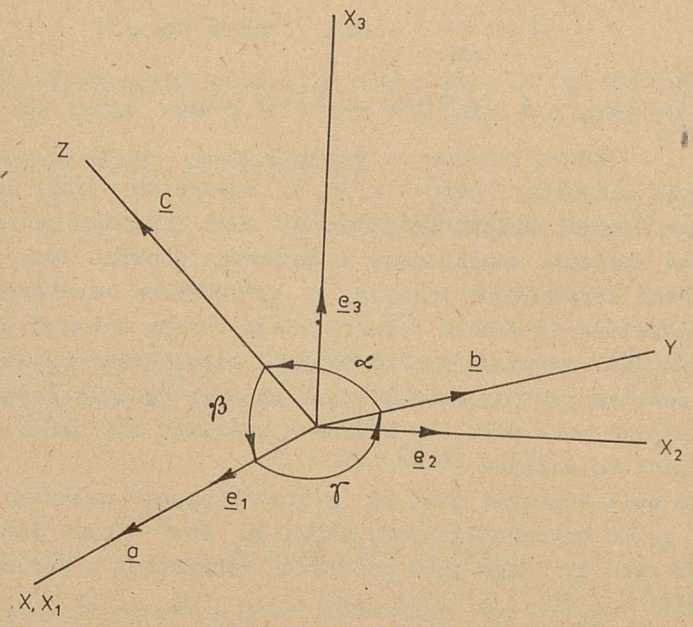
Jeśli kryształ o grupie przestrzennej $P2_12_12$ jest zbudowany z cząsteczek, wykazujących dwukrotną oś obrotu (symetria 2), to komórka elementarna może zawierać tylko dwie takie cząsteczki. Zajmują one wówczas położenia szczególne b lub a i muszą być tak zorientowane, by ich oś dwukrotna pokrywała się z osią dwukrotną kryształu. Jest to ilustracja znanej zasady, że cząsteczka zajmująca w krysztale punkt (węzeł) o określonej symetrii musi mieć przynajmniej symetrię tego węzła.

W niektórych grupach przestrzennych zdarza się, że komórka elementarna jest wypełniona przez dwa zbiory punktów. W obrębie każdego zbioru położenia punktów są związane relacjami symetrii, obowiązującymi w danej ilorazowej grupie symetrii, jednak nie ma żadnych relacji między

położeniami punktu w jednym zbiorze i punktu w zbiorze drugim. Mówi się że oba zbiory są symetrycznie niezależne. Sytuacja ta ma ważne znaczenie w zastosowaniu modelu gazu zorientowanego do interpretacji własności fizycznych kryształów, o czym będzie mowa w następnych rozdziałach.

3.6. Położenia punktów symetrycznie równoważnych

Położenia atomów w sieci przestrzennej (komórce elementarnej) możemy odnosić do ukośnokątnego (krystalograficznego) układu współrzędnych x, y, z. 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 ani w licznych problemach numerycznych, ani przy wykonywaniu rzutu struktury na określoną płaszczyznę krystalograficzną. Z tego powodu najczęściej dokonuje się ortogonalizacji układu ukośnokątnego do kartezjańskiego i prawoskrętnego układu współrzędnych $x_1x_2x_3$. Zagadnienie to przedstawimy krótko dla trój- i jednoskośnego układu krystalograficznego.



Rys. 3.11. Ortogonalizacja trójskośnego układu współrzędnych

Grupy przestrzenne w układzie trójskośnym mogą być albo całkowicie asymetryczne (jeśli pominąć symetrię translacyjną), albo posiadać centrum symetrii C_i. W takim przypadku ortogonalizacji układu możemy dokonać w zasadzie dowolnie. Jednak najczęściej stosowany sposób przedsta-

wiony jest na rys. 3.11. Przyjmuje się mianowicie $x_1 \parallel x$, x_2 w płaszczyźnie xy, zaś $x_3 \perp x_1, x_2$. Jeśli $\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3$ są wektorami jednostkowymi w układzie x_i a xyz jest prawoskrętny, to kryterium właściwego wyboru x_3 jest $\underline{e}_3 \cdot \underline{c} > 0$. Oczywiście także $\underline{e}_3 = \underline{e}_1 \times \underline{e}_2$. Dla dowolnego wektora $\underline{R}$ mamy następujący związek między współrzędnymi xyz i $x_1x_2x_3$:

$$\underline{R} = x\,\underline{a} + y\,\underline{b} + z\,\underline{c} = x_1\underline{e}_1 + x_2\underline{e}_2 + x_3\underline{e}_3. \qquad (3.22)$$

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

$$\begin{aligned} x_1 &= xa + yb\cos\gamma + zc\cos\beta, \\ x_2 &= yb\sin\gamma + zcA, \\ x_3 &= z\,c\,B. \end{aligned} \qquad (3.23)$$

gdzie

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

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

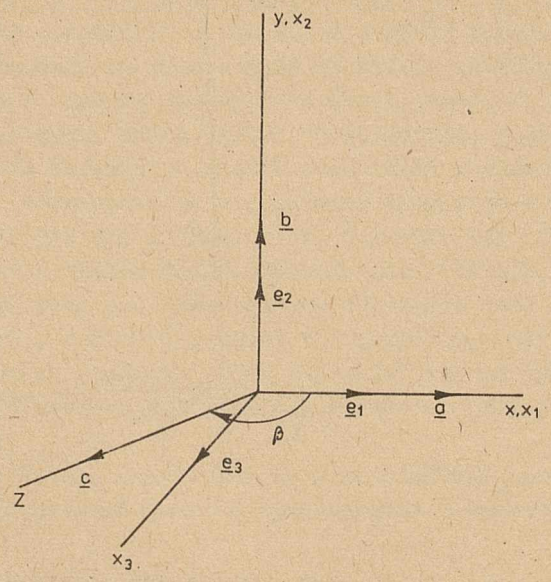
Na podstawie znajomości kątów α, β, γ, zawartych między parami osi krystalograficznych układu trójskośnego oraz długości periodów a, b, c możemy więc zamienić współrzędne ukośnokątne punktu xyz, podawane zwykle w pracach krystalograficznych, na ortogonalne współrzędne $x_1x_2x_3$.

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 oś y, zaś kierunek poślizgu jest równoległy do a, to ortogonalizujemy układ do abc^x (rys. 3.12). Orientacja nowych osi x_i dana jest macierzą, wynikającą z zastosowania relacji (3.23)

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

(3.24)



Rys. 3.12. Ortogonalizacja jednoskośnego układu współrzędnych przy kierunku poślizgu a

Przekształcenie układu współrzędnych ma wówczas postać

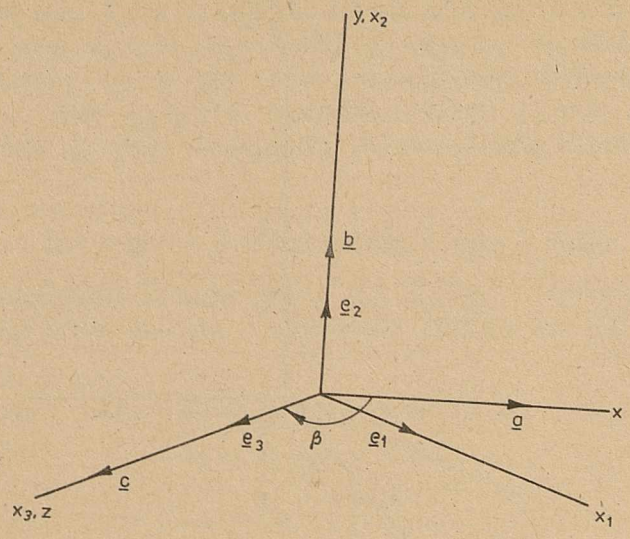
$$x_1 = xa + zc \cos \beta,$$
$$x_2 = yb, \qquad (3.25)$$
$$x_3 = zc \sin \beta.$$

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

$$x_1 = xa \sin \beta,$$
$$x_2 = yb, \qquad (3.26)$$
$$x_3 = xa \cos \beta + zc.$$

W grupach przestrzennych z poślizgiem typu n, a więc w kierunku jednych z przekątnych ścian komórki elementarnej, nie jest możliwa ortogonalizacja układu bez naruszenia kierunku poślizgu. Jest wówczas rzeczą obojętną, czy wybierzemy układ $a^x bc$, czy abc^x - w każdym z tych układów można jednak łatwo wyznaczyć nowy kierunek poślizgu.

Prócz układu osi $x_1x_2x_3$ makroskopowego - związanego z nieskończenie rozciągłą siecią periodyczną punktów - potrzebujemy często ustalenia mikroskopowego układu osi, związanego sztywno z cząsteczką. Tylko w



Rys. 3.13. Ortogonalizacja jednoskośnego układu współrzędnych przy kierunku poślizgu c

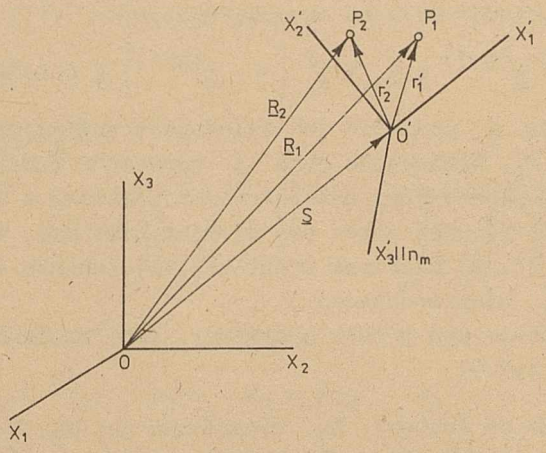
takim przypadku, gdy cząsteczka ma dostatecznie wysoką symetrię, możliwy jest jednoznaczny wybór tych osi, oznaczanych najczęściej literami L, M, N i wybieranych w kierunku osi symetrii cząsteczki.

Jeśli więc cząsteczka jest płaska, lub istnieją co najmniej trzy atomy wyznaczające płaszczyznę (np. atomy pierścienia benzenu lub atomy cząsteczki wody), można znaleźć równanie średniej płaszczyzny przechodzącej przez te atomy, a stąd i kierunek normalnej do niej N. Dla większej od trzech liczby atomów rachunek prowadzi się zwykle metodą najmniejszych kwadratów, ponieważ atomy nie leżą zazwyczaj ściśle na płaszczyźnie. Kwadraty odchyleń położeń atomów od średniej płaszczyzny wynikają z niewielkiego odchylenia cząsteczki od maksymalnej symetrii, co spowodowane jest zaburzającym wpływem otoczenia. Analityczna metoda obliczania optymalnej płaszczyzny przez zbiór atomów została podana przez Schomakera i innych [5], jej streszczenie można znaleźć w p. 3.7.2, a zastosowanie do wyznaczenia optymalnej płaszczyzny przechodzącej przez atomy pierścienia benzenowego w p. 3.7.8. W tej płaszczyźnie wybieramy średni kierunek jako długą oś cząsteczki, a w końcu $\underline{M} = \underline{N} \times \underline{L}$ jako oś krótką.

Taki wybór osi cząsteczki zwykle wystarcza, gdy interesujemy się interpretacją makroskopowej własności kryształu z punktu widzenia własności samych cząsteczek i ich rozkładu w sieci przestrzennej (komórce elementarnej), a więc zagadnieniem statycznym. Nie wystarcza to jednak

w rozważaniach mających związek z dynamiką kryształu. W każdej temperaturze zachodzą ruchy cząsteczek - tak zwane drgania termiczne. Ruch cząsteczek można też pobudzić za pomocą fali elektromagnetycznej o odpowiednio niskiej częstości, lub za pomocą fali akustycznej. Do najczęściej występujących należą ruchy dwóch typów: translacyjne, polegające na równoległym przesunięciu wszystkich atomów cząsteczki w określonym kierunku oraz libracyjne, polegające na niewielkich oscylacjach kątowych cząsteczki wokół określonych osi libracyjnych. Kierunki osi libracji otrzymuje się z rozwiązania równań ruchu. Okazuje się przy tym, że w wielu przypadkach kierunki tych osi dynamicznych odbiegają dość znacznie od kierunku osi symetrii, a niekiedy nawet nie przecinają się w jednym punkcie. Jest to jednak problem, którego przedstawienie wykracza poza ramy tej książki. Do naszych dalszych celów będziemy się posługiwać wyłącznie układem LMN.

Po tym wstępie możemy przystąpić do przedstawienia problemu analitycznego znajdowania położeń punktów symetrycznie równoważnych.



Rys. 3.14. Generacja punktów przez oś symetrii

Rozważymy położenie zbioru punktów $P_1, P_2, \ldots, P_n$, generowanych przez operacje osi śrubowej n-tego rzędu n_m. Przyjmijmy, że ta oś jest dowolnie zorientowana względem układu $x_1x_2x_3$, w którym będą podane położenia poszczególnych punktów za pośrednictwem wektorów $\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_n$ (rys. 3.14). Wybierzmy pomocniczy układ $x'_1x'_2x'_3$ w taki sposób, by $x'_3 \parallel n_m$. Pozostałe osie x'_1 i x'_2 mogą mieć położenia dowolne, lecz ustalone. Niech początki obu układów będą przesunięte o $\underline{s}$, a wzajemną orientację osi x'_1 względem x_1 niech opisuje macierz kosinusów kierun-

kowych $\underline{c}$. Punktem wyjściowym jest P_1, a jego położenie w x_i' podaje $\underline{r}_1'$. Punkt P_2 ma zatem położenie

$$\underline{r}_2' = \underline{A}\,\underline{r}_1' + \underline{t}',$$

gdzie $\underline{A}$ jest generatorem operacji n_1, zaś $\underline{t}'$ składową translacyjną wzdłuż osi śrubowej. Położenie m-tego punktu określa wektor $\underline{r}_m'$

$$\underline{r}_m' = \underline{A}^{(m-1)}\,\underline{r}_1' + (m-1)\underline{t}'. \qquad (3.27)$$

Ponieważ między wektorami w układzie primowym i nieprimowym zachodzą związki

$$\underline{r}_m' = \underline{c}\,\underline{r}_m, \quad \underline{t}' = \underline{c}\,\underline{t}$$

oraz

$$\underline{s} + \underline{r}_m = \underline{R}_m,$$

położenia $\underline{R}_m$ kolejnych punktów w układzie x_i otrzymujemy z następującego równania, kładąc kolejno $m = 1,2,\ldots,n$:

$$\underline{R}_m = \underline{c}^T \underline{A}^{(m-1)}\,\underline{c}\,\underline{R}_1 + \underline{c}^T \left\{ \underline{1} - \underline{A}^{(m-1)} \right\} \underline{c}\,\underline{s} + (m-1)\underline{t}. \qquad (3.28)$$

Oczywiście macierz $\underline{A}$, podobnie jak składowa translacyjna $\underline{t}'$, jest zadana w układzie x_i'. Wybierając jako $\underline{A}$ generator innej operacji symetrii, na przykład płaszczyzny zwierciadlanej, możemy z (3.28) otrzymać punkty, generowane również przez ten element symetrii. Warto zauważyć, iż występująca w (3.28) składowa translacyjna elementu symetrii odnosi się do układu x_i, nieprimowanego.

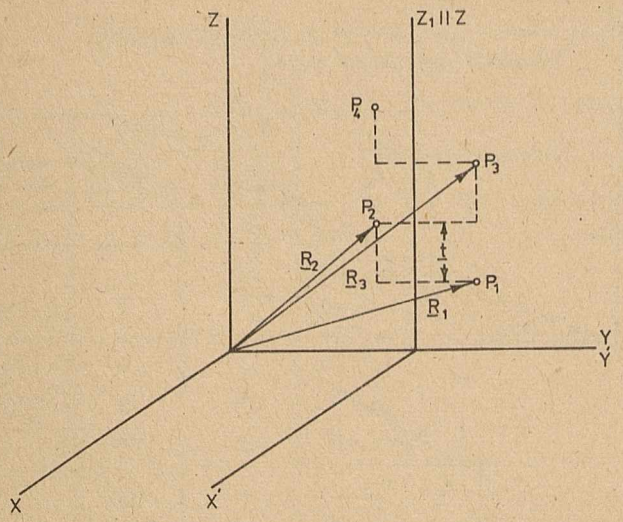
Rozważmy obecnie dwa proste przykłady. Inne zamieszczone są na końcu rozdziału (p. 3.7.9).

(i) Dwukrotna oś śrubowa 2_1, równoległa do x_3. W tym przypadku wybieramy $x_3' \parallel 2_1$, a ponadto - dla wygody - $x_1' \parallel x_1$ i $x_2' \parallel x_2$. $\underline{c}$ jest wówczas macierzą jednostkową, $\underline{c} = \underline{1}$. Ze względu na wskaźnik składowe wektorów w x_i oznaczać będziemy przez (xyz). Aktualna sytuacja przedstawiona jest na rys. 3.15. Mamy zatem

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad (\underline{1} - \underline{A}) = 2 \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix},$$

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

$$\underline{s}^T = (0,\ s_2,\ 0), \quad \underline{t}^T = (0,\ 0,\ t_3).$$



Rys. 3.15. Generacja punktów osią śrubową $2_1 \parallel x_3$

Z (3.28) otrzymujemy

$$\underline{R}_2 = \underline{\underline{A}}\,\underline{R}_1 + \left\{\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{A}}\right\}\underline{s} + \underline{t} =$$

$$= \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + 2\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ s_2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ t_3 \end{pmatrix}, \qquad (3.29)$$

zatem współrzędne punktu P_2 wynoszą

$$x_2 = -x_1, \quad y_2 = -y_1 + 2s_2, \quad z_2 = z_1 + t_3.$$

W kolejności

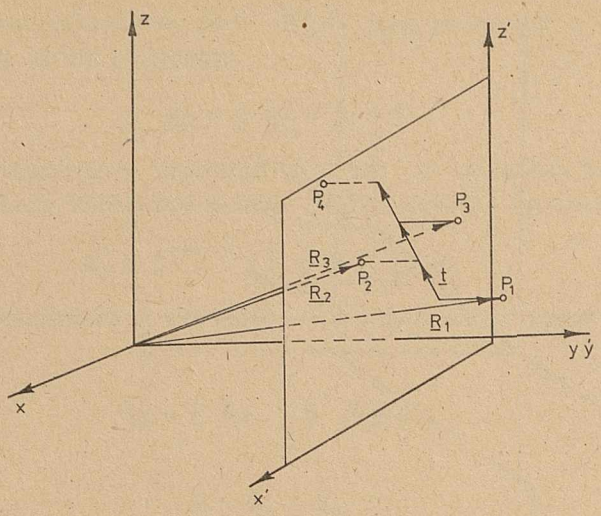
$$\underline{R}_3 = \underline{R}_1 + 2\,\underline{t},$$

czyli współrzędnymi punktu P_3 są

$$x_3 = x_1, \quad y_3 = y_1, \quad z_3 = z_1 + 2t_3.$$

Znalezienie współrzędnych dalszych punktów nie przedstawia nowych problemów.

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



Rys. 3.16. Generacja punktów płaszczyzną poślizgu n(010)

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}, \quad (\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{A}}) = 2\begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix},$$

$$\underline{s}^T = (0, s_2, 0), \quad \underline{t} = (t_1, 0, t_3),$$

wobec tego

$$\underline{R}_2 = \underline{\underline{A}}\,\underline{R}_1 + \left\{\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{A}}\right\}\underline{s} + \underline{t} =$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + 2\begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ s_2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ 0 \\ t_3 \end{pmatrix}. \qquad (3.30)$$

Współrzędne punktu P_2 wynoszą

$$x_2 = x_1 + t_1, \quad y_2 = -y_1 + 2s_2, \quad z_2 = z_1 + t_3.$$

W dalszym ciągu

$$\underline{R}_3 = \underline{R}_1 + 2\underline{t},$$

czyli współrzędnymi punktu P_3 są

$$x_3 = x_1 + 2t_1, \quad y_3 = y_1, \quad z_3 = z_1 + 2t_3.$$

Dalsze punkty otrzymujemy w analogiczny sposób.

Tabela 3.6

Elementy symetrii 32 krystalograficznych grup punktowych (klas krystalograficznych)

Układ krystalograficzny	Symbol klasy		Elementy symetrii	Liczba elementów symetrii	Generatory
	międzynarodowy	Schönfliessa			
1	2	3	4	5	6
Trójskośny	1	C_1	C_1	1	$\hat{A}_1$
	$\bar{1}$	C_i	C_1, C_i	2	$\hat{A}_2$
Jednoskośny	2	C_2	$C_1, C_2^{(y)}$	2	$\hat{A}_3$
	m	C_s	C_1, σ_y	2	$\hat{A}_5$
	2/m	C_{2h}	$C_1, C_i, C_2^{(y)}, \sigma_y$	4	$\hat{A}_2, \hat{A}_3$
Rombowy	222	D_2	$C_1, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}$	4	$\hat{A}_3, \hat{A}_4$
	mm2	C_{2v}	$C_1, \sigma_x, \sigma_y, C_2^{(z)}$	4	$\hat{A}_4, \hat{A}_5$
	mmm	D_{2h}	$C_1, C_i, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	8	$\hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_4$
Trygonalny	3	C_3	$C_1, \pm C_3^{(z)}$	3	$\hat{A}_7$
	$\bar{3}$	C_{3i}	$C_1, C_i, \pm C_3^{(z)}, \pm S_3^{(z)}$	6	$\hat{A}_2, \hat{A}_7$
	32	D_3	$C_1, 3C_2', \pm C_3^{(z)}$	6	$\hat{A}_3, \hat{A}_7$
	3m	C_{3v}	$C_1, 3\sigma_v', \pm C_3^{(z)}$	6	$\hat{A}_5, \hat{A}_7$
	$\bar{3}$m	D_{3d}	$C_1, C_i, 3C_2', 3\sigma_v', \pm C_3^{(z)}, \pm S_3^{(z)}$	12	$\hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_7$
Tetragonalny	4	C_4	$C_1, C_2^{(z)}, \pm C_4^{(z)}$	4	$\hat{A}_9$
	$\bar{4}$	S_4	$C_1, C_2^{(z)}, \pm S_4^{(z)}$	4	$\hat{A}_{10}$
	4/m	C_{4h}	$C_1, C_i, C_2^{(z)}, \sigma_z, \pm C_4^{(z)}, \pm S_4^{(z)}$	8	$\hat{A}_2, \hat{A}_9$
	422	D_4	$C_1, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, C_2', C_2'', \pm C_4^{(z)}$	8	$\hat{A}_3, \hat{A}_9$
	4mm	C_{4v}	$C_1, C_2^{(z)}, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_v', \sigma_v'', \pm C_4^{(z)}$	8	$\hat{A}_5, \hat{A}_9$
	$\bar{4}$2m	D_{2d}	$C_1, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, \sigma_v', \sigma_v'', \pm S_4^{(z)}$	8	$\hat{A}_3, \hat{A}_{10}$
	4/mmm	D_{4h}	$C_1, C_i, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, C_2', C_2'', \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_v', \sigma_v'', \pm C_4^{(z)}, \pm S_4^{(z)}$	16	$\hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_9$

od. tab. 3.6

1	2	3	4	5	6
Heksagonalny	6	C_6	$C_1, C_2^{(z)}, \pm C_3^{(z)}, \pm C_6^{(z)}$	6	$\triangleq A_4, \triangleq A_7$
	$\bar{6}$	C_{3h}	$C_1, \sigma_z, \pm C_3^{(z)}, \pm S_6^{(z)}$	6	$\triangleq A_6, \triangleq A_7$
	6/m	C_{6h}	$C_1, C_i, C_2^{(z)}, \sigma_z, \pm C_3^{(z)}, \pm S_3^{(z)}, \pm C_6^{(z)}, \pm S_6^{(z)}$	12	$\triangleq A_2, \triangleq A_4, \triangleq A_7$
	622	D_6	$C_1, C_2^{(z)}, 3C_2', 3C_2'', \pm C_3^{(z)}, \pm C_6^{(z)}$	12	$\triangleq A_3, \triangleq A_4, \triangleq A_7$
	6mm	C_{6v}	$C_1, C_2^{(z)}, 3\sigma_v', 3\sigma_v'', \pm C_3^{(z)}, \pm C_6^{(z)}$	12	$\triangleq A_4, \triangleq A_5, \triangleq A_7$
	$\bar{6}$m2	D_{3h}	$C_1, 3C_2', 3\sigma_v', \sigma_z, \pm C_3^{(z)}, \pm S_6^{(z)}$	12	$\triangleq A_3, \triangleq A_6, \triangleq A_7$
	6/mmm	D_{6h}	$C_1, C_i, 3C_2', 3C_2'', C_2^{(z)}, 3\sigma_v', 3\sigma_v'', \pm C_3^{(z)}, \sigma_z, \pm S_3^{(z)}, \pm C_6^{(z)}, \pm S_6^{(z)}$	24	$\triangleq A_2, \triangleq A_3, \triangleq A_4, \triangleq A_7$
Regularny	23	T	$C_1, 3C_2, \pm 4C_3$	12	$\triangleq A_4, \triangleq A_8$
	m3	T_h	$C_1, C_i, 3C_2, 3\sigma_v, \pm 4C_3, \pm 4S_3$	24	$\triangleq A_2, \triangleq A_4, \triangleq A_8$
	432	O	$C_1, 9C_2, \pm 4C_3, \pm 3C_4$	24	$\triangleq A_8, \triangleq A_9$
	$\bar{4}$3m	T_d	$C_1, 3C_2, 6\sigma_v, \pm 4C_3 \pm 3S_4$	24	$\triangleq A_{10}, \triangleq A_8$
	m3m	O_h	$C_1, C_i, 9C_2, 9\sigma, \pm 4C_3 \pm 4S_3, \pm 3C_4, \pm 3S_4$	48	$\triangleq A_2, \triangleq A_9, \triangleq A_8$

Objaśnienia:

$C_2^{(x)}$ - dwukrotna oś symetrii o kierunku określonej osi układu współrzędnych $x_1x_2x_3$ (lub xyz),

C_2', C_2'' - dwukrotne osie symetrii o kierunkach niezgodnych z osiami $x_1x_2x_3$ (np. w układzie trygonalnym),

σ_x - płaszczyzna symetrii prostopadła do określonej osi układu współrzędnych,

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.

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

3.7. Problemy i przykłady

3.7.1. Krystalograficzne grupy punktowe

Z punktu widzenia symetrii makroskopowej wielościanu (rozmieszczenie ścian symetrycznie równoważnych, kąty między ścianami, rozmieszczenie kierunków symetrycznie równoważnych itp.) każdy kryształ możemy zaklasyfikować do jednej z 32 możliwych grup punktowych symetrii, znanych jako klasy krystalograficzne. Klasy te wraz z podaniem zbioru należących do nich elementów symetrii zebrane są w tab. 3.6. Ze względu na symetrię charakterystyczną, klasy możemy zgrupować w siedem znanych układów krystalograficznych. Zbiór elementów symetrii, w obrębie którego można utworzyć wszystkie klasy 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).

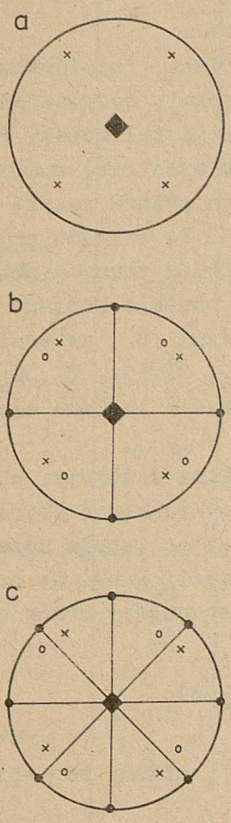
Podane w kolumnie 4 elementy symetrii są wszystkimi możliwymi w danej klasie elementami. Na tej podstawie można łatwo wydedukować zbiór operacji symetrii stanowiący grupę algebraiczną, przez co tabela może być również przydatna w zagadnieniach, dotyczących teorii grup. Na przykład grupie punktowej 422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

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

spotykanych na przykład jako nagłówek 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, pierwszy trzy operacje powielają punkt w położeniu ogólnym (oznaczony krzyżykiem) w cztery punkty równoważne (rys. 3.17a). 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 (rys. 3.17b) 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 współrzędnych (rys. 3.17c). Łącznie możemy wydedukować 8 położeń punktów równoważnych, zgodnie z rzędem grupy 422. Podobnie podany w tabeli zbiór elementów grupy punktowej $\bar{6}m2$



Rys. 3.17. Ewolucja rzutu stereograficznego grupy punktowej 422

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

możemy 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 symetrycznie równoważnych za pomocą S_6 widzimy (rys. 3.18a), że pojawia się tu element symetrii σ_z. Przez podziałanie następnie trzema dwukrotnymi osiami C_2', zawierającymi między sobą kąt 60° (rys. 3.18b) otrzymujemy podwojenie punktów do ich ogólnej liczby 12. Jednocześnie widać, iż te operacje symetrii generują 3 płaszczyzny symetrii typu σ_v'.

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

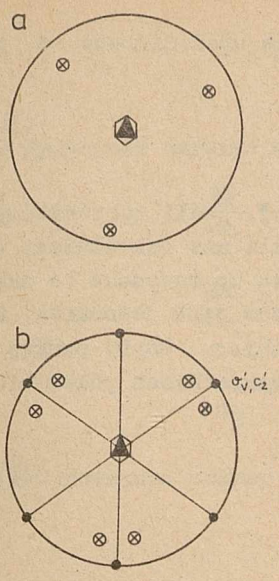
Problem 3.7.2. Poprowadzić płaszczyznę przez zadany zbiór punktów w taki sposób, by suma kwadratów odchyleń od płaszczyzny osiągnęła wartość najmniejszą.

Rozwiązanie tego problemu przedstawimy według pracy Schomakera i in. [5].

Niech $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ oznaczają wektory sieci prostej, niekoniecznie ortogonalnej, zaś $x_k^{(1)}$, $x_k^{(2)}$, $x_k^{(3)}$ są 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 $\underline{m}$, prostopadłego do niej, oraz odległość d płaszczyzny od początku układu.

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

$$\underline{r}_k = x_k^{(1)}\,\underline{a}_1 + x_k^{(2)}\,\underline{a}_2 + x_k^{(3)}\,\underline{a}_3. \qquad (3.31)$$



Rys. 3.18. Ewolucja rzutu stereograficznego grupy punktowej 6m2

Jeśli przez b_1, b_2, b_3 oznaczymy wektory sieci odwrotnej, to wektor normalny do płaszczyzny możemy zapisać w następujący sposób:

$$\underline{m} = m_1\underline{b}_1 + m_2\underline{b}_2 + m_3\underline{b}_3. \qquad (3.32)$$

Wtedy odległość punktu P_k od płaszczyzny wyrazi się wzorem

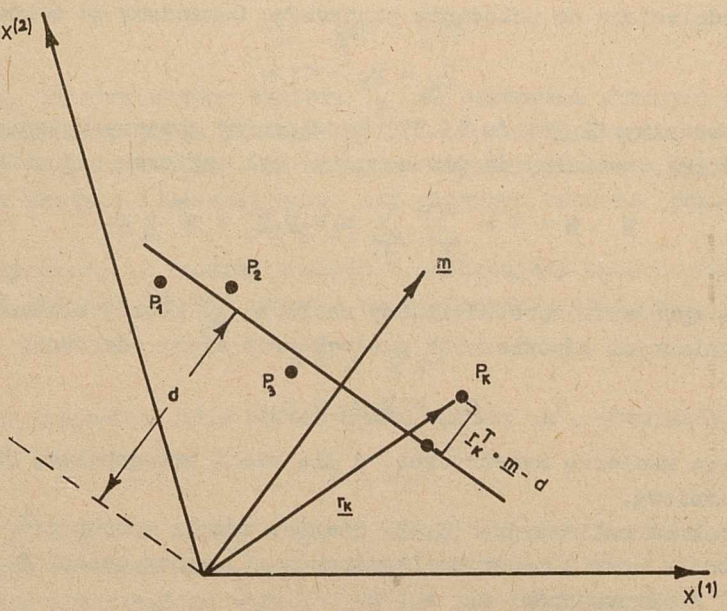
$$\underline{r}_k^T \cdot \underline{m} - d = \sum_i x_k^{(i)} m_i - d.$$

Suma kwadratów tych odchyłek

$$S = \sum_k (\underline{r}_k^T \cdot \underline{m} - d)^2 \qquad (3.33)$$

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

$$\frac{\partial S}{\partial d} = \sum_k \underline{r}_k^T \cdot \underline{m} - n\,d = 0,$$



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

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

$$d = \frac{1}{n} \sum_k \underline{r}_k^T \cdot \underline{m}. \tag{3.34}$$

Ostatnie równanie możemy zapisać jeszcze prościej, jeśli wprowadzimy pojęcie środka zbioru n punktów (centroidu). Jeśli nie rozróżniamy wagi statystycznej, z jaką poszczególne punkty wchodzą do rachunku (a tak będziemy czynić nadal), oraz masa wszystkich punktów jest jednakowa, to centroid jest po prostu geometrycznym środkiem zbioru. Gdyby punkty różniły się masami, to centroid wypadnie w środku masy. Niech położenie tego punktu podaje wektor $\langle \underline{r} \rangle$

$$\langle \underline{r} \rangle = \frac{1}{n} \sum_k \underline{r}_k, \tag{3.35}$$

wtedy

$$d = \langle \underline{r} \rangle^T \cdot \underline{m} \tag{3.36}$$

oraz

$$S = \sum_k \left\{ (\underline{r}_k^T - \langle \underline{r} \rangle^T) \cdot \underline{m} \right\}^2. \tag{3.37}$$

Obecnie widać, iż w wyrażeniu (3.37) potrzebne są względne położenia punktów, odniesione do położenia centroidu. Oznaczamy je wektorami $\underline{U}_k$

$$\underline{U}_k = \underline{r}_k - \langle \underline{r} \rangle \tag{3.38}$$

Zanim wprowadzimy (3.38) do (3.37) uwzględnimy jeszcze żądanie, by wektor $\underline{m}$ (3.32), normalny do płaszczyzny, był wektorem jednostkowym

$$\underline{m} \cdot \underline{m} = 1 = \sum_i \sum_j m_i m_j \underline{b}_i \underline{b}_j = \underline{m}^T \underline{\underline{g}}\, \underline{m}. \tag{3.39}$$

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

$$g_{ij} = \underline{b}_i \underline{b}_j = g_{ji}, \tag{3.40}$$

$\underline{\underline{g}}$ jest więc macierzą symetryczną, a dla sieci ortogonalnej jest macierzą przekątniową.

Warunek normalizacyjny (3.39) również trzeba wprowadzić do (3.37). Uczynimy to za pomocą mnożnika Lagrange'a λ, wobec czego S przejdzie w funkcję F parametrów m_1, m_2, m_3

$$F = \sum_k (\underline{U}_k^T \cdot \underline{m})^2 - \lambda \underline{m}^T \underline{\underline{g}}\, \underline{m}. \tag{3.41}$$

Stąd mamy trzy warunki minimalizacji F

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

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

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

Te trzy równania możemy zapisać macierzowo

$$\underline{\underline{B}} \cdot \underline{m} = \lambda \underline{\underline{g}}\, \underline{m}, \tag{3.42}$$

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

$$B_{ij} = \sum_k U_k^{(i)} U_k^{(j)}. \tag{3.43}$$

Jeżeli (3.42) podzielimy przez λ i pomnożymy lewostronnie przez $\underline{\underline{B}}^{-1}$, to otrzymamy następujące równanie:

$$(\underline{\underline{B}}^{-1}\, \underline{\underline{g}})\underline{m} = \frac{1}{\lambda} \underline{m}. \tag{3.44}$$

Widać stąd, iż poszukiwane wektory $\underline{m}$ są wektorami własnymi macierzy $(\underline{\underline{B}}^{-1}\, \underline{\underline{g}})$. Mamy trzy takie wektory $\underline{m}^{(i)}$ 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. rozdz. 2.7).

Interpretację λ możemy znaleźć w następujący sposób. Połączenie (3.37), (3.38) oraz (3.43) pozwala na macierzowy zapis S

$$S = \underline{m}^T \underline{\underline{B}}\, \underline{m}. \tag{3.45}$$

Jeśli teraz pomnożymy obie strony (3.42) przez $\underline{m}^T$, otrzymamy

$$\lambda = S, \tag{3.46}$$

ponieważ $\underline{m}^T \underline{\underline{g}}\, \underline{m} = 1$. Widać stąd, iż każda z trzech wartości λ_i jest równa pewnej wartości sumy kwadratów odchyłek punktów od wyznaczonej płaszczyzny. Poszczególne wartości własne spełniają warunek

$$\lambda_1 \ll \lambda_2 \leqslant \lambda_3 \tag{3.47}$$

i odpowiadają kolejno "najlepszej", "średniej" i "najgorszej" płaszczyźnie. Wszystkie płaszczyzny są do siebie prostopadłe i przechodzą przez centroid, tj. punkt, którego położenie zadane jest wektorem $\langle \underline{r} \rangle$. W interesującym nas zagadnieniu poszukiwania najlepszej płaszczyzny należy wybrać najmniejsze λ, tj. λ_1. W takim wypadku rachunek kolejnych przybliżeń w poszukiwaniu wektora $\underline{m}^{(1)}$ należy rozpocząć od przyjęcia na wektor próbny takiej kolumny macierzy $(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{g})$, w której występują największe elementy. Dokładnej koplanarności punktów odpowiada $\lambda_1 = 0$.

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

$$m_1 x^{(1)} + m_2 x^{(2)} + m_3 x^{(3)} = d. \tag{3.48}$$

Przejście z równaniem płaszczyzny (3.48) do ortogonalnego układu osi nie nastręcza specjalnych trudności. Trzeba w tym celu przeliczyć ukośnokątne i ułamkowe współrzędne $x^{(i)}$ do współrzędnych ortogonalnych x_i wyrażonych w nm. Można to uczynić za pomocą macierzy $\underline{\underline{h}}$

$$\underline{\underline{h}} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & a_1 \cos\beta \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \sin\beta \end{pmatrix} \tag{3.49}$$

spokrewnionej z (3.24) i wobec tego słusznej w tym zapisie przy ortogonalizacji układu jednoskośnego do abc^x. Jeśli przez $\underline{R}(x_1 x_2 x_3)$ oznaczymy położenie punktu w nm w układzie ortogonalnym, to ze związku

$$\underline{R} = \underline{\underline{h}}\ \underline{r}$$

możemy obliczyć

$$\underline{r} = \underline{\underline{h}}^{-1}\ \underline{R}, \tag{3.50}$$

gdzie

$$\underline{\underline{h}}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a_1} & 0 & -\frac{\operatorname{ctg}\beta}{a_1} \\ 0 & \frac{1}{a_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a_3 \sin\beta} \end{pmatrix}, \tag{3.51}$$

zatem

$$x^{(1)} = \frac{1}{a_1} x_1 - \frac{\operatorname{ctg}\beta}{a_1} x_3,$$

$$x^{(2)} = \frac{1}{a_2} x_2,$$

$$x^{(3)} = \frac{1}{a_3 \sin\beta} x_3.$$

W końcu otrzymujemy

$$m_1 x^{(1)} + m_2 x^{(2)} + m_3 x^{(3)} = \frac{m_1}{a_1} x_1 + \frac{m_2}{a_2} x_2 + \left(\frac{m_3}{a_3 \sin\beta} - \frac{m_1 \operatorname{ctg}\beta}{a_1} \right) x_3 = d. \tag{3.52}$$

W drugiej części równania podane są szukane współczynniki równania płaszczyzny, d jest niezmiennikiem transformacji. Mamy zatem

$$n_1 = \frac{m_1}{a_1}, \quad n_2 = \frac{m_2}{a_2}, \quad n_3 = \frac{m_3}{a_3 \sin\beta} - \frac{m_1 \operatorname{ctg}\beta}{a_1} \tag{3.53}$$

tak, że równaniem płaszczyzny cząsteczki w układzie abc^x jest

$$n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 = d, \tag{3.54}$$

a wektor

$$\underline{N}^T = (n_1, n_2, n_3) \tag{3.55}$$

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

W analogiczny sposób możemy wyznaczyć kierunek drugiej osi cząsteczki, na przykład $\underline{M}$. Będzie to wektor leżący w płaszczyźnie (3.54) i jednocześnie prostopadły do "najgorszej" płaszczyzny, poprowadzonej przez zbiór punktów $k = 1,2,\ldots,n$. Aby go znaleźć, trzeba wybrać w macierzy $(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{\underline{g}})^{-1}$ kolumnę o największych elementach i wykonać znany już rachunek od równania (3.44) począwszy. Postępowanie takie możemy zastosować wtedy, gdy wyznacznik macierzy $(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{\underline{g}})$ jest różny od zera. Jeśli jednak $\det(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{\underline{g}}) \leqslant 10^{-6}$, to rachunku prowadzić nie można, a $\underline{M}$ trzeba znaleźć inną metodą.

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

$$\langle \underline{\mu} \rangle = \frac{1}{s} \sum_{i}^{s} \underline{\mu}_i. \tag{3.56}$$

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

$$\sum_j^3 (c_{2j} + \delta_j)^2 = 1,$$

$$\sum_j^3 (c_{2j} + \delta_j) c_{3j} = 0, \tag{3.57}$$

$$\sum_j \delta_j = 0.$$

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

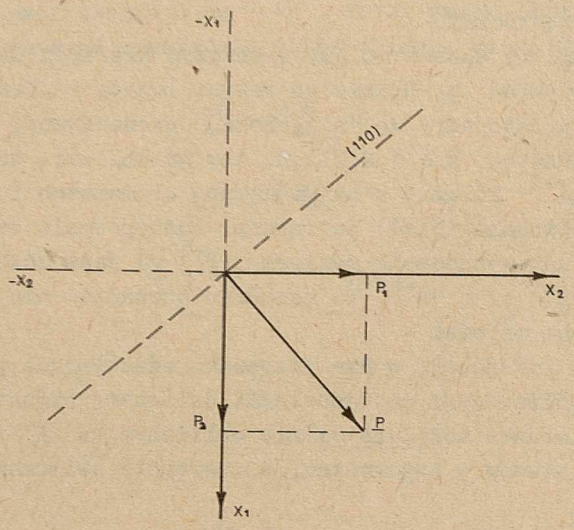
Jeśli zastosuje się przybliżenie

$$(c_{2j} + \delta_j)^2 \cong c_{2j}^2 + 2c_{2j}\,\delta_j, \tag{3.58}$$

to (3.57) jest układem trzech równań liniowych względem δ_j. Bardziej szczegółowe omówienie tego problemu można znaleźć w przykładzie 3.7.8.

Trzecią oś cząsteczki $\underline{L}$ znajdujemy przez obliczenie iloczynu wektorowego

$$\underline{L} = \underline{M} \times \underline{N}. \tag{3.59}$$



Rys. 3.20. Ograniczenia nakładane na wektor $\underline{p}$ przez płaszczyznę symetrii (110)

Problem 3.7.3. Sieć odwrotna. Każdą strukturę kryształu idealnego można zbudować za pomocą periodycznego powtarzania w trzech kierunkach przestrzeni pewnej jednostki strukturalnej, zwanej komórką elementarną struktury. Komórka ta jest równoległościanem, zbudowanym na trzech wektorach $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$, nie leżących w jednej płaszczyźnie. Pominąwszy symetrię translacyjną, pozostałe elementy symetrii sieci zawarte są również w grupie symetrii komórki elementarnej. Przy ciasnym i trójperiodycznym zapełnieniu przestrzeni komórkami elementarnymi ich naroża tworzą również trójperiodyczny zbiór punktów, zwany siecią prostą danej struktury. Tę samą sieć otrzymamy również jako zbiór końców wektora

$$\underline{r} = n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2 + n_3\underline{a}_3, \tag{3.60}$$

jeśli n_1, n_2, n_3 przebiegać będą zbiór całkowitych liczb dodatnich, ujemnych i zer. Można zatem powiedzieć, że wektor $\underline{r}$ generuje sieć prostą kryształu przy całkowitoliczbowych wartościach n_i. Objętość komórki elementarnej sieci prostej dana jest mieszanym iloczynem wektorów $\underline{a}_i$

$$V_a = \underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3). \tag{3.61}$$

Pojęcie sieci prostej jest nieodzowne w geometrycznym opisie struktury. Stanowi ona bowiem zgodny z symetrią struktury układ współrzędnych, względem którego odnosimy położenia atomów; w tych rozważaniach pominiemy ruch termiczny i 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 i to bez rozróżnienia czy mamy do czynienia z falą elektromagnetyczną, falą sprężystą, czy też z falą sprzężoną z ruchem takiej cząstki jak elektron lub neutron. Podobnie jak dla geometrycznego opisu struktury naturalnym punktem odniesienia jest sieć prosta, tak bazą naturalną do opisu wymienionych zjawisk jest sieć odwrotna. Pojęcie sieci odwrotnej przydatne jest więc w opisie zarówno dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i neutronów, jak i zjawiska przewodzenia prądu elektrycznego i drgań cząsteczek w sieci krystalicznej. Sprecyzujemy pojęcie sieci odwrotnej, a następnie przedstawimy jej proste zastosowania.

Sieć odwrotną można zdefiniować za pomocą trzech wektorów $\underline{b}_1$, $\underline{b}_2$, $\underline{b}_3$, stanowiących jej bazę podobnie jak $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ są bazą sieci prostej. Wektory te definiujemy tak, by było

$$\underline{a}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{ij}. \tag{3.62}$$

Korzystając z tej definicji oraz z wyrażenia na objętość komórki elementarnej w sieci prostej V_a, można otrzymać wyrażenia, pozwalające na obliczenie długości b_j. Na przykład dla $i = j = 2$ otrzymujemy

$$\underline{a}_2 \cdot \underline{b}_2 = 1 = \frac{1}{V_a} \underline{a}_2(\underline{a}_3 \times \underline{a}_1).$$

Stąd

$$\underline{b}_2 = \frac{1}{V_a} (\underline{a}_3 \times \underline{a}_1). \tag{3.63}$$

Widzimy, że wektor $\underline{b}_2$ sieci odwrotnej o długości podanej przez (3.63) jest prostopadły do płaszczyzny $\underline{a}_1, \underline{a}_3$ sieci prostej, a więc do płaszczyzny (010). Łatwo się przekonać, że $\underline{b}_1 \perp (100)$ oraz $\underline{b}_3 \perp (001)$. Zauważmy, że wskaźnik i przy $\underline{b}_i$ odpowiada niezerowemu wskaźnikowi Millera płaszczyzny, co nie jest przypadkowe. Wzory (3.63) są symetryczne względem obu baz, a więc, na przykład

$$\underline{a}_3 = \frac{1}{V_b} (\underline{b}_1 \times \underline{b}_2). \tag{3.64}$$

V_b jest objętością komórki sieci odwrotnej i wyraża się wzorem analogicznym do (3.61)

$$V_b = \underline{b}_1 \cdot (\underline{b}_2 \times \underline{b}_3). \tag{3.65}$$

Jeśli $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ są bazą sieci ortogonalnej, to również $\underline{b}_1$, $\underline{b}_2$, $\underline{b}_3$ stanowią bazę sieci ortogonalnej. W takim przypadku

$$b_i = \frac{1}{a_i} \tag{3.66}$$

oraz $\underline{b}_i \parallel \underline{a}_i$. W nie ortogonalnych układach współrzędnych do obliczenia b_i trzeba korzystać z (3.64) lub wzorów trygonometrycznych, podawanych w podręcznikach rentgenografii i krystalografii. W ogólnym przypadku nie ma także prostych relacji między kątami $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ zawartymi między wektorami $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ a kątami β_i, zawartymi między wektorami $\underline{b}_i$.

Podobnie jak wektor sieci prostej $\underline{r}$, można też zdefiniować wektor sieci odwrotnej $\underline{H}$

$$\underline{H} = h\,\underline{b}_1 + k\,\underline{b}_2 + l\,\underline{b}_3 \tag{3.67}$$

lub prościej

$$\underline{H} = h_1\underline{b}_1 + h_2\underline{b}_2 + h_3\underline{b}_3. \tag{3.68}$$

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 zerem Można uważać, że sieć odwrotna jest zdefiniowana przez trójperiodyczny zbiór punktów, stanowiących zakończenia wektorów (3.68).

Nie przypadkowo w (3.67) użyto liter h, k, l oznaczających wskaźniki Millera płaszczyzny w sieci prostej (hkl). Wektor $\underline{H}(hkl)$ ma bowiem dwie podstawowe własności

(i) Każdy wektor sieci odwrotnej $\underline{H}(hkl)$ jest prostopadły do rodziny płaszczyzn równoległych o wskaźnikach (hkl) w sieci prostej.

(ii) Długość wektora $\underline{H}(hkl)$ jest równa odwrotności odległości między dwiema sąsiednimi płaszczyznami zbioru (hkl)

$$|\underline{H}(hkl)| = 1/d_{(hkl)}. \tag{3.69}$$

Dowody obu twierdzeń można znaleźć w podręcznikach rentgenografii. Nie będziemy ich tu przytaczali, zajmiemy się natomiast ich zastosowaniami.

Bezpośrednie wykorzystanie (3.69) prowadzi do najszybszego sposobu obliczenia odległości między sąsiednimi płaszczyznami (hkl), bez potrzeby uciekania się do zawiłej trygonometrii. Na przykład, dla sieci ortogonalnej o różnych wektorach bazy $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$, otrzymujemy

$$\frac{1}{d_{hkl}} = (\underline{H} \cdot \underline{H})^{1/2} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} .$$

Przejdźmy obecnie do opisu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w kryształach. Będziemy się interesować odbiciem fali monochromatycznej o długości λ od zbioru płaszczyzn o odstępach d_{hkl}, spełniającym prawo Braggów

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \tag{3.70}$$

przy czym θ jest kątem połysku, zaś $n = 1,2,\ldots$ rzędem interferencji. Przyjmiemy dalej, jak to się często czyni, że hkl nie muszą być liczbami względem siebie pierwszymi, zatem n można pominąć. Zjawisko dyfrakcji, odpowiadające prawu Braggów, można też interpretować jako spójne i sprężyste rozpraszanie fotonów, zachodzące zatem bez zmiany długości fali po rozproszeniu. Wprowadźmy dwa wektory $\underline{s}$ i $\underline{s}_0$ o długości

$$|\underline{s}_0| = |\underline{s}| = \frac{1}{\lambda} , \tag{3.71}$$

przy czym $\underline{s}_0$ jest normalny do czoła fali padającej, $\underline{s}$ do czoła fali rozproszonej. Kąt między $\underline{s}_0$ i $\underline{s}$ wynosi 2θ

$$\underline{s}_0 \cdot \underline{s} = \frac{1}{\lambda^2} \cos 2\theta .$$

Wektor

$$\underline{s} - \underline{s}_0 = \underline{G} \tag{3.72}$$

nosi nazwę wektora rozproszenia. Łatwo zobaczyć, że $\underline{G}$ jest normalny do zbioru płaszczyzn odbijających. Ponadto mamy

$$(\underline{G} \cdot \underline{G})^{1/2} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta .$$

Jeśli zastosuje się teraz warunek Braggów (3.70) z pominięciem n, to widać, że

$$|\underline{G}| = \frac{1}{d_{hkl}} = |\underline{H}|,$$

czyli

$$\underline{G} = \underline{H}. \tag{3.73}$$

Otrzymujemy w ten sposób bardzo prosty i ważny warunek na pojawienie się odbicia (refleksu) wiązki promieniowania rentgenowskiego o długości fali λ od zbioru płaszczyzn (hkl): wystąpi ono wtedy, gdy wektor rozproszenia równy będzie jakiemuś wektorowi sieci odwrotnej. Warunek ten jest ogólniejszy od prawa Braggów, zawiera bowiem explicite również kierunek wiązki rozproszonej.

Warto zauważyć, że definicje (3.71) używane są zwykle w dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. W fizyce ciała stałego korzysta się raczej z definicji wektora falowego $\underline{k}$:

$$\underline{k} = 2\pi \underline{s} \tag{3.74}$$

tak, że wektor rozproszenia $\underline{Q}$ jest równy

$$\underline{Q} = \underline{k} - \underline{k}_0 . \tag{3.75}$$

Wobec tego warunek (3.73) ma analogiczną postać:

$$\underline{Q} = 2\pi \underline{H}. \tag{3.76}$$

Pojęcie sieci odwrotnej oddaje również cenne usługi w reprezentacji ruchu falowego w sieci krystalicznej. Zbiorowi równoległych do siebie płaszczyzn określonej fazy drgania odpowiada jeden tylko wektor falowy $\underline{k}$ o długości $2\pi/\lambda$ i kierunku normalnym do zbioru tych płaszczyzn, a zatem jeden punkt w sieci odwrotnej. Szczególnie interesująca jest reprezentacja fali stojącej w równoległościanie, wielkością odpowiadającemu kryształowi makroskopowemu, ponieważ z jej pomocą możemy opisać ruch termiczny elementów strukturalnych oraz fale sprężyste. Jak wiadomo, stan fali stojącej może się wytworzyć w strukturze periodycznej wtedy, gdy płaszczyzny węzłów fali pokrywają się z jakimiś płasz-

czyznami w sieci prostej. Warunek ten limituje dopuszczalne wartości długości fali ruchu falowego, a zatem λ staje się wielkością nieciągłą.

Wybierzmy dla uproszczenia rozważań sieć ortogonalną o wektorach bazy $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ oraz równoległościan o krawędziach $N_1\underline{a}_1$, $N_2\underline{a}_2$, $N_3\underline{a}_3$, przy czym N_i są dużymi liczbami naturalnymi. Jeśli interesujemy się ciągami falowymi o wektorze $\underline{k} \parallel \underline{a}_1$, to warunek wytworzenia się stacjonarnej fali stojącej orzeka, że najmniejsza długość fali wyniesie $\lambda_{min}/2 = a_1$, czyli $\lambda_{min} = 2a_1$. Odpowiada jej wektor falowy o długości

$$k_{max} = 2\pi/\lambda_{min} = \pi b_1.$$

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 normalna do płaszczyzny jednakowej fazy ruchu falowego równoległa jest do kierunku krystalograficznego $\underline{a}_1$, to mogą się wytworzyć stany fali stojącej o wektorze falowym

$$\underline{k} = \frac{n_1}{N_1}\,\pi\,\underline{b}_1, \tag{3.77}$$

gdzie $1 \leqslant n_1 \leqslant N_1$. Tym możliwym stanom odpowiada w sieci odwrotnej zbiór N_1 punktów o położeniach $(1/N_1)\,\pi b_1$, $(2/N_1)\,\pi b_1, \ldots, \pi b_1$. Ponieważ N_i są liczbami bardzo dużymi (rzędu 10^{20}), możliwe stany fali stojącej reprezentuje w rezultacie quasiciągły zbiór punktów.

Przykład 3.7.4. Posługując się tabelą generatorów 3.1 pokazać, że $C_3^{[1\bar{1}1]}$ jest złożonym elementem symetrii.

Na podstawie rys. 3.1 widzimy, 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 $\underline{\underline{B}}$

$$\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Próbujmy rozłożyć $\underline{\underline{B}}$ na iloczyn macierzy

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{x}} \cdot \underline{\underline{A}}_8,$$

gdzie $\underline{\underline{x}}$ jest macierzą nieznaną. Mamy

$$\underline{\underline{x}} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{A}}_8^{-1} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{A}}_8^{T} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Ponieważ $\underline{\underline{X}}$ nie odpowiada żadnemu z generatorów, piszemy dalej

$$\underline{\underline{X}} = \underline{\underline{Y}} \cdot \underline{\underline{g}}\, y = \underline{\underline{Y}} \cdot \underline{\underline{A}}_5.$$

Stąd

$$\underline{\underline{Y}} = \underline{\underline{X}} \cdot \underline{\underline{A}}_5^T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \underline{\underline{A}}_8 \cdot \underline{\underline{A}}_2,$$

zatem

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{A}}_8\, \underline{\underline{A}}_2\, \underline{\underline{A}}_5\, \underline{\underline{A}}_8 = \underline{\underline{A}}_8\, \underline{\underline{A}}_3\, \underline{\underline{A}}_8.$$

Rozłożyliśmy więc operację $\underline{\underline{B}}$, odpowiadającą $C_3^{[1\bar{1}1]}$, na trzy operacje bardziej elementarne. Nie jest to jedyny sposób rozkładu $\underline{\underline{B}}$. Łatwo to dostrzec, jeśli napiszemy - jak poprzednio - $\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{X}}\, \underline{\underline{A}}_8$, lecz tym razem uważamy, że macierz $\underline{\underline{X}}$ da się przedstawić jako iloczyn nieznanej operacji $\underline{\underline{Y}}$ z powtórzoną operacją $\underline{\underline{A}}_8$. Mamy obecnie

$$\underline{\underline{X}} = \underline{\underline{Y}}\, \underline{\underline{A}}_8,$$

czyli

$$\underline{\underline{Y}} = \underline{\underline{X}}\, \underline{\underline{A}}_8^T = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} = \underline{\underline{A}}_3\, \underline{\underline{A}}_4.$$

Jako drugą możliwość rozkładu mamy więc

$$\underline{\underline{B}} = (\underline{\underline{A}}_3\, \underline{\underline{A}}_4)\, (\underline{\underline{A}}_8\, \underline{\underline{A}}_8).$$

Łatwo sprawdzić, że również

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{A}}_8\, \underline{\underline{A}}_8\, \underline{\underline{A}}_4.$$

Ostatnie wyrażenie ma prostą interpretację geometryczną (por. rys. 3.1) powtórzenie operacji $\underline{\underline{A}}_8$ jest równoznaczne z operacją $(C_3^{[1\bar{1}1]})^{-1}$, czyli ze zmianą skrętności osi C_3. Dalsze podziałanie $C_2^{(z)}$ nie zmienia skrętności osi, a jedynie jej kierunek na symetryczny względem osi z (oś

$[1\bar{1}1]$ jest oczywiście dalej prawoskrętna w układzie współrzędnych $x_1\bar{x}_2x_3$).

Przykład 3.7.5. Jakie ograniczenie nakłada na wektor biegunowy trzykrotna oś symetrii $C_3^{[111]}$?

Z tabeli 3.1 widzimy, że

$$\underline{\underline{A}}_8 - \underline{\underline{1}} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

wobec tego

$$\left\{\underline{\underline{A}}_8 - \underline{\underline{1}}\right\}\underline{p} = \begin{pmatrix} -p_1 + p_2 \\ -p_2 + p_3 \\ p_1 - p_3 \end{pmatrix} = \underline{0}.$$

Wynika stąd, że $p_1 = p_2 = p_3$. Wektor $\underline{p}$ ma więc kosinusy kierunkowe $\{1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3}\}$ takie same jak $\vec{C}_3^{[111]}$, czyli jest równoległy do osi obrotu.

Przykład 3.7.6. 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

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

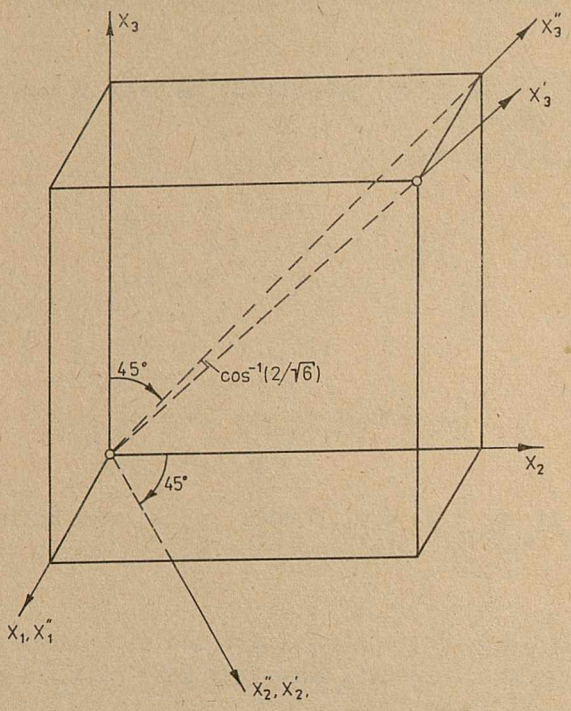
Ponieważ

$$\left\{\underline{\underline{A}} - \underline{\underline{1}}\right\}\underline{p} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 + p_2 \\ p_1 - p_2 \\ 0 \end{pmatrix} = \underline{0},$$

$p_1 = p_2$, $p_3 \neq 0$. Płaszczyzna dopuszcza więc wektor o postaci $(\underline{p})^T = (p_1\ \ p_1\ \ p_3)$, leżący na tej płaszczyźnie symetrii.

Przykład 3.7.7. Jakie ograniczenia nakłada na wektor osiowy płaszczyzna symetrii (110)?

Ślad tej płaszczyzny na x_1x_2 przechodzi przez punkty [100] i [010]. Na rysunku 3.20 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



Rys. 3.21. Orientacja układów współrzędnych do przykładu 3.7.8

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Zgodnie z (3.5)

$$-\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 - p_2 \\ -p_1 + p_2 \\ 2p_3 \end{pmatrix} = \underline{0}$$

Stąd $p_1 = p_2$, $p_3 = 0$. Wektor $\underline{p}^T(p_1, p_1, 0)$ jest prostopadły do (110).

Przykład 3.7.8. Mamy dany tensor (3.17) o postaci

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix}.$$

Należy go sprowadzić do układu osi głównych.

W tym przypadku wiadomo, że jedną z osi głównych jest $x_3' \parallel [111]$, zaś pozostałymi osiami są $x_1' \perp x_2' \perp x_3'$. Przejścia od układu $x_2\ x_2\ x_3$ do $x_1'\ x_2'\ x_3'$ możemy dokonać za pomocą dwóch kolejnych obrotów (rys. 3.21).

(i) Obrót o kąt 45^0 wokół x_1. Relację między układami osi x_i oraz x_i'' przedstawia macierz $\underline{\underline{c}}_1$

$$\underline{\underline{c}}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}.$$

(ii) Obrót o kąt Φ taki, że $\cos\Phi = 2/\sqrt{6}$ wokół osi x_2''. Relację między układami osi x_i'' oraz x_i' przedstawia macierz kosinusów kierunkowych $\underline{\underline{c}}_2$

$$\underline{\underline{c}}_2 = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & 0 & -1/\sqrt{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{6} \end{pmatrix},$$

zatem przejście od układu x_i do x_i' wyznacza macierz $\underline{\underline{a}}$

$$\underline{\underline{a}} = \underline{\underline{c}}_2 \cdot \underline{\underline{c}}_1 = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}.$$

Macierz ta powinna sprowadzać $\underline{\underline{T}}$ do postaci przekątniowej $\underline{\underline{\tau}}$, czyli powinniśmy mieć

$$\underline{\underline{a}}\ \underline{\underline{T}}\ \underline{\underline{a}}^T = \underline{\underline{\tau}},$$

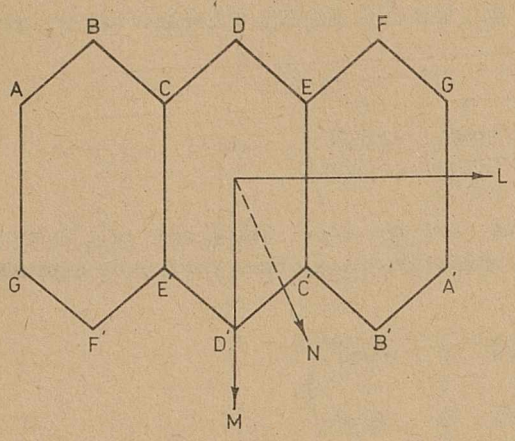
przy czym $\underline{\underline{\tau}} = (\tau_1\ 0\ 0/0\ \tau_2\ 0/0\ 0\ \tau_3)$. Istotnie

$$\begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} & 0 & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} A-B & 0 & 0 \\ 0 & A-B & 0 \\ 0 & 0 & A+2B \end{pmatrix}. \qquad (3.78)$$

Z (3.78) widać, że obrazem tensora w krysztale, w którym występuje trzykrotna oś symetrii o kierunku [111] jest kwadryka obrotowa wokół tej osi.

Przykład 3.7.9. Dane są współrzędne ułamkowe atomów węgla cząsteczki antracenu w krysztale w dwóch temperaturach: 290 i 95 K. Znaleźć równanie płaszczyzny przechodzącej przez wszystkie atomy cząsteczki w obu temperaturach i orientację normalnej do tej płaszczyzny w układzie abc^x.



Rys. 3.22. Numeracja atomów cząsteczki antracenu

Antracen krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna $P2_1/a$. Komórka elementarna ma parametry, które są podane dla obu temperatur w tab. 3.7 i wypełniona jest dwiema cząsteczkami. Zajmują one położenie szczególne o symetrii C_i i dlatego podaje się położenia jedynie połowy wszystkich atomów węgla, zestawione w tab. 3.8 i 3.9; dane zaczerpnięto z pracy Masona [6] Numerację atomów węgla i orientację osi symetrii cząsteczki LMN przedstawiono na rys. 3.22. Obliczenia współrzędnych ortogonalnych dokonano na podstawie wzoru (3.25) dla ortogonalizacji typu abc^x.

T a b e l a 3.7

Parametry komórki elementarnej antracenu (a_i, β) według [6] i parametry sieci odwrotnej (b_i, β^*) w temperaturach 290 i 95 K

	290 K	95 K
a_1	8,562 ± 0,006	8,443 ± 0,006 Å
a_2	6,038 ± 0,008	6,002 ± 0,007
a_3	11,184 ± 0,008	11,124 ± 0,008
β	124,7 ± 0,1°	125,6 ± 0,1°
b_1	0,142062	0,145666
b_2	0,165618	0,166611
b_3	0,108756	0,110559
β^*	55,3°	54,4°

Tabela 3.8

Współrzędne ułamkowe ($x^{(i)}$) i ortogonalne (x_i) atomów węgla cząsteczki antracenu w krysztale w temperaturze 290 K. Dane wyjściowe zaczerpnięte z pracy Masona [6]

Atom	Współrzędne ułamkowe			Współrzędne ortogonalne, Å		
A	0,08728	0,02712	0,36562	-1,5805	0,1638	3,3618
B	0,11875	0,15775	0,28072	-0,7706	0,9525	2,5812
C	0,05864	0,08030	0,13816	-0,3776	0,4848	1,2704
D	0,08786	0,20936	0,04738	0,4506	1,2641	0,4356
E	0,03038	0,13067	-0,08990	0,8325	0,7890	-0,8266
F	0,06055	0,25943	-0,18346	1,6865	1,5664	-1,6869
G	0,00336	0,18060	-0,31659	2,0444	1,0905	-2,9100

Tabela 3.9

Współrzędne ułamkowe ($x^{(i)}$) i ortogonalne (x_i) atomów węgla cząsteczki antracenu w krysztale w temperaturze 95 K. Dane wyjściowe zaczerpnięte z pracy Masona [6]

Atom	Współrzędne ułamkowe			Współrzędne ortogonalne, Å		
A	0,08617	0,02613	0,36813	-1,6563	0,1568	3,3297
B	0,11793	0,15850	0,28352	-0,8403	0,9513	2,5644
C	0,05886	0,07899	0,14027	-0,4114	0,4741	1,2687
D	0,08783	0,20916	0,05076	0,4128	1,2554	0,4591
E	-0,03011	-0,13488	0,08974	0,8353	0,8096	-0,8117
F	-0,06123	-0,26634	0,18215	1,6965	1,5986	-1,6475
G	-0,00391	-0,18761	0,31834	2,0944	1,1260	-2,8794

Wychodząc z współrzędnych ułamkowych obliczamy wpierw macierz $\underline{\underline{B}}$ i $\underline{\underline{g}}$ według definicji (3.43) oraz (3.40). W temperaturze 290 K otrzymujemy

$$10^2\,\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} 7,495585 & 12,897612 & 12,521582 \\ 12,897612 & 38,579036 & -8,261099 \\ 12,521582 & -8,261099 & 75,156706 \end{pmatrix},$$

$$10^2\,\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} 2,018161 & 0 & 0,879543 \\ 0 & 2,742932 & 0 \\ 0,879543 & 0 & 1,182787 \end{pmatrix}.$$

Ponieważ wyznacznik macierzy $\underline{\underline{B}}$ jest różny od zera, det $(\underline{\underline{B}}) = 2{,}3912 \cdot 10^{-6}$, możemy obliczyć $\underline{\underline{B}}^{-1}$

$$10^{-2}\,\underline{\underline{B}}^{-1} = \begin{pmatrix} 1184{,}02 & -448{,}64 & -246{,}58 \\ -448{,}64 & 170{,}02 & 93{,}43 \\ -246{,}58 & 93{,}43 & 51{,}36 \end{pmatrix},$$

oraz

$$(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{\underline{g}}) = \begin{pmatrix} 2172{,}66 & -1230{,}59 & 749{,}74 \\ -823{,}25 & 466{,}35 & -284{,}09 \\ -452{,}46 & 256{,}27 & -156{,}13 \end{pmatrix}.$$

Wybieramy jako zerowe przybliżenie $\underline{m}$ kolumnę macierzy $(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{\underline{g}})$ o największych elementach. Jest nią

$$\underline{\rho}_0 = \begin{pmatrix} 2172{,}66 \\ -823{,}25 \\ -452{,}46 \end{pmatrix}.$$

Następnie obliczamy pierwsze przybliżenie

$$\underline{\rho}_1 = (B^{-1}\ g)\ \underline{\rho}_0 = \begin{pmatrix} 5{,}394307 \\ -2{,}044026 \\ -1{,}123373 \end{pmatrix} \cdot 10^6.$$

Jeżeli podzielimy składowe $\underline{\rho}_1$ przez analogiczne składowe $\underline{\rho}_0$ to otrzymamy

$$\begin{pmatrix} 2482{,}81 \\ 2482{,}87 \\ 2482{,}81 \end{pmatrix}.$$

Składowe te różnią się między sobą tak niewiele, że $\underline{\rho}_1$ możemy uznać za wystarczająco dobre przybliżenie $\underline{m}^{(1)}$, a średnią wartość 2482,83 jako wartość własną $1/\lambda^{(1)}$. Stąd

$$\lambda^{(1)} = 4{,}027 \cdot 10^{-4}.$$

W celu uzyskania wektora $\underline{m}^{(1)}$ musimy $\underline{\rho}_1$ poddać warunkowi normalizacji (3.39)

$$\underline{\rho}_1^T\ \underline{\underline{g}}\ \underline{\rho}_1 = 61{,}018540 \cdot 10^{10} = f$$

oraz

$$f^{1/2} = 7{,}811436 \cdot 10^5,$$

czyli

$$\underline{m}^T = (6{,}9056,\ -2{,}6167,\ -1{,}4381).$$

Równanie płaszczyzny całej cząsteczki we współrzędnych ukośnokątnych ma więc następującą postać:

$$6{,}9056\ x^{(1)} - 2{,}6167\ x^{(2)} - 1{,}4381\ x^{(3)} = 0.$$

Dla sprawdzenia tego równania policzmy odchyłki σ_i atomów węgla oraz ich kwadraty. Otrzymujemy

	A	B	C	D	E	F	G	
$\sigma_i \cdot 10^2$	0,60	0,36	-0,39	-0,92	-0,28	0,31	0,59	Å
$\sigma_i^2 \cdot 10^4$	0,355	0,126	0,149	0,854	0,081	0,097	0,350	Å^2

$$2 \sum \sigma_i^2 = 4{,}024 \cdot 10^{-4} = S \cong \lambda^{(1)}.$$

Widzimy, że zgodność obliczonych wartości jest zupełnie zadowalająca.

Możemy teraz podstawić m_i, a_i oraz β do (3.53), co po przeliczeniu pozwala napisać równanie płaszczyzny cząsteczki we współrzędnych abc^x

$$0{,}80654\ x_1 - 0{,}43337\ x_2 + 0{,}40207\ x_3 = 0$$

w temperaturze 290 K. Jednocześnie widzimy, że

$$\underline{N}^T = (0{,}80654,\ -0{,}43337,\ 0{,}40207)$$

jest wektorem normalnym do tej płaszczyzny.

W celu znalezienia $\underline{M}$ nie możemy odwrócić macierzy $(\underline{\underline{B}}^{-1}\ \underline{g})$ i ponownie skorzystać z rachunku kolejnych przybliżeń, ponieważ wyznacznik tej macierzy jest równy zeru. Wobec tego wybierzemy zbiór wektorów $\underline{AG}'$, $\underline{BF}'$, ..., w przybliżeniu równoległych do $\underline{M}$ (rys. 3.22). Na podstawie współrzędnych ortogonalnych w temperaturze 290 K (tab. 3.8), obliczamy ich kosinusy kierunkowe, zestawione w tab. 3.10. Średnie wartości odpowiadają wektorowi

$$\langle \underline{\mu}^T \rangle = (-0{,}32344,\ -0{,}89224,\ -0{,}31506).$$

Nałożenie warunków (3.57) z uwzględnieniem przybliżenia (3.58) prowadzi do równań liniowych

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0,$$

$$-0{,}32344\ \delta_1 - 0{,}89224\ \delta_2 - 0{,}31506\ \delta_3 = 0{,}158 \cdot 10^{-4}$$

$$0{,}80654\ \delta_1 - 0{,}43337\ \delta_2 + 0{,}40207\ \delta_3 = 8{,}753 \cdot 10^{-4}$$

Tabela 3.10

Orientacje wektorów równoległych do osi M cząsteczki antracenu

Wektor	Kosinusy kierunkowe		
	c_{21}	c_{22}	c_{23}
AG'	-0,32864	-0,88857	-0,32006
BF'	-0,32415	-0,89148	-0,31651
CE'	-0,31956	-0,89481	-0,31176
DD'	-0,31936	-0,89593	-0,30873

Tabela 3.11

Orientacja osi LMN cząsteczki antracenu względem ortogonalnych osi kryształu abc^x (w temperaturze 290 K)

	a	b	c^x
L	-0,49615	-0,12644	0,85897
M	-0,32143	-0,89230	-0,31701
N	0,80654	-0,43337	0,40207

Tabela 3.12

Orientacja osi LMN cząsteczki antracenu względem ortogonalnych osi kryształu abc^x (w temperaturze 95 K)

	a	b	c^x
L	-0,51135	-0,13030	0,84947
M	-0,30191	-0,89822	-0,31952
N	0,80461	-0,41983	0,41995

których rozwiązaniem są poprawki kosinusów kierunkowych

$$\delta_1 = 201 \cdot 10^{-5}, \quad \delta_2 = -6 \cdot 10^{-5}, \quad \delta_3 = -195 \cdot 10^{-5}.$$

Po ich wprowadzeniu otrzymujemy

$$\underline{M}^T = (-0{,}32143,\ -0{,}89230,\ -0{,}31701).$$

Łatwo się przekonać, że warunki ortonormalności $\underline{M}$ są spełnione w granicach $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

W końcu

$$\underline{L}^T = (-0{,}49615,\ -0{,}12644,\ 0{,}85897).$$

Pełna orientacja osi LMN cząsteczki antracenu w układzie abc^x podana jest dla temperatury 290 K w tab. 3.11.

Wyniki te różnią się nieco od podanych przez Masona, co jest spowodowane zapewne trochę inną procedurą aproksymacyjną. Najłatwiej określić precyzję przybliżenia za pomocą normalnej $\underline{N}$ do płaszczyzny pierścienia, determinującej równanie tej płaszczyzny. Dla atomu i leżącego dokładnie na płaszczyźnie $\underline{R}_i \cdot \underline{N} = 0$. Jako precyzję wyznaczenia równania płaszczyzny możemy zatem przyjąć błąd standardowy

$$\sigma_N = \left\{ \frac{\sum_i^n (\underline{R}_i \cdot \underline{N})^2}{n(n-1)} \right\}^{1/2}, \qquad (3.61)$$

przy czym n jest liczbą atomów. Otrzymujemy dla temperatury 290 K

$\underline{N}$, Mason $\quad \sigma_N = \pm 8{,}6 \cdot 10^{-3}$,

$\underline{N}$, niniejsze obliczenia $\quad \sigma_N = \pm 1{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Na tej podstawie wyniki przytoczone w tab. 3.11 można uważać za trochę dokładniejsze.

Podobna procedura, zastosowana do współrzędnych atomów węgla cząsteczki antracenu dla temperatury 95 K, prowadzi do wyników zamieszczonych w tab. 3.12. Z tych danych (dla obu temperatur) skorzystamy w rozdz. 9, w którym będzie mowa o wpływie temperatury na własności fizyczne kryształów.

Przykład 3.7.10. Mając wektor

$$\underline{R}_1^T = (-0{,}3776,\ 0{,}4848,\ 1{,}2704)\ \text{Å}$$

opisujący położenie atomu węgla C w cząsteczce antracenu w abc^x w temperaturze 290 K (tab. 3.8), znaleźć "idealne" położenie pozostałych atomów węgla pierścienia środkowego i porównać wyniki z położeniami rzeczywistymi.

Tabela 3.13

"Idealne" położenie atomów węgla środkowego pierścienia cząsteczki antracenu

m	Atom	$\underline{\underline{A}}^{(m-1)}$	$\underline{\underline{C}}^T \underline{\underline{A}}^{(m-1)} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{D}}$	$\underline{\underline{D}}\,\underline{R}_1 = \underline{R}_m$	$\underline{R}_m$ (strukt)	$\Delta \cdot 10^3$ Å
1	C	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,3776 \\ 0,4848 \\ 1,2704 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,3776 \\ 0,4848 \\ 1,2704 \end{pmatrix}$	
2	E'	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,8275 & -0,5212 & -0,2088 \\ 0,1742 & 0,5919 & -0,7870 \\ 0,5337 & 0,6149 & 0,5806 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,8303 \\ -0,7786 \\ 0,8342 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,8325 \\ -0,7890 \\ 0,8266 \end{pmatrix}$	-2,2 -10,4 -7,6
3	D'	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,4826 & -0,8681 & 0,1162 \\ -0,1727 & -0,2244 & -0,9591 \\ 0,8587 & 0,4428 & -0,2582 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,4555 \\ -1,2620 \\ -0,4376 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,4506 \\ -1,2641 \\ -0,4356 \end{pmatrix}$	4,9 -2,1 2,0
4	C'	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3101 & -0,6939 & 0,6499 \\ -0,6939 & -0,6325 & -0,3442 \\ 0,6499 & -0,3442 & -0,6776 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3721 \\ -0,4819 \\ -1,2731 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3776 \\ -0,4848 \\ -1,2704 \end{pmatrix}$	5,5 -2,9 2,7
5	E	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,4826 & -0,1727 & 0,8586 \\ -0,8681 & -0,2244 & 0,4428 \\ 0,1162 & -0,9591 & -0,2582 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,8249 \\ 0,7815 \\ -0,8369 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,8325 \\ 0,7890 \\ -0,8266 \end{pmatrix}$	7,6 7,5 10,3
6	D	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,8275 & 0,1742 & 0,5337 \\ -0,5212 & 0,5919 & 0,6149 \\ -0,2088 & -0,7870 & 0,5806 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,4500 \\ 1,2649 \\ 0,4349 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,4506 \\ 1,2641 \\ 0,4356 \end{pmatrix}$	0,6 -0,8 0,7

$\langle \Delta x_1 \rangle = 2$
$\langle \Delta x_2 \rangle = 3 \quad \times 10^{-3}$ Å
$\langle \Delta x_3 \rangle = 3$

Ponieważ środek cząsteczki (centroid) przypada w punkcie (0,0,0), mamy $\underline{s} = \underline{0}$ i $\underline{t} = \underline{0}$; zatem (3.28) upraszcza się do wyrażenia

$$\underline{R}_m = \underline{c}^T \underline{\underline{A}}^{(m-1)} \underline{c}\, \underline{R}_1 .$$

Kolejność atomów widoczna jest na rys. 3.22.

Wyniki obliczeń zebrane są w tab. 3.13. Jak widzimy, położenia idealne różnią się od rzeczywistych w granicach $(2\text{-}3)\cdot 10^{-3}$ Å. Podobny rachunek wykonany dla pierścieni skrajnych ($\underline{t} = \underline{0}$, $\underline{s} \neq \underline{0}$) wskazuje na średnie różnice około trzy razy większe. Można stąd wnosić, że anizotropia sił działających na cząsteczkę w krysztale powoduje niewielkie odstępstwa od jej pełnej symetrii.

Przytoczony tu rachunek może być bardzo przydatny do określania położeń atomów wodoru, znanych z badań rentgenograficznych zwykle z małą dokładnością.

LITERATURA

[1] ŻEŁUDIEW I.S., Električeskije kristałły, Izdat. Nauka,Moskva 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 własności 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 własności kryształu molekularnego zakładając, że składa się on z cząsteczek zajmujących określone położenia w przestrzeni, oraz że rozmiary cząsteczek są zni-

komo małe w porównaniu z odległościami między cząsteczkami w krysztale. W pierwszym przybliżeniu możemy też zaniedbać oddziaływania między cząsteczkami. Różnica między zwykłym gazem a kryształem polega na tym, że w tym ostatnim przypadku cząsteczki tworzą określoną strukturę periodyczną i przyjmują określoną orientację względem wybranego układu współrzędnych, na przykład względem ortogonalizowanego układu osi krystalograficznych. Zależnie od własności samych cząsteczek możemy kryształ uważać za periodyczny zbiór zorientowanych w określony sposób dipoli punktowych lub elipsoid, odpowiadających jakiejś wybranej własności tensorowej, przy czym objętość tych elipsoid jest bliska zeru.

Ta koncepcja stanowi treść modelu gazu zorientowanego i pozwala napisać relacje między fizycznymi własnościami samych cząsteczek a własnościami komórki elementarnej. Dalsze przejście, od komórki elementarnej do własności kryształu makroskopowego, wymaga już znajomości fizycznych równań makroskopowych. Konsekwencją potraktowania kryształu molekularnego jako gazu zorientowanego, przy podanych założeniach, będzie zatem spełnienie zasady addytywności: wiele własności ciała makroskopowego będziemy mogli opisać za pomocą własności cząsteczek dodając je według zasad odpowiadających matematycznemu charakterowi tych wielkości i stosując zasady symetrii, rządzące ułożeniem cząsteczek w określonej strukturze.

Model gazu zorientowanego może więc odnosić się do wielkości molekularnych, dających się przedstawić za pomocą wektora lub tensora drugiego rzędu. Dyskutuje się obecnie nad następującymi problemami dotyczącymi zastosowań tego modelu:

(i) Wyznaczenie wypadkowego elektrycznego momentu dipolowego w fazie ferroelektrycznej kryształu. Dla zwykłego kryształu, tworzącego fazę paraelektryczną w stanie niespolaryzowanym, suma momentów dipolowych cząsteczek na obszar całej komórki 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 elektrycznego ma dipolowy moment elektryczny, tj. stanowi ogniwo elektrostatyczne. 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 własności należą do jednej z dziesięciu grup punktowych, wymienionych w rozdz. 3.

(ii) Obliczanie dichroizmu, tj. anizotropii absorpcji promieniowania spolaryzowanego w krysztale molekularnym. Problem ten omówimy szerzej w rozdz. 7.

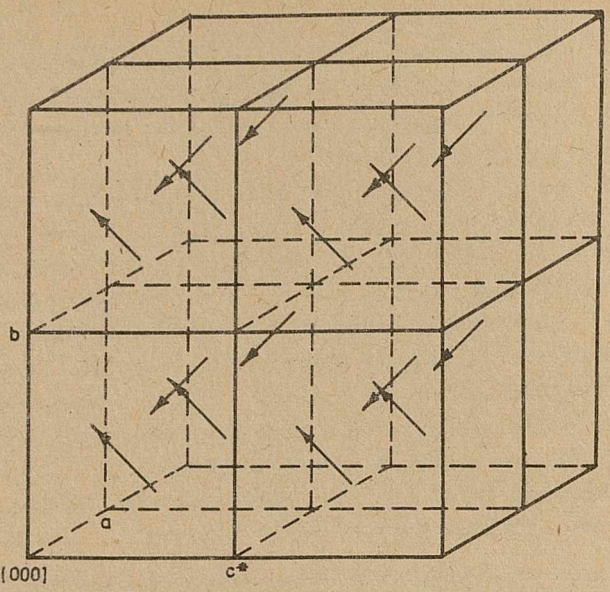
(iii) Opis szeregu własności fizycznych, reprezentowanych tensorem drugiego rzędu, takich jak diamagnetyzm, optyczna stała dielektryczna i inne. Niektóre z tych własności będą przedmiotem bardziej szczegółowych rozważań w następnych rozdziałach.

(iv) Opis wpływu temperatury na własności fizyczne kryształów. Mimo iż średnie własności 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 własności samych cząsteczek są stałe 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 ciała stałego i ich orientacja. Pomimo tego, iż efekty są niewielkie, ich badanie jest interesujące ponieważ świadczą one o anharmonizmie dynamiki sieci. Bardziej szczegółową dyskusją tych zjawisk zajmiemy się w rozdz. 9.

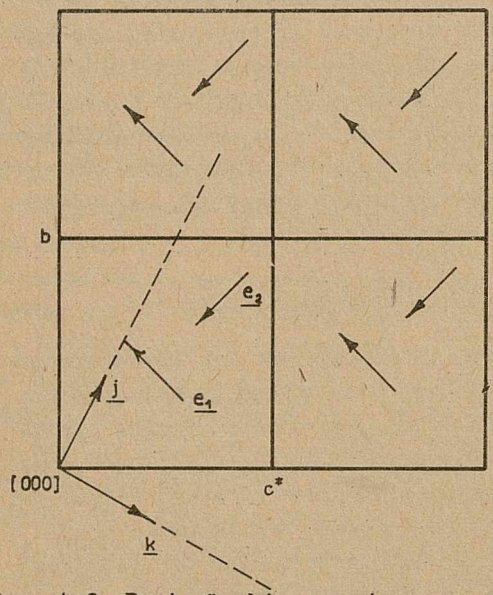
Potraktowanie cząsteczek w modelu gazu zorientowanego jako tworów punktowych jest jednak uproszczeniem decydującym o niedoskonałości modelu. Sprawia to, że model ten w niektórych zagadnieniach nie może być stosowany. Jeśli, na przykład, w jakimś problemie istotne znaczenie mają oddziaływania międzycząsteczkowe, a tak jest w opisie dynamiki sieci to model jest zupełnie nieprzydatny. Nie można więc przy jego użyciu otrzymać częstości lub wektorów polaryzacji drgań sieci, ciepła właściwego, własności sprężystych itp., ponieważ do opisu tych własności kryształu potrzebne jest uwzględnienie przestrzennej rozciągłości cząsteczek i podanie matematycznego modelu oddziaływań między nimi.

4.2. Model gazu zorientowanego dla wielkości wektorowej

Przypuśćmy, że komórka elementarna interesującego nas kryształu zawiera Z cząsteczek, których położenia związane są operacjami symetrii reprezentowanymi przez macierze $\underline{\underline{A}}_1, \underline{\underline{A}}_2, \ldots, \underline{\underline{A}}_Z$. Schemat takiej struktury w ortogonalizowanym układzie współrzędnych dla Z = 2 przedstawiony jest na rys. 4.1, przy czym cząsteczki zastąpione są wektorami ilustrującymi na przykład momenty dipolowe, indukowane w nich przez obecność zewnętrznego pola elektrycznego $\underline{E}$ lub przez wektor $\underline{E}$ padającej fali elektromagnetycznej. Rzut płaski tej sytuacji przedstawiony jest na rys. 4.2. Niech $\underline{e}_m$ oznacza wektor jednostkowy wybrany w kierunku wektora $\underline{W}$, odpowiadającego wybranej przez nas własności cząsteczki m, zaś $\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{k}$ są wektorami w trzech kierunkach kryształu, fizycznie ważnych z punktu widzenia wielkości W. W najprostszym przypadku $\underline{e}_m$ możemy wybrać równolegle do jednej z trzech osi momentu bezwładności cząsteczki L, M, N, zaś $\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{k}$ mogą być odpowiednio równoległe do trzech



Rys. 4.1. Rozkład wektorów w sieci przestrzennej, ilustrujący wektorową własność kryształu dla Z = 2

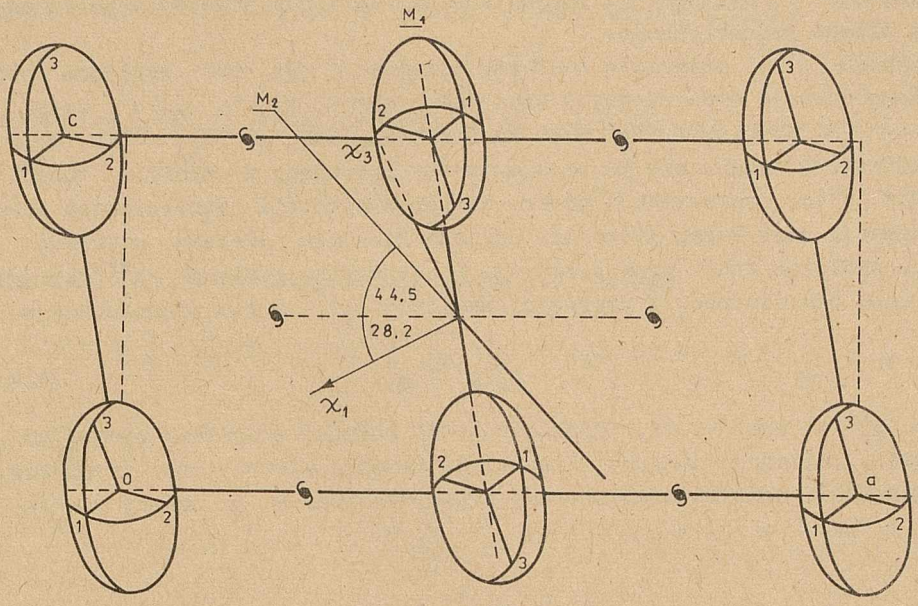


Rys. 4.2. Rzut płaski przestrzennego rozkładu wektorów molekularnych

krystalograficznych osi a,b,c*. Udział m-tej cząsteczki we własności W w kierunku $\underline{i}$ jest proporcjonalny do iloczynu skalarnego $\underline{e}_m \cdot \underline{i}$, a udział całej komórki elementarnej w tym kierunku wynosi

$$W_i = B \sum_{m=1}^{Z} \underline{e}_m \cdot \underline{i} = B \sum_{m} (\underline{\underline{A}}_m \underline{e}_1) \cdot \underline{i}, \qquad (4.1)$$

gdzie B jest współczynnikiem proporcjonalności. Jeśli komórka elementarna zawiera, na przykład, nie jeden lecz dwa zbiory cząsteczek, przy czym cząsteczki jednego zbioru nie są związane operacjami symetrii z cząsteczkami drugiego zbioru, to w (4.1) należy napisać dwie analogiczne, lecz niezależne od siebie sumy. Odpowiednio dla kierunku $\underline{j}$ oraz $\underline{k}$



Rys. 4.3. Płaski rzut rozkładu tensorów molekularnych w komórce jednoskośnej

$$W_j = B \sum_m (\underline{\underline{A}}_m \, \underline{e}_1) \cdot \underline{j}, \tag{4.2}$$

$$W_k = B \sum_m (\underline{\underline{A}}_m \, \underline{e}_1) \cdot \underline{k}. \tag{4.3}$$

Związki (4.1) do (4.3) przedstawiają model gazu zorientowanego dla wielkości molekularnych, które można przedstawić jako wektor. Jeśli możemy zmierzyć $\underline{W}$ w trzech kierunkach $\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{k}$, to możliwe jest wyznaczenie orientacji $\underline{e}_1$ w przypadku, gdy nie jest ona znana.

4.3. Model gazu zorientowanego dla wielkości tensorowej

Przypuśćmy, że w określonej strukturze możemy przypisać każdej cząsteczce identyczny tensor molekularny $\underline{\underline{t}}$, zadany w układzie osi cząsteczki L, M, N. $\underline{\underline{t}}$ ma więc postać przekątniową; jeśli wszystkie trzy składowe główne są dodatnie, to zbiór cząsteczek, tworzący strukturę, możemy zastąpić symetrycznym rozkładem elipsoid. Dla Z = 2 rozkład taki jest przedstawiony na rys. 4.3. Naszym zadaniem będzie obecnie znalezienie związku między tensorem cząsteczki $\underline{\underline{t}}$ a tensorem kryształu $\underline{\underline{T}}$, który pozwoli na obliczenie pierwszego z nich na podstawie znanego z do-

świadczenia $\underline{\underline{T}}$. Związek ten znajdziemy najpierw dla kryształu należącego do układu jednoskośnego.

Niech $\underline{\underline{c}}^{(r)}$ oznaczają macierze orientacji osi LMN względem ortogonalnego układu współrzędnych kryształu $x_1 \| a$, $x_2 \| b$, $x_3 \| c^x$, przy czym $r = 1, 2, \ldots, Z$. $\underline{\underline{c}}$ jest zdefiniowane tak, że $c_{ij} = \cos(t_i, x_j)$. Dla końcowego wyniku nie ma znaczenia czy pracujemy w układzie abc^x, czy też $a^x bc$, aczkolwiek z punktu widzenia symetrii poprawniejsza ortogonalizacja jest taka, która nie narusza kierunku poślizgu, zadanego często symbolem grupy przestrzennej. Poszczególne macierze $\underline{\underline{c}}^{(r)}$ otrzymuje się, jak wiadomo, z pierwszej macierzy $\underline{\underline{c}}^{(1)}$ przez transformacje

$$\underline{\underline{c}}^{(r)} = \underline{\underline{A}}_r \, \underline{\underline{c}}^{(1)} \, \underline{\underline{A}}_r^T, \tag{4.4}$$

gdzie $\underline{\underline{A}}_r$ są macierzami, odpowiadającymi kolejno wszystkim operacjom symetrii, należącym do grupy ilorazowej komórki elementarnej kryształu. W takim razie komórce elementarnej odpowiada tensor $\underline{\tau}$, zadany w układzie $x_1 x_2 x_3$

$$\underline{\tau} = \frac{1}{Z} \sum_{r=1}^{Z} \underline{\underline{c}}^{(r)T} \, \underline{t} \, \underline{\underline{c}}^{(r)}. \tag{4.5}$$

W przyjętej przez nas konwencji układu osi $x_1 x_2 x_3$ ogólną postacią $\underline{\underline{\tau}}$ będzie

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & 0 & \tau_{13} \\ 0 & \tau_{22} & 0 \\ \tau_{13} & 0 & \tau_{33} \end{pmatrix}. \tag{4.6}$$

Należy teraz sprowadzić $\underline{\underline{\tau}}$ do układu osi głównych tensora makroskopowego $\underline{\underline{T}}$, który ma, oczywiście, postać przekątniową. Jeśli przyjmiemy, że $T_2 \| x_2$ (konwencje, jak zobaczymy w następnym rozdziale, mogą być też inne), to osie T_1 i T_3 leżą w płaszczyźnie (010). Oznaczmy kąt między T_1 a osią $x_1 \| a$ przez φ; uważamy go za dodatni wtedy, gdy jest liczony od a do T_1 w kierunku rozwartego kąta krystalograficznego β. Jeżeli przyjmiemy więc $\varphi > 0$, to możemy napisać tabelę orientacji $\underline{\underline{T}}$, oznaczaną przez $\underline{\underline{a}}$

	x_1	x_2	x_3
T_1	$\cos\varphi$	0	$\sin\varphi$
T_2	0	1	0
T_3	$-\sin\varphi$	0	$\cos\varphi$

(4.7)

Macierz $\underline{a}$ odpowiada obrotowi układu współrzędnych wokół x_2 o kąt φ zgodnie z ruchem wskazówek na tarczy zegara. Mamy obecnie

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{a}}\,\underline{\underline{\tau}}\,\underline{\underline{a}}^T. \tag{4.8}$$

Podstawienie (4.5) do (4.8) prowadzi do poszukiwanego przez nas związku

$$\underline{\underline{T}} = \frac{1}{Z}\,\underline{\underline{a}}\left\{\sum_r \underline{\underline{c}}^{(r)T}\,\underline{\underline{t}}\,\underline{\underline{c}}\right\}\underline{\underline{a}}^T. \tag{4.9}$$

Rozpisanie (4.9) prowadzi do następujących równań:

$$\begin{aligned}
T_1 &= \cos^2\varphi \sum_i c_{i1}^2 t_i + \sin^2\varphi \sum_i c_{i3}^2 t_i + 2\sin\varphi\cos\varphi \sum_i c_{i1}c_{i3}t_i,\\
T_2 &= \sum_i c_{i2}^2 t_i,\\
T_3 &= \sin^2\varphi \sum_i c_{i1}^2 t_i + \cos^2\varphi \sum_i c_{i3}^2 t_i - 2\sin\varphi\cos\varphi \sum_i c_{i1}c_{i3}t_i,\\
T_{13} &= 0 = (\tau_{33} - \tau_{11})\sin\varphi\cos\varphi - \tau_{13}(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi).
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Pierwsze trzy równania zawierają liniowe związki między T_i a t_i; kąt φ musimy znać z doświadczenia. Czwarte równanie nie zawiera dodatkowej informacji - jest to warunek zerowania się składowej T_{13} tensora, który winien mieć postać przekątniową. Zwykle traktuje się go jako kryterium wewnętrznej spójności obliczonych t_i z wartością kąta φ; warunek ten możemy zapisać krócej

$$\operatorname{tg} 2\varphi = -\frac{2\tau_{13}}{\tau_{33} - \tau_{11}}. \tag{4.11}$$

Zastosowanie przedstawionego tu formalizmu do kryształu o symetrii innej niż jednoskośna, nie nastręcza szczególnych trudności. Dla układu trójskośnego związki (4.5) i (4.9) nie ulegają zmianie, jedynie w macierzy (4.7) wszystkie elementy będą różne od zera. Przez to równania (4.10) ulegną pewnemu skomplikowaniu. Dla układu ortorombowego wystarczy przyjąć $\varphi = 0$.

Równania (4.10) nasuwają wniosek, że poszukiwanymi wielkościami są przeważnie składowe $\underline{t}$, które możemy otrzymać przez rozwiązanie układu trzech równań liniowych niejednorodnych. Macierz $\underline{c}$ uważamy za znaną na podstawie danych strukturalnych. Dla cząsteczek dostatecznie symetrycznych, tj. posiadających co najmniej symetrię grupy punktowej C_{2h},

jako osie główne tensora $\underline{\underline{t}}$ wybieramy najczęściej osie symetrii L, M, N, pokrywające się z osiami głównymi tensora momentu bezwładności cząsteczki. Poza przesłankami, wynikającymi z pełnego rozwiązania problemu dynamiki sieci krysztalu, prowadzącego do numerycznego określenia orientacji osi libracji cząsteczki w krysztale, nie ma obecnie lepszych metod zdefiniowania osi głównych $\underline{\underline{t}}$. W tej sytuacji wyjątkową własnością jest diamagnetyzm cząsteczek. Dzięki zastosowaniu zasady addytywności podatności diamagnetycznej cząsteczki jako wielkości tensorowej, możemy w sprzyjających okolicznościach określić orientację osi głównych $\underline{\underline{t}}$ w sposób niezależny. Będzie o tym mowa w rozdz. 5.

Potrzeba zdefiniowania osi głównych tensora $\underline{\underline{t}}$ w sposób mniej czy więcej dowolny występuje w badaniach fizycznych własności kryształów o symetrii wyższej niż trójskośny. Tylko w kryształach trójskośnych nie ma żadnych ustaleń, narzuconych wymogami symetrii. Tylko w tym jednym przypadku dysponujemy więc sześcioma informacjami, które możemy otrzymać dla kryształu w sposób niezależny: długości trzech osi głównych tensora makroskopowego i trzy kąty ich orientacji. Dane te pozwalają na otrzymanie również w sposób niezależny, tj. nie wymagający żadnych założeń, analogicznych informacji dotyczących tensora molekularnego $\underline{\underline{t}}$.

Spotykane są również inne zastosowania relacji (4.9). Jeśli mamy kryształ o nieznanej strukturze, to na podstawie eksperymentalnego wyznaczenia $\underline{\underline{T}}$ oraz $\underline{a}$ możemy uzyskać przybliżone wnioski o orientacji cząsteczki w komórce elementarnej. Informacje te stanowią dużą pomoc w badaniach struktury metodami rentgenografii strukturalnej.

Postać związków (4.1) i (4.9) wskazuje, że model gazu zorientowanego możemy traktować jako szczególny wyraz zasady addytywności wielkości fizycznych, mającej zastosowanie w badaniu struktur periodycznych.

5. DIAMAGNETYZM KRYSZTAŁÓW

5.1. Definicje wielkości podstawowych i podział magnetyków

Każde ciało umieszczone w polu magnetycznym o natężeniu $\underline{H}$ ulega polaryzacji magnetycznej, zwanej również namagnesowaniem. Efekt ten polega na porządkującym działaniu pola, które jest wywierane na trwałe momenty magnetyczne elementów strukturalnych, $\underline{p}_m^{(o)}$, jeśli takie istnieją oraz indukowaniu w tych elementach momentów $\underline{p}_m^{(i)}$. Wektor namagnesowania określa się jako (dipolowy) moment magnetyczny jednostki objętości ciała

$$\underline{\underline{\chi}} = \frac{\sum_i \underline{p}_m^{(o)} + \sum_m \underline{p}_m^{(i)}}{\Delta V} . \qquad (5.1)$$

ΔV jest elementem objętości ciała, do którego odnoszą się obie sumy w (5.1). Jeśli substancja jest diamagnetykiem, to $\sum \underline{p}_m^{(o)} = \underline{0}$.

Dla para- i diamagnetyków przyjmuje się, że wektor namagnesowania jest proporcjonalny do pola $\underline{H}$

$$\underline{I} = \phi \underline{H}, \tag{5.2}$$

przy czym ϕ jest wielkością zwaną podatnością magnetyczną substancji. We wzorze (5.2) zarówno $\underline{I}$, jak i $\underline{H}$ mają ten sam wymiar; w takim razie ϕ jest wielkością bezwymiarową. W niektórych podręcznikach można spotkać inną definicję wektora namagnesowania:

$$\underline{I} = \mu_0 \phi \underline{H}, \tag{5.3}$$

gdzie μ_0 jest przenikalnością magnetyczną próżni (w układzie SI $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Wb/Am). Przy tak napisanym związku $\underline{I}$ oraz $\underline{H}$ mają wymiary różne, a dla uzyskania zgodności (5.3) z definicją (5.1) trzeba prawą stronę (5.1) pomnożyć przez μ_0. Również w (5.3) ϕ nie ma wymiaru. Podatność magnetyczna ϕ para- i diamagnetyków jest stałą materiałową, natomiast ϕ ferromagnetyków zależy jeszcze od natężenia pola. Innymi używanymi wielkościami są: podatność jednostki masy, $\varkappa$, oraz podatność jednego mola substancji χ. Związki między nimi są następujące:

$$\varkappa = \frac{\phi}{\rho}, \qquad \chi = \varkappa \cdot M = \phi \frac{M}{\rho}, \tag{5.4}$$

gdzie ρ jest gęstością substancji, a M masą cząsteczkową. $\varkappa$ oraz χ mają wymiar, zatem nie spełniają równania (5.2).

Podatność magnetyczna ϕ jest ważną cechą substancji chemicznie i fizycznie jednorodnej i może być podstawą klasyfikacji. W podziale substancji na różne typy magnetyczne bierze się pod uwagę wielkość i znak ϕ oraz siłę, działającą na próbkę ze strony pola magnetycznego.

Przypuśćmy, że umieściliśmy w polu magnetycznym próbkę substancji o objętości v. Jeśli pole jest jednorodne a substancja nie jest ferromagnetykiem, to substancja ta ulega namagnesowaniu, lecz nie doznaje działania siły przesuwającej; środek masy próbki swobodnej nie przesuwa się samorzutnie w jednorodnym polu magnetycznym, nawet wtedy, gdy jest anizotropowa. Inaczej jest, gdy próbkę umieścimy w polu niejednorodnym, przy czym ograniczmy się w rozważaniach do substancji izotropowej. Niejednorodność pola określa gradient natężenia, na przykład $\partial \underline{H}/\partial x$, skierowany w określonym punkcie prostopadle do linii pola przechodzącej przez ten punkt. Na próbkę umieszczoną w tym punkcie działa więc siła (przy zastosowaniu (5.3))

$$\underline{F} = v \phi \underline{H} \frac{\partial \underline{H}}{\partial x} \tag{5.5}$$

o zwrocie zależnym od znaku ψ a kierunku zgodnym z $\partial H/\partial x$. Na podstawie wielkości i znaku tej siły możemy przedstawić następujący schemat klasyfikacji ciał stałych [1,2].

1. Diamagnetyki. Są to substancje, odznaczające się podatnością ψ ujemną i małą, rzędu 10^{-6}, niezależną od natężenia pola i praktycznie niezależną również od temperatury T. Substancje te umieszczone w niejednorodnym polu magnetycznym doznają działania siły F ujemnej, skierowanej przeciwnie do gradientu natężenia pola magnetycznego. Jeśli próbka ma swobodę ruchu, to przemieszcza się z obszaru o większym natężeniu pola do obszarów o natężeniu mniejszym. Do klasy diamagnetyków należy ogromna większość związków organicznych, wiele związków nieorganicznych (H_2O, NaCl, $CaSO_4$ ...), a także niektóre metale (Cu, Pb).

2. Paramagnetyki. Te substancje charakteryzuje podatność ψ dodatnia, o wielkości $10^{-6} \leqslant \psi \leqslant 10^{-4}$, niezależna od H. Paramagnetyki umieszczone w niejednorodnym polu magnetycznym doznają działania siły dodatniej, skierowanej zgodnie z gradientem natężenia pola: paramagnetyk jest wciągany do obszaru silniejszego pola.

Zależnie od zachowania się ψ przy zmianie temperatury można wyróżnić dalsze podgrupy paramagnetyków:

(i) Paramagnetyki o charakterze dielektryków, pozbawione elektronów przewodnictwa, dla których $1/\psi$ jest liniową funkcją temperatury (spełniają prawo Curie lub Curie-Weissa). Należą do nich na przykład niektóre sole metali grupy żelaza ($FeCO_3$), metali ziem rzadkich oraz związki organiczne, których cząsteczki mają elektrony o niesparowanych spinach (wolne rodniki).

(ii) Paramagnetyki metaliczne (metale i półprzewodniki) o podatności małej (rzędu 10^{-6}), związanej z istnieniem elektronów przewodnictwa (paramagnetyzm Pauliego). Podatność tych materiałów słabo zależy od temperatury (Na, Al).

(iii) Antyferromagnetyki, o podatności zbliżonej do zwykłych paramagnetyków lecz z szczególną zależnością $\psi(T)$: w pewnej temperaturze T_N, zwanej temperaturą Néela, ψ przechodzi przez maksimum (MnS, MnO).

3. Ferromagnetyki. Są to metale grupy żelaza (Fe, Ni, Co) oraz szereg ich stopów, o podatności dodatniej i bardzo dużej (10^3 do 10^4), przy tym zależnej od temperatury (powyżej temperatury Curie, T_C, są zwykłymi paramagnetykami), natężenia pola H i od historii magnetycznej, termicznej i mechanicznej próbki. Pewna grupa związków, zwanych ferrytami, wydzielana jest jako osobna klasa magnetyków, zwanych ferrimagnetykami. Od ferromagnetyków odróżnia je bardziej złożona zależność $\psi(T)$ powyżej temperatury T_C oraz charakterystyczne cechy strukturalne uporząd-

kowania magnetycznego (przynajmniej jedna z podsieci ma równoległe ułożenie spinów o kierunku przeciwnym niż w pozostałych podsieciach).

W powyższej klasyfikacji pominęliśmy diamagnetyki anomalne i tak zwane metamagnetyki, stanowiące grupy magnetyków o bardzo niewielu przedstawicielach. W dalszej części będziemy się zajmowali wyłącznie diamagnetykami, odsyłając Czytelnika zainteresowanego własnościami innych grup do wykazu literatury, zamieszczonego na końcu książki.

Wektor indukcji magnetycznej $\underline{B}$ określony jest związkiem

$$\underline{B} = \mu_0(\underline{H} + \underline{I}). \tag{5.6}$$

Korzystając z (5.2) otrzymujemy

$$\underline{B} = \mu_0\underline{H} + \mu_0\,\phi\underline{H} = \mu_0(1 + \phi)\underline{H} = \mu_0\,\mu\underline{H}. \tag{5.7}$$

μ jest przenikalnością magnetyczną materiału. Gdy porównamy (5.7) z analogicznym równaniem, napisanym w układzie jednostek cgsM

$$\underline{B} = (1 + 4\pi\phi)\underline{H} \tag{5.8}$$

widzimy, że

$$\phi_{SI} = 4\pi\,\phi_{cgsM}. \tag{5.9}$$

Relacja (5.9) może być wykorzystana do przeliczenia podatności w jednostkach SI; większość prac z dziedziny magnetochemii opublikowana jest w układzie cgsM.

Warto zauważyć, że diamagnetyzmowi substancji towarzyszy na ogół niewielki udział paramagnetyzmu. Zgodnie z teorią Van Vlecka magnetyczne własności cząsteczki wieloatomowej opisuje wyrażenie, składające się z dwóch członów [3,6]

$$\phi_{cgsM} = -\frac{N e^2}{6m}\sum_{i=1}^{k}\langle r_i^2\rangle + 2N\sum_{n}\frac{|(o|M_H|n)|^2}{E_n - E_o}. \tag{5.10}$$

Pierwszy z nich jest diamagnetyzmem, tzn. larmorowską precesją orbity elektronu w polu magnetycznym. Średni kwadrat promienia tej orbity wynosi $\langle r_i^2\rangle$, N jest liczbą Avogadry, e i m ładunkiem i masą spoczynkową elektronu. Suma rozciąga się na wszystkie elektrony określonego atomu. W drugim członie $(o|M_H|n)$ jest elementem macierzowym składowej orbitalnego momentu pędu w kierunku wektora $\underline{H}$ dla przejścia od stanu podstawowego (indeks o) do wzbudzonego (n). $E_n - E_o$ jest różnicą energii obu tych stanów. Ten dodatni człon wynika stąd, że obok precesji pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego zachodzi również polaryzacja powłok elektronowych. W wyniku tego pojawia się niewielki orbitalny mo-

ment magnetyczny, skierowany zgodnie z $\underline{H}$. W takim razie 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 nie zależą od temperatury. W doświadczeniu mierzy się zawsze sumę, tj.

$$\psi_{\text{dośw.}} = \psi_d + \psi_p. \tag{5.11}$$

Ocena części paramagnetycznej potrzebna jest wówczas, gdy interesujemy się porównaniem wyników doświadczalnych z teorią. Ponieważ porównań takich czynić nie będziemy, potraktujemy wyniki doświadczalne diamagnetyzmu kryształów jak i cząsteczek jako podatności efektywne.

Dla diamagnetyków anizotropowych równanie (5.7) należy zastąpić przez

$$\underline{B} = \mu_0(\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\psi}})\underline{H}. \tag{5.12}$$

Stąd wynika, że

$$\underline{\underline{\mu}} = \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\psi}}, \tag{5.13}$$

gdzie $\underline{\underline{\psi}}$ jest tensorem podatności materiału, liczonym na jednostkę objętości, $\underline{\underline{1}}$ macierzą jednostkową, a $\underline{\underline{\mu}}$ tensorem przenikalności magnetycznej ośrodka

$$\underline{\underline{\mu}} = \begin{pmatrix} 1+\psi_{11} & \psi_{12} & \psi_{13} \\ \psi_{21} & 1+\psi_{22} & \psi_{23} \\ \psi_{31} & \psi_{32} & 1+\psi_{33} \end{pmatrix}, \tag{5.14}$$

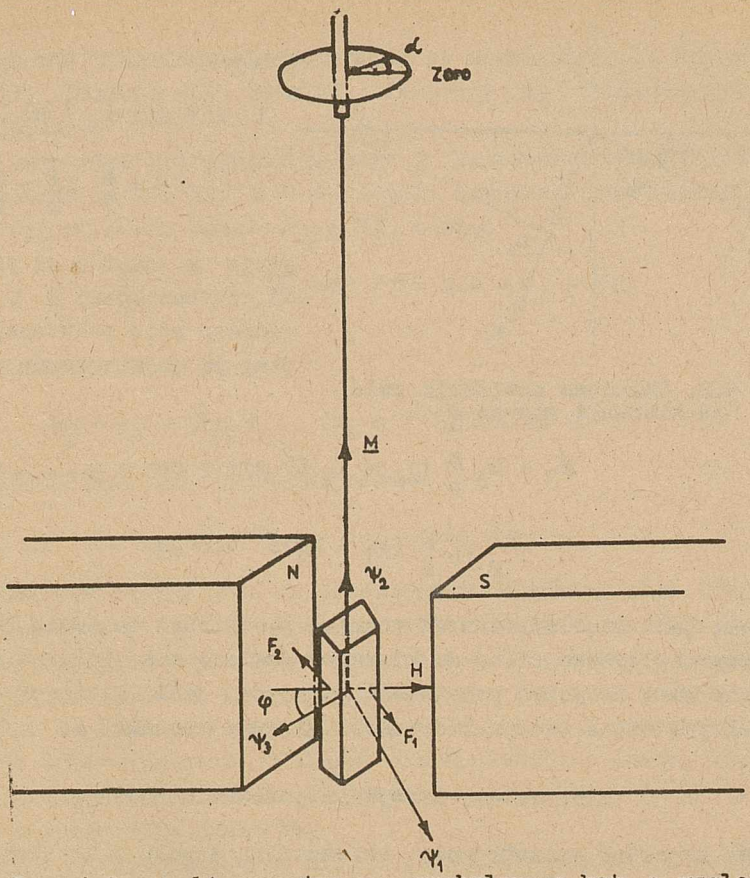
Można dowieść [4], że $\underline{\underline{\psi}}$ oraz $\underline{\underline{\mu}}$ są tensorami symetrycznymi.

Zauważmy na koniec, że w sumie (5.7) udział członu $\mu_0 \psi \underline{H}$, wynikającego z namagnesowania materiału, jest około 10^{-6} razy mniejszy niż $\mu_0 \underline{H}$. Wynika stąd, iż $\underline{B}$ wewnątrz diamagnetyka tylko nieznacznie różni się od $\underline{B}$ w próżni.

5.2. Para sił w polu jednorodnym

Rozważmy teraz zachowanie się kryształu diamagnetycznego, zawieszonego na cienkiej nici w jednorodnym polu magnetycznym $\underline{H}$ wzdłuż jednego z kierunków głównych tensora $\underline{\underline{\psi}}$, na przykład w kierunku ψ_2 (rys. 5.1). Pozostałe podatności główne ψ_1 i ψ_3 znajdują się zatem w płaszczyźnie poziomej i niech będzie $|\psi_1| > |\psi_3|$. Stan równowagi w polu $\underline{H}$ odpowiada takiemu ustawieniu kryształu, że $\psi_3 \parallel \underline{H}$ i $\psi_1 \perp \underline{H}$.

Przypuśćmy, że naruszyliśmy tę równowagę przez obrót górnego zawieszenia nici o kąt α (rys. 5.1). Wskutek sprężystości nici kryształ ob-



Rys. 5.1. Kryształ w polu magnetycznym wychylony o kąt φ względem położenia równowagi mechanicznej

róci się również w tym samym kierunku, jednak o kąt $\varphi < \alpha$. W tym nowym położeniu działa nań ze strony pola para sił $\underline{F}_1$ i $\underline{F}_2$, której moment zależny jest od wartości magnetycznego momentu dipolowego $\underline{p}_m$, nabytego przez kryształ w polu

$$\underline{M} = \mu_0 \, \underline{p}_m \times \underline{H}. \tag{5.15}$$

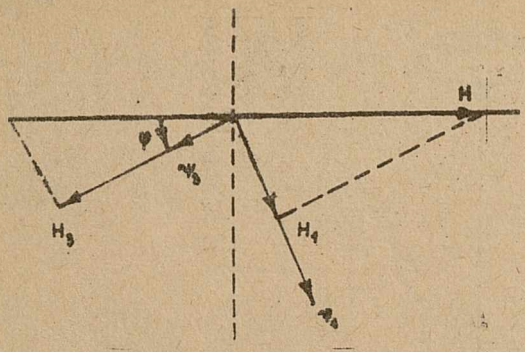
Z kolei $\underline{p}_m$ zależy od objętości kryształu v i jego namagnesowania $\underline{I}$

$$\underline{p}_m = v \, \underline{I} = v \psi \underline{H}. \tag{5.16}$$

Jeżeli oznaczymy przez H_i składową $\underline{H}$ w kierunku ϕ_i (rys. 5.2), to możemy napisać następujące wyrażenie na składową momentu pary sił M_2, działającą wzdłuż kierunku zawieszenia:

$$M_2 = \mu_0 (p_3 H_1 - p_1 H_3) = \mu_0 v (\psi_3 H_3 H_1 - \psi_1 H_1 H_3) =$$

$$= \mu_0 v H_1 H_3 (\psi_3 - \psi_1).$$



Rys. 5.2. Składowe natężenia pola na kierunki główne $\underline{\chi}$

Ponieważ

$$H_1 = H \sin\varphi, \quad H_3 = H \cos\varphi$$

$$v\psi = \frac{m}{\rho} \chi \frac{\rho}{M} = \frac{m}{M} \chi, \qquad (5.17)$$

gdzie m jest masą próbki, M masą cząsteczkową, a χ podatnością jednego mola substancji, otrzymujemy po podstawieniu

$$M_2 = \mu_0 \frac{m}{M} (\chi_3 - \chi_1) H^2 \sin\varphi \cos\varphi =$$

$$= \frac{1}{2} \mu_0 \frac{m}{M} (\chi_3 - \chi_1) H^2 \sin 2\varphi. \qquad (5.18)$$

Para sił jest więc zależna od różnicy podatności molowych kryształu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku zawieszenia. Różnica ta niekoniecznie musi dotyczyć podatności głównych, jeśli kierunek zawieszenia nie pokrywa się z żadnym kierunkiem głównym tensora $\underline{\chi}$.

5.3. Metoda statyczna pomiaru anizotropii

Na kryształ anizotropowy, umieszczony w polu o natężeniu $\underline{H}$, działa zatem para sił M_2, skierowana wzdłuż kierunku zawieszenia kryształu. Przy orientacji przedstawionej na rys. 5.1 mamy zgodnie z (5.18)

$$M_2 = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{m}{M} (\chi_3 - \chi_1) H^2 \sin 2\Phi,$$

gdzie Φ jest kątem zawartym między osią główną χ_3 a kierunkiem $\underline{H}$. Temu momentowi przeciwstawia się moment pary sił, wynikający ze skręcenia nici sprężystej

$$M_2' = k(\alpha - \alpha_0 - \Phi), \qquad (5.19)$$

przy czym M_2' znika dla $\Phi = 0$, a wtedy $\alpha = \alpha_0$. Orientacja kryształu jest wówczas taka, że krótsza oś główna tensora podatności χ_3 skierowana jest wzdłuż $\underline{H}$, a α_0 jest kątem orientacji tej osi względem wyróżnionego kierunku kryształu, na przykład względem normalnej do dobrze wykształconej ściany i odbijającej sygnał świetlny przy pomiarach kątów lub względem znanego kierunku krystalograficznego. Spełnienie warunku $\Phi = 0$ możemy sprawdzić za pomocą prostej obserwacji: kryształ zawieszo-

ny nieruchomo nie zmienia swego położenia po włączeniu pola magnetycznego. Pomiar α_0 pozwala więc ustalić orientację χ_3 względem wybranego układu odniesienia.

W celu uzyskania położenia kątowego φ kryształu musimy obrócić górne zawieszenie nici o kąt $\alpha > \varphi$. Jeżeli kryształ jest nieruchomy, to oba momenty sił są sobie równe, $M_2 = M_2'$, a więc

$$\frac{1}{2}\mu_0 \frac{m}{M}(\chi_3 - \chi_1)H^2 \sin 2\varphi = k(\alpha - \alpha_0 - \varphi). \qquad (5.20)$$

Jeżeli się oznaczy

$$\chi_3 - \chi_1 = \Delta_{31}\chi, \qquad (\mu_0 m H^2)/(2 M k) = A, \qquad (5.21)$$

to równość (5.20) przyjmie prostszą postać

$$\alpha - \alpha_0 - \varphi = A\,\Delta_{31}\chi \sin 2\varphi \qquad (5.22)$$

Jeśli kryształ zawieszony jest na dostatecznie cienkiej nici (kwarcowej lub szklanej), to $\alpha - \alpha_0$ znacznie przewyższa φ tak, że φ z lewej strony możemy pominąć. Względne przesunięcie kątowe górnego zawieszenia nici, $\alpha - \alpha_0$, jest wówczas liniową funkcją $\sin 2\varphi$ i tę zależność możemy wykorzystać do dokładnego wyznaczenia $\Delta\chi$. Stałą sprężystą nici, k, można znaleźć przez wykonanie pomiarów dla kryształu o znanej wielkości anizotropii, natomiast pozostałe parametry występujące w (5.22) są łatwo dostępne bezpośrednim pomiarom.

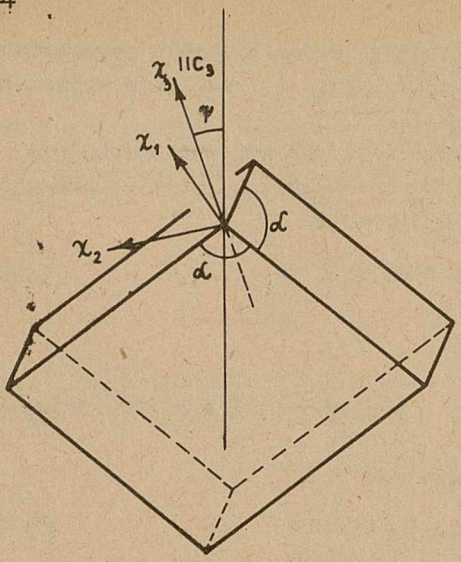
Powiększanie kątą skręcenia nici α, powoduje wzrost φ aż do wielkości $\varphi_{max} = \pi/4$; kąt skręcenia wynosi wówczas α_{kr}. Takie położenie kryształu jest metastabilne i dalszy, niewielki już wzrost α powyżej kąta krytycznego powoduje gwałtowną reakcję kryształu, polegającą na szybkim obrocie wokół kierunku zawieszenia. Ponieważ $\sin 2\varphi_{max} = 1$, mamy

$$\Delta_{31}\chi = \frac{\alpha_{kr} - \alpha_0 - \pi/4}{A}. \qquad (5.23)$$

Pomiar kąta krytycznego może więc również być wykorzystany do wyznaczenia $\Delta\chi$ [21].

Do wyznaczenia stałej sprężystej nici można użyć kryształu kalcytu, którego główne podatności, a tym samym i anizotropie są znane. Główne podatności tego kryształu wynoszą [9]

$$\left.\begin{aligned}\chi_1 = \chi_2 &= -36{,}3\\ \chi_3 &= -40{,}5\end{aligned}\right\} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM.}$$



Rys. 5.3. Orientacja osi tensora podatności magnetycznej w krysztale kalcytu

Oś χ_3 jest równoległa do trzykrotnej osi symetrii naturalnego romboedru kalcytu, pozostałe leżą w płaszczyźnie prostopadłej do C_3 (rys. 5.3). Jeśli przez $\alpha = 103^0$ oznaczymy kąt wierzchołkowy zawarty między krawędziami ścian związanych relacją C_3, to kąt ψ zawarty między χ_3 a symetralną kąta α można obliczyć z relacji

$$\sin\psi = (\sqrt{3}/3)\, \mathrm{tg}\,\alpha/2.$$

Jeśli zawiesimy kryształ wzdłuż dwusiecznej kąta rozwartego naturalnego romboedru, to mierzona anizotropia wynosi

$$\Delta\chi = (\chi_1 - \chi_3)\sin^2\psi =$$

$$= 2{,}21\cdot10^{-6}\ \text{cgsM}.$$

Anizotropia ta jest niewielka, a więc ten sposób zawieszenia jest przydatny do wyznaczenia stałej sprężystej bardzo cienkich nici, często używanych w eksperymentach.

5.4. Metoda dynamiczna pomiaru anizotropii

Kryształ odchylony o niewielki kąt w stanie $H = 0$ będzie wykonywał po włączeniu pola oscylacje torsyjne wokół położenia równowagi. Równanie ruchu tych drgań ma postać

$$I_b\,\ddot{\varepsilon} = -A\,k\,\Delta\chi\sin 2\varepsilon - k\varepsilon, \qquad (5.24)$$

gdzie I_b jest momentem bezwładności kryształu, a $\ddot{\varepsilon}$ oznacza przyspieszenie kątowe. Jeśli posługujemy się promieniem świetlnym, odbitym od powierzchni kryształu lub od małego zwierciadełka umieszczonego poza obszarem pola, to do obserwacji ruchu wystarczą zupełnie małe amplitudy kątowe. W takim przybliżeniu $\sin 2\varepsilon \cong 2\varepsilon$, oraz

$$\ddot{\varepsilon} + \frac{1}{I_b}(2A\,\Delta\chi + 1)k\varepsilon = 0. \qquad (5.25)$$

Stąd otrzymujemy wyrażenie na częstość drgań kryształu w polu magnetycznym, ω_H

$$\omega_H^2 = \frac{2A\,\Delta\chi + 1}{I_b}\,k. \tag{5.26}$$

Jeśli wyłączymy pole, to dla $H = 0$ również $A = 0$; obserwujemy wówczas częstość drgań $\omega_o < \omega_H$

$$\omega_o^2 = \frac{k}{I_b}. \tag{5.27}$$

Połączenie wyrażeń (5.26) i (5.27) prowadzi do następującego rezultatu:

$$\frac{\omega_H^2 - \omega_o^2}{\omega_o^2} = \frac{T_o^2 - T_H^2}{T_H^2} = 2A\,\Delta\chi, \tag{5.28}$$

przy czym T jest okresem drgań próbki. Widzimy stąd, że pomiar okresu drgań próbki w polu magnetycznym, T_H, oraz przy wyłączonym polu, T_o, pozwala na obliczenie anizotropii podatności magnetycznej kryształu, $\Delta\chi$. Potrzebną w A stałą sprężystą nici, k, można zmierzyć metodą opisaną w poprzednim rozdziale, albo za pośrednictwem pomiaru okresu drgań pręcika (szklanego) o znanej geometrii (wzorzec), zawieszonego na tej samej nici

$$\omega_w^2 = \frac{4\pi^2}{T_w^2} = \frac{k}{I_w}. \tag{5.29}$$

Dla pręcika o masie m i całkowitej długości l, zawieszonego w połowie, moment bezwładności wyraża się znanym wzorem

$$I_w = \frac{1}{12}\,m\,l^2.$$

Posługując się metodą statyczną lub dynamiczną możemy więc zmierzyć, na przykład, $\Delta_{31} = \chi_3 - \chi_1$. W korzystnym przypadku, gdy próbka ma kształt prostopadłościanu, można takie pomiary powtórzyć jeszcze dla drugiego kierunku zawieszenia, otrzymując, na przykład $\Delta_{21} = \chi_2 - \chi_1$. Pomiar trzeciej możliwej wartości anizotropii $\Delta_{32} = \chi_3 - \chi_2$ nie przynosi nowej informacji potrzebnej do obliczenia wartości głównych tensora podatności, pozwala jedynie na zmniejszenie błędów dwóch poprzednich pomiarów. Łatwo bowiem dostrzec, że dla układu równań

$$\begin{aligned} \chi_3 - \chi_1 &= a, \\ \chi_2 - \chi_1 &= b, \\ \chi_3 - \chi_2 &= c, \end{aligned} \tag{5.30}$$

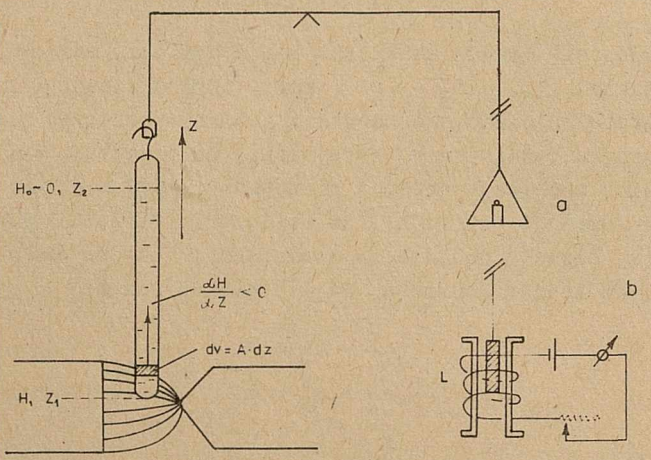
wyznacznik charakterystyczny $\Delta = |/-1 \quad 0 \quad 1/-1 \quad 1 \quad 0/0 \quad -1 \quad 1/| = 0$. W takim razie pomiary anizotropii same nie wystarczą do wyznaczenia głównych podatności; trzeba dysponować dodatkową informacją niezależną, a tą jest średnia podatność proszkowa substancji, $\langle\phi\rangle$. Pomiar $\langle\phi\rangle$ omówiony jest w następnym rozdziale.

Dowolny przekrój tensora $\underline{\underline{\chi}}$ płaszczyzną prostopadłą do kierunku zawieszenia jest zawsze elipsą, jeśli tylko wszystkie trzy osie główne tensora są ujemne. Jeśli $\underline{l}_1$ oznacza wektor jednostkowy wzdłuż linii pola, a $\underline{l}_2$ wektor do nich prostopadły, to wektory te są zarazem osiami głównymi eliptycznego przekroju tensora płaszczyzną horyzontalną. Mierzona anizotropia wynosi zatem

$$\Delta \chi_{12} = \underline{l}_1^T \underline{\underline{\chi}} \underline{l}_1 - \underline{l}_2^T \underline{\underline{\chi}} \underline{l}_2. \qquad (5.31)$$

5.5. Metody pomiaru średniej podatności

Najbardziej rozpowszechniona metoda Guya służy do pomiaru średniej podatności jednostki objętości substancji. Polega ona na pomiarze siły, działającej na próbkę diamagnetyka (przesuwanie się próbki w kierunku mniejszego natężenia pola) lub paramagnetyka (wciąganie próbki w obszar silniejszego pola) w niejednorodnym polu magnetycznym (rys. 5.4). Metoda zrównoważenia siły może być typu grawitacyjnego (waga, rys. 5.4a) lub elektromagnetycznego (wciąganie rdzenia ferromagnetycznego do wnętrza cewki, rys. 5.4b). Jeden koniec próbki znajduje się w polu o natężeniu H, drugi jest poza obszarem pola ($H_0 = 0$). Przyjmiemy, że próbka nie wy-



Rys. 5.4. Pomiar siły działającej na proszek lub ciecz w niejednorodnym polu magnetycznym

kazuje efektów anizotropowych. W przypadku ciał stałych można to osiągnąć przez ich sproszkowanie, dokładne wymieszanie i sprasowanie w rurce szklanej w sposób standaryzowany. Jeśli tylko kryształ nie dzieli się przy proszkowaniu w uprzywilejowany sposób na blaszki lub pręciki (skutek występowania płaszczyzn dobrej łupliwości), to bardzo duża liczba małych kryształków daje gwarancję, że każda orientacja jest jednakowo uprzywilejowana.

Na element objętości proszku działa wzdłuż osi z siła zależna od magnetycznego momentu tego elementu, $dp_m = I \cdot dv$, gdzie I jest jego namagnesowaniem. Wobec tego mamy

$$dF_z = \mu_0 I \, dv \frac{dH}{dz} = \mu_0 \langle\phi\rangle H (A \cdot dz) \frac{dH}{dz} = \mu_0 A \langle\phi\rangle H \, dH, \qquad (5.32)$$

gdzie A jest powierzchnią przekroju rurki szklanej, w której znajduje się proszek. Całkowanie w zakresie od z_1 do z_2 (rys. 5.4) prowadzi do wyrażenia na siłę, działającą na całą próbkę

$$F_z = \int_{z_1}^{z_2} \mu_0 A \langle\phi\rangle H \, dH = \frac{1}{2} \mu_0 A \langle\phi\rangle (H_0^2 - H^2) \qquad (5.33)$$

lub, w przybliżeniu,

$$F_z = -\frac{1}{2} \mu_0 A \langle\phi\rangle H^2. \qquad (5.34)$$

Znak minus oznacza, że dla substancji z dodatnią średnią podatnością siła będzie działać w kierunku -z, zgodnie z zachowaniem się takiej substancji. W celu osiągnięcia dobrej dokładności pomiarów rurka powinna mieć długość około 15 cm i średnicę 2-3 cm, prawie równą szerokości szczeliny między nabiegunnikami magnesu. Dalsze zwiększenie dokładności

Tabela 5.1

Podatność 1 cm^3 wody destylowanej w funkcji temperatury [1]

t °C	1	10	30	70
$-\chi_{cgsM} \cdot 10^6$	0,7189	0,720	0,722	0,724

można uzyskać dzięki wykonaniu pomiarów metodą porównawczą, stosując jako wzorzec, na przykład, wodę destylowaną. Pozwala to na wyeliminowanie błędów pochodzących z napełniania rurki oraz wywołanych zmienną geome-

trią ustawienia jej w polu magnetycznym. Podatność jednostki objętości wody w różnych temperaturach podana jest w tab. 5.1. W dokładniejszych pomiarach trzeba również zatroszczyć się o usunięcie powietrza z rurki przez wyparcie go azotem lub, lepiej, wodorem - w temperaturze pokojowej podatność objętościowa powietrza wynosi $+0{,}029 \cdot 10^{-6}$ cgsM. Szczegóły wykonywania pomiarów można znaleźć w artykule przeglądowym Selwooda [8].

Metoda Guya jest w zasadzie prosta, odznacza się jednak pewnymi niedogodnościami. Główna z nich polega na tym, że mierzy się podatność jednostki objętości; w celu obliczenia podatności jednostki masy, najczęściej nas interesującej, trzeba znać relację między objętością i masą substancji. Jest to problem banalny, gdy zajmujemy się cieczami, jednak uzyskanie powtarzalnej i stałej gęstości proszku wymaga daleko posuniętej standaryzacji w przygotowaniu próbki. Niedogodności te nie występują jeśli zastosuje się metodę Faradaya. Polega ona również na pomiarze siły działającej na magnetyk w niejednorodnym polu magnetycznym, jednak zarówno poprzez dobór próbki o bardzo małych rozmiarach (kilkadziesiąt miligramów) jak i specjalnego kształtu nabiegunników iloczyn $H(\partial H/\partial l)$ jest stały tak, że siła nie ulega zmianie od punktu do punktu w próbce. Nie jest potrzebne wówczas całkowanie na objętość próbki, dzięki czemu metoda Faradaya służy do bezpośredniego pomiaru podatności jednostki masy substancji. Szczegółowy opis aparatury, pozwalającej na pomiar podatności bardzo małych próbek (1 do 20 miligramów) w zakresie temperatur od 5 do 300 K, podany jest między innymi w pracy [10]. W pracy tej podano również praktyczny sposób wyeliminowania sił elektrostatycznych, wynikających z naelektryzowania próbki oraz usunięcia błędów, spowodowanych zanieczyszczeniami ferromagnetycznymi.

5.6. Zastosowanie modelu gazu zorientowanego do opisu diamagnetyzmu kryształów molekularnych

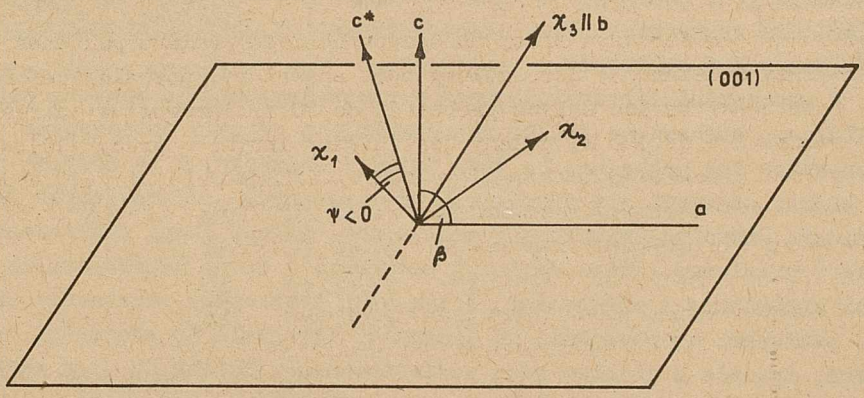
Widzieliśmy w rozdziale 5.1, że małe wartości podatności diamagnetyków powodują, iż pole wewnętrzne w krysztale jest praktycznie takie samo, jak przyłożone pole zewnętrzne. Oznacza to, iż oddziaływania międzycząsteczkowe mają znikomy wpływ na relację między makroskopowymi własnościami kryształu i mikroskopowymi własnościami cząsteczki. Jest to sytuacja w zbiorze własności fizycznych nadzwyczaj rzadka i bardzo korzystna, ponieważ pozwala na bezpośrednie zastosowanie wyników rozważań, przedstawionych w poprzednim rozdziale. Przedstawienie związków, wynikających z modelu gazu zorientowanego, poprzedzimy jednak omówieniem oznaczeń, jakie są stosowane w opisie diamagnetyzmu kryształów.

Oznaczenia χ_i oraz opis ich orientacji w krysztale wprowadzili Krishnan, Guha i Banerjee [11]. Późniejsza modyfikacja, wprowadzona przez Lasheena [12], dotyczy jedynie innego oznaczenia kątów orientacji osi χ_1 i χ_2 w układzie jednoskośnym. Podajemy niżej konwencję z uwzględnieniem tych zmian, dziś prawie powszechnie przyjętą.

1. Kryształy magnetycznie jednoosiowe. W takim przypadku potrzebne jest jedynie określenie podatności w kierunku wyróżnionej osi $\chi_{\parallel}$ oraz prostopadle do niej $\chi_{\perp}$.

2. W kryształach, należących do układu ortorombowego, osie główne $\underline{\underline{\chi}}$ muszą być równoległe do trzech ortogonalnych osi krystalograficznych a, b, c. Oznacza się je przez χ_a, χ_b, χ_c.

3. W kryształach należących do układu jednoskośnego osie główne $\underline{\underline{\chi}}$ oznacza się przez χ_1, χ_2, χ_3, przy czym z reguły $\chi_3 \parallel b$, zaś χ_1 i χ_2 leżą w płaszczyźnie (010). Jako χ_1 wybiera się oś krótszą od χ_2. Kąt zawarty między χ_1 a kierunkiem [100] oznacza się przez θ; niekiedy używa się również kąta zawartego między χ_1 i [001] i oznaczanego przez ϕ. Kąty te, liczone od [100] lub [001] w kierunku rozwartego kąta jednoskośnego β są dodatnie, na zewnątrz niego są ujemne. Przykład orientacji z $\phi < 0$ podany jest na rys. 5.5.



Rys. 5.5. Przykład orientacji kierunków głównych $\underline{\underline{\chi}}$ w krysztale jednoskośnym

Podatności cząsteczek oznaczamy przez $K_1 \parallel L$, $K_2 \parallel M$ oraz $K_3 \parallel N$.

Przy powyższych oznaczeniach i $\theta > 0$ macierz (4.7) orientacji osi $\underline{\underline{\chi}}$ względem abc^x ma postać

$$\underline{\underline{a}} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ \sin\theta & 0 & -\cos\theta \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (5.35)$$

Równania modelu gazu zorientowanego (4.10) zyskują postać

$$\cos^2\theta \sum c_{i1}^2 K_i + \sin^2\theta \sum c_{i3}^2 K_i + 2 \sin\theta \cos\theta \sum c_{i1} c_{i3} K_i = \chi_1,$$

$$\sin^2\theta \sum c_{i1}^2 K_i + \cos^2\theta \sum c_{i3}^2 K_i - 2 \sin\theta \cos\theta \sum c_{i1} c_{i3} K_i = \chi_2,$$

$$\sum c_{i2}^2 K_i = \chi_3. \qquad (5.36)$$

Zastosowanie (5.36) do różnych struktur kryształów molekularnych przedstawimy w następnym rozdziale.

5.7. Wyniki doświadczalne badania podatności kryształów i cząsteczek

Przegląd poznanych magnetycznych własności kryształów, przede wszystkim molekularnych, zestawiony jest w tab. 5.4. Ze względu na rozmiar tabeli z jednej, a pożyteczność zachowania ciągłości tekstu z drugiej strony, tabela zamieszczona została na końcu rozdziału. Przy układaniu tabeli nie podjęto szczególnych wysiłków, by uczynić ją kompletną Zwrócone jednak uwagę w kierunku wyszukania możliwie nowych danych strukturalnych, ponieważ te dane rzutują w głównej mierze na wyniki uzyskane dla cząsteczek. Przeliczono również od nowa kilkanaście przypadków budzących wątpliwości.

W zestawieniu interesujące są w pierwszym rzędzie benzen, naftalen i antracen, stanowiące trójkę reprezentującą związki aromatyczne, oraz najprostsze ich pochodne. Te trzy związki aromatyczne są również w pewnym sensie wzorcami dla poszukiwań teoretycznych, zmierzających do wyjaśnienia przyczyn anizotropii cząsteczek. Więcej uwagi poświęcono natomiast problemom, które wynikają pośrednio z badań magnetycznych własności kryształów i cząsteczek. W tym celu zestawiono podstawowe informacje, potrzebne do przejścia od własności kryształu do własności cząsteczki, zgodnie z modelem gazu zorientowanego. Należą do nich parametry komórki elementarnej i symbol grupy przestrzennej, stanowiące metrykę identyfikacyjną fazy krystalicznej. Własności kryształu opisują długości osi χ_i i ich orientacja, podane według konwencji przyjętej w 5.6. Tabele kosinusów kierunkowych zaczerpnięto z oryginalnych prac strukturalnych. Jednak nie wszyscy autorzy zamieszczają pełną orientację osi LMN. W takich przypadkach punktem wyjścia było równanie najlepszej płaszczyzny cząsteczki, definiujące kierunek osi N. Należy tu zauważyć że jeśli cząsteczka nie jest płaska, wybór trzech ortogonalnych osi wogóle nie jest jednoznaczny; podatności K_L, K_M, K_N mają wtedy znaczenie umowne.

Najlepszą płaszczyznę prowadzi się z reguły przez atomy węgla szkieletu, jeśli wybór był inny, zaznaczono to w tabeli. Kierunki pozostałych osi poszukiwane były w następujący sposób. Wybierano pary atomów leżące na prostych o kierunkach zbliżonych na przykład do osi $\underline{M}$ i obliczano średnią wartość wektora jednostkowego $<\underline{M}>$. Okazuje się najczęściej, że $<\underline{M}>$ nie jest dokładnie prostopadły do $\underline{N}$. Jeśli oznaczymy

$$<\underline{M}> \cdot \underline{N} = \cos \delta, \tag{5.37}$$

to $(\delta - 90)$ jest małym kątem, z reguły ułamkiem 1°. Położenie osi $<\underline{M}>$ można wówczas skorygować przez obrót układu współrzędnych wokół osi $\underline{L}$. Otrzymujemy

$$\underline{M} = <\underline{M}> \cos(\delta - 90) + \underline{N} \sin(\delta - 90). \tag{5.38}$$

Położenie trzeciej osi definiujemy za pomocą iloczynu wektorowego

$$\underline{L} = \underline{M} \times \underline{N}. \tag{5.39}$$

Tą drogą otrzymujemy wprawdzie przybliżone, lecz wystarczające dokładne położenie osi $\underline{L}$ i $\underline{M}$.

Niech jako przykład posłużą dane dla antracenu [59]. Na podstawie współrzędnych atomów w abc^{x} otrzymujemy cztery wektory o średnim kierunku $\underline{M}$ (numeracja atomów podana w tabeli 5.2, No 28)

	a	b	c
AG	-0,32865	-0,88855	-0,32009
BF	-0,32416	-0,89149	-0,31650
CE	-0,31957	-0,89482	-0,31171
DO	-0,31936	-0,89592	-0,30876

Stąd otrzymujemy

$$<\underline{M}> = (-0,32294,\ -0,89270,\ -0,31426),$$

$$<\underline{M}> \cdot \underline{N} = -0,00485,$$

oraz

$$\delta - 90 = 0,279^{\circ}.$$

Poprawiony kierunek $\underline{M}$ ma kosinusy kierunkowe

$$\underline{M} = (-0,3190\ \ -0,8948\ \ -0,3123),$$

a pełna tabela orientacji osi cząsteczki antracenu jest następująca:

$$\underline{\underline{c}}_p = \begin{pmatrix} -0,4931 & -0,1247 & 0,8610 \\ -0,3190 & -0,8948 & -0,3123 \\ 0,8094 & -0,4287 & 0,4015 \end{pmatrix}.$$

Porównując elementy tej macierzy z oryginalną tabelą Masona, $\underline{\underline{c}}_M$, widzimy, że różnice nie przekraczają 1%. Nie ma to praktycznie wpływu na wartość K_L, K_M, K_N jak to wskazuje poniższa tabela.

	K_L	K_M	K_N
$\underline{\underline{\chi}}$, Lasheen [13] $\underline{\underline{c}}_M$, Mason	-72,3	-73,4	-244,4
$\underline{\underline{\chi}}$, Lasheen [13] $\underline{\underline{c}}_p$, przybliż.	-72,3	-73,4	-244,4

W rzeczywistości jednak składowe tensora $\underline{\underline{K}}$ zawsze obarczone są błędami, mającymi dwa główne źródła. Pierwszy rodzaj błędów, błędy eksperymentalne, powstają na skutek nie tylko określonej i ograniczonej dokładności pomiaru anizotropii kryształu, lecz także dokładności wyznaczenia parametrów takich jak masa próbki, stała elastyczna nici itp. Również strukturalna doskonałość kryształu może mieć duże znaczenie. Drugi rodzaj popełnianych błędów ma charakter czysto rachunkowy. Związki (5.36) możemy zapisać w prostszej postaci

$$\underline{\underline{D}} \begin{pmatrix} K_L \\ K_M \\ K_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \end{pmatrix}, \tag{5.40}$$

przy czym elementy macierzy $\underline{\underline{D}}$ są funkcjami c_{ik} oraz θ. Rozwiązania układu (5.40) są wtedy dokładne, gdy wyznaczniki macierzy $\underline{\underline{D}}$ jak i $\underline{\underline{D}}_i$ są dostatecznie duże. W macierzy $\underline{\underline{D}}_i$ i-ta kolumna zastąpiona została przez $(\chi_1, \chi_2, \chi_3)^T$. Jeśli przypadkiem dwie kolumny det $\underline{\underline{D}}$ lub det $\underline{\underline{D}}_i$ są bliskie proporcjonalności, to - według znanego twierdzenia - wyznacznik ma wartość bliską zeru. Wielkości błędów stąd płynących dyskutowane są szczegółowo w pracy Lasheena i Tadrosa dla kryształów, należących do układu ortorombowego [14]. 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. 5.4, 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 nastą-

piły po odkryciu przez Krishnana diamagnetyzmu kryształów molekularnych. Wyniki te trzeba było uzupełnić, 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 [12,13]. Wreszcie pewna część przytoczonych wyników uzyskana została przez autora i współpracowników. 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 są na ogół bliskie sobie. W literaturze często podaje się jako miarę anizotropii cząsteczki wielkość wprowadzoną przez Lasheena [12]:

$$\Delta K = \frac{1}{2}(K_L + K_M) - K_N. \tag{5.41}$$

Jeśli jednak interesujemy się relacją między $\underline{\underline{K}}$ lub $\Delta\underline{\underline{K}}$ 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? I czy można zrozumieć że grafit, który jest kryształem o strukturze warstwowej, powinien mieć w tym szeregu najsilniejszą anizotropię, skoro jego podatności molowe wzdłuż warstwy $\chi_{\parallel}$, i prostopadle do niej $\chi_{\perp}$, wynoszą [1]

$$\chi_{\parallel} = -0{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ cgsM},$$

$$\chi_{\perp} = -21{,}0 \cdot 10^{-6} \text{ cgsM},$$

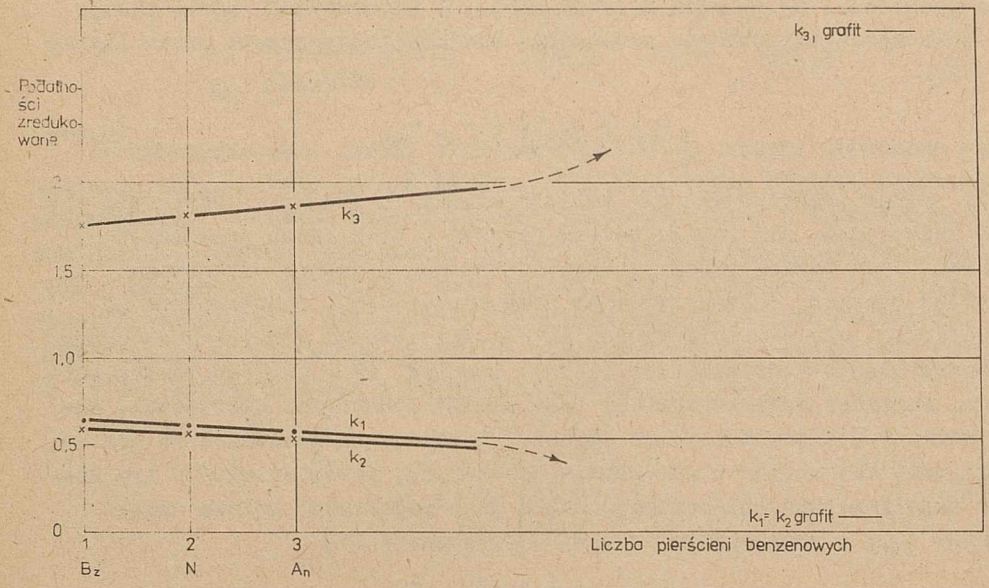
a więc są liczbowo najmniejsze? Ze względu na dość znaczne przewodnictwo elektryczne grafitu wzdłuż warstwy, podatność diamagnetyczna tego materiału ulega zmniejszeniu wskutek pewnego udziału dodatniego paramagnetyzmu Pauliego, związanego z obecnością elektronów przewodnictwa. Elektronowe przewodnictwo właściwe grafitu w temperaturze pokojowej jest jednak o 10 rzędów mniejsze od przewodnictwa metali, zatem udział paramagnetyzmu ma charakter poprawki, którą w tych rozważaniach pominiemy.

Wyraźne odpowiedzi na te pytania możemy uzyskać przez wprowadzenie zredukowanych podatności, k_i, zdefiniowanych następująco:

Tabela 5.2

Podatności molekularne bezwzględne, K_i (w 10^{-6} cgsM) i zredukowane, k_i

	$-K_1$	$-K_2$	$-K_3$	$-k_1$	$-k_2$	$-k_3$
Benzen	34,8	32,4	97,4	0,635	0,588	1,777
Naftalen	56,1	54,0	168,9	0,603	0,581	1,816
Antracen	75,6	71,2	243,4	0,581	0,547	1,871
Grafit	0,5	0,5	21,0	0,068	0,068	2,864



Rys. 5.6. Zależność zredukowanych podatności k_i od liczby pierścieni benzenowych w związkach aromatycznych skondensowanych

$$k_i = \frac{K_i}{\frac{1}{3}\sum_i K_i}, \quad i = 1,2,3. \tag{5.42}$$

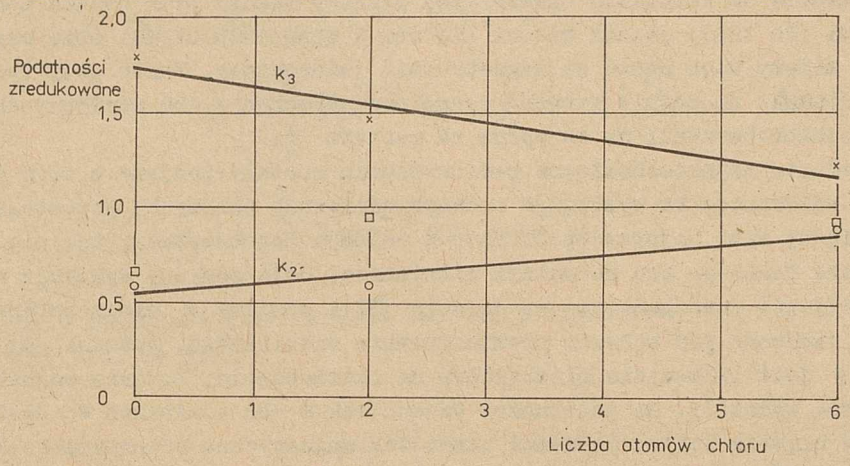
Zatem k_i są liczbami względnymi, których suma dla każdej cząsteczki jest taka sama i wynosi 3. Zostały one wprowadzone w pracy [46], ale nie znalazły odbicia w literaturze naukowej.

W celu zilustrowania przydatności k_i w dyskusji relacji między różnymi cząsteczkami, zajmijmy się wpierw szeregiem: benzen, naftalen, antracen, grafit. W tabeli 5.2 zestawiono podatności K_i oraz k_i tych cząsteczek. Widoczne jest, iż podatności zredukowane w płaszczyźnie

Tabela 5.3

Podatności molekularne bezwzględne, K_i (w 10^{-6} cgsM) i zredukowane, k_i

	$-K_1$	$-K_2$	$-K_3$	$-k_1$	$-k_2$	$-k_3$
Benzen	34,8	32,2	97,4	0,635	0,588	1,777
Dwuchlorobenzen	78,3	50,3	120,2	0,944	0,606	1,449
Sześciochlorobenzen	130,9	131,6	179,9	0,888	0,892	1,220



Rys. 5.7. Zależność zredukowanych podatności k_i od liczby atomów chloru w chlorobenzenach

cząsteczki k_1 i k_2, systematycznie maleją, natomiast k_3, normalna do płaszczyzny cząsteczki, systematycznie rośnie. Regularności te widoczne są jeszcze lepiej na rys. 5.6. Jasne jest, 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 również, że k_1 i k_2 mają wspólną granicę.

Drugim przykładem są chlorowcowe pochodne benzenu, zestawione w tab. 5.3. Jeśli przez n oznaczymy liczbę atomów chloru w cząsteczce, to mamy dwa związki graniczne: benzen (n = 0) i sześciochlorobenzen (n = 6). Rysunek 5.7, sporządzony na podstawie tabeli 5.4 wskazuje, że istnieje liniowa zależność $k_2(n)$ i $k_3(n)$. Nie ma prostego związku między k_1 i n, ponieważ oś L dla cząsteczki benzenu wyznacza w przybliżeniu kierunek wiązania C-H, a dla pozostałych dwóch cząsteczek C-Cl.

Te dwa przykłady wskazują, że wielkości k_i mogą być użyteczne dla uzyskania korelacji w szeregu określonych związków chemicznych, po-

nadto pozwalają ustalić względne anizotropie różnych cząsteczek. Tego typu korelacje mogą być również przydatne do przybliżonego określenia tensora $\underline{\underline{K}}$ w tych przypadkach, w których nie mamy dostatecznych informacji o krysztale.

Przejdziemy obecnie do przedstawienia uwag szczegółowych do niektórych punktów tab. 5.4.

W grupie związków aromatycznych o jednym pierścieniu zasługuje na wyróżnienie ze względu na symetrię cząsteczek benzen i sześciochlorobenzen. W cząsteczce benzenu (No 1) $K_L = K_M$; taka sama relacja wynika z danych dla sześciochlorobenzenu (No 12). Nowsze dane strukturalne wskazują wprawdzie na istnienie niewielkiej różnicy między tymi dwiema podatnościami (No 12a), jednak mieści się ona w granicach błędu. Obie cząsteczki możemy więc uznać za magnetycznie jednoosiowe. Warto przy tym zwrócić uwagę na różnie wybraną grupę przestrzenną w obu strukturach sześciochlorobenzenu; ma to wpływ na macierz $\underline{\underline{c}}$.

Badania magnetochemiczne p-nitrofenolu zostały podjęte z tego powodu, że substancja ta występuje w dwóch odmianach fazowych, pozostających między sobą najprawdopodobniej w relacji monotropowej, tj. nie ma przejścia fazowego pod normalnym ciśnieniem. Obie odmiany wykazują różną wrażliwość fotochemiczną na światło [32]: 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 sobie, by można uznać ich magnetyczną równoważność. Niewielkie różnice K_i, widoczne po porównaniu No 10 z No 11 tab. 5.4 mogą pochodzić w części z błędów doświadczalnych, w części zaś mogą być wywołane różną konfiguracją samych cząsteczek: w odmianie β kąt zawarty między płaszczyzną grupy nitrowej a płaszczyzną pierścienia benzenowego jest wyraźnie większy, niż w cząsteczce odmiany α.

Badania anizotropii diamagnetycznej roztworów stałych pięciochlorofenolu w sześciochlorobenzenie [35] pomogły w ustaleniu ich struktury, która okazała się zbliżona do struktury kryształu sześciochlorobenzenu [74]. Przyczyniło się to do wyjaśnienia mechanizmu przemiany fazowej w pięciochlorofenolu. Zbadanie własności magnetycznych 2,3-dwumetylonaftalenu również było przydatne w określeniu kierunków niektórych momentów przejść absorpcyjnych w tym krysztale o nieznanej strukturze [75].

W grupie cząsteczek o trzech pierścieniach skondensowanych akrydyna (No 30) jest prawdopodobnie pewnym wyjątkiem [12]: numeryczna wartość K_L jest mniejsza niż K_M. Podobny wynik znaleziono jeszcze dla α-fenazyny (No 31). Mimo że struktura antrachinonu znana jest w pięciu różnych temperaturach [62], w tab. 5.4 przedstawiono wyniki własności

magnetycznych tylko dla temperatury pokojowej (No 29 i 29a). Wpływ temperatury na własności fizyczne omówimy bardziej szczegółowo w rozdziale 10.

Obliczenia podatności magnetycznej cząsteczki kwasu barbiturowego (No 33) w pracy Lasheena [12] są błędne, ponieważ w ewidentny sposób pominięto obecność cząsteczek wody w tym krysztale. Obie cząsteczki są symetrycznie niezależne, zatem udział każdej z nich w podatności komórki elementarnej musimy napisać osobno. Oznaczając przez KB cząsteczkę kwasu, a przez WI i WII cząsteczki wody, mamy zgodnie z modelem gazu zorientowanego w układzie osi abc

$$\underline{\underline{\chi}}(KB.2W) = \underline{\underline{\chi}}(KB) + \underline{\underline{\chi}}(WI) + \underline{\underline{\chi}}(WII) =$$

$$= \frac{1}{4}\left\{\sum_{k=1}^{4} \underline{\underline{c}}_{KB}^{(k)T}\ \underline{\underline{K}}_{KB}\ \underline{\underline{c}}_{KB}^{(k)}\right\} + \frac{1}{4}\left\{\sum_{k=1}^{4} \underline{\underline{c}}_{WI}^{(k)T}\ \underline{\underline{K}}_{W}\ \underline{\underline{c}}_{WI}^{(k)}\right\} +$$

$$+ \frac{1}{4}\left\{\sum_{k=1}^{4} \underline{\underline{c}}_{WII}^{(k)T}\ \underline{\underline{K}}_{W}\ \underline{\underline{c}}_{WII}^{(k)}\right\}. \qquad (5.43)$$

Tabela kosinusów kierunkowych osi 1,2,3 cząsteczek wody I jest typu (tab. 5.4, No 33a)

$$\underline{\underline{c}}_{WI} = \begin{pmatrix} e_I & 0 & f_I \\ f_I & 0 & -e_I \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (5.44)$$

Stąd, po uwzględnieniu elementów symetrii grupy ilorazowej kryształu ortorombowego (mmm), suma po k redukuje się do wyrażenia

$$(WI) = \begin{pmatrix} e_I^2 K_1 + f_I^2 K_2 & 0 & 0 \\ 0 & K_3 & 0 \\ 0 & 0 & f_I^2 K_1 + e_I^2 K_2 \end{pmatrix}. \qquad (5.45)$$

Analogiczny wynik otrzymamy dla cząsteczki II. Udział podatności cząsteczek wody w podatności komórki elementarnej wynosi zatem numerycznie

$$\underline{\chi}(WI) + \underline{\chi}(WII) = \begin{pmatrix} -25{,}7 & 0 & 0 \\ 0 & -25{,}4 & 0 \\ 0 & 0 & -25{,}9 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6}\ \text{cgsM}.$$

W obliczeniach skorzystaliśmy z dokładniejszych danych Yen-Chi-Pana i Hameki [59] podatności cząsteczek wody.

Podatności molowe kryształu "bezwodnego", w którym cząsteczki kwasu barbiturowego zachowują swe oryginalne orientacje, wynosi

$$\underline{\underline{\chi}}(KB) = \begin{pmatrix} -47,0 & 0 & 0 \\ 0 & -65,2 & 0 \\ 0 & 0 & -46,3 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM.}$$

Obliczone stąd podatności K_L, K_M, K_N są równe (tab. 5.4, No 33a)

$$\underline{\underline{K}} = \begin{pmatrix} -50,51 & 0 & 0 \\ 0 & -43,15 & 0 \\ 0 & 0 & -65,20 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM.}$$

Wobec prawie izotropowego udziału cząsteczek wody w ogólnej podatności komórki elementarnej, sekwencja długości osi K_L, K_M, K_N kwasu jest taka sama, jak w wynikach Lasheena. Podatności te są jednak znacznie mniejsze, niż to podano w pracy [12].

Na zakończenie warto jeszcze wspomnieć o zastosowaniach badań magnetochemicznych do poznania struktury ciał o znaczeniu przemysłowym. Szczególnie często wykorzystywano metody magnetochemiczne w badaniach polimerów i reakcji polimeryzacji; przegląd uzyskanych w tej dziedzinie wyników można znaleźć w pracy Selwooda [76]. 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 molekularnej jednostki strukturalnej polimeru, stanowiącej umowny "motyw powtarzania". Bardzo pomocne jest użycie w takich badaniach substancji modelowych, a przykład tego typu badań można znaleźć w pracy Selwooda i innych [77].

Interesujące wyniki przynoszą również magnetochemiczne badania folii uprzednio rozciągniętych, na przykład polistyrenu [78]. Zwykle folia wykonana z tego materiału ma własności bliskie własnościom materiału izotropowego. Rozciągnięcie jej w temperaturze podwyższonej prowadzi do częściowego uporządkowania cząsteczek, przy czym anizotropia magnetyczna wywołana jest zasadniczo anizotropią pierścieni fenylowych. Stan ten można zamrozić przez szybkie ochłodzenie próbki. Nie tylko podatność magnetyczna takiej folii wykazuje anizotropię; anizotropowe są również inne jej własności, na przykład mechaniczne lub optyczne. Dla folii badanych w cytowanej pracy uzyskiwano podatności $\chi_{\parallel} = (-0,76 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ i $\chi_{\perp} = (-0,66 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ cgsM, przy czym średnia podatności wynosiła $\langle\chi\rangle = 1/3\ (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) = -0,71 \cdot 10^{-6}$ cgsM. $\parallel$ oznacza wielkość mierzoną równolegle do kierunku rozciągnięcia, a $\perp$ wielkość mierzoną prostopad-

le do tego kierunku. Jeśli rozciągnięty uprzednio polistyren ogrzeje się do wyższej temperatury, to obserwuje się mniej lub więcej powolne 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 [79] na przykładzie trzech rodzajów polimerów: polietylenu, polistyrenu i poli(2,5-dwuchlorostyrenu). Okazało się, że największe efekty występują w trzecim materiale, najmniejsze w pierwszym.

5.8. Zasada addytywności podatności cząsteczki w ujęciu tensorowym

Jak już o tym uprzednio wspomniano, model gazu zorientowanego w zastosowaniu do własności magnetycznych pozwala wydedukować tensor podatności cząsteczki $\underline{\underline{K}}$ na podstawie pomiarów makroskopowego tensora $\underline{\chi}$ kryształu. Wspomniano również w rozdziale 4, że ścisłe rozwiązanie tego problemu jest możliwe jedynie dla kryształów trójskośnych, dla których możemy uzyskać drogą doświadczeń sześć niezależnych informacji, potrzebnych do wyznaczenia sześciu składowych $\underline{\underline{K}}$. W wyżej symetrycznych układach krystalograficznych symetria redukuje liczbę nietrywialnych informacji, co algebraicznie prowadzi do redukcji liczby równań, jakie możemy napisać dla składowych $\underline{\underline{K}}$. W tej sytuacji dokonuje się mniej lub więcej spekulatywnego wyboru kierunków osi głównych $\underline{\underline{K}}$, co wprawdzie pozwala na rozwiązanie równań, ale niepotrzebnie usztywnia problem orientacji $\underline{\underline{K}}$. Słuszność takiego czy innego wyboru osi $\underline{\underline{K}}$ a priori miałaby szanse weryfikacji, gdybyśmy dysponowali dobrą teorią, pozwalającą na obliczenie $\underline{\underline{K}}$ na przykład metodami chemii kwantowej z danych bardziej podstawowych. Autor nie czuje się powołany do przedstawienia w tej książce osiągnięć teoretycznych w zakresie magnetochemii cząsteczki, jest jednak przekonany, że w ciągu najbliższych kilku lat nie będzie jeszcze możliwe wykonanie obliczeń składowych $\underline{\underline{K}}$ jakiejkolwiek cząsteczki wykazującej anizotropię. Nawet średnie wartości $\langle K \rangle$, uzyskiwane różnymi metodami teoretycznymi dla najprostszych cząsteczek, są dość dalekie od zgodności z doświadczeniem.

W tej sytuacji interesująca jest propozycja Van den Bossche'a i Sobry'ego [80]. Van den Bossche i Sobry zakładają w swojej metodzie, że każdą cząsteczkę można podzielić na człon podstawowy, będący szkieletem cząsteczki i szereg połączonych z nim podstawników. Zakładają poza tym, że tensory $\underline{\underline{K}}(m)$ odpowiadające szkieletowi i podstawnikom w przybliżeniu nie zależą od tego, w jakim krysztale lub cząsteczce elementy te występują, czyli zaniedbują oddziaływania magnetyczne nie tylko między

cząsteczkami, lecz także między szkieletem i podstawnikami. Przewidują jednak, że słuszne to będzie jedynie w przybliżeniu, ale że właśnie porównanie wyników tych obliczeń z tensorem $\underline{\underline{K}}$ otrzymanym z $\underline{\underline{\chi}}$ poinformuje nas o oddziaływaniach magnetycznych w cząsteczce. Hipoteza addytywności podatności magnetycznej cząsteczki nie jest nowa - znanych jest wiele schematów, pozwalających przewidzieć własności całej cząsteczki na podstawie inkrementów podatności atomów lub wiązań. Nie przytaczamy ich tutaj, ponieważ wszystkie dotyczyły dotychczas wartości średniej $\langle K \rangle$.

W nowej metodzie orientację składowych tensorów $\underline{\underline{K}}(m)$ wybiera się w zasadzie dowolnie. Najczęściej jednak i bez szkody dla rozwiązania jako osie szkieletu i podstawników można wybrać ich osie symetrii, oznaczane odpowiednio przez LMN i $u_m v_m w_m$. 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 składowych tensorów prowadzi się więc w jakimś układzie współrzędnych, wspólnym dla wszystkich fragmentów cząsteczki; najczęściej jest to ortogonalizowany układ abc^x komórki elementarnej. Uzyskany przez sumowanie tensor wypadkowy zawiera z reguły sześć niezerowych składowych, co pozwala na wyszukanie osi głównych $\underline{\underline{K}}$ niezależnie od wszelkich założeń o symetrii cząsteczki. Opisywana 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^x tensor $\underline{\underline{K}}$ [80]

$$\underline{\underline{K}} = \sum_{M=1}^{M} \sum_{r=1}^{s(m)} \underline{\underline{D}}(r,m)\, \underline{\underline{K}}(m)\, \underline{\underline{D}}^{T}(r,m), \tag{5.46}$$

gdzie $\underline{\underline{D}}(r,m)$ jest macierzą transformacji do układu abc^x r-tego podstawnika m-tego rodzaju. Przyjmujemy w tym zapisie, że podstawnik r może się powtórzyć s(m) razy.

Dla komórki elementarnej możemy napisać

$$\underline{\underline{\chi}} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{K}}, \tag{5.47}$$

przy czym χ_{i_1,i_2} oraz $K_{j_1,j_2}(m)$ są równe odpowiednio χ_i oraz $K_j(m)$ według konwencji

$$i = \begin{cases} i_1 & \text{dla } i_1 = i_2, \\ i_1 + i_2 + 1 & \text{dla } i_1 \neq i_2 \end{cases} \tag{5.48}$$

Analogiczna konwencja obowiązuje wskaźnik j.

Elementy macierzy $\underline{\underline{B}}$ można zapisać w następujący sposób:

$$B_{ij} = \frac{1}{1+\delta_{j1,j2}} \sum_{m=1}^{M} \sum_{r=1}^{S(m)} \sum_{\substack{p,q \\ k,l}}^{3} R_{p;i_1} R_{q,i_2} A_{kp} A_{lq} \times \left[D^{(r,m)}_{j_1,k} D^{(r,m)}_{j_2,l} + D^{(r,m)}_{j_2,k} D^{(r,m)}_{j_1,l} \right]. \qquad (5.49)$$

$\underline{\underline{R}}$ jest macierzą transformacji podatności kryształu w układzie abc^x do układu osi głównych $\underline{\underline{\chi}}$.

Ponieważ liczba niezależnych elementów $\underline{\underline{\chi}}$ nie przekracza 6, zaś liczba elementów $K_{ij}(m)$ może być duża, korzysta się z założenia, że $\underline{\underline{K}}(m)$ jest charakterystyczny dla podstawnika i nie zależy od cząsteczki, w skład której wchodzi. W celu wyznaczenia wszystkich $\underline{\underline{K}}(m)$ trzeba wykonać badania dla kilku kryształów różnych substancji, których cząsteczki zawierają takie same podstawniki.

Metoda Van den Bossche'a i Sobry'ego pozwala więc na wyznaczenie osi głównych tensora podatności cząsteczki w zasadzie dowolnej, a ponadto na skonstruowanie systematyki tensorów charakterystycznych dla szkieletów i podstawników. Tym samym możliwe jest oszacowanie anizotropii magnetycznej nie badanych dotychczas związków.

Przykłady obliczenia tensorów rdzenia i podstawników na podstawie danych strukturalnych i podatności kryształu można znaleźć w pracy Sobry'ego i Van den Bosche'a [31] oraz w pracy Mierzejewskiego [82]. Jednym z bardziej interesujących przykładów jest 1,4-dwunitrobenzen (1,4--DNB). Tensor cząsteczki, obliczony z danych dla kryształów nitropochodnych benzenu [81] ma po diagonalizacji następujące składowe główne:

$$\underline{\underline{K}}(1,4\text{-DNB}) = \begin{pmatrix} -36,57 & & \\ & -41,59 & \\ & & -126,86 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}.$$

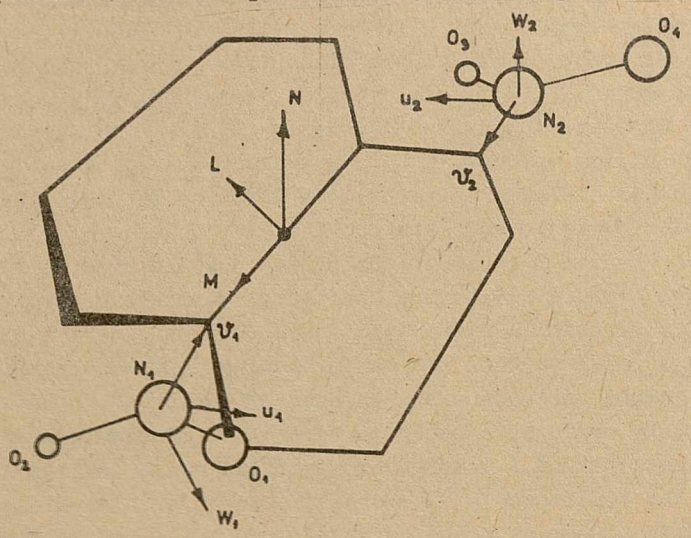
Okazuje się przy tym, że położenia osi K_1, K_2, K_3 dość znacznie odbiegają od orientacji osi symetrii LMN cząsteczki, jak to wskazuje poniższa tabela kątów, zawartych między odpowiednimi parami tych osi

	L	M	N
K_1	80,0	169,1	85,7
K_2	10,1	80,1	91,6
K_3	89,2	85,5	4,6

Jak widzimy, kierunki osi głównych $\underline{\underline{K}}$ różnią się od kierunków LMN pierścienia benzenowego niekiedy aż o 10^0. Związane jest to z faktem,

że cząsteczka DNB nie jest płaska - grupy nitrowe są wyraźnie wykręcone z płaszczyzny szkieletu węglowego.

Prześledźmy trochę bardziej szczegółowo ten efekt oraz wyniki, do których prowadzi model gazu zorientowanego dla dwóch innych przykładów: 1,5-dwunitronaftalenu (1,5-DNN) i 1,8-dwunitronaftalenu (1,8-DNN), opisanych w pracy [82]. Zajmiemy się problemem odwrotnym, tj. obliczeniem tensora cząsteczki (lub kryształu) na podstawie tensorów rdzenia i podstawników; problem ten został przedstawiony w pracy [56].



Rys. 5.8. Wybór osi głównych molekularnego tensora podatności dla rdzenia naftalenowego (LMN) i podstawników (uvw)

(i) 1,5-dwunitronaftalen

Niech $\underline{\underline{H}}_r$ oznacza tensor podatności rdzenia naftalenowego w układzie osi LMN [56] (rys. 5.8)

$$\underline{\underline{H}}_r = \begin{pmatrix} -54,50 & & \\ & -52,81 & \\ & & -173,59 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}, \qquad (5.50)$$

zaś $\underline{\underline{h}}_n$ tensor grupy nitrowej w układzie lokalnym uvw [56]

$$\underline{\underline{h}}_n = \begin{pmatrix} 5,84 & -7,78 & 0,33 \\ & 1,76 & -5,78 \\ & & -27,94 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}. \qquad (5.51)$$

Orientacje LMN i uvw względem układu krystalograficznego abc^x określają macierze

$$\underline{\underline{c}}(LMN) = \begin{pmatrix} 0,2132 & -0,8982 & 0,3845 \\ 0,8867 & 0,3431 & 0,3098 \\ -0,4102 & 0,2749 & 0,8696 \end{pmatrix}, \qquad (5.52)$$

oraz

$$\underline{\underline{c}}(uvw) = \begin{pmatrix} -0,4799 & 0,7904 & 0,3808 \\ -0,8535 & -0,3202 & -0,4111 \\ -0,2029 & -0,5223 & 0,8282 \end{pmatrix}, \qquad (5.53)$$

obliczone w [56] na podstawie danych strukturalnych [55]. Uwzględniając fakt, że cząsteczka ma centrum symetrii, mamy na podstawie modelu gazu zorientowanego

$$\underline{\underline{H}}_m = \underline{\underline{c}}(LMN)\ \underline{\underline{H}}_r\ \underline{\underline{c}}^T(LMN) + 2\ \underline{\underline{c}}(uvw)\ \underline{\underline{h}}_n\ \underline{\underline{c}}^T(uvw) \qquad (5.54)$$

w układzie abc^x. Po dokonaniu obliczeń otrzymujemy tensor cząsteczki

$$\underline{\underline{H}}_m = \begin{pmatrix} -86,87 & 6,84 & 60,31 \\ 6,82 & -67,42 & 7,69 \\ 60,30 & 7,72 & -167,27 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6}\ \text{cgsM}. \qquad (5.55)$$

Po sprowadzeniu $\underline{\underline{H}}_m$ do osi głównych otrzymujemy

$$\underline{\underline{K}} = \begin{pmatrix} -72,52 & & \\ & -49,40 & \\ & & -199,67 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6}\ \text{cgsM}, \qquad (5.56)$$

przy czym orientacja osi głównych $\underline{\underline{K}}$ w abc^x określona jest macierzą

$$\underline{\underline{c}}(K_1K_2K_3) = \begin{pmatrix} 0,4282 & -0,8812 & 0,2010 \\ 0,7717 & 0,4722 & 0,4260 \\ -0,4703 & -0,0273 & 0,8821 \end{pmatrix}. \qquad (5.57)$$

Wynik (5.56) oraz orientację $\underline{\underline{K}}$ względem LMN podano w tab. 5.4 (No 26) obok innych danych strukturalnych kryształu. Widzimy, że również w tym przypadku osie $K_1K_2K_3$ różnią się położeniem o kilka stopni od LMN z powodu nieplanarności cząsteczki.

Dodawanie (5.54) przeprowadziliśmy po dokonaniu transformacji składowych tensorów do układu abc^x. Możemy je wykonać także w innym układzie współrzędnych, na przykład w układzie osi symetrii LMN pierścienia naftalenowego. W tym celu należy sprowadzić $\underline{\underline{h}}_n$ do układu LMN macierzą $\underline{\underline{a}}$ taką, że np. $a_{23} = \cos(M,w)$

$$\underline{\underline{a}} = \begin{pmatrix} -0,6658 & -0,0524 & 0,7443 \\ -0,0364 & -0,9940 & -0,1025 \\ 0,7453 & -0,0954 & 0,6599 \end{pmatrix}. \qquad (5.58)$$

Mamy wówczas

$$\underline{\underline{H}}_m = \underline{\underline{H}}_r + 2\,\underline{a}\,\underline{h}_n\,\underline{a}^T. \tag{5.59}$$

W układzie osi głównych

$$\underline{\underline{K}} = \begin{pmatrix} -72,51 & & \\ & -49,42 & \\ & & -199,66 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM.} \tag{5.60}$$

Wynik ten jest zupełnie zgodny z (5.56).

Zauważmy na koniec, że diagonalizacja $\underline{\underline{H}}_m$ w pełnej postaci (5.55) prowadzi, oczywiście, do wyznaczenia długości i orientacji osi głównych tensora molekularnego $\underline{\underline{K}}$. Gdybyśmy do $\underline{\underline{H}}_m$ zastosowali operacje symetrii właściwe grupie ilorazowej grupy przestrzennej $P2_1/a$ kryształu i dodali do siebie tensory odpowiadające obu cząsteczkom w komórce elementarnej, otrzymamy zgodnie ze znanymi już regułami tensor $\underline{\underline{\chi}}$ kryształu w układzie abc^x

$$\underline{\underline{\chi}}(abc^x) = \begin{pmatrix} -86,87 & 0 & 60,31 \\ 0 & -67,42 & 0 \\ 60,31 & 0 & -167,27 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM.} \tag{5.61}$$

Diagonalizacja macierzą

	a	b	c^x
χ_1	-0,4719	0	0,8817
χ_2	0,8817	0	0,4719
χ_3	0	1	0

(5.62)

sprowadza $\underline{\underline{\chi}}(abc^x)$ do osi głównych

$$\underline{\underline{\chi}} = \begin{pmatrix} -199,57 & & \\ & -54,59 & \\ & & -67,42 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM.} \tag{5.63}$$

Wynik ten jest zgodny z wartościami doświadczalnymi $\underline{\underline{\chi}}$, podanymi w tab. 5.4, No 26.

(ii) 1,8-dwunitronaftalen

Korzystając z tensora podatności rdzenia naftalenowego (5.50) i grupy nitrowej (5.51) oraz z danych strukturalnych z tab. 5.4, No 27, możemy obliczyć tensor podatności cząsteczki 1,8-DNN w układzie abc tego kryształu (układ ortorombowy)

$$\underline{\underline{H}}_m = \begin{pmatrix} -170,75 & -20,42 & 44,52 \\ -20,42 & -59,33 & 28,12 \\ 44,52 & 28,12 & -91,44 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}. \qquad (5.64)$$

Obie grupy nitrowe potraktowaliśmy jako niezależne, ponieważ nie ma relacji symetrii między położeniami atomów $N_1O_1O_2$ a $N_2O_3O_4$; zatem

$$\underline{\underline{H}}_m = \underline{\underline{c}}(LMN)\, \underline{\underline{H}}_r\, \underline{\underline{c}}^T(LMN) + \underline{\underline{c}}(u_1v_1w_1)\, \underline{\underline{h}}_n\, \underline{\underline{c}}^T(u_1v_1w_1) +$$
$$+ \underline{\underline{c}}(u_2v_2w_2)\, \underline{\underline{h}}_n\, \underline{\underline{c}}^T(u_2v_2w_2). \qquad (5.65)$$

Wartości własne i wektory własne (5.64) są następujące:

$$\underline{\underline{K}} = \begin{pmatrix} -81,35 & & \\ & -42,76 & \\ & & -197,41 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}, \qquad (5.66)$$

$$\underline{\underline{c}}(K_1K_2K_3) = \begin{pmatrix} -0,4756 & 0,4908 & -0,7300 \\ 0,0511 & 0,8439 & 0,5341 \\ 0,8782 & 0,2167 & -0,4264 \end{pmatrix}. \qquad (5.67)$$

Główne podatności cząsteczki 1,8-DNN są trochę inne niż 1,5-DNN; największe różnice dotyczą podatności K_1 i K_2, leżących w przybliżeniu w płaszczyźnie cząsteczki.

Składowe przekątniowe (5.64) stanowią bezpośrednio główne podatności χ_{ii} kryształu.

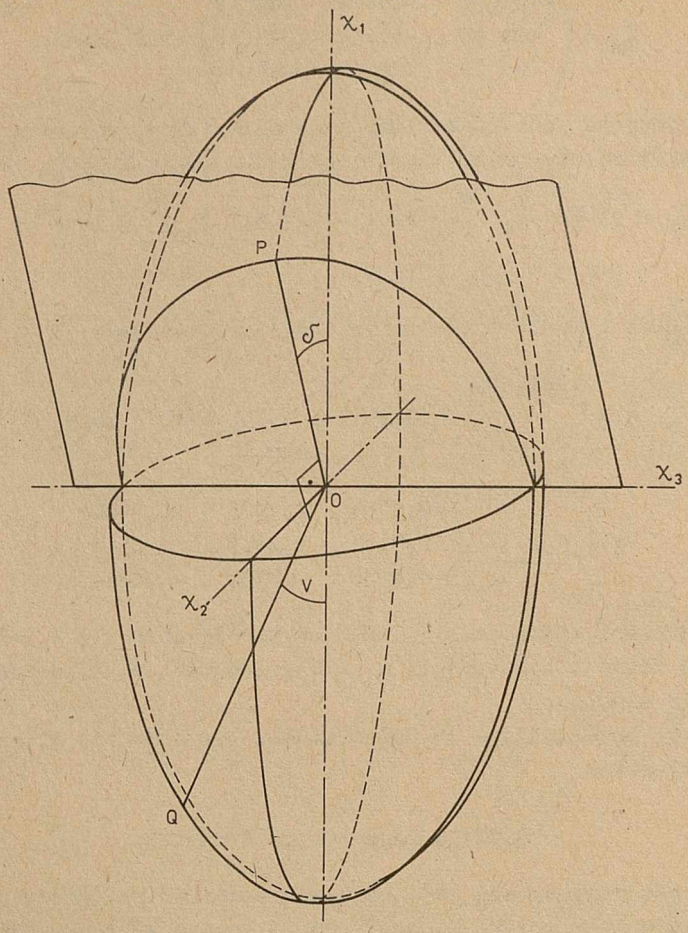
5.9. Osie magnetyczne kryształu

Podatność magnetyczną kryształu można opisać za pomocą symetrycznego tensora drugiego rzędu $\underline{\underline{\chi}}$, mającego trzy osie główne. Z wyjątkiem możliwych, lecz bardzo rzadkich przypadków wszystkie osie są ujemne, a ich orientacją względem krystalograficznego układu współrzędnych rządzą reguły symetrii, właściwe klasie symetrii do której kryształ należy. W dalszym ciągu będziemy uważać, że obrazem $\underline{\underline{\chi}}$ jest elipsoida trójosiowa.

Analogicznie do sytuacji znanej w optyce, możemy w każdym krysztale diamagnetycznym znaleźć przynajmniej jeden przekrój magnetycznie izotropowy; normalna do tego przekroju definiuje pewien kierunek, który zwać będziemy osią magnetyczną tego kryształu.

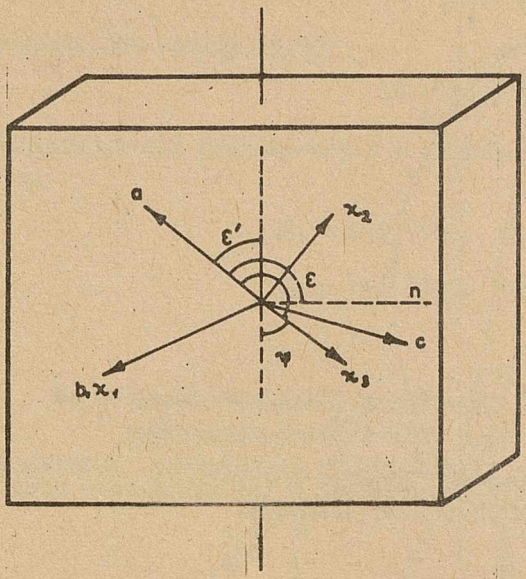
Przypuśćmy, że mamy kryształ jednoskośny, w którym osie główne $\underline{\underline{\chi}}$ zorientowane są w sposób podany na rys. 5.9. Pozatem niech będzie

$$|\chi_1| > |\chi_3| > |\chi_2| \qquad (5.68)$$



Rys. 5.9. Przykład orientacji osi magnetycznych, OQ (osi symetrycznej nie pokazano na rysunku) w krysztale jednoskośnym

oraz $\chi_3 \parallel b$. Orientację χ_1 względem krystalograficznej osi a podaje kąt ϕ uważany za dodatni, jeśli mieści się w obrębie jednoskośnego kąta β. W tej sytuacji zawsze możemy znaleźć taki kierunek OP, leżący w płaszczyźnie (010), że podatność kryształu w tym kierunku równa jest χ_3. OP określa więc orientację jednego z dwu przekrojów kołowych o zerowej anizotropii magnetycznej. Innymi słowy, kryształ zawieszony w polu magnetycznym wzdłuż OQ $\perp$ OP, χ_3, nie będzie wykazywał uprzywilejowanej orientacji. Kąt między normalnymi do obu takich przekrojów, czyli między osiami magnetycznymi, wynosi 2V; kąt ten jest równy 180 - 2δ, gdzie δ jest kątem determinującym zero anizotropii kryształu



Rys. 5.10. Orientacja kierunków magnetycznych w krysztale 1,5-DNN

$$\Delta\chi = \chi_1 \cos^2\delta + \chi_2 \sin^2\delta - \chi_3 = 0. \qquad (5.69)$$

Stąd otrzymujemy

$$\sin V = \left(\frac{\chi_3 - \chi_1}{\chi_2 - \chi_1}\right)^{1/2}. \qquad (5.70)$$

W przypadku pokazanym na rys. 5.7 płaszczyzną osi magnetycznych jest (010), ale nie zawsze musi tak być. Położenie tej płaszczyzny determinuje nierówność (5.68).

Warto zauważyć, że wyrażenie (5.70) różni się od znanego w optyce dla sin 2V; różnice te wynikają stąd, że współczynnik załamania światła nie jest wielkością tensorową.

W myśl postępowania podobnego jak w optyce, możemy diamagnetyki podzielić 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-dwunitronaftalenu (1,5-DNN, [56]). W tym krysztale (por. rozdz. 5.8 oraz tab. 5.4, No 26)

$$\underline{\underline{\chi}} = \begin{pmatrix} -199,6 & & \\ & -67,4 & \\ & & -54,6 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}$$

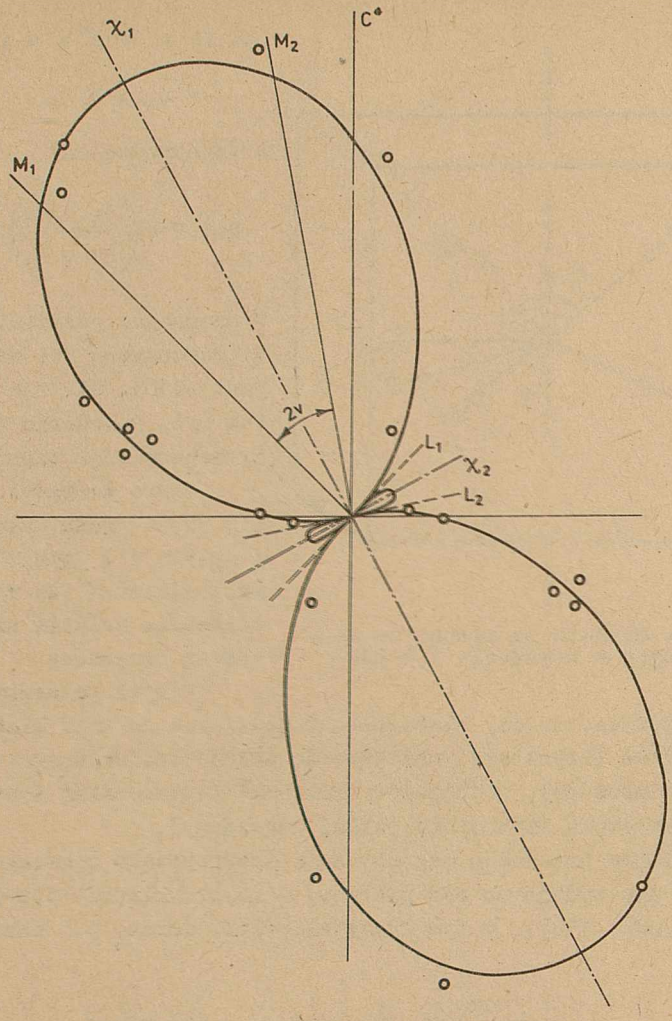
oraz

$$\phi = 118,2^{\circ}.$$

Płaszczyzną osi optycznych jest zatem (010). Płytkę wyciętą z kryształu zawieszamy w kierunku prostopadłym do osi b w sposób pokazany na rys. 5.10. 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

$$\Delta\chi_i = A \cos^2 \varepsilon_i + B \sin \varepsilon_i \cos \varepsilon_i + C \sin^2 \varepsilon_i, \qquad (5.71)$$

gdzie $i = 1,2,\ldots,n \geqslant 3$, oraz



Rys. 5.11. Rozkład anizotropii w płaszczyźnie (010) kryształu 1,5-DNN, wykazujący istnienie kierunków zerowej anizotropii L_1 i L_2

$$\left.\begin{aligned} A &= (\chi_1 - \chi_3)\cos^2\psi + (\chi_2 - \chi_3)\sin^2\psi \\ B &= 2(\chi_1 - \chi_2)\sin\psi\cos\psi \\ C &= (\chi_1 - \chi_3)\sin^2\psi + (\chi_2 - \chi_3)\cos^2\psi \end{aligned}\right\} . \qquad (5.72)$$

Wyniki $\Delta\chi_i$ jako funkcja kąta zawieszenia ε_i przedstawione są na rys. 5.11. Widzimy, że istnieją dwa kierunki L_1 i L_2 o zerowej anizotropii magnetycznej. Kąt między osiami, odczytany z wykresu, wynosi

$$2V = 35,1 \pm 0,5^{o},$$

podczas gdy według (5.70)

$$2V = 34,7 \pm 0,2^{o}.$$

Orientację osi magnetycznych w układzie abc^{x} podają wektory jednostkowe

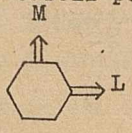
$$\underline{M}_1 = (-0,1886,\ 0,\ 0,9820),$$

$$\underline{M}_2 = (-0,7136,\ 0,\ 0,7005).$$

Tabela 5.4

Magnetyczne własności kryształów i cząsteczek oraz podstawowe informacje strukturalne o kryształach molekularnych

(Podatności (kryształów i cząsteczek) podano w jednostkach układu cgsM. W celu otrzymania ich w jednostkach układu SI należy podatności podane w tabeli pomnożyć przez $4\pi \cdot 10^{-6}$)

BENZEN, C_6H_6, 

No 1

(i) Opis struktury [15]:

Ortorombowa
a = 7,46, b = 9,666, c = 7,033 Å w 270 K.
Grupa przestrzenna Pbca, z = 4

(ii) Geometria cząsteczki [15]:

Cząsteczka jest płaska w granicach błędu doświadczalnego; swobodna ma symetrię D_{6h}, w krysztale $\bar{1}$, przy czym odchylenia od pełnej symetrii są niewielkie. Istnieją przesłanki doświadczalne (m.in. spektroskopia UV) świadczące o tym, że w eksperymencie cząsteczka przejawia symetrię od C_{2h} do D_{6h} [16]

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

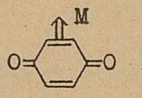
	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c	
[17,18]	-54,8	-65,2	-37,9	-61,3	w 261 K

(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [19]:

	a	b	c
L	-0,27565	0,96081	-0,02936
M	-0,64868	-0,16339	0,74332
N	0,70939	0,22394	0,66830

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[17]	-34,9	-34,9	-94,6
[19]	-34,8	-32,2	-97,4

p-BENZOCHINON, $C_6H_4O_2$,  $\Rightarrow$ L No 2

(i) Opis struktury [20]:

Jednoskośna
a = 7,055, b = 6,795, c = 5,767 Å, β = 101,47°
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2

(ii) Geometria cząsteczki [20]:

Cząsteczka jest płaska w granicach błędów doświadczalnych (maksymalne odchylenia atomów od średniej płaszczyzny 0,007 Å). Symetria cząsteczki swobodnej mmm, w krysztale $\bar{1}$.

(iii) Podatność kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
[21]	-40,0	-27,1	-67,1	-25,9	+31,2 (obs)
[12]	-38,4	-25,7	-65,3	-24,3	+30,7 (obs)

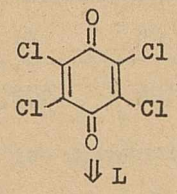
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [20]:

	a^x	b	c
L	0,3120	0,8178	0,4835
M	0,4207	-0,5740	0,7025
N	0,8522	-0,0153	-0,5229

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[22]	-24,3	-28,7	-67,1
[12]	-23,0	-27,0	-65,2

CZTEROCHLORO-p-BENZOCHINON, $C_6Cl_4O_2$,



⇒ M No 3

(i) Opis struktury [23]:

Jednoskośna.

a = 8,708, b = 5,755, c = 8,603 Å, β = 105,85°

Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2

(ii) Geometria cząsteczki [23]:

Pierścień chinonowy jest płaski, lecz odchylenia podstawników od jego płaszczyzny są znaczące. Wynoszą one średnio 0,05 Å, co odpowiada zgięciu wiązania C-Cl o kąt 1,5°, a C=O o kąt 2,1°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	Θ
[24]	-	-93,9	-116,2	-96,2	+90°
[12]	-107,12	-98,52	-121,72	-101,12	+90°

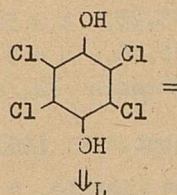
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [23]:

	a	b	c
L	0,5390	0,8306	-0,1399
M	0,2604	-0,0064	0,9655
N	-0,8011	0,5569	0,2197

(v) Podatność cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-84,4	-98,5	-138,5

CZTEROCHLOROHYDROCHINON, $C_6Cl_4(OH)_2$,



⇒ M No 4

(i) Opis struktury [25]:

Jednoskośna.

a = 8,214, b = 4,843, c = 12,441 Å, β = 123,82°.

Grupa przestrzenna $P2_1/c$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [25]:

Cząsteczka jest płaska w granicach błędu doświadczalnego.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

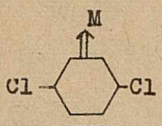
	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
[12]	-120,7	-103,5	-129,2	-129,4	+29,9 (obs)

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [25]:

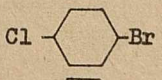
	a^x	b	c
L	0,982	-0,108	0,155
M	-0,201	-0,694	0,691
N	-0,035	0,710	0,703

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

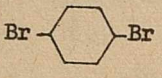
	K_L	K_M	K_N
[12]	-103,0	-114,3	-144,9

p-DWUCHLOROBENZEN, $C_6H_4Cl_2$, 

$\Rightarrow$ L No 5

p-CHLOROBROMOBENZEN, C_6H_4ClBr, 

No 6

p-DWUBROMOBENZEN, $C_6H_4Br_2$, 

No 7

(i) Opis struktury [26,27,28]:

Struktury wszystkich trzech związków są jednoskośne i izomorficzne.

ClCl a = 14,80, b = 5,78, c = 3,99 Å, β = 113°,
ClBr a = 15,20, b = 5,86, c = 4,11 Å, β = 113,2°,
BrBr a = 15,36, b = 5,75, c = 4,10 Å, β = 112,63°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [26]:

Cząsteczki są płaskie, a symetrycznie podstawione mają centrum symetrii. Pierścienie są w granicach błędu regularnymi sześciobokami.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

		$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ψ	
ClCl	[21]	-85,4	-70,0	-106,2	-79,9	+88,9	
	[12]	-82,93	-67,36	-103,76	-77,86	+87,4	(obs)
ClBr	[12]	-92,16	-77,3	-112,3	-86,9	+87,2	(obs)
BrBr	[21]	-100,1	-86,3	-118,5	-95,4	+87,0	
	[12]	-101,4	-87,0	-120,7	-96,4	+87,1	(obs).

(iv) Macierze orientacji osi LMN cząsteczki [12]:

	ClCl			BrBr		
	a	b	c^x	a	b	c^x
L	0,7898	-0,6116	0,0474	0,8092	-0,5871	-0,0213
M	0,4417	0,6206	0,6478	0,4752	0,6328	0,6112
N	0,4255	0,4909	-0,7602	0,3527	0,4993	-0,7915

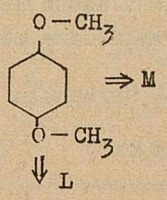
Średnia orientacja

	a	b	c^x
L	0,7996	-0,5995	0,0367
M	0,4588	0,6267	0,6298
N	0,3908	0,4951	-0,7760

(v) Podatności cząsteczek (w 10^{-6} cgsM):

		K_L	K_M	K_N
[12]	ClCl	-78,3	-50,3	-120,2
[12]	ClBr	-87,6	-59,9	-129,0
[12]	BrBr	-97,1	-70,5	-136,7

1,4-DWUMETOKSYBENZEN, $C_6H_4(OCH_3)_2$,



No 8

(i) Opis struktury [29]:

Ortorombowa.
a = 7,29, b = 6,30, c = 16,55 Å.
Grupa przestrzenna Pbca, Z = 4.

---

x) Wartość wyznaczona pośrednio jako średnia dwu pozostałych

(ii) Geometria cząsteczki [29]:

Szkielet węglowy cząsteczki jest płaski i ma centrum symetrii.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
[13]	-86,65	-104,5±0,2	-86,3±0,3	-69,2±0,3

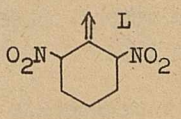
(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [29]:

	a	b	c
L	0,0290	0,3635	0,9313
M	0,5499	-0,7836	0,2887
N	0,8348	0,5038	-0,2228

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM) [13]:

K_L	K_M	K_N
-65,6±0,4	-78,6±0,7	-115,8±0,5

m-DWUNITROBENZEN, $C_6H_4(NO_2)_2$,



⇒ M No 9

(i) Opis struktury [30]:

Ortorombowa.
a = 13,20, b = 13,97, c = 3,80 Å.
Grupa przestrzenna $Pbn2_1$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [30]:

Atomy węgla i azotu leżą w jednej płaszczyźnie, lecz grupy $-NO_2$ są z niej wykręcone wokół wiązań C-N o kąty 11,8 i 9,6°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

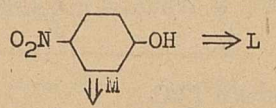
	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
[24]	-68,9	-43,6	-57,3	-105,8
[13]	-70,53	-45,1±2,3	-58,9±2,4	-107,5±4,6

(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [13]:

	a	b	c
L	0,5786	-0,7238	0,3744
M	0,8109	0,5596	-0,1713
N	0,0871	-0,4048	-0,9103

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[13]	50,0±6,9	-41,7±2,1	-119,8±6,7

α-p-NITROFENOL, $C_6H_5NO_3$,  No 10

(i) Opis struktury [31]:

Jednoskośna.
a = 11,66, b = 8,78, c = 6,098 Å, β = 107,53° (90 K).
Grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 4.
Cząsteczki połączone są wiązaniem wodorowym O-H...O typu "ogon-głowa" w łańcuchy, o średnim kierunku zbliżonym do osi c kryształu.

(ii) Geometria cząsteczki [31]:

Pierścień benzenowy jest płaski w granicach $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ Å; płaszczyzna grupy nitrowej tworzy z pierścieniem kąt 1,5°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

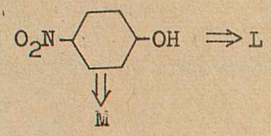
	<χ>	χ_1	χ_2	χ_3	Θ
[32]	-65,66	-48,1	-88,2	-66,7	-40,0 (obs)

(iv) Orientacja osi LMN pierścienia benzenowego, 90 K, obliczona z położeń atomów [31]:

	a	b	c*
L	-0,8417	-0,4426	0,3094
M	0,0762	-0,6646	-0,7433
N	0,5346	-0,6020	0,5931

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[32]	-49,4	-44,6	-102,9

β -p-NITROFENOL, $C_6H_5NO_3$,  No 11

(i) Opis struktury [31]:

a = 15,403, b = 11,117, c = 3,785 Å, β = 107,10°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 4.
Cząsteczki połączone są wiązaniem wodorowym O-H...O typu "ogon-głowa" w łańcuchy, o średnim kierunku zbliżonym do osi a kryształu.

(ii) Geometria cząsteczki [31]:

Pierścień benzenowy jest płaski w granicach $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Å, płaszczyzna grupy nitrowej tworzy z pierścieniem kąt 7,2°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

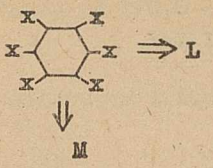
	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
[32]	-65,66	-49,4	-97,2	-50,4	-5,2 (obl)

(iv) Orientacja osi LMN pierścienia benzenowego, obliczona z położeń atomów [31]:

	a	b	c^x
L	0,92083	0,38822	0,03689
M	-0,38482	0,88926	0,24725
N	0,06319	-0,24187	0,96825

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[32]	-49,9	-46,8	-100,3

SZEŚCIOCHLOROBENZEN, C_6Cl_6  No 12

(i) Opis struktury [33]:

Jednoskośna.
a = 8,08, b = 3,87, c = 16,65 Å, β = 117,0°.
Grupa przestrzenna $P2_1/c$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [33]:

Cząsteczka jest płaska i ma kształt sześcioboku.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	<χ>	χ_1	χ_2	χ_3	Φ
[21]	-145,6	-129,4	-136,2	-171,1	+52,6 (obs)
[13]	-147,5	-132,2±0,4	-137,9±0,4	-172,5±0,6	5,9±7,3 (obs)

(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [12]:

	a	b	c^x
L (∥ C1C1′)	0,9253	0,1988	0,3229
M	0,2590	0,2907	-0,9212
N	0,2691	-0,9375	-0,2202

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[13]	-132,3±0,3	-132,3±0,3	-177,4±0,4

SZEŚCIOCHLOROBENZEN (Wersja II) No 12a

(i) Opis struktury [34]:

Jednoskośna.
a = 8,0476(8), b = 3,8363(5), c = 14,8208(29) Å, β = 92,134(14)°.
Grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [34]:

Szkielet węglowy jest prawie płaski; największe odstępstwo atomu węgla od najlepszej płaszczyzny wynosi $8 \cdot 10^{-4}$ Å. Trzy kolejne atomy chloru wychylone są z tej płaszczyzny naprzemiennie o 0,014,

0,020 i 0,015 Å. Cząsteczka w krysztale ma prawie dokładnie symetrię 6/mmm.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM) [35]:

$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	Θ
-147,5 [36]	-132,2	-137,9	-172,3	93,6 (obs)

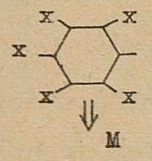
(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki na podstawie współrzędnych atomów [19]:

	a	b	c^x
L (‖ C1C1')	0,89522	0,30800	-0,32204
M	0,25114	0,24826	0,93556
N	0,36811	-0,91842	0,14490

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[19]	-130,88	-131,59	-179,93

PIECIOCHLOROFENOL, C_6HOCl_5,



$\Rightarrow$ L No 13

(i) Opis struktury [37]:

Jednoskośna.
a = 29,11, b = 4,930, c = 12,09 Å, β = 93,63°.
Grupa przestrzenna C2/c, Z = 8.
Związek jest dimorficzny: w temperaturze 63 °C występuje przejście fazowe [38,39]. Podane wartości parametrów odnoszą się do odmiany niskotemperaturowej, w której cząsteczki powiązane są w łańcuchy wiązaniami wodorowymi typu ...O-H...O...

(ii) Geometria cząsteczki [37]:

Pierścień benzenowy jest płaski w granicach błędu eksperymentalnego; odchylenia atomów od płaszczyzny średniej również nie są duże (por. C_6Cl_6, wersja II).

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM) [13]:

$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ϕ
-141,5	-125,4±0,7	-150,3±0,7	-148,9±0,3	+81,4±1,5 (obs)

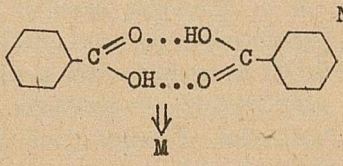
(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [37]:

	a[x]	b	c
L	0,9814	0,0769	0,1758
M	0,1778	-0,7094	-0,6823
N	0,0651	0,7006	-0,7114

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[13]	-125,5±0,6	-125,3±18,8	-173,8±18,9

No 14

KWAS BENZOESOWY (DIMER), $(C_7H_6O_2)_2$,  ⇒L

(i) Opis struktury [40]:

Jednoskośna.
a = 5,52, b = 5,14, c = 21,90 Å, β = 97°.
Grupa przestrzenna $P2_1/c$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [40]:

Cząsteczki kwasu benzoesowego są w krysztale całkowicie zasocjowane do dimerów za pośrednictwem dwóch symetrycznych wiązań wodorowych typu O-H...O. Dimer jest płaski w granicach kilku setnych Å.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM) [43]:

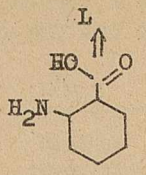
<χ>	χ_1	χ_2	χ_3	φ
-70,45 [41,42]	-50,8	-77,9	-82,7	-41,7

(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [19]:

	a	b	c[x]
L	0,2118	0,7189	0,6621
M	-0,8229	-0,2342	0,5176
N	0,5276	-0,6546	0,5420

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[19]	-106,0	-46,2	-59,1

KWAS ANTRANILOWY, $C_6H_4NH_2COOH$,  ⇒ M No 15

(i) Opis struktury [12]:

Ortorombowa.
a = 12,83, b = 10,77, c = 9,28 Å.
Grupa przestrzenna Pcn2, Z = 8 (komórka elementarna zawiera dwa zbiory cząsteczek, symetrycznie niezależne).

(ii) Geometria cząsteczki [12]:

Cząsteczka nie jest całkiem płaska; atomy węgla przesunięte są o 0,015 Å na przemian w górę i w dół względem średniej płaszczyzny pierścienia. Cząsteczki zasocjowane są w pary; jedna z nich jest obojętną, a druga jest jonem obojnaczym. Kąty między płaszczyzną grupy karbonylowej i pierścienia wynoszą 6,85° w cząsteczce A i 2,3° w cząsteczce B.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM) [12]:

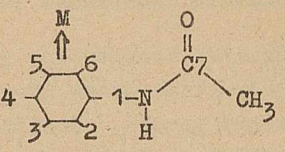
<χ>	χ_a	χ_b	χ_c
-79,0	-112,5	-59,3	-65,3

(iv) Macierze orientacji osi LMN cząsteczki [12]:

Cząsteczka A				Cząsteczka B		
a	b	c		a	b	c
0,3109	-0,2934	0,9038	L	-0,2897	0,3713	0,8823
0,1865	0,9470	0,2624	M	0,2138	0,9295	-0,3014
-0,9304	0,0837	0,3568	N	0,9356	-0,1045	0,3388

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-57,7	-58,8	-120,5

ACETANILID, $C_6H_5NHCOCH_3$, L ⇐  No 16

(i) Opis struktury [44]:

Ortorombowa.
a = 19,640, b = 9,483, c = 7,979 Å.
Grupa przestrzenna Pbca, Z = 8.

(ii) Geometria cząsteczki [44]:

Atomy cząsteczki leżą w dwu płaszczyznach, z których jedna obejmuje część anilinową a druga acetylową; obie płaszczyzny tworzą kąt 37,9°. W krysztale cząsteczki występują w formie amidowej, a nie imidolowej.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

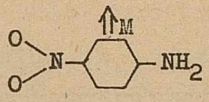
	<X>	χ_a	χ_b	χ_c
[12]	-72,2	-57,4	-66,4	-93,0

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [12]:

	a	b	c
L (wzdłuż C4C1N)	0,9289	-0,1404	0,3428
M (równol. do C3C5)	0,3073	0,8211	-0,4811
N	0,2074	-0,5512	-0,8082

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-55,8	-44,3	-116,6

p-NITROANILINA, $C_6H_4(NO_2)\cdot NH_2$,  ⇒ L No 17

(i) Opis struktury [45]:

Jednoskośna.
a = 12,336, b = 6,07, c = 8,592 Å, β = 91,45°.
Grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 4

(ii) Geometria cząsteczki [45]:

Pierścień aromatyczny jest płaski. Grupa $-NO_2$ wraz z atomem C tworzy płaszczyznę skręconą względem pierścienia o kąt 1,9°, podobnie grupa $-NH_2$ wraz z atomem C tworzy płaszczyznę skręconą względem pierścienia o kąt 16°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
[12]	-66,6	-50,0	-94,8	-54,9	-47,0 (obs)
[46]	-66,28	-48,1±1,4	-97,1±2,8	-53,7±1,4	-47,2 (obs)

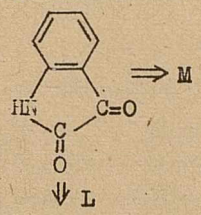
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [45]:

	a	b	c
L	0,7501	-0,4334	-0,4994
M	0,0730	0,8030	-0,5915
N	0,6563	0,4077	0,6348

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-52,0	-43,0	-104,8
[46]	-50,1	-40,9	-107,8

IZATYNA, $C_8H_5O_2N$,
(laktam kwasu izatynowego)



No 18

(i) Opis struktury [47]:

Jednoskośna.
a = 6,19, b = 14,46, c = 7,17 Å, β = 94,82°.
Grupa przestrzenna $P2_1/c$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [47]:

Cząsteczka jest płaska w granicach błędu doświadczalnego.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
[12]	-81,15	-57,45	-123,85	-62,15	+21,5°

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [47]:

	a	b	c^x
L	0,1814	-0,9815	0,0611
M	0,9095	0,1911	0,3694
N	0,3736	0,0123	-0,9261

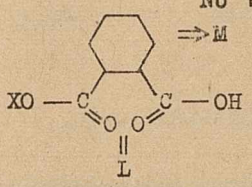
(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-62,0	-57,3	-124,2

No 19,20

KWAŚNY FTALAN SODU, $C_6H_4(COOH)(COONa)$,

KWAŚNY FTALAN POTASU, $C_6H_4(COOH)(COOK)$,



(i) Opis struktury [48]:

Struktura trzech kwaśnych ftalanów: sodu, amonu i potasu jest ortorombowa. Istnieją związki między wielkościami ich komórek elementarnych, ale struktury nie są izomorficzne.

	a	b	c	Gr. przestrzenna	Z
FtHNa	6,76	9,31	26,42	B2ab	8
$FtHNH_4$	6,40	10,23	26,14	Pcab	8
FtHK	6,47	9,61	13,26	$P2_12_12$	4

(ii) Geometria cząsteczki [48]:

Pierścień benzenowy i oba atomy węgla grup karbonylowych cząsteczki $FtHNH_4$ leżą w płaszczyźnie. Płaszczyzny obu grup karbonylowych są nachylone względem niej o kąty odpowiednio 21 i 65°. Pierścień benzenowy nie jest regularnym sześciobokiem, ponieważ odległości C-C zmieniają się od 1,35 do 1,40 Å.

(iii) Podatności kryształów (w 10^{-6} cgsM) [12]:

	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
FtHNa	-89,9	-115,4	-79,1	-75,1
FtHK	-99,2	-124,95	-89,35	-83,25

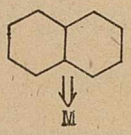
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki (jednakowa dla FtHNa i FtHK, [48]:

	a	b	c
L	0,2382	0,4578	-0,8565
M	0,4873	-0,8192	-0,3024
N	0,8368	0,3390	0,4300

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM) [12]:

	K_L	K_M	K_N
FtHNa	-59,1	-76,5	-134,1
FtHK	-66,4	-87,9	-143,3

NAFTALEN, $C_{10}H_8$,



No 21

(i) Opis struktury [49]:

Jednoskośna,
a = 8,235, b = 6,003, c = 8,658 Å, β = 122,92°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [49]:

Cząsteczka jest płaska; odchylenia atomów C od średniej płaszczyzny nie przekraczają 0,007 Å.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ϕ
[22]	-56,0	-146,4	-76,6	+12,0	

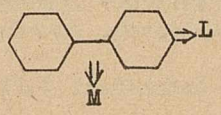
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [49]:

	a	b	c[x]
L	-0,4379	-0,2103	+0,8741
M	-0,3207	-0,8718	-0,3704
N	+0,8399	-0,4425	+0,3143

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[22]	-56,1	-53,9	-169,0
[19]	-56,1	-54,0	-168,9

DWUFENYL, $C_{12}H_{10}$,



No 22

(i) Opis struktury [50,51]:

Jednoskośna.
$a = 8,12_4$, $b = 5,63_5$, $c = 9,15_3$ Å, $\beta = 95,1°$.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, $Z = 2$.

(ii) Geometria cząsteczki [50]:

Cała cząsteczka w krysztale jest płaska w granicach błędów doświadczalnych. Długość wiązań C-C wskazuje, że sprzężenia między pierścieniami nie ma lub jest bardzo słabe.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ϕ
[11]	-102,9	-63,4	-146,5	-98,9	+20,1
[12]	-104,4	-67,4	-144,9	-100,9	+22,4 (obs)

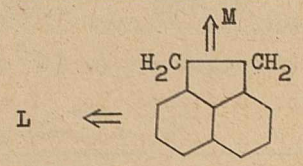
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [12]:

	a	b	c[x]
L	0,2966	-0,0256	0,9545
M	0,5355	-0,8233	-0,1881
N	0,7928	0,5669	-0,2243

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-67,7	-61,7	-183,8

ACENAFTEN, $C_{10}H_6(CH_2)_2$,



No 23

(i) Opis struktury [52]:

Ortorombowa.
a = 8,290, b = 14,000, c = 7,225 Å (15 °C).
Grupa przestrzenna $Pcm2_1$, Z = 4 (w komórce elementarnej są dwa zbiory cząsteczek, symetrycznie niezależne).

(ii) Geometria cząsteczki [52]:

Cząsteczki są płaskie, o symetrii w krysztale m; płaszczyzna symetrii przechodzi przez wiązanie wspólne dla obu pierścieni i normalną N. Oś L obu typów cząsteczek jest równoległa do osi b kryształu.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
[11]	-111,8	-117,6	-72,1	-145,6
[12]	-109,3	-114,9	-72,0	-141,1

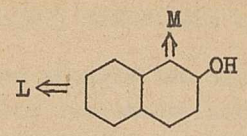
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [52]:

a	b	c		a	b	c
0	1	0	L	0	1	0
1	0	0	M	0,4772	0	0,8788
0	0	1	N	0,8788	0	-0,4772

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-72,0	-70,5	-185,5

β-NAFTOL, $C_{10}H_7(OH)$,



No 24

(i) Opis struktury [53]:

Jednoskośna.
a = 8,185, b = 5,950, c = 36,29 Å, β = 119,87°.
Grupa przestrzenna Ia, Z = 8 (w komórce elementarnej są dwa zbiory cząsteczek, symetrycznie niezależne).

(ii) Geometria cząsteczki [53]:

Cząsteczka w krysztale jest asymetryczna; bliższe szczegóły dotyczące jej kształtu nie są znane ze względu na małą dokładność w oznaczaniu położeń atomów.

(iii) Podatność kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
[11]	-97,0	-62,3	-148,3	-80,4	+9,4
[12]	-97,0	-62,8	-148,1	-80,1	+11,1 (obs)

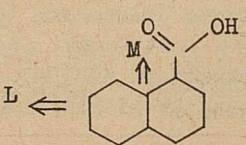
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [12]:

a	b	c^x		a	b	c^x
-0,4005	0,2430	0,8835	L	-0,4190	-0,1616	0,8936
0,2913	-0,8918	0,3438	M	0,3860	0,8610	0,3305
0,8625	0,4269	0,2718	N	-0,8188	0,4954	-0,2902

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-63,9	-51,9	-175,2

KWAS NAFTOESOWY, $C_{10}H_7COOH$,



No 25

(i) Opis struktury [54]:

Jednoskośna.
a = 31,12, b = 3,87, c = 6,92 Å, β = 92,2°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [54]:

Pierścienie naftalenowe są płaskie (w granicach ±0,04 Å), z dwu atomów tlenu jeden jest nad płaszczyzną pierścienia, a drugi pod płaszczyzną pierścienia (odchylenia wynoszą około 0,20 Å). Odpowiada to skręceniu płaszczyzny grupy karbonylowej o kąt 11° względem płaszczyzny pierścienia.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
[12]	-107,32	-65,25	-85,05	-171,65	-9,95° (obs)

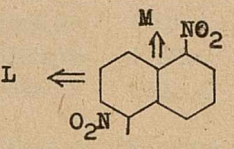
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [54]:

	a^x	b	c
L	0,7646	0,2472	0,5952
M	0,6441	-0,3217	-0,6939
N	0,0238	0,9152	-0,4022

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-70,5	-58,95	-192,5

1,5-DWUNITRONAFTALEN, $C_{10}H_6(NO_2)_2$,



No 26

(i) Opis struktury [55]:

Jednoskośna.
a = 7,76±0,02, b = 16,32±0,04, c = 3,70±0,01 Å, β = 101,8±0,2°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [55]:

Cząsteczka ma centrum symetrii; obie grupy nitrowe są wykręcone z płaszczyzny pierścienia benzenowego o kąt 48,7°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ϕ
-102,2 [56]	-199,6	-54,6	-67,4 (±0,1)	118,2±0,3

(iv) Orientacja osi IMN pierścienia naftalenowego i osi uvw grupy nitrowej [56]:

	L	M	N	u	v	w
a	0,2132	0,8867	-0,4102	-0,4799	-0,8535	-0,2029
b	-0,8982	0,3431	0,2749	0,7904	-0,3202	-0,5223
c^x	0,3845	0,3098	0,8696	0,3808	-0,4111	0,8282

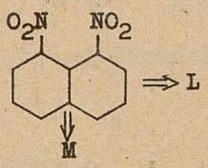
(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_1	K_2	K_3
[56]	-72,52	-49,40	-199,67

(vi) Orientacja osi głównych $\underline{\underline{K}}$ [56]:

	L	M	N
K_1	-0,9599	-0,1391	0,2433
K_2	-0,0953	0,9784	0,1834

1,8-DWUNITRONAFTALEN, $C_{10}H_6(NO_2)_2$



No 27

(i) Opis struktury [57]:

Ortorombowa.
a = 11,352, b = 14,934, c = 5,376.
Grupa przestrzenna $P2_12_12_1$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [57]:

Cząsteczka jest asymetryczna i niepłaska. Obie grupy nitrowe są wykręcone w tę samą stronę względem płaszczyzny pierścienia naftalenowego o kąty 45,1 i 41,7°

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
[58]	-107,2	-168,8	-54,8	-98,0
[19]	-107,2	-170,8	-59,3	-91,4

(iv) Orientacja osi LMN pierścienia naftalenowego [57]:

	a	b	c
L	0,1047	-0,9742	-0,1997
M	0,6567	-0,0831	0,7495
N	-0,7468	-0,2097	0,6311

(v) Orientacja osi uvw grup nitrowych [57]:

	u_1	v_1	w_1	u_2	v_2	w_2
a	-0,3618	-0,0097	-0,9320	0,1961	-0,0595	-0,9783
b	0,8885	0,2990	-0,3479	0,9713	0,1487	0,1855
c	0,2822	-0,9540	-0,0996	0,1346	-0,9866	0,0870

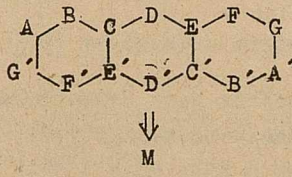
(vi) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_1	K_2	K_3
[19]	-81,4	-42,8	-197,4

(vii) Orientacja osi głównych $\underline{\underline{K}}$ [19]:

	L	M	N
K_1	0,9232	-0,3635	-0,1247
K_2	-0,3825	-0,9003	-0,2077
K_3	0,0341	-0,2384	0,9706

ANTRACEN, $C_{14}H_{10}$,



⇒L No 28

⇓M

(i) Opis struktury [59]:

Jednoskośna.

a = 8,562, b = 6,038, c = 11,184 Å, β = 124,70° (290 K).

Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [59]:

Cząsteczka jest płaska w granicach 0,004 Å. W krysztale ma symetrię mmm.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ϕ
[22]	-130,1	-75,5	-211,8	-102,9	+8,0
[60]	-134,2	-76,7	-217,0	-108,8	+8,0
[13]	-130	-72,4±2,0	-212,9±2,0	-104,8±1,0	+9,45±1,10

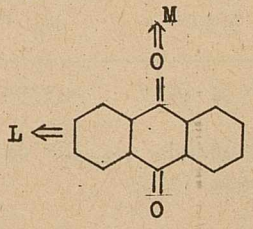
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki (290 K)[x]

	a	b	c[x]
L	-0,49409	-0,12738	+0,86003
M	-0,31752	-0,89444	-0,31490
N	+0,80935	-0,42867	+0,40149

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[22]	-75,8	-62,6	-251,8
[19]	-72,3	-73,4	-244,4
[60]	-76,9	-76,6	-248,9
[13]	-72,4±2,0	-71,8±1,7	-245,7±2,7

ANTRACHINON, $C_{14}H_8O_2$,



No 29

(i) Opis struktury [61]:

Jednoskośna.
a = 15,810, b = 3,942, c = 7,865 Å, β = 102,72°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.

(ii) Geometria cząsteczki [47]:

Cząsteczka jest płaska z dużą dokładnością.

---

[x] Por. p. 3.7.8.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
[12]	-119,6	-64,05	-106,25	-188,50	-37,65

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [61]:

	a	b	c^x
L	0,531	0,451	0,713
M	0,788	0,036	-0,615
N	-0,305	0,889	-0,341

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-76,1	-64,5	-217,9

ANTRACHINON (wersja II) No 29a

(i) Opis struktury [62]:

Jednoskośna.
a = 15,83 b = 3,97, c = 7,89 Å, β = 102,5° (293,8 K).
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.

(ii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

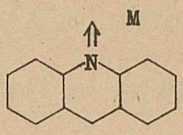
$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	θ
-119,6 [12]	-63,54	-106;76	-188,50	-43,87 (obl)

(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki w 293,8 K, obliczona z położeń atomów [19]:

	a	b	c^x
L	0,52355	0,48701	0,69908
M	-0,77927	-0,05797	0,62400
N	0,34441	-0,87147	0,34917

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[19]	-68,9	-63,5	-226,4

AKRYDYNA III, $C_{13}H_9N$, L ⇐  No 30

(i) Opis struktury [63]:

Jednoskośna.
a = 11,375, b = 5,988, c = 13,647 Å, β = 98,97°.
Grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [63]:

Cząsteczka jest zgięta wzdłuż N-C5; kąt między normalnymi do obu połówek wynosi 2,1°.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
[12]	-123,3	-61,33	-209,13	-99,13	-12

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [12]:

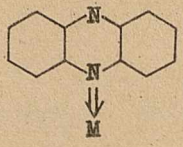
	a	b	c^x
L	0,4725	0,1562	-0,8674
M	0,4369	-0,8962	0,0766
N	0,7652	0,4151	0,4921

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-61,4	-70,5	-238,0
[19]	-54,9	-69,0	-246,0

Uwaga: Niewielkie odchylenie obu połówek cząsteczki od wspólnej płaszczyzny nie ma praktycznie wpływu na podatności główne cząsteczki.

α-FENAZYNA, $C_{12}H_8N_2$,



⇒ L No 31

(i) Opis struktury [64]:

Jednoskośna.
a = 13,22, b = 5,061, c = 7,088 Å, β = 109,22°.
Grupa przestrzenna $P2_1/a$, Z = 2.
Cząsteczki ułożone są w stosy wzdłuż [010]; płaszczyzny cząsteczek w stosie są do siebie równoległe, a ich odstęp wynosi 3,49 Å. Struktura jest bardzo zbliżona do struktury antracenu.

(ii) Geometria cząsteczki [64]:

Cząsteczka jest płaska w granicach błędów eksperymentalnych, symetria w stanie swobodnym mmm, w krysztale $\bar{1}$.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
[65]	-117	-60,8±2	-150,0±2	-140,2±2	-14,8

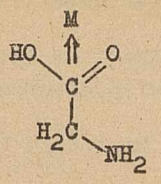
(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki (dla cząsteczki przyjętej jako płaska) [19]:

	a	b	c^x
L	0,4029	0,6979	0,5921
M	-0,6852	-0,1989	0,7006
N	0,6064	-0,6886	0,3976

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[65]	-46,2	-61,8	-243,0
[19]	-47,6	-61,8	-241,6

GLICYNA, $CH_2(NH_2)\cdot COOH$,



L No 32

(i) Opis struktury [66]:

Jednoskośna.
a = 5,102, b = 11,97, c = 5,4575 Å, β = 111,7.
Grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [66]:

Atomy węgla oraz tlenu leżą w przybliżeniu w jednej płaszczyźnie.

(iii) Podatności kryształu:

	<χ>	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
[13]	-40,3	-37,67±0,08	-39,37±0,08	-43,87±0,13	+48,0±1,1 (obs)

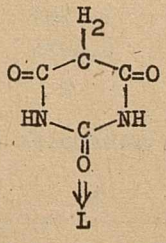
(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki (uwzględniono atomy węgla i tlenu, [13]):

	a^x	b	c
L	0,8739	-0,2903	0,3899
M	0,4127	0,0195	-0,9105
N	0,2616	0,9550	0,1390

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[13]	-36,92±0,10	-39,40±0,08	-44,68±0,15

KWAS BARBITUROWY, DWUWODNY, $C_4H_4N_2O_3\cdot 2H_2O$,



No 33

(i) Opis struktury [67]:

Ortorombowa.
a = 12,74, b = 6,24, c = 8,89.
Grupa przestrzenna Pnma, Z = 4.
Cząsteczki wody i kwasu leżą na płaszczyznach zwierciadlanych (010) struktury, tworząc sieć połączoną wiązaniami wodorowymi. Normalne do płaszczyzn obu typów cząsteczek są równoległe do osi b kryształu.

(ii) Geometria cząsteczki [67]:

Cząsteczka kwasu barbiturowego jest w postaci trój-ketonowej i w krysztale ma (w granicach błędu) symetrię mm.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
[12]	-78,6	-73,1	-90,6	-72,2

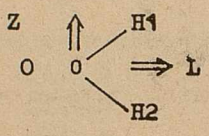
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [67]:

	a	b	c
L	0,7650	0	0,6439
M	-0,6440	0	0,7651
N	0	1	0

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-75,3	-70,0	-90,6

KWAS BARBITUROWY, DWUWODNY (wersja II)



(No 33a

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
[12]	-78,6	-73,1	-90,6	-72,2

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki kwasu barbiturowego [19]:

	a	b	c
<L>	0,7581	0	0,6522
<M>	0,6522	0	-0,7581
N	0	1	0

(v) Macierze orientacji cząsteczek wody (osie 1, 2, 3) [19]:

a	b	c		a	b	c
0,1642	0	-0,9864	1	-0,9540	0	0,2999
-0,9864	0	-0,1642	2	0,2999	0	0,9540
0	1	0	3	0	1	0
(cząsteczka I)				(cząsteczka II)		

(vi) Podatności cząsteczki wody (w 10^{-6} cgsM):

	K_1	K_2	K_3
[68]	-13,5±2,0	-12,1±1,6	-13,7±1,8
[69]	-13,7±0,3	-12,1±0,05	-12,7±0,1

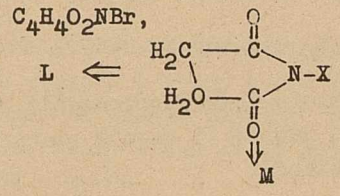
(vii) Podatności cząsteczki kwasu barbiturowego (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[19]	-50,51	-43,15	-65,2

IMID KWASU N-CHLOROBURSZTYNOWEGO, $C_4H_4O_2NCl$, No 34,35

IMID KWASU N-BROMOBURSZTYNOWEGO, $C_4H_4O_2NBr$,

(i) Opis struktury [70]:



Kryształy jednoskośne.
Struktury izomorficzne.

	a	b	c	Gr. przestrz.	Z
Cl	6,41	7,11	11,59	$P2_12_12_1$	4
Br	6,48	7,25	11,86	$P2_12_12$	4

(ii) Geometria cząsteczek [70]:

Cząsteczki są płaskie w granicach błędu doświadczalnego.

(iii) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki imidu-Cl (tę samą przyjęto dla imidu-Br [70]):

	a	b	c
L	0,3569	0,2612	-0,8967
M	0,8062	0,3987	0,4370
N	-0,4732	0,8783	0,0675

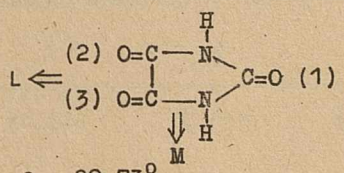
(iv) Podatności kryształów (w 10^{-6} cgsM):

		$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
Cl	[12]	-64,38	-59,1	-72,6	-62,1
Br	[12]	-74,96	-69,3	-82,3	-72,3

(v) Podatności cząsteczek (w 10^{-6} cgsM):

		K_L	K_M	K_N
Cl	[12]	-64,50	-51,76	-76,96
Br	[12]	-76,03	-61,57	-87,31

KWAS PARABANOWY, $CO(NH{\cdot}CO)_2$, No 36



(i) Opis struktury [71]:

Jednoskośna.
a = 10,685, b = 8,194, c = 5,054 Å, β = 92,73°.
Grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [71]:

Przez atomy można poprowadzić dwie płaszczyzny, każda przechodzi przez 6 atomów (5 atomów pierścienia pięcioczłonowego i jeden z atomów tlenu).

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ϕ
[12]	-47,24	-27,5	-35,8	-42,7	-76,6 (obs)

(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki [71]:

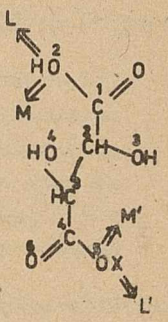
	a	b	c^x
L	0,0547	0,5758	-0,8158
M	-0,9904	0,1191	0,0176
N	0,1076	0,8094	0,5768

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-28,6	-27,5	-49,9

KWAŚNY d-WINIAN AMONU, $C_4H_4O_6(NH_4)\cdot H$, No 37, 38

KWAŚNY d-WINIAN POTASU, $C_4H_4O_6\cdot K\cdot H$,



(i) Opis struktury [72]:

Struktury są ortorombowe i izomorficzne

	a	b	c	Gr. przestrz.	Z
NH_4	7,648	11,066	7,843 Å	$P2_12_12_1$	4
K	7,64	10,62	7,75	$P2_12_12_1$	4

(ii) Geometria cząsteczki [72]:

Jak we wszystkich dotychczas zbadanych strukturach winianów, również w tych dwóch solach łańcuch węglowy i atomy tlenu każdej połówki (-CHOH-COOH) cząsteczki kwasu są prawie płaskie. Potwierdzają to parametry drgań termicznych: atomy tlenu grupy karboksylowej wykonują libracje wokół osi C1–C2 i C3–C4.

(iii) Podatności kryształów (w 10^{-6} cgsM):

		$\langle\chi\rangle$	χ_a	χ_b	χ_c
NH_4	[12]	-81,85	-77,23	-84,91	-83,42
K	[12]	-83,07	-78,46	-86,15	-84,61

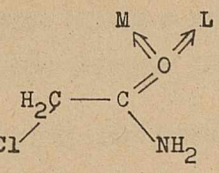
(iv) Macierz orientacji osi LMN cząsteczki (ta sama dla winianu-NH_4 i winianu-K [12]). Przyjęty układ LMN odniesiony jest do orientacji grup karboksylowych: $L \parallel C1-O2$, $L' \parallel C4-O5$, $M \perp C1-O2$ i w płaszczyźnie C1–O1–O2, $M' \perp C4-O5$ i w płaszczyźnie C4–O5–O6, $N \perp L, M$, $N' \perp L', M'$.

	a	b	c		a	b	c
L	0,3773	0,8325	0,4056	L'	0,7324	-0,1655	-0,6605
M	0,8684	-0,4702	0,1574	M'	0,6786	0,0988	0,7278
N	0,3218	-0,2929	-0,9005	N'	0,0551	0,9808	-0,1845

(v) Podatności połowy cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

		K_L	K_M	K_N
NH_4	[12]	-37,41	-38,57	-46,80
K	[12]	-38,31	-39,04	-47,26

CHLOROACETAMID, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$, No 39



(i) Opis struktury [73]:

Chloroacetamid ma dwie znane odmiany polimorficzne; magnetyczne własności zbadano dla tej odmiany, która krystalizuje z etanolu. Jednoskośna.
a = 10,26, b = 5,15, c = 7,41 Å, $\beta = 98,82^\circ$.
Grupa przestrzenna $P2_1/c$, Z = 4.

(ii) Geometria cząsteczki [73]:

W tej odmianie chloroacetamidu cząsteczki są prawie płaskie.

(iii) Podatności kryształu (w 10^{-6} cgsM):

	$\langle\chi\rangle$	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
[12]	-51,27	-49,01	-53,74	-51,06	$-55,5^\circ$ (obs)

(iv) Orientacja osi LMN cząsteczki [73]:

	a	b	c^x
L (∥ C=O)	0,3516	-0,9190	-0,1780
M (⊥ C=O)	0,8890	0,3873	-0,2439
N	0,2788	-0,0355	0,9597

(v) Podatności cząsteczki (w 10^{-6} cgsM):

	K_L	K_M	K_N
[12]	-51,70	-48,74	-53,37

LITERATURA

[1] MICHEL A., Phénomènes magnétiques, Masson et C^{ie}, Paris 1966.

[2] STALIŃSKI B., Magnetochemia, PWN, Warszawa 1966.

[3] WONSOWSKIJ S.W., Magnetyzm, Izdatielstwo Nauka, Moskwa 1971.

[4] NYE J.F., Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1957 (tłumaczenie polskie PWN, Warszawa 1962).

[5] SELWOOD P.W., Magnetochemistry, Intersc.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., Physical Methods of Organic Chemistry, Ed. A.Weissberger, Vol.I, Part III, New York 1954.

[9] International Critical Tables, 6, 364 (1929).

[10] MORRIS B.L., Rev.Sci.Instr., 39, 1937 (1968).

[11] KRISHNAN K.S., GUHA B.C., BANERJEE S., Phil.Trans., A231, 235, (1933).

[12] LASHEEN M.A., Phil.Trans.Roy.Soc. (London), A256, 357 (1964).

[13] LASHEEN M.A., Acta Cryst., A24, 289 (1968).

[14] LASHEEN M.A., TADROS S., Acta Cryst., A24, 287 (1968).

[15] COX E.G., CRUICKSHANK D.W.J., SMITH J.A.S., Proc.Roy.Soc. (London) A247, 1 (1958).

[16] KOCHUBEI S.M., Opt.Spektr., 17, 213 (1964).

[17] HOARAU J., LUMBROSO N., PACAULT A., Compt.rend.Acad.Sci., 242, 1702 (1956).

[18] PACAULT A., LEMANCEAU B., JOUSSOT-DUBIEN J., Compt.rend.Acad.Sci., 242, 1305 (1956).

[19] ROHLEDER J.W., obliczenia własne (1979).

[20] TROTTER J., Acta Cryst., 13, 86 (1960).

[21] KRISHNAN K.S., BANERJEE S., Phil.Trans., A234, 265 (1935).

[22] LONSDALE K., KRISHNAN K.S., Proc.Roy.Soc., A156, 597 (1936).

[23] CHU S.S.C., JEFFREY G.A., SAKURAI T., Acta Cryst., 15, 661 (1962).

[24] BANERJEE S., Z.Kristalogr., A100, 316 (1938).

[25] SAKURAI T., Acta Cryst., 15, 443 (1962).

[26] CROATTO U., BEZZI S., BUA E., Acta Cryst., 5, 825 (1952).

[27] KLUG A., Nature, 160, 57 (1947).

[28] BEZZI S., CROATTO U., Gazz.Chim.Ital., 72, 318 (1942).

[29] GOODWIN T.H., PRZYBYLSKA M., ROBERTSON J.M., Acta Cryst., 3, 279 (1950).

[30] TROTTER J., Acta Cryst., 14, 244 (1961).

[31] COPPENS Ph., Structure and Light Sensitivity of the Crystals of Some Aromatic Nitro Compounds, rozprawa doktorska, Amsterdam 1960

[32] JARMAKOWICZ J., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., 35, 897 (1969).

[33] TULINSKY A., WHITE J.G., Acta Cryst., 11, 7 (1958).

[34] BROWN G.M., STRYDOM O.A.W., Acta Cryst., B30, 801 (1974).

[35] FULIŃSKA-WÓJCIK G., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., A45, 3 (1974)

[36] International Critical Tables, 6, 362 (1929).

[37] SAKURAI T., Acta Cryst., 15, 1164 (1962).

[38] MEINNEL J., BALCOU Y., GREGOIRE P., Proc.Colloq.Ampére, 12, 429 (1963).

[39] ROHLEDER J.W., JAKUBOWSKI B., Acta Phys.Polon., 31, 1047 (1967).

[40] SIM G.A., ROBERTSON J.M., GOODWIN T.H., Acta Cryst., 8, 157 (1955)

[41] VENKATESWARLU K., SRIRAMAN S., Trans.Faraday Soc., 53, 433 (1957).

[42] FRENCH C.M., Trans.Faraday Soc., 50, 1320 (1954).

[43] JARMAKOWICZ J., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., 28, 513 (1965).
[44] BROWN C.J., CORBRIDGE D.E.C., Acta Cryst., 7, 711 (1954).
[45] TRUEBLOOD K.N., GOLDISH E., DONOHUE J., Acta Cryst., 14,1009(1961)
[46] ROHLEDER J.W., Zesz. Nauk. PWr., Chemia 24, 19 (1969).
[47] GOLDSCHMIDT G.H., LLEWELLYN F.J., Acta Cryst., 3, 294 (1950).
[48] OKAYA Y., PEPINSKY R., Acta Cryst., 10, 324 (1957).
[49] CRUICKSHANK D.W.J., Acta Cryst., 10, 504 (1957).
[50] TROTTER J., Acta Cryst., 14, 1135 (1961).
[51] HARGREAVES A., HASAN RIZVI S., Acta Cryst., 15, 365 (1962).
[52] EHRLICH H.W.W., Acta Cryst., 10, 699 (1957).
[53] HARGREAVES A., WATSON H.C., Acta Cryst., 11, 556 (1958).
[54] TROTTER J., Acta Cryst., 13, 732 (1960).
[55] TROTTER J., Acta Cryst., 13, 95 (1960).
[56] ROHLEDER J.W., MIERZEJEWSKI A., Materials Sci., 4, 97 (1978).
[57] AKOPIAN Z.A., KITAJGORODSKIJ A.I., STRUCZKOW Ju.T., Ż.Strukt.Chim. 6, 729 (1965).
[58] MIERZEJEWSKI A., Praca dyplomowa, PWr, Wrocław 1971.
[59] MASON R., Acta Cryst., 17, 547 (1964).
[60] LUMBROSO-BADER N., Ann.chim., 13, 687 (1956).
[61] MURTY B.V.R., Z.Kristallogr., 113, 445 (1960).
[62] LONSDALE K., MILLEDGE H.J., EL SAYED K., Acta Cryst., 20, 1 (1966)
[63] PHILLIPS D.C., Acta Cryst., 9, 237 (1956).
[64] HERBSTEIN F.H., SCHMIDT G.M.J., Acta Cryst., 8, 399 (1955).
[65] HERBSTEIN F.H., SCHMIDT G.M.J., Acta Cryst., 8, 406 (1955).
[66] MARSH R.E., Acta Cryst., 11, 654 (1958).
[67] JEFFREY G.A., GHOSE S., WARWICKER J.D., Acta Cryst., 14, 881 (1961)
[68] TAFT H., DAILEY B.P., J.Chem.Phys., 51, 1002 (1969).
[69] YEN-CHI PAN, HAMEKA H.F., J.Chem.Phys., 53, 1265 (1970).
[70] BROWN R.N., Acta Cryst., 14, 711 (1961).
[71] DAVIES D.R., BLUM J.J., Acta Cryst., 8, 129 (1955).
[72] VAN BOMMEL A.J., BIJVOET J.M., Acta Cryst., 11, 61 (1958).
[73] DEJACE J., Acta Cryst., 8, 851 (1955).
[74] WÓJCIK G., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., A49, 485 (1976).
[75] TOMCZAK Z., TRAMER A., ROHLEDER J.W., LUTY T., Acta Phys.Polon., 32, 731 (1967).
[76] SELWOOD P.W., J.Res.Natl.Bur.Standards, 41, 151 (1948).
[77] SELWOOD P.W., PARODI J.A., PACE A.Jr., J.Amer.Chem.Soc., 72, 1269 (1950).
[78] JOUSSOT-DUBIEN J., J.chim.phys., 56, 513 (1959).
[79] WEIR E.M., SELWOOD P.W., J.Amer.Chem.Soc., 73, 3484 (1951).
[80] VAN DEN BOSSCHE G., SOBRY R., Acta Cryst., A30, 616 (1974).
[81] SOBRY R., VAN DEN BOSSCHE G., Acta Cryst., A30, 721 (1974).
[82] MIERZEJEWSKI A., Rozpr. doktorska, PWr, Wrocław 1976.

6. WŁASNOŚCI OPTYCZNE

Przedmiotem naszego zainteresowania w niniejszym rozdziale będzie opis własności optycznych ośrodka anizotropowego, będącego dia- lub paramagnetykiem i praktycznie nie przewodzącego prądu elektrycznego. Naszym celem będzie podjęcie próby wyjaśnienia makroskopowych własności kryształu poprzez własności cząsteczek i ich rozmieszczenie w komórce elementarnej - podobnie jak to uczyniliśmy przy omawianiu diamagnetyzmu. Wydaje się, że obie te własności bliskie są dziś zrozumienia z molekularnego punktu widzenia. Poświęcimy też trochę uwagi metodom pomiaru dwójłomności, ponieważ wielkość ta budzi zainteresowanie ze względu na postęp w interpretacji teoretycznej wpływu temperatury na wielkość dwójłomności. Dyskusję tego problemu odłożymy jednak do rozdziału 9.

Czytelnikowi, zainteresowanemu jeszcze innymi problemami z dziedziny optyki, warto zarekomendować znakomite wykłady na poziomie akademickim Crawforda [1] lub Feynmana [3]. (Zob. też [2].) 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

$$\operatorname{rot} \underline{H} = \underline{j} + \frac{\partial \underline{D}}{\partial t}, \tag{6.1}$$

$$\operatorname{rot} \underline{E} = - \frac{\partial \underline{B}}{\partial t}, \tag{6.2}$$

przy czym $\underline{E}$ i $\underline{H}$ oznaczają odpowiednio wektory natężenia pola elektrycznego i magnetycznego sprzężonych z ruchem fali, $\underline{D}$ jest wektorem indukcji elektrostatycznej, $\underline{B}$ wektorem indukcji magnetycznej, zaś $\underline{j}$ przedstawia gęstość prądu przewodzonego. Interesują nas wnioski, wynikające z tych równań dla fali płaskiej danej związkiem

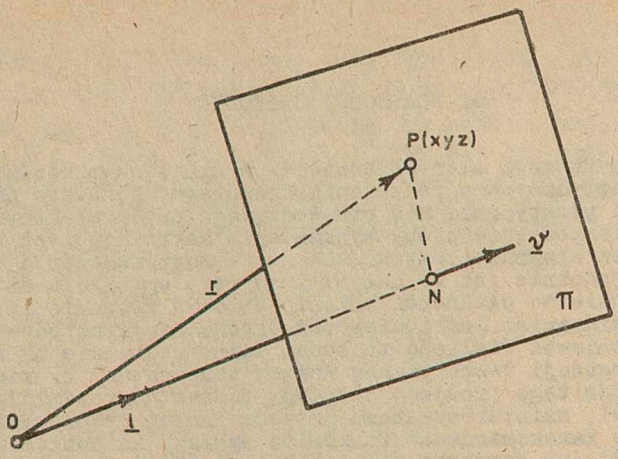
$$\underline{E} = \underline{E}_0 \exp \left\{ i\omega (t - \underline{r} \cdot \underline{l}/v) \right\}. \tag{6.3}$$

Zakładamy przy tym, że fala rozchodzi się w ośrodku o następujących własnościach:

(i) ośrodek nie przewodzi prądu elektrycznego, zatem $\underline{j} = 0$,

(ii) ośrodek jest dia- lub paramagnetykiem, zatem $\mu \cong 1$.

W równaniu fali (6.3) ω jest częstością kątową drgań wektora $\underline{E}$, v jest prędkością fazową fali, zaś $\underline{l}$ wektorem normalnym do powierzchni określonej fazy. Jeżeli z dowolnego punktu O wykreślimy wektor $\underline{r}$, którego koniec leży na powierzchni określonej fazy π, a więc wyznacza położenie punktu P(xyz) leżącego na tej powierzchni (rys. 6.1), to



Rys. 6.1. Powierzchnia stałej fazy

$$\underline{r} \cdot \underline{l} = \text{const} = ON$$

jest równaniem powierzchni π, a v określa szybkość jej przesuwania się w kierunku $\underline{l}$.

Przy tych założeniach równania Maxwella zyskują postać

$$\text{rot } \underline{H} = \frac{\partial \underline{D}}{\partial t}, \quad \text{rot } \underline{E} = -\mu_0 \frac{\partial \underline{H}}{\partial t}, \tag{6.4}$$

przy czym μ_0 jest przenikalnością magnetyczną próżni. Jeśli teraz skorzystamy z (6.3) i rozpiszemy rot $\underline{E}$, to w wyniku przecałkowania po czasie drugiego z równań (6.4) otrzymamy

$$\mu_0 \underline{H} = \frac{1}{v} \underline{l} \times \underline{E} \tag{6.5}$$

oraz

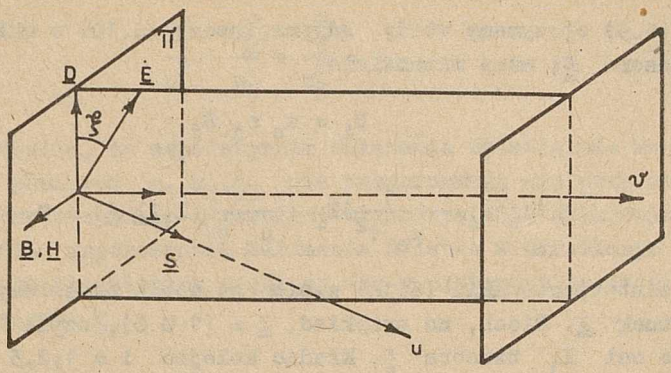
$$\underline{H} = \underline{H}_0 \exp\left\{i\omega(t - \underline{r}\cdot\underline{l}/v)\right\}. \tag{6.6}$$

Szczegóły tego rachunku można znaleźć w monografii Nye'a [4]. Widzimy z (6.6), że dla dielektryka $\underline{H}$ ma również postać fali płaskiej. Kierunek drgań $\underline{H}$ określonej powierzchni π jest prostopadły do kierunku drgań $\underline{E}$, a więc $\underline{H}$, $\underline{l}$ i $\underline{E}$ tworzą trójkę prawoskrętną.

Jeżeli będziemy postępować podobnie z pierwszym z równań (6.4), to otrzymamy

$$\underline{D} = -\frac{1}{v} \underline{l} \times \underline{H}, \tag{6.7}$$

czyli $-\underline{D}$, $\underline{l}$ i $\underline{H}$ tworzą również trójkę prawoskrętną. Wzajemną orientację wszystkich wektorów, opisujących stan fali elektromagnetycznej, przedstawia w sposób poglądowy rys. 6.2, zaczerpnięty z monografii Nye'a.



Rys. 6.2. Przestrzenne związki między wektorami, opisującymi stan fali elektromagnetycznej (zaczerpnięte z [4])

Warto zauważyć, że w ośrodku anizotropowym $\underline{D}$ i $\underline{E}$ 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 $\mu = 1$, $\underline{B}$ jest, oczywiście, równoległy do $\underline{H}$. Zaznaczony na rysunku wektor Poyntinga, $\underline{S}$, określa kierunek przepływu strumienia energii, przenoszonej przez falę. Przepływ ten następuje z prędkością $\underline{u}$ na ogół inną, niż prędkość fazowa $\underline{v}$.

Najważniejszy dla nas wniosek, jaki 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:

$$\underline{D} = -\frac{1}{\mu_0 v^2}\,\underline{l} \times (\underline{l} \times \underline{E}). \tag{6.8}$$

Rozpisanie (6.8) według tożsamości

$$\underline{A} \times (\underline{B} \times \underline{C}) = \underline{B}(\underline{A}\underline{C}) - \underline{C}(\underline{A}\underline{B})$$

prowadzi do równania

$$\underline{D} = -\frac{1}{\mu_0 v^2}\left\{\underline{l}(\underline{l}\,\underline{E}) - \underline{E}\right\}. \tag{6.9}$$

Do tej pory korzystaliśmy jedynie z równań Maxwella i kształtu fali (6.3); obecnie trzeba wprowadzić do (6.9) związek między wektorami $\underline{D}$ i $\underline{E}$

$$\underline{D} = \varepsilon_0\, \underline{\underline{\varepsilon}}\, \underline{E}, \tag{6.10}$$

przy czym ε_0 oznacza bezwzględną przenikalność dielektryczną próżni, zaś $\underline{\underline{\varepsilon}}$ jest tensorem względnej przenikalności dielektrycznej ośrodka dla częstości optycznych, czyli tensorem tzw. optycznej przenikalności dielektrycznej. Najbardziej czytelną i dającą się łatwo interpretować

postac (6.9) otrzymamy wtedy, gdy napiszemy (6.10) w układzie osi głównych tensora $\underline{\underline{\varepsilon}}$; mamy mianowicie

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_i E_i \tag{6.11}$$

oraz

$$(\varepsilon_0 \varepsilon_i - \frac{1}{\mu_0 v^2}) E_i + \frac{1}{\mu_0 v^2} l_i (\underline{l}\,\underline{E}) = 0. \tag{6.12}$$

W celu zinterpretowania (6.12) wybierzmy sobie określony a zarazem prosty kierunek $\underline{l}$. Niech, na przykład, $\underline{l} = (1\ 0\ 0)$, czyli $\underline{l}$ jest równoległy do osi X_1 tensora $\underline{\underline{\varepsilon}}$. Kładąc kolejno $i = 1,2,3$ otrzymamy trzy równania dla składowych $\underline{E}$

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_0 \varepsilon_1 - \frac{1}{\mu_0 v^2}) E_1 + \frac{1}{\mu_0 v^2} E_1 &= 0, \\
(\varepsilon_0 \varepsilon_2 - \frac{1}{\mu_0 v^2}) E_2 &= 0, \\
(\varepsilon_0 \varepsilon_3 - \frac{1}{\mu_0 v^2}) E_3 &= 0.
\end{aligned} \tag{6.13}$$

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 prędkości fazowej, ponieważ fala elektromagnetyczna jest falą poprzeczną. Z pozostałych dwóch równań wynika natomiast, że

$$v_k = (\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_k)^{-1/2}, \quad k = 2,3. \tag{6.14}$$

Przy kierunku padania wzdłuż $\underline{l}(1\ 0\ 0)$ możemy więc mieć w krysztale dwie fale, z których jedna ma kierunek drgań równoległy do ε_2, a druga ε_3, a prędkości określone są związkiem (6.14). Analogiczny wynik otrzymamy dla kierunku $\underline{l}(0\ 1\ 0)$ lub $\underline{l}(0\ 0\ 1)$.

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) determinują trzy główne współczynniki załamania światła kryształu

$$\varepsilon_i = (\frac{c}{v_i})^2 = n_i^2, \quad i = 1,2,3. \tag{6.16}$$

Powierzchnia zbudowana na tych współczynnikach jest elipsoidą wielkości i nosi nazwę indykatrysy. Równaniem tej powierzchni jest

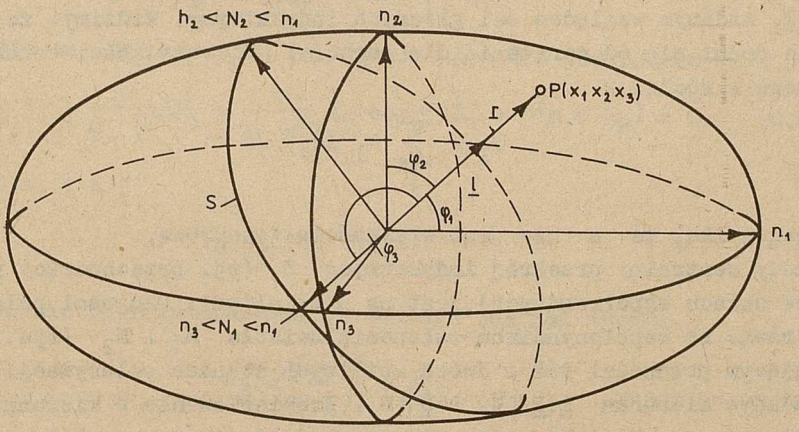
$$\frac{X_1^2}{n_1^2} + \frac{X_2^2}{n_2^2} + \frac{X_3^2}{n_3^2} = 1. \qquad (6.17)$$

Warto podkreślić, że współczynnik załamania światła nie ma własności 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 załamania światła w określonym kierunku ma sens, a jego określeniem zajmiemy się w następnym rozdziale. Tensorem jest natomiast $\underline{\underline{\varepsilon}}$.

6.2. Indykatrysa

Przy końcu poprzedniego rozdziału wprowadziliśmy pojęcie indykatrysy, tj. powierzchni rozpiętej na trzech głównych współczynnikach załamania światła: n_1, n_2, n_3. Współczynniki te odmierzamy na trzech osiach ortogonalnego układu współrzędnych $X_1X_2X_3$, zwanych osiami głównymi indykatrysy. Są to zarazem osie główne tensora względnej przenikalności dielektrycznej ośrodka $\underline{\underline{\varepsilon}}$.

Współczynniki załamania światła są zawsze dodatnie i - z wyjątkiem szczególnych obszarów widma promieniowania elektromagnetycznego, gdzie występuje dyspersja anomalna - są również większe od jedności. W obszarze dyspersji anomalnej, sprzężonej z silną absorpcją promieniowania, współczynnik załamania światła może osiągnąć wartości mniejsze od jedności. W tych przypadkach n przedstawia się często za pomocą liczb zespolonych. Dla rozważań niniejszego rozdziału te obszary widma można jednak pominąć i uważać, że w ośrodku o najniższej symetrii (kryształ układu trójskośnego) indykatrysa ma kształt elipsoidy trójosiowej o długości półosi większej od jedności. Elipsoidę taką przedstawiono na rys. 6.3.



Rys. 6.3. Indykatrysa o trzech osiach różnych

Położenie dowolnego punktu $P(X_1X_2X_3)$ na powierzchni elipsoidy określają trzy współrzędne $X_1X_2X_3$ lub wektor wodzący $\underline{r}$. Definiujemy długość $|\underline{r}|$ jako wartość współczynnika załamania światła w kierunku określonym wektorem jednostkowym $\underline{l}(\cos\varphi_1, \cos\varphi_2, \cos\varphi_3)$

$$N_{\underline{l}} = \underline{r}. \tag{6.18}$$

Na tej podstawie mamy

$$X_i = |\underline{r}| \cdot l_i.$$

Korzystając z równania indykatrysy jako elipsoidy wielkości (6.17)

$$\frac{X_1^2}{n_1^2} + \frac{X_2^2}{n_2^2} + \frac{X_3^2}{n_3^2} = 1$$

możemy napisać ciąg równości

$$\sum_i \frac{X_i^2}{n_i^2} = \sum_i \frac{(|\underline{r}| \cdot l_i)^2}{n_i^2} = r^2 \sum_i \frac{l_i^2}{n_i^2} = 1.$$

Stąd

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{N_{\underline{l}}^2} = \sum_i \frac{l_i^2}{n_i^2},$$

czyli

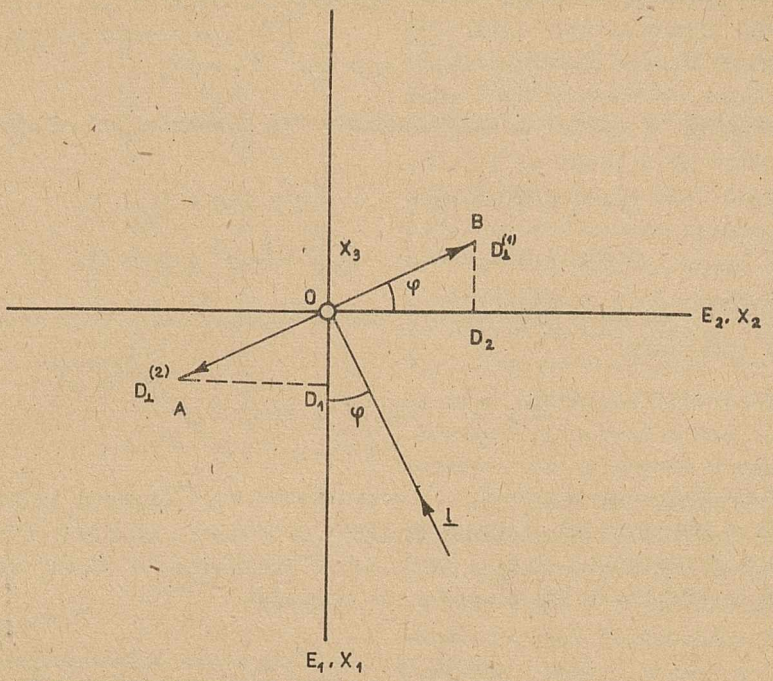
$$N_{\underline{l}} = \left(\sum_i \frac{l_i^2}{n_i^2} \right)^{-1/2}. \tag{6.19}$$

Równanie (6.19) określa wartość współczynnika załamania światła w kierunku $\underline{l}$, zadanym względem osi głównych indykatrysy. Widzimy, że (6.19) znacznie różni się od wyrażenia dla wartości T_1 wielkości tensorowej, omówionego w rozdz. 2

$$T_1 = \sum_i \tau_i l_i^2. \tag{2.44}$$

Ze wzoru wynika, że n nie jest wielkością tensorową.

Każdy centralny przekrój indykatrysy ,S, (tj. przechodzący przez początek układu współrzędnych),jest na ogół elipsą. Długości półosi tej elipsy równe są współczynnikom załamania światła N_1 i N_2 (rys. 6.3), określającym prędkości fal o dwóch możliwych stanach polaryzacji fali przy zadanym kierunku $\underline{l}$: $\underline{D} \parallel N_1$ i $\underline{D} \parallel N_2$. Promieniowanie o kierunku $\underline{D}$ pośrednim między N_1 i N_2 nie może rozchodzić się w krysztale: wiązka



Rys. 6.4. Składowe wektora $\underline{D}$ fali, poruszającej się w kierunku normalnej do czoła $\underline{l}$

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 własności przekroju indykatrysy można pokazać również analitycznie. W tym celu zastosujemy równanie (6.12) do przekroju pokazanego w rzucie płaskim na rys. 6.4. Wektor $\underline{l}$ wybieramy w kierunku

$$\underline{l}^T = (\cos\varphi, \sin\varphi, 0).$$

Przy tych założeniach równanie (6.12) dla $i = 1,2$ ma postać

$$(\varepsilon_0 \varepsilon_i - \frac{1}{\mu_0 v^2}) E_i + \frac{1}{\mu_0 v^2} l_i (\cos\varphi\, E_1 + \sin\varphi\, E_2) = 0, \qquad (6.20)$$

natomiast dla $i = 3$

$$(\varepsilon_0 \varepsilon_3 - \frac{1}{\mu_0 v^2}) E_3 = 0. \qquad (6.21)$$

Trzecie równanie od razu prowadzi do znanego już nam 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 otrzymamy po przegrupowaniu wyrazów 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 (6.19), wyrażenie (6.24) przedstawia współczynnik załamania światła w kierunku AB, leżącym w linii przecięcia płaszczyzny jednakowej fazy płaszczyzną X_1X_2 (rys. 6.4). Podstawienie (6.24) do którego-kolwiek z równań (6.23) prowadzi do równości

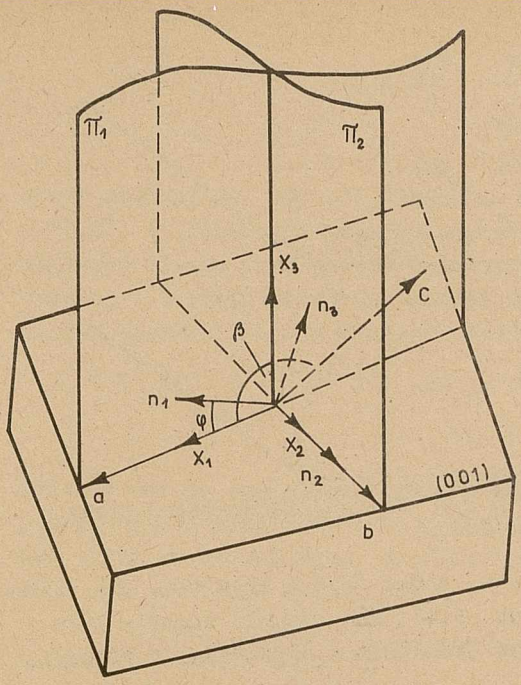
$$\frac{D_1}{\sin\varphi} + \frac{D_2}{\cos\varphi} = 0,$$

czyli

$$AO = OB.$$

Składowe wektora $\underline{D}$ wzdłuż linii AB są sobie równe, a ich zwroty są przeciwne; kierunek AB, pokrywający się z jedną z osi przekroju eliptycznego, determinuje więc jeden z możliwych kierunków drgań wektora $\underline{D}$ fali o normalnej wzdłuż $\underline{l}$. Drugi kierunek drgań, zgodnie z (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, w której w każdym kierunku na niej leżącym współczynnik załamania światła jest taki sam. Normalna do tej płaszczyzny zwana jest osią optyczną kryształu. Biegnąca przez kryształ fala o normalnej $\underline{l}$ równoległej do osi optycznej nie ulega podwójnemu załamaniu i przechodzi przez ośrodek bez zmiany kierunku przy dowolnym stanie polaryzacji. Te własności kryształów stanowią podstawę ich klasyfikacji na optycznie dwuosiowe, jednoosiowe i izotropowe, zależnie od symetrii.



Rys. 6.5. Dopuszczalne stany polaryzacji fali, przechodzącej przez płytkę (001). a, x_1, n_1, x_3, n_3 oraz c leżą w jednej płaszczyźnie π_1

Szczegóły tego podziału nie będą tu przedmiotem bliższych rozważań. Zainteresowanego nimi Czytelnika odsyłamy do literatury podanej we wstępie do tego rozdziału oraz pracy [6]. Obecnie zajmiemy się trochę bardziej szczegółową analizą biegu wiązki promieniowania spolaryzowanego w krysztale anizotropowym. Problem ten ma ważne znaczenie dla fizycznie poprawnej interpretacji absorpcji promieniowania, czym będziemy się zajmować w rozdz. 7.

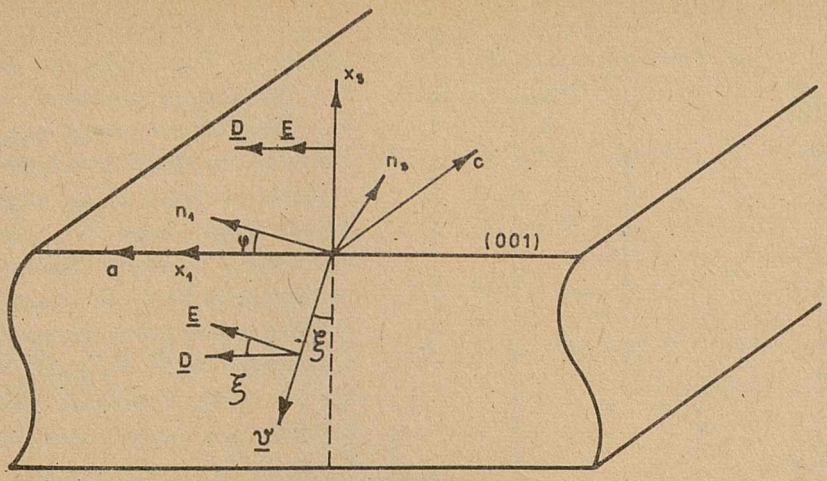
Rozważmy własności płytki krystalicznej, przedstawionej na rys. 6.5. Przypuśćmy, że płytka wycięta jest z kryształu jednoskośnego, jej płaszczyzna ma wskaźniki (001). Płytkę tę przecina prostopadła płaszczyzna π_1, w której leżą główne współczynniki załamania światła n_1 i n_3 oraz oś krystalograficzna c, zaś ślad jej przecięcia się z (001) jest równoległy do osi krystalograficznej a. Drugą płaszczyznę π_2 wybieramy tak, że przechodzi ona 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 (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 $\underline{1}$ jest wektorem jednostkowym równoległym do $\underline{D}$ i określającym jego orientację w układzie n_1, n_2, n_3, to składowe tego wektora w powietrzu wynoszą

$$\underline{D}(Dl_1,\ Dl_2,\ Dl_3).$$

Takie same są składowe $\underline{D}$ w krysztale, ponieważ wektor indukcji elektrostatycznej nie doznaje nieciągłości przy przejściu przez granicę między dwoma ośrodkami. Składowe $\underline{E}$ w krysztale wynoszą natomiast

$$\underline{E}(Dl_1/\varepsilon_0\,\varepsilon_1,\ Dl_2/\varepsilon_0\,\varepsilon_2,\ Dl_3/\varepsilon_0\,\varepsilon_3)$$



Rys. 6.6. Orientacja wektorów $\underline{D}$ i $\underline{E}$ fali, przechodzącej przez płytkę (001)

i są oczywiście inne, niż w powietrzu. Wobec tego w krysztale oba wektory zawierają między sobą kąt ξ (rys. 6.6). Ten sam kąt zawarty jest między kierunkiem $-x_3$ a kierunkiem promienia w krysztale. Z iloczynu skalarnego $\underline{D}\cdot\underline{E}$ otrzymujemy

$$\cos\xi = \frac{\underline{D}\cdot\underline{E}}{|D|\,|E|} = \frac{\sum_i (l_i^2/\varepsilon_0\,\varepsilon_i)}{\left\{\sum_i (l_i^2/\varepsilon_0^2\,\varepsilon_i^2)\right\}^{1/2}},$$

zatem

$$\cos\xi = \frac{\sum_i (l_i/n_i)^2}{\left\{\sum_i (l_i/n_i^2)^2\right\}^{1/2}}. \qquad (6.25)$$

Znajomość głównych współczynników załamania światła oraz orientacji $\underline{D}$ względem n_i pozwala więc obliczyć odchylenie wiązki promieniowania w krysztale. Na ogół interesują nas proste sytuacje geometryczne, przy czym z reguły będziemy zakładać prostopadłe padanie wiązki. Jeśli ponadto zażądamy, by w krysztale wiązka nie ulegała rozdwojeniu, to możemy mieć tylko dwie dopuszczalne orientacje wektora $\underline{D}$ dla każdej płytki anizotropowej. W odniesieniu do rys. 6.6 orientacje te są następujące:

(i) $\underline{l}(\cos\varphi, 0, -\sin\varphi)$, czyli $\underline{D} \parallel x_1$. Łatwo się przekonać przez obliczenie pochodnej (6.25) dla podanego $\underline{l}$ i przyrównanie do zera, że maksymalne odchylenie wiązki nastąpi dla kąta $\varphi = 45^0$

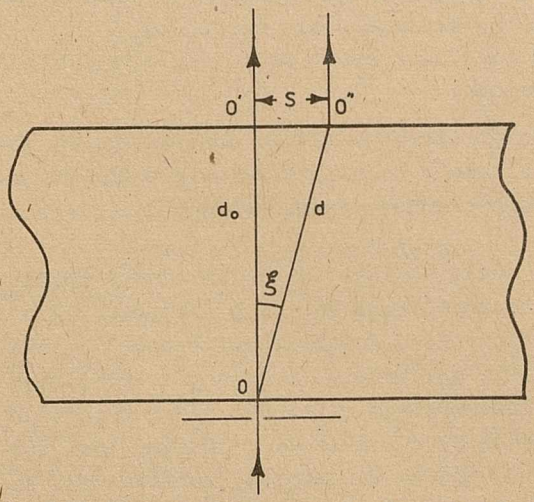
$$\cos\xi = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{1/n_1^2 + 1/n_3^2}{(1/n_1^4 + 1/n_3^4)^{1/2}} . \qquad (6.26)$$

Jeśli przyjmiemy, dla przykładu, $n_1 = 1{,}5$; $n_3 = 2{,}0$, to otrzymamy $\xi = 15{,}6^\circ$. 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).

(ii) $\underline{1}(0\ 1\ 0)$, czyli $\underline{D} \parallel x_2$. W tym przypadku

$$\cos\xi = 1. \qquad (6.27)$$

Wniosek ten ma ogólne znaczenie: Jeśli wektor $\underline{D}$ fali elektromagnetycznej padającej prostopadle do próbki jest równoległy do którejkolwiek z osi głównych indykatrysy, to odchylenie wiązki w krysztale nie występuje.



Rys. 6.7. Przesunięcie s punktu wyjścia O" promienia, przechodzącego przez płytkę dwójłomną

Odchylenie wiązki może być również obserwowane w prostym doświadczeniu [9] (rys. 6.7). Oświetlamy kryształ, na przykład w mikroskopie polaryzacyjnym, wąską wiązką promieniowania spolaryzowanego wchodzącego przez mały otworek O wykonany w nieprzeźroczystej folii. W położeniu próbki 45° zauważymy dwa krążki świetlne jednakowej jasności O' i O". Jeśli oznaczy się ich odstęp przez s, to widać że

$$\operatorname{tg}\xi = \frac{s}{d_o} , \qquad (6.28)$$

przy czym d_o jest rzeczywistą grubością płytki. Obie wielkości w (6.28) są mierzalne, zatem ξ może być wyznaczony doświadczalnie. Zauważmy, że dla wiązki biegnącej według rysunku 6.6, długość drogi w krysztale wynosi nie d_o, lecz

$$d = \frac{d_o}{\cos\xi} . \qquad (6.29)$$

6.3. Dwójłomność kryształów

Przez dwójłomność płytki krystalicznej rozumiemy różnicę dwóch ekstremalnych współczynników załamania tej płytki, leżących w jej płaszczyźnie. Jest to więc różnica między połową osi długiej i krótkiej elipsy, stanowiącej centralny przekrój indykatrysy płaszczyzną płytki. W najprostszym przypadku, gdy płytka wycięta jest prostopadle do jednej z osi głównych, n_k, indykatrysy o osiach n_i, n_j, n_k, dwójłomność B_{ij} 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 B_{ij} służą osobne metody opisane w monografiach, zajmujących się zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego do badania optycznych własności kryształów, na przykład [7]. 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:

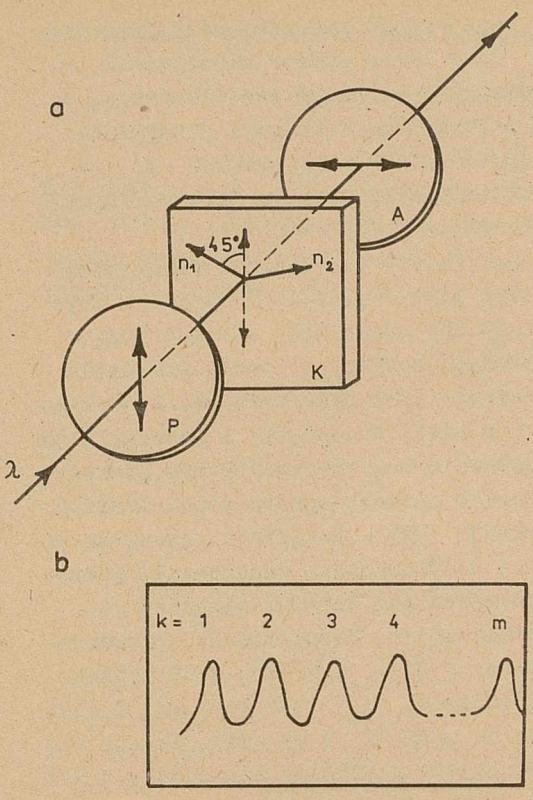
(i) Istnieją stosunkowo nieskomplikowane metody doświadczalne, pozwalające mierzyć różnice współczynników załamania światła z dokładnością o wiele przewyższającą dokładność konwencjonalnych metod pomiaru samego współczynnika załamania.

(ii) Wskutek dużej czułości metod pomiaru B możliwe jest dokładniejsze rozpoznanie własności 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. Co jednak ważniejsze, możliwe jest badanie wpływu czynników zewnętrznych na własności optyczne, takich jak temperatura lub ciśnienie.

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 i o wektorze $\underline{E}$ równoległym do kierunku ε_i porusza się z prędkością v_i inną, niż analogiczna wiązka z $\underline{E} \parallel \varepsilon_j$. Jeśli obie wchodzą jednocześnie do kryształu, to z biegiem czasu wytwarza się względne opóźnienie jednej względem drugiej



Rys. 6.8. Interferencyjna metoda pomiaru dwójłomności płytki: (a) za pośrednictwem pomiaru odległości prążków interferencyjnych (b)

$$\tau = \frac{d}{v_i} - \frac{d}{v_j} = \frac{d}{c}(n_i - n_j) = \frac{1}{c} B_{ij}\, d. \qquad (6.32)$$

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 O, mamy

$$\Phi = 2\pi d\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_j}\right) = \frac{2\pi}{\lambda_0} B_{ij} d \qquad (6.33)$$

gdzie λ_0 jest długością fali w próżni. Z tych definicji będziemy korzystali w dalszym ciągu.

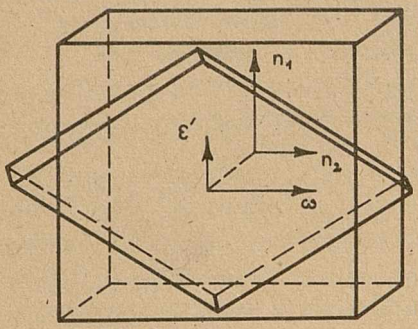
Najprościej, choć niezbyt dokładnie, można mierzyć B_{ij} metodą interferencyjną przedstawioną na rys. 6.8a. Na układ złożony z dwóch skrzyżowanych filtrów polaryzacyjnych, polaryzatora P, analizatora A oraz z płytki dwójłomnej n_i, n_j umieszczonej prostopadle do wiązki promieniowania i w położeniu 45^o względem kierunku głównego P, pada promieniowanie w przybliżeniu monochromatyczne o długości fali λ, dającej się zmieniać. W zakresie λ odpowiednio dobranym do grubości próbki d i dwójłomności B_{ij} dwie wiązki, opóźniane w różny sposób w płytce, będą z sobą interferować po sprowadzeniu ich przez A do jednakowego kierunku drgań. W wyniku interferencji natężenie wiązki I opuszczającej A jest periodyczną funkcją λ (rys. 6.8b). Maksima w natężeniu wiązki występują dla tych długości fali λ, dla których różnica długości dróg optycznych nd. jest parzystą wielokrotnością połowy długości fali

$$n_i d - n_j d = m\lambda, \quad m = 1,2,\ldots$$

Stąd kolejnym maksimom odpowiadają liczby falowe $\tilde{\nu}_m$

$$\tilde{\nu}_m = \frac{m}{(n_i - n_j)d}. \qquad (6.34)$$

Znajomość bezwzględnej wartości m, czyli rzędu interferencji, nie jest tu konieczna, ponieważ wykres $\tilde{\nu}(m)$ jest linią prostą niezależnie od tego, od jakiej wartości m zaczniemy. Warto jednak zwrócić uwagę, że obecność silnych pasm absorpcyjnych w krysztale w badanym przedziale liczb falowych może spowodować odstępstwo niektórych punktów $\tilde{\nu}_k$ od tej prostej, ponieważ współczynnik załamania światła n i współczynnik absorpcji k są wielkościami sprzężonymi.



Rys. 6.9. Kompensacyjna metoda zmniejszania dwójłomności płytki

Często się zdarza, że dwójłomność płytki jest zbyt mała lub zbyt duża aby można było wykonać bezpośrednie pomiary. W takim przypadku pomocne jest sklejenie badanej płytki z inną, dodatkową, w położeniu addytywnym lub substraktywnym. Pierwszy sposób opisany został przez Wardzyńskiego [10] w związku z pomiarami małej dwójłomności, indukowanej w kryształach pod wpływem naprężeń mechanicznych. Drugi sposób, przedstawiony w [11], pokazany jest schematycznie na rys. 6.9. Badana płytka o grubości d_s jest sklejona z płytką pomocniczą o grubości d_c, wyciętą na przykład z kalcytu. Skleja się w taki sposób, by kierunki główne obu płytek pokrywały się z sobą, a nadto by kierunek szybszego promienia w jednym krysztale przypadał na kierunek wolniejszego promienia w drugim. Użycie kalcytu jako płytki pomocniczej ma tę zaletę, że współczynniki załamania światła tego kryształu słabo zależą od temperatury [12]

$$\omega_t = 1{,}6544 + 0{,}19\cdot10^{-5}\, t, \qquad (6.35)$$

$$\varepsilon_t = 1{,}4846 + 1{,}18\cdot10^{-5}\, t,$$

dla długości fali $\lambda = 656{,}3$ nm i temperatury t °C. Współczynniki załamania płytki uzyskanej przez wykorzystanie naturalnych płaszczyzn łupliwości kalcytu są ω_t i ε'_t

$$\varepsilon'_t = \left(\frac{\cos^2\varphi}{\varepsilon_t^2} + \frac{\sin^2\varphi}{\omega_t^2}\right)^{-1/2}, \qquad (6.36)$$

gdzie $\varphi = 45{,}38^\circ$ jest kątem między trzykrotną osią symetrii i płaszczyzną łupliwości kryształu. Wobec tego współczynnik załamania światła kalcytu w płaszczyźnie łupliwości wynosi

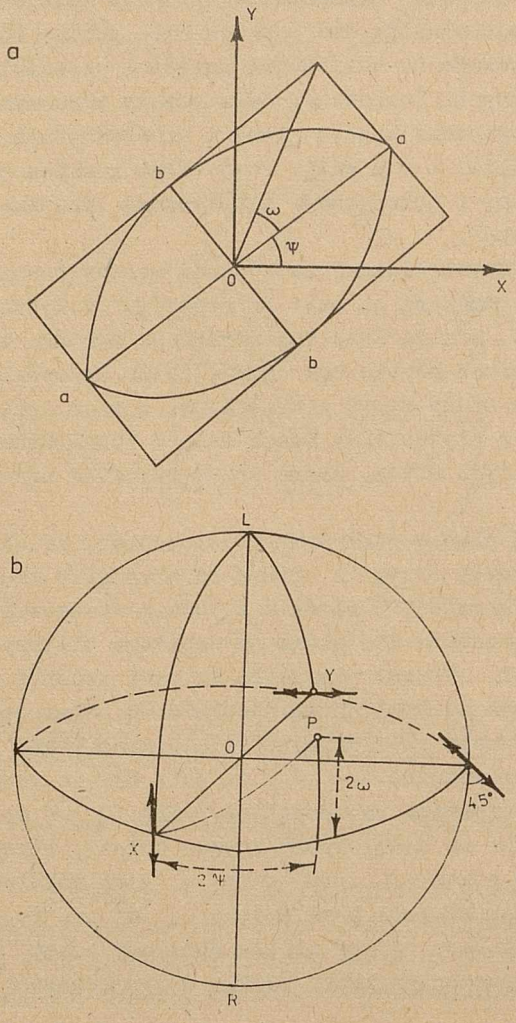
$$\varepsilon'_t = 1{,}5638 + 0{,}762\cdot10^{-5}\, t. \qquad (6.37)$$

Dwójłomność B_u układu złożonego z dwóch płytek jest równa

$$B_u = \frac{(\omega d_c + n_2 d_s) - (\varepsilon' d_c + n_1 d_s)}{d_c + d_s} . \qquad (6.38)$$

Nawiasem mówiąc, grubość płytki kalcytu możemy tak dobrać, by dwójłomność układu zniknęła. Obie płytki sklejone zachowują się wówczas jak próbka materiału izotropowego. Kompensacja dwójłomności nastąpi przy grubości kalcytu d_c^o równej

$$d_c^o = \frac{n_1 - n_2}{\omega - \varepsilon'} d_s . \qquad (6.39)$$



Rys. 6.10. Ogólny stan polaryzacji fali (a) i jego przedstawienie za pomocą kuli Poincare (b) (oprac. wg [13]).

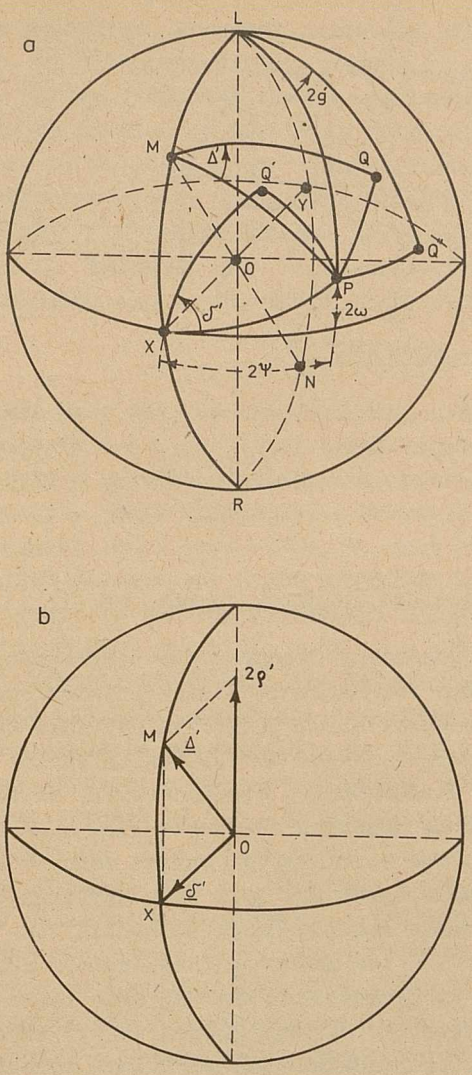
Znacznie doskonalszą, a jednocześnie ogólniejszą metodę pomiaru dwójłomności kryształów opisał Verreault [13]. Polega ona na analizie stanu polaryzacji promieniowania rozpraszanego przez tzw. centra rozpraszania, którymi mogą być albo naturalne niedoskonałości struktury kryształu o dymensjach atomowych, 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 przedstawimy wpierw reprezentację stanów polaryzacji promieniowania za pomocą kuli Poincare'go, opierając ten opis na cytowanej już pracy Verreaulta.

Ogólny stan polaryzacji fali elektromagnetycznej przedstawia elipsa, opisywana w płaszczyźnie XY przez wektor D w kierunku przeciwnym (+) lub zgodnym (-) z ruchem wskazówek na tarczy zegara dla obserwatora, patrzącego w kierunku źródła światła (rys. 6.10a). Kierunkiem rozchodzenia się fali jest oś Z, prostopadła do płaszczyzny rysunku. Oś długa elipsy zawiera z X kąt ϕ, a eliptyczność fali charakteryzuje parametr ω taki, że $\operatorname{tg} \omega = b/a$. Dla $\omega = 0$ mamy falę spolaryzowaną liniowo, dla $\omega = 45^{\circ}$ - kołowo.

Ten stan fali można przedstawić przez punkt P na powierzchni kuli o promieniu jednostkowym, zwanej kulą Poincare'go (rys. 6.10b). Kąt 2ϕ 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 punktami przeciwległymi, zwane są stanami ortogonalnymi. Pozostałym dwóm stanom skrajnym, $\omega = \pm \pi/4$, 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 kołowej i liniowej).

Orientację dowolnej płytki krystalicznej dwójłomnej możemy również przedstawić jednoznacznie dwoma punktami na kuli Poincare'go (z wyjątkiem polaryzacji czysto kołowej), M i N. Fala spolaryzowana zgodnie ze stanem M (lub N) przechodzi przez płytkę bez zmian. Jeśli kryształ nie absorbuje promieniowania, to stany te są ortogonalne, a więc leżą na średnicy kuli MN (mówi się o płytce MN). Każda fala o innym stanie polaryzacji, na przykład P na rys. 6.11a, ulega przez kryształ rozłożeniu na stany M i N.

Stan Q fali opuszczającej płytkę otrzymamy w ten sposób, że obracamy kulę wokół MN jako osi obrotu o kąt Δ' równy różnicy fazy między stanem M i N; obrót kuli wykonuje się zgodnie z ruchem wskazówek na tarczy zegara, jeżeli dla obserwatora stojącego na zewnątrz bliższy jest ten stan na powierzchni kuli, któremu odpowiada szybszy promień w krysztale (tu M). Jeśli płytka ma tylko liniową dwójłomność, a między stanami X (kierunek drgań szybszego promienia) i Y (kierunek drgań wolniejszego promienia) 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 Poincare'go wokół osi LR o kąt $2\rho'$, 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



Rys. 6.11. Przedstawienie różnych typów dwójłomności płytki krystalicznej (a) i zasada addytywności (b)(oprac. wg 13)

liniowej może być spolaryzowane liniowo lub eliptycznie - zależy to zarówno od stanu fali na wejściu, jak i od własności samej płytki.

Ogólna dwójłomność (eliptyczna) płytki wynika z jednoczesnej obecności dwójłomności liniowej i kołowej. Jeśli płytka jest bardzo cienka, to wytwarzane przez nią różnice faz, wynoszące odpowiednio Δ', δ' i $2\rho'$, mogą być dodawane jako wektory, odpowiadające nieskończenie małym obrotom kuli Poincare'go wokół odpowiednich osi obrotu (rys. 6. 11b). Dzieląc przez grubość płytki d, otrzymamy związek między różnicami faz na jednostkę grubości płytki

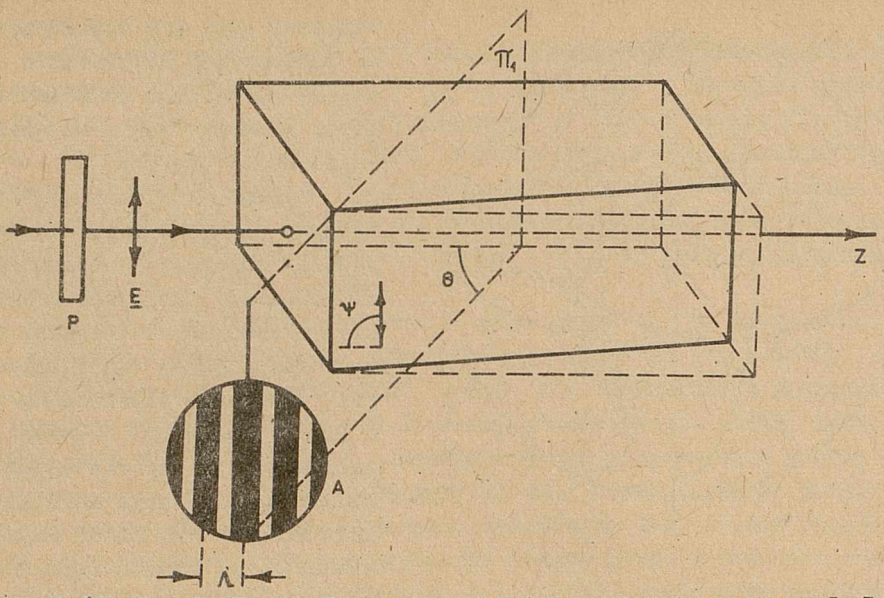
$$\underline{\Delta} = \underline{\delta} + 2\underline{\rho}. \qquad (6.40)$$

Ogólna dwójłomność płytki o grubości d będzie zatem równa

$$B = \frac{\lambda_o}{2\pi}\left\{\delta^2 + (2\rho)^2\right\}^{1/2}; \qquad (6.41)$$

przy czym λ_o oznacza długość fali promieniowania w próżni. Zastosowanie kuli Poincare'go pozwala więc w prosty sposób przewidzieć stan polaryzacji promieniowania opuszczającego próbkę lub analizować jej własności wtedy, gdy stany polaryzacji obu wiązek są znane.

Przejdźmy teraz do rozważenia polaryzacji promieniowania, spowodowanej przez rozpraszanie na niejednorodnościach struktury kryształu i na sztucznie wytworzonych centrach rozpraszania. W przeciwieństwie do gazu lub cieczy, oczywiście pozbawionych zawiesiny, idealny kryształ



Rys. 6.12. Metoda Verreaulta pomiaru dwójłomności (oprac. wg [13])

nie rozprasza promieniowania, jeśli pominiemy niesprężyste rozpraszanie typu Brillouina lub Ramana. Elastyczne rozpraszanie wiązki promieniowania zachodzi natomiast w krysztale rzeczywistym, przy czym zjawisko to występuje w obszarach próbki wykazujących jakieś odstępstwa od periodyczności, na przykład na obszarach niedoskonałej stechiometrii, na obcych wtrętach, dyslokacjach, czy też na domenach o naturze ferroelektrycznej lub magnetycznej. Jeśli liniowe rozmiary, a, takich centrów są mniejsze od długości fali, rozpraszanie sprężyste jest typu Rayleigha. Analiza stanu polaryzacji promieniowania rozpraszanego na takich centrach prowadzi do uzyskania informacji o ich naturze, rozmiarach i rozkładzie przestrzennym. Nie będziemy tu dyskutowali szerzej tych zagadnień, odsyłając zainteresowanego Czytelnika do oryginalnej pracy Verreaulta. Zajmiemy się natomiast drugim przypadkiem, gdy struktura kryształu jest możliwie doskonała, a centra rozpraszania mają rozmiary porównywalne z długością fali promieniowania. Centra takie można wytworzyć sztucznie, na przykład przez delikatne zmatowienie tej ściany kryształu przez którą promieniowanie rozproszone opuszcza jego wnętrze. W takim przypadku eksperyment daje informacje o dwójłomności kryształu. Badana próbka ma kształt prostopadłościanu o ścianie czołowej prostopadłej do spolaryzowanej i monochromatycznej wiązki padającej, natomiast ściana obserwacyjna zeszlifowana jest tak, że zawiera niewielki kąt z wiązką padającą (rys. 6.12). Po zmniejszeniu niejednorodności powierzchni do rozmiarów rzędu długości fali przez szlifowanie odpowiednio drobnoziar-

nistym proszkiem, kryształ umieszcza się w wiązce promieniowania w taki sposób, by cała powierzchnia matowa była równomiernie oświetlona (rys. 6.12). Centra rozpraszające są analizatorami stanu fazowego wiązek, dochodzących do nich po przebyciu rosnącej drogi z w krysztale. Sytuacja jest tu analogiczna do klina wyciętego z materiału anizotropowego i umieszczonego 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 Λ w interesującej nas konfiguracji rozpraszania

$$\Lambda_k = \Lambda \cdot \operatorname{ctg} \alpha. \tag{6.42}$$

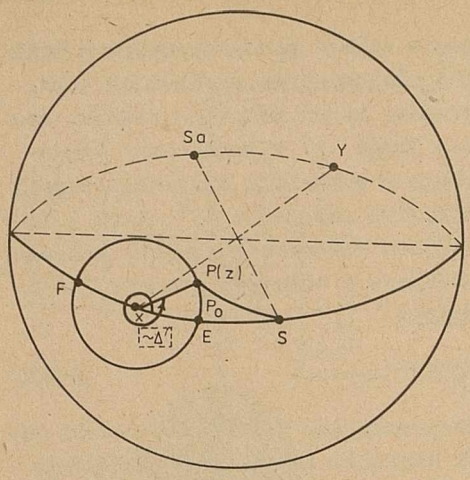
Zakładamy przy tym, że klin i kostka rozpraszająca są wycięte z tego samego materiału i w tej samej orientacji względem kierunku rozchodzenia się wiązki w krysztale. Obserwator patrzący na zmatowaną powierzchnię (ewentualnie przez mikroskop) z kierunku Θ widzi układ prążków interferencyjnych (por. rys. 6.12). Θ jest kątem rozpraszania, zaś ϕ oznacza azymut płaszczyzny drgań promienia biegnącego w krysztale względem płaszczyzny π_1 (wiązka wychodząca z kryształu w ogóle nas nie interesuje). Najprostszą geometrią jest $\Theta = 90^{\circ}$: składowa $\underline{E}$ w płaszczyźnie π_1 jest wówczas równa zeru dla każdej wartości ϕ. 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. 6.12).

Ograniczając się do kryształu z liniową dwójłomnością oraz fali padającej spolaryzowanej liniowo i liniowych polaroidów, możemy opisać geometrię rozproszenia za pomocą rysunku 6.13. 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. 6.12). Rozkład stanów polaryzacyjnych wzdłuż z jest taki, że reprezentujący je punkt P zatacza na kuli Poincare'go koło wokół X w miarę wzrostu z. Rozkład natężeń w wiązce rozproszonej opisuje funkcja

$$I = k I_0 \sin^2 \left(\frac{1}{2} PS\right),$$

gdzie PS jest dużym łukiem łączącym P(z) z S. Natężenie wiązki jest wobec tego periodyczną funkcją z, 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

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta} = 2\pi \left\{(\delta)^2 + (2\rho)^2\right\}^{-1/2}. \tag{6.43}$$



Rys. 6.13. Geometria rozpraszania promieniowania spolaryzowanego przez centra o małych rozmiarach (oprac. wg [13])

Ciemne prążki położone są w miejscach

$$z_m = \left(J + \frac{P_o E}{2\pi}\right)\Lambda, \quad J = 0,1,2,\ldots \tag{6.44}$$

W przypadku takim jak na rysunku 6.13, $P_o E = 0$, zatem pomiar położenia prążków, z_m, oraz grubości płytki, d, pozwala na wyznaczenie liniowej dwójłomności, δ. Posługując się płytką ćwierćfalową można wyznaczyć znak dwójłomności na podstawie kierunku przesunięcia układu prążków. Metoda ta może być zastosowana w zakresie dwójłomności

$$10^{-6} < n_N - n_M < 0,2$$

z względnym błędem nie przekraczającym 1 procent. Na przykład zmierzone przez Verreaulta dwójłomności kwarcu wynoszą

$$(n_\varepsilon - n_\omega)^{\lambda}_{t} = (8,99 \pm 0,05)\cdot 10^{-3},$$
$$\rho^{\lambda}_{t} = (18,76 \pm 0,05)\ \text{c/mm}, \tag{6.45}$$

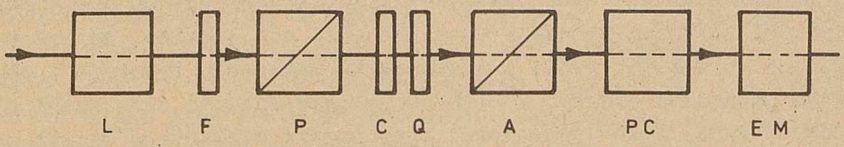
przy czym $\lambda = 632,8$ nm, $t = 27\ ^{o}C$.

Przypadki innych kątów obserwacji, stanów polaryzacji i orientacji wiązki padającej dyskutowane są szerzej w cytowanej pracy.

Metoda pomiaru dwójłomności liniowej, równoważna pod względem czułości metodzie Verreaulta a jednocześnie prostsza w zastosowaniu, opisana została w pracy [14]. Jest ona szczególnie przydatna do badania wpływu temperatury na dwójłomność cienkich płytek krystalicznych, które jednak muszą być pod względem optycznym bardzo dobrej jakości. Nie można użyć na przykład płytek łupanych, także płytki polerowane nie mają na ogół wymaganej gładkości powierzchni. Najbardziej odpowiednie są tu 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 ćwierćfalówkowego Senarmonta, a jej schemat przedstawiony jest na rys. 6.14. W przybliżeniu monochromatyczna i równoległa wiązka promieniowania lampy L, na przykład linia lampy rtęciowej izolowana przez filtr interferencyjny F,

polaryzowana jest liniowo przez polaryzator P. Płytka krystaliczna C znajduje się w położeniu 45° względem kierunku przepuszczania P. Ponieważ wiązka opuszczająca kryształ jest na ogół spolaryzowana eliptycznie, ćwierćfalówka Q służy do sprowadzania stanu polaryzacji do liniowego.



Rys. 6.14. Kompensacyjna metoda pomiaru dwójłomności (zaczerp. z [14])

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 ćwierćfalówkowej musi być dokładnie równa 1/4 długości fali użytego promieniowania. Z tego powodu taką płytkę najlepiej przygotować we własnym zakresie, na przykład z kryształu gipsu.

Różnica dróg (6.31) może być przedstawiona w postaci

$$\Gamma = m\lambda + k\lambda, \qquad (6.46)$$

gdzie m jest liczbą całkowitą, zaś k ułamkiem $0 \leqslant k < 1$. Powyższa metoda pozwala mierzyć składową różnicy dróg $k\lambda$ z dokładnością do $\pm 1{,}5$ nm. Składowa $m\lambda$ musi być wyznaczona osobno, na przykład za pomocą mikroskopu interferencyjno-polaryzacyjnego. Ponieważ błąd w wyznaczeniu różnicy dróg optycznych jest bardzo mały, końcową dokładność znajomości dwójłomności wyznacza błąd, jaki popełnia się w pomiarze grubości płytki.

6.4. Związek między własnościami optycznymi i polaryzowalnością cząsteczek

Własności cząsteczki w krysztale zależą od energii jej oddziaływań z sąsiadami, przy czym największy udział w tej energii mają cząsteczki najbliższe. To najbliższe otoczenie decyduje o różnicy między sytuacją cząsteczki w krysztale i w stanie swobodnym, a tym samym decyduje o różnicy w odpowiadających jej parametrach. Z kolei własności optyczne, dedukowane z oddziaływań między falą elektromagnetyczną a ciałem stałym,

zależne są od gęstości i symetrii rozkładu tzw. elektronów dyspersyjnych, do których należy grupa najsłabiej związanych z cząsteczką elektronów. Te właśnie elektrony są najbardziej podatne na zaburzający wpływ otoczenia.

Może się również zdarzyć, że własności tej samej cząsteczki w dwóch różnych fazach krystalicznych, stanowiących na przykład dwie odmiany polimorficzne tej samej substancji, okażą się różne. Jeśli się założy, że konfiguracja samej cząsteczki i typ oddziaływań w obu odmianach polimorficznych są takie same, to chce się widzieć, że tak samo skierowane pole elektryczne o identycznym natężeniu wywołuje w obu cząsteczkach jednakowe efekty, a więc że polaryzowalność cząsteczki otrzymana z obu struktur jest jednakowa. Występujące niekiedy w takich przypadkach różnice trzeba więc złożyć na karb albo niedoskonałej definicji stałych molekularnych, albo niedoskonałości teorii opisującej związek między makroskopowymi własnościami kryształu i mikroskopowymi własnościami cząsteczki (model gazu zorientowanego). W praktyce dalecy jeszcze jesteśmy od idealnego rezultatu. Sytuację dodatkowo komplikuje fakt, że struktura nie jest czymś statycznym - cząsteczki znajdują się w stanie nieustannego ruchu termicznego o amplitudzie drgań anizotropowej i zależnej od temperatury, co nie może być bez wpływu na ich - przynajmniej niektóre - własności.

Mikroskopowym odpowiednikiem współczynnika załamania światła jest polaryzowalność cząsteczki α. Polaryzowalność jest odpowiedzialna za optyczne własności ciała stałego w tym sensie, że gdybyśmy mogli mieć do czynienia z ośrodkiem zbudowanym z cząsteczek dla których $\alpha = 0$, to okazało by się, że współczynnik załamania światła tego ośrodka $n = 1$, w całym zakresie widma fal elektromagnetycznych, a więc tak, jak dla próżni.

Przez polaryzowalność rozumiemy podatność cząsteczki na wpływ pola elektrycznego. Wpływ tego pola mierzymy wielkością indukowanego w cząsteczce momentu dipolowego $\underline{\mu}_i$

$$\underline{\mu}_i = \underline{\underline{\alpha}} \cdot \underline{F}, \tag{6.47}$$

przy czym $\underline{F}$ oznacza natężenie pola w miejscu, gdzie znajduje się rozważana cząsteczka, a więc we wnętrzu cieczy czy kryształu. Zwykle przyjmuje się, że cząsteczka ma rozmiary zaniedbywalnie małe lub, inaczej mówiąc, natężenie pola można uważać za stałe w całej objętości, zajmowanej przez jedną cząsteczkę. $\underline{F}$ jest więc tzw. polem lokalnym. Można powiedzieć, że cała trudność mikroskopowego opisu własności kryształu sprowadza się do trudności znalezienia właściwego wyrażenia na natężenie pola lokalnego $\underline{F}$. Warto również zauważyć, że związek (6.47) słuszny jest przy niezbyt dużych natężeniach pola $\underline{F}$. W bardzo silnych polach zewnętrznych wytwarza-

nych na przykład przez współczesne źródła promieniowania (masery i lasery) występują zjawiska nieliniowe powodujące, że $\underline{\mu}_i$ zależy również od wyższych potęg $\underline{F}$.

Przejdziemy obecnie do przedstawienia dwóch poglądów na pole lokalne lub, co jest równoważne, dwóch typów związków między n i $\underline{\underline{\alpha}}$.

Punktem wyjścia w pierwszym z nich jest równanie Lorentza-Lorenza, uogólnione przez Rousseta na przypadek ośrodka anizotropowego [15]. Jednak wobec daleko idących uproszczeń, składowym $\underline{\underline{\alpha}}$ nie zawsze można przypisać sens fizyczny. Innymi słowy, teoria ta prowadzi do polaryzowalności cząsteczek, które należy traktować raczej jako wielkości rachunkowe, a nie jako stałe molekularne. Obarczone są one niekiedy dużym błędem, lecz przydatne do interpretacji różnych efektów. Rozumowanie prowadzące do tych wyników jest, po krótce, następujące.

Przyjmiemy, jak to się zwykle czyni, iż $\underline{F}$ można zapisać jako sumę trzech udziałów: zewnętrznego (przyłożonego) pola o natężeniu $\underline{E}$, pola spowodowanego działaniem ładunków polaryzacyjnych pojawiających się na powierzchni kuli, otaczającej miejsce w krysztale, z którego usunięto rozważaną cząsteczkę $\underline{E}_p$ oraz pola, wynikającego z oddziaływań rozważanej cząsteczki z wszystkimi ją otaczającymi $\underline{E}_s$

$$\underline{F} = \underline{E} + \underline{E}_p + \underline{E}_s. \tag{6.48}$$

Pole $\underline{E}_p$ obliczył po raz pierwszy Lorentz dla ośrodka izotropowego

$$\underline{E}_p = \frac{1}{3\,\varepsilon_0}\,\underline{P}, \tag{6.49}$$

przy czym $\underline{P}$ jest wektorem polaryzacji dielektryka, zdefiniowanym jako elektryczny moment dipolowy jednostki objętości. Szczegóły rozważań, prowadzące do (6.49), można znaleźć w podręczniku [2] lub w monografii [8]. Jeśli pominie się $\underline{E}_s$, co można uczynić dla ciała stałego o wysokiej symetrii (symetria powoduje wyśredniowanie do zera wpływu cząsteczek otaczających kulistą wnękę) lub cieczy, czy gazu (podobne średniowanie spowodowane jest przez ruch termiczny), to pole $\underline{F}$ możemy zapisać w postaci

$$\underline{F} = \underline{E} + \frac{1}{3\,\varepsilon_0}\,\underline{P}. \tag{6.50}$$

Podstawienie (6.50) do (6.47) i skorzystanie ze związku

$$\underline{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\underline{E}$$

prowadzi po kilku przekształceniach do polaryzacji dielektryka $\underline{P}$

$$\underline{P} = N\underline{\mu} = N\left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right) <\alpha>\,\underline{E}, \tag{6.51}$$

przy czym N jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości. Stąd otrzymujemy znane wyrażenie Clausiusa-Mossotti'ego na polaryzację 1 mola substancji

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_0 \langle \alpha \rangle , \tag{6.52}$$

gdzie M jest masą cząsteczkową 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. Może być również stosowany do cieczy i ciała stałego z tymi samymi ograniczeniami, ponieważ P_m nie zależy od stanu skupienia substancji.

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

$$\mu \cdot \varepsilon = n^2 , \tag{6.53}$$

co oznacza przejście od zakresu małych częstości (0 do 100 kHz) do częstości odpowiadających fali elektromagnetycznej $(4-8)\cdot 10^{14}\ s^{-1}$ dla zakresu promieniowania widzialnego). Relacja Maxwella (przy $\mu \sim 1$) spełniona jest jedynie dla takich substancji, których cząsteczki pozbawione są trwałego momentu dipolowego. Przy tych ograniczeniach otrzymujemy równanie znane pod nazwą Lorentza-Lorenza

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_0 \langle \alpha \rangle . \tag{6.54}$$

Ponieważ $M/\rho = V_m$ jest objętością jednego mola, zatem $N_0/V_m = N$ jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości. Wobec tego

$$\frac{N_0}{V_m} = N = \frac{Z}{V_k} , \tag{6.55}$$

przy czym Z oznacza liczbę cząsteczek w komórce elementarnej o objętości V_k. Jeśli średnią polaryzowalność komórki elementarnej oznaczymy przez $\langle \Gamma \rangle$, to

$$\langle \Gamma \rangle = Z \langle \alpha \rangle \tag{6.56}$$

oraz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{Z}{V_k} \langle \alpha \rangle = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{1}{V_k} \langle \Gamma \rangle . \tag{6.57}$$

Uogólnienie Rousseta [15] polega na zastosowaniu (6.57) do ośrodka anizotropowego w taki sposób, że piszemy to równanie osobno dla każdego z kierunków głównych indykatrysy

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{1}{3}\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{1}{V_k}\Gamma_i. \tag{6.58}$$

Każdemu z kierunków głównych indykatrysy jest więc przyporządkowana jedna z głównych składowych tensora polaryzowalności komórki elementarnej. Związek między $\underline{\underline{\Gamma}}$ i $\underline{\underline{\alpha}}$ otrzymamy przez zastosowanie modelu gazu zorientowanego dla wielkości tensorowych (por. rozdz. 4).

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \underline{\underline{a}}\left\{\sum_{r=1}^{Z} \underline{\underline{c}}^{(r)T}\,\underline{\underline{\alpha}}\,\underline{\underline{c}}^{(r)}\right\}\underline{\underline{a}}^{T}, \tag{6.59}$$

gdzie $\underline{\underline{a}}$ jest macierzą transformacji $\underline{\underline{\Gamma}}$ do układu osi głównych, $\underline{\underline{c}}$ opisuje orientację względem abc^x osi głównych $\underline{\underline{\alpha}}$, przyjmowanych najczęściej równoległe do osi symetrii cząsteczki LMN, a sumowanie rozciąga się na wszystkie cząsteczki symetrycznie zależne. Jeśli w komórce elementarnej istnieją np. dwa zbiory cząsteczek symetrycznie względem siebie niezależnych, to w (6.59) pojawią się dwie niezależne od siebie sumy tego samego typu.

Równanie (6.58) oparte jest na założeniu, że pole lokalne ma postać

$$F_i = \frac{1}{3}(n_i^2 + 2)E_i, \tag{6.60}$$

którą można otrzymać z (6.51). Widzimy tu negatywny skutek zastosowanych przybliżeń; pole (6.60) jest w rezultacie polem zależnym od czynników makroskopowych. Kierunki i długości składowych $\underline{\underline{F}}$ zdeterminowane są przez kierunki i długości osi głównych $\underline{\underline{\varepsilon}}$. Struktura mikroskopowa kryształu występuje jedynie w polaryzowalności komórki elementarnej (6.59), natomiast na pole lokalne ma wpływ bardzo pośredni.

Problem osi głównych $\underline{\underline{\alpha}}$ przedstawia się podobnie jak w diamagnetyzmie. Dla cząsteczek dostatecznie symetrycznych, tj. należących do grupy punktowej o symetrii co najmniej C_{2h}, można przyjąć, że są nimi osie symetrii LMN. Dla cząsteczek mniej symetrycznych możemy poszukiwać osi głównych $\underline{\underline{\alpha}}$ przez zastosowanie 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. Jeśli zaś nie uczynimy żadnego założenia odnośnie kierunku osi głównych to problem jest nie do rozwiązania na poziomie molekularnym z wyjątkiem kryształów należących do układu trójskośnego i to tylko w przypadku, gdy

komórka elementarna zawiera jedną cząsteczkę. Do problemu tego jeszcze wrócimy.

Zastosowanie (6.58) i (6.59) do konkretnych struktur zilustrujemy przykładem kilku kryształów, dla których główne współczynniki załamania światła oraz ich orientacja są znane. W tabeli 6.1 zawarte są dane za-

Tabela 6.1

Wartości doświadczalne współczynników załamania światła niektórych kryształów molekularnych dla $\lambda = 546$ nm [16]

Kryształ	n_1	n_2	n_3	$\varphi = \sphericalangle\, n_1, a$	$\varphi_{oblicz.}$
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

czerpnięte z monografii Winchella [16]. W przyjętej tu konwencji $n_2 \parallel b$ zaś n_1 i n_3 leżą w płaszczyźnie (010). Kąt między n_1 i osią krystalograficzną a oznaczamy przez φ. Zadanie polega na obliczeniu $\underline{\underline{\alpha}}$ oraz kąta φ, których dokładnych wartości nie znamy. Punktem wyjścia niech będzie tensor polaryzowalności $\underline{\underline{\alpha}}^{(o)}$ cząsteczki swobodnej. $\underline{\underline{\alpha}}^{(o)}$ możemy obliczyć korzystając z anizotropowych inkrementów atomowych podanych przez Le Fevre'a [17] (tab. 6.2) oraz z zasady dodawania wielkości tensorowych. Kierunki wiązań C-C wystarczy wybrać takie, jak w regularnym sześcioboku, zaś dla grupy $-CH_2$ (fluoren) tak, jak dla tetraedrycznego atomu węgla. Wyniki obliczeń α_L, α_M i α_N [18] podane są w tab. 6.4 (cząsteczka swobodna).

W tym sformułowaniu zadanie możemy rozwiązać metodą kolejnych przybliżeń. Obliczamy wpierw $\Gamma^{(o)}(abc^x)$ w przybliżeniu zerowym. Na przykład dla naftalenu

$$\Gamma^{(o)}(abc^x) = \sum_r^{\nu} \underline{\underline{c}}(r) T \underline{\underline{\alpha}}^{(o)} \underline{\underline{c}}(r) = 2 \begin{pmatrix} c_{i1}^2 \alpha_i^{(o)} & 0 & c_{i1} c_{i3} \alpha_i^{(o)} \\ 0 & c_{i2}^2 \alpha_i^{(o)} & 0 \\ c_{i3} c_{i1} \alpha_i^{(o)} & 0 & c_{i3}^2 \alpha_i^{(o)} \end{pmatrix}, \tag{6.61}$$

gdzie c_{ik} określają orientację LMN w abc^x.

$\Gamma^{(o)}(abc^x)$ można sprowadzić do osi głównych przez transformację macierzą $\underline{\underline{a}}$

Tabela 6.2

Inkrementy polaryzowalności atomów i wiązań według Le Fèvre'a [17]. b_l - polaryzowalność wzdłuż wiązania, b_t - prostopadle do wiązania lecz w płaszczyźnie cząsteczki, b_v - prostopadle do wiązania i płaszczyzny cząsteczki

$b \cdot 10^{40}$, $F \cdot m^2$ *)

	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

*) $1 \cdot 10^{-24}$ cm^3 (cgsE) = $1{,}1119 \cdot 10^{-40}$ farad x m^2 (SI)

$$\underline{\underline{a}} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_o & 0 & \sin\varphi_o \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi_o & 0 & \cos\varphi_o \end{pmatrix}, \tag{6.62}$$

przy czym φ_o jest kątem zerowego przybliżenia. Możemy go otrzymać z relacji

$$\varphi_o = \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{2\Gamma^o_{13}}{\Gamma^o_{11} - \Gamma^o_{33}}\right). \tag{6.63}$$

Jeśli teraz wprowadzimy oznaczenia

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = b_i = \frac{1}{3\varepsilon_o}\frac{1}{V_k}\Gamma^o_{ii}, \tag{6.64}$$

gdzie dla układu jednoskośnego

$$V_k = a\,b\,c\sin\beta, \tag{6.65}$$

to współczynniki załamania światła zerowego przybliżenia możemy otrzymać ze związku

$$n_i = \left(\frac{1 + 2b_i}{1 - b_i}\right)^{1/2}. \tag{6.66}$$

Tabela 6.3

Wyniki obliczeń polaryzowalności cząsteczki metodą kolejnych przybliżeń

Przybliżenie	$\underline{\underline{\alpha}} \times 10^{40}$ / F·m^2	n_i (obl.)	n_i (dośw.)	φ
	A. Kryształ naftalenu			
(0)	$\begin{pmatrix} 21,8 & & \\ & 19,6 & \\ & & 12,9 \end{pmatrix}$	$1,508_3$ $1,660_2$ $1,871_0$		22,24
(1)	$\begin{pmatrix} 23,2 & & \\ & 20,1 & \\ & & 13,2 \end{pmatrix}$	$1,522_8$ $1,722_0$ $1,948_4$	1,525 1,722 1,945	22,62
(2)	$\begin{pmatrix} 23,1 & & \\ & 20,1 & \\ & & 13,3 \end{pmatrix}$	$1,525_0$ $1,722_0$ $1,945_0$		22,62
	B. Kryształ antracenu			
(0)	$\begin{pmatrix} 31,1 & & \\ & 26,7 & \\ & & 17,6 \end{pmatrix}$	$1,522_4$ $1,726_2$ $1,976_7$		27,68
(1)	$\begin{pmatrix} 30,6 & & \\ & 28,4 & \\ & & 18,6 \end{pmatrix}$	$1,560_6$ $1,786_0$ $1,952_6$	1,556 1,786 1,959	27,12
(2)	$\begin{pmatrix} 30,7 & & \\ & 28,4 & \\ & & 18,4 \end{pmatrix}$	$1,555_9$ $1,786_0$ $1,959_3$		27,14

Punktem wyjścia do pierwszego przybliżenia są doświadczalne wartości współczynników załamania światła i φ_0, z których obliczamy $\Gamma^{(1)}(abc^X)$, a stąd $\underline{\underline{\alpha}}^{(1)}$ i φ_1 pierwszego przybliżenia. Dalsze postępowanie, którego niezmiennikami są $\underline{\underline{c}}$ i n_i doświadczalne, prowadzi do wyników przedstawionych dla naftalenu i antracenu w tab. 6.3. Pozostałe wyniki z pominięciem tych szczegółów rachunkowych podane są w tab. 6.4. Widzimy, że otrzymane tym formalizmem polaryzowalności nie odbiegają zbytnio - poza jednym przypadkiem - od polaryzowalności cząsteczki swobodnej. Warto

Tabela 6.4

Polaryzowalność niektórych cząsteczek w stanie swobodnym (według inkrementów z tab. 6.2) oraz w krysztale

Cząsteczka	Warunki	Polaryzowalność $\alpha \times 10^{40}$ F · 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
Antracen	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

przy tym zwrócić uwagę, że użyte tu $\underline{\underline{\alpha}}^{(o)}$ stanowią informację niezależną, bowiem inkrementy Le Fèvre'a zostały otrzymane z badań efektu elektrooptycznego cząsteczek w roztworze. Odstępstwem w tab. 6.4 jest cząsteczka fenantrenu - podatność α_M jest z pewnością za wysoka, α_N za niska. Wydaje się, iż efekt ten spowodowany jest momentem dipolowym tej cząsteczki; w każdym razie nie spełnia ona warunków dopuszczających stosowalność równania Lorentza-Lorenza.

Jako dalszy przykład ilustrujący zastosowanie modelu gazu zorientowanego przedyskutujemy własności kryształu gipsu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Nie jest to kryształ molekularny sensu stricto lecz można na tym przykładzie pokazać, jak anizotropia własności optycznych uwarunkowana jest bezpośrednio anizotropią polaryzowalności cząsteczek.

Struktura kryształu zbadana metodą dyfrakcji neutronów [19] ma symetrię grupy przestrzennej I 2/a. Jednoskośna komórka elementarna o parametrach a = 5,68±0,008, b = 15,18±0,009, c = 6,52±0,008 Å, β = = 118,38±0,33°, zawiera cztery jednostki chemiczne o składzie $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Jony Ca^{2+} i SO_4^{2-} zajmują położenie 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, $O\text{-}H_1$ i $O\text{-}H_2$ trochę się różnią.

Zasadnicza rola cząsteczek wody w anizotropii optycznej widoczna jest 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 [20]. Przyjmiemy więc w dalszym ciągu, że ten fakt stanowi główną przyczynę anizotropii optycznej kryształu i spróbujemy obliczyć $\underline{\underline{\alpha}}$ cząsteczki wody oraz oszacować izotropową sumę polaryzowalności α_{iz} jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} [20].

Kryształ jest optycznie dwuosiowy, dodatni. Współczynniki załamania światła dla $\lambda = 589$ nm mają następujące wartości [21]:

$$n_g = 1{,}5299, \quad n_m = 1{,}5230, \quad n_p = 1{,}5207.$$

Oś n_m indykatrysy jest równoległa do osi b kryształu, zaś $n_g \parallel$ A.B. i $n_p \parallel$ O.B. Orientację tych osi względem a, b, c podają trzy wektory

Tabela 6.5

Molekularne ($\underline{r}$) i optyczne ($\underline{R}$) wektory jednostkowe w układzie jednoskośnym a, b, c [20]. $\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{k}$ są wektorami jednostkowymi w kierunku tych osi, odpowiednio

$$\underline{r}_1^{(1)} = 0{,}6262\,\underline{i} + 0{,}7782\,\underline{j} - 0{,}0038\,\underline{k}$$
$$\underline{r}_2^{(1)} = 0{,}7908\,\underline{i} - 0{,}2288\,\underline{j} - 1{,}0567\,\underline{k}$$
$$\underline{r}_3^{(1)} = -0{,}5376\,\underline{i} + 0{,}5676\,\underline{j} + 0{,}4184\,\underline{k}$$
$$\underline{r}_1^{(1')} = -0{,}6262\,\underline{i} + 0{,}7782\,\underline{j} + 0{,}0038\,\underline{k}$$
$$\underline{r}_2^{(1')} = 0{,}7908\,\underline{i} + 0{,}2288\,\underline{j} + 1{,}0567\,\underline{k}$$
$$\underline{r}_3^{(1')} = 0{,}5376\,\underline{i} + 0{,}5676\,\underline{j} - 0{,}4184\,\underline{k}$$
$$\underline{R}_1 = 0{,}8311\,\underline{i} \qquad - 0{,}2871\,\underline{k}$$
$$\underline{R}_2 = 0{,}7753\,\underline{i} \qquad + 1{,}0997\,\underline{k}$$
$$\underline{R}_3 = 1\,\underline{j}$$

jednostkowe $\underline{R}$ (tab. 6.5). W tej tabeli podane są również orientacje osi symetrii r_1, r_2, r_3 cząsteczki wody. Z danych tych wynika, że $\underline{r}_2\underline{R}_1 = 0{,}0443$ oraz $\underline{r}_2\underline{R}_2 = 0{,}9724$, czyli normalna do płaszczyzny cząs-

teczki wody jest prawie równoległa do jednej z osi głównych indykatrysy, a prawie prostopadła do drugiej, leżącej w (010). Jony SO_4^{2-} następują wzdłuż kierunków optycznych naprzemiennie, co eliminuje ich ewentualną słabą anizotropię.

Rachunek można wykonać metodą kolejnych przybliżeń. Niech punktem wyjścia będzie tensor polaryzowalności cząsteczki swobodnej $\underline{\underline{\alpha}}^{(o)}$, obliczony przez Liebmanna i Moskowitza [22] i podany w tab. 6.6. Otrzymany stąd tensor polaryzowalności komórki elementarnej w układzie odniesienia optycznym $\Gamma^{(o)}(R_1R_2R_3)$, ma składowe w zerowym przybliżeniu

$$\Gamma^{(o)}(R_1R_2R_3) = 8\begin{pmatrix} 1{,}730 & & \\ & 1{,}380 & \\ & & 1{,}703 \end{pmatrix} \times 10^{-40}\ \mathrm{F\cdot m^2},$$

ponieważ $Z = 8$. Jeśli teraz przez $N_i^{(o)}$ oznaczymy udział (w zerowym przybliżeniu) podsieci wody we współczynnikach załamania światła n_i, a przez $\Delta_i^{(o)}$ izotropowy udział jonów, to w myśl powyższej hipotezy możemy napisać

$$\Delta_i^{(o)} = n_i - N_i^{(o)}. \tag{6.67}$$

Tabela 6.6

Teoretyczne i eksperymentalne wartości polaryzowalności cząsteczki wody

$\alpha \times 10^{40}$, $\mathrm{F\cdot m^2}$

α_1	α_2	α_3	$\langle\alpha\rangle$	Literatura
1,422	1,189	1,292	1,301	Arrighini i in., [23]
1,836	1,363	1,614	1,604	Liebmann, Moskowitz [22]
-	-	-	1,61	Landolt-Börnstein [21]
1,598	1,592	1,619	1,603	Rohleder [20]

Kolejne przybliżenie, k-te, uważać będziemy za dobre wtedy, gdy $\Delta_i^{(k)}$ okażą się liczbami jednakowymi dla $i = 1,2,3$. Korzystając z (6.64) i $\Gamma^{(o)}$ otrzymujemy

$$N_1^{(o)} = 1{,}2073, \quad N_2^{(o)} = 1{,}1676, \quad N_3^{(o)} = 1{,}2031$$

oraz

$$\Delta_1^{(o)} = 0{,}3266, \quad \Delta_2^{(o)} = 0{,}3554, \quad \Delta_3^{(o)} = 0{,}3176.$$

Widzimy, że Δ nie ma stałej wartości, wobec czego jako parametr następnego przybliżenia kładziemy

$$\langle \Delta(o) \rangle = 0{,}3332.$$

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. 6.6. Widzimy, że również anizotropia cząsteczki wody jest bardzo niewielka, co uzasadnia słabą dwójłomność kryształu. Dla pozostałej części współczynnika załamania światła $\langle \Delta \rangle^{(1)}$ możemy napisać w przybliżeniu

$$\frac{2\langle \Delta \rangle^{(1)} \cdot n_1' + \langle \Delta \rangle^{(1)2}}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_o} N_1 \alpha_{iz},$$

gdzie

$$N_1 = (\tfrac{1}{4} abc \sin\beta)^{-1} = (123{,}65\ \text{Å}^3)^{-1}.$$

Stąd otrzymujemy

$$\alpha_{iz} = 6{,}85 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{F \cdot m^2}.$$

Porównanie tego wyniku z dostępnymi w literaturze danymi prowadzi do następujących wniosków. Jeśli dla polaryzowalności Ca^{2+} wziąć wartość $\alpha_{Ca^{2+}} = 0{,}63 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{F \cdot m^2}$ obliczoną przez Borna i Heisenberga z poprawki spektroskopowej w serii Rydberga-Ritza, zaś dla polaryzowalności SO_4^{2-} wartość $\alpha_{SO_4^{2-}} = 4{,}23 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{F \cdot m^2}$ otrzymaną przez Böttchera z pomiarów gęstości i współczynnika załamania światła roztworów siarczanu sodu [24], to otrzymamy łącznie

$$\alpha_{iz} = 4{,}87 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{F \cdot m^2}.$$

Wartość ta zupełnie dobrze zgadza się z otrzymaną z Δ.

Dyskusja ta wskazuje, iż użycie formalizmu Rousseta do obliczenia polaryzowalności cząsteczek w fazie krystalicznej prowadzi do rozsądnych wniosków przy próbie zastosowania go do interpretacji optycznych własności kryształów. Z innymi zastosowaniami spotkamy się jeszcze w rozdz. 9.

Nieco inny punkt widzenia na związek między n i α, oparty na pojęciu refrakcji molowej nie tylko kryształu lecz także cząsteczki, prezentuje Lasheen i inni w dwóch publikacjach [25,26]. Zgodnie z (6.54) refrakcja molowa kryształu w jednym z kierunków głównych indykatrysy określona jest wyrażeniem

$$R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \frac{M}{\rho}. \qquad (6.69)$$

Refrakcję molową jednej cząsteczki określamy tak, by zachodził związek

$$\sum R_i = Z \sum r_k. \qquad (6.70)$$

Zakładamy przy tym, że R i r spełniają modele gazu zorientowanego (6.59).

Wartości refrakcji molowej cząsteczki obliczone tą drogą pozbawione są przynajmniej jednej z dotychczasowych wad, a mianowicie nie zawierają izotropowego czynnika 1/3, przenoszonego z (6.49) do (6.58). Dane uzyskane w obu pracach Lasheena zebrane są w tab. 6.7 z tym, że wartości r dotyczą tylko jednej cząsteczki. W związku z tym oryginalne wyniki Lasheena zostały skorygowane tak (poza jednym przypadkiem), by konsekwentnie spełniony był związek (6.70). Przy opracowaniu tabeli stosowano następującą konwencję, wprowadzoną przez Lasheena:

(i) w kryształach ortorombowych $R_a \| a$, $R_b \| b$, $R_c \| c$,

(ii) w kryształach jednoskośnych $R_3 \| b$, R_1, R_2 leżą w (010).

Współczynniki załamania światła mierzone były [25] za pośrednictwem obserwacji linii Beckego dla światła lampy sodowej λ_D, w temperaturze pokojowej (21-25 °C). Podane w tabeli błędy n, R i r oszacowane zostały przez Lasheena. Warto zauważyć, iż niekiedy małe błędy w doświadczalnym wyznaczeniu n prowadzą do dużych błędów w wartościach r. Odnoszą się do tego te same uwagi, jak i do pomiarów podatności diamagnetycznej (rozdz. 5).

Związek między polaryzowalnością cząsteczki i jej refrakcją w tym samym kierunku jest następujący:

$$\alpha_i \ (F \cdot m^2) = 3 \varepsilon_0 V_k \frac{\rho}{M} r_i \ (m^3 \cdot mol^{-1}), \qquad (6.71)$$

$$\varepsilon_0 = 8{,}8542 \cdot 10^{-12} \ F \cdot m^{-1}.$$

Badania nad optycznymi i magnetycznymi własnościami cząsteczek przeprowadzone przez Lasheena i współpracowników miały na celu głównie wykazanie pokrewieństwa między anizotropią polaryzowalności i podatności magnetycznej. Uzyskane przez tych autorów wnioski można streścić w następujący sposób.

1. Jeśli porówna się wyniki dla refrakcji cząsteczek z wartościami ich podatności magnetycznej to widać, że silnej anizotropii magnetycz-

Tabela 6.7

Strukturalne i optyczne stałe kryształów molekularnych. M - masa cząsteczkowa kg/kmol, ρ - gęstość kg/m^3, V/Z - objętość jednej cząsteczki $Å^3$, a,b,c - parametry komórki elementarnej Å, Z - liczba cząsteczek w komórce elementarnej, n_x, n_y, n_z - współczynniki załamania światła wzdłuż głównych kierunków drgań, n_a, n_b, n_c - współczynniki załamania światła wzdłuż osi krystalograficznych, a,b,c - układ ortorombowy, n_1, n_2, n_3 - współczynniki załamania światła wzdłuż osi głównych tensora $\underline{\underline{\varepsilon}}$ (por. tekst), R - refrakcja kryształu, r - refrakcja cząsteczek (dla otrzymania R i r w jednostkach układu SI (m^3/mol) należy liczby w tabeli pomnożyć przez 10^{-6})

Nazwa związku	Wzór sumar. i dane makr.	Dane strukturalne	Współczynniki załamania światła (Na λ_D)		Refrakcja	
					kryształu	cząsteczki
1	2	3	4	5	6	7
		A. Kryształy ortorombowe				
Trójfenylobenzen	$(C_6H_5)_3C_6H_3$ M = 306,14 ρ = 1237 V/Z = 410,8	$Pna2_1$ [27] a = 7,47 b = 19,66 c = 11,19 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 [25]	R_a = 73,9 R_b = 109,9 R_c = 110,5 [25]	r_L = 28,2 r_M = 28,9 r_N = 16,7 [25]
Acenaften	$C_{10}H_6(CH_2)_2$ M = 154,21 ρ = 1190 V/Z = 209,6	$Pcm2_1$ [28] a = 8,290 b = 14,000 c = 7,225 Z = 4	α = 1,4065 β = 1,4678 γ = 1,6201 [29]	n_a = 1,489 n_b = 1,642 n_c = 1,396 [25]	R_a = 37,4 R_b = 46,8 R_c = 31,1 [25]	r_L = 11,7 r_M = 12,0 r_N = 5,1 [25]

Kwaśny ftalan sodu	$C_6H_4(COOH)\cdot(COONa)$ M = 188,13 ρ = 1504 V/Z = 207,8	B2ab [30] a = 6,76 b = 9,31 c = 26,42 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 [25]	R_a = 70,6 R_b = 92,8 R_c = 94,4 [25]	r_L = 12,4 r_M = 11,8 r_N = 8,1 [25]
Kwaśny ftalan potasu	$C_6H_4(COOH)\cdot(COOK)$ M = 204,22 ρ = 1579 V/Z = 214,7	$P2_1ab$ [31] a = 6,46 b = 9,60 c = 13,85 Z = 4	n_x = 1,498 n_y = 1,659 n_z = 1,663 [16]	n_a = 1,494 n_b = 1,632 n_c = 1,674 [25]	R_a = 37,6 R_b = 46,1 R_c = 48,5 [25]	r_L = 12,8 r_M = 12,1 r_N = 8,3 [25]
m-Dwunitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)_2$ M = 168,05 ρ = 1593 V/Z = 175,2	$Pbn2_1$ [32] a = 13,20 b = 13,97 c = 3,80 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 [25]	R_a = 42,8 R_b = 46,8 R_c = 30,1 [25]	r_L = 12,4 r_M = 10,6 r_L' = 7,0 [25]
Acetanilid	$C_6H_5NHCOCH_3$ M = 135,04 ρ = 1206 V/Z = 185,8	Pbca [33] a = 19,640 b = 9,483 c = 7,979 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 [25]	R_a = 45,5 R_b = 38,9 R_c = 34,3 [25]	r_L = 5,8 r_M = 5,5 r_N = 3,6 [25]

1	2	3	4	5	6	7
Kwas antranilowy	$C_6H_4(NH_2)\cdot(COOH)$ M = 137,1 ρ = 1420 V/Z = 160,3	Pcn2 [34] a = 12,83 b = 10,77 c = 9,28 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 [25]	R_a = 28,8 R_b = 40,0 R_c = 38,8 [25]	r_L = 5,1 r_M = 5,2 r_N = 3,2 [25]
Imid kwasu N-chlorobursztynowego	$C_4H_4O_2NCl$ M = 133,54 ρ = 1650 V/Z = 133,2	$P2_12_12_1$ [35] a = 6,41 b = 7,11 c = 11,69 Z = 4	n_a = 1,668±0,003 n_b = 1,616±0,003 n_c = 1,661±0,004 [26]		R_a=30,9±0,2 R_b=28,3±0,2 R_c=29,9±0,3 [26]	r_L=7,4±0,3 r_M=8,1±0,4 r_N=6,8±0,2 [26]
Imid kwasu N-bromobursztynowego	$C_4H_4O_2NBr$ M = 178,00 ρ = 2109 V/Z = 139,3	$P2_12_12_1$ [35] a = 6,48 b = 7,25 c = 11,86 Z = 4	n_a = 1,706±0,003 n_b = 1,641±0,002 n_c = 1,681±0,003 [26]		R_a=32,8±0,2 R_b=30,4±0,2 R_c=31,9±0,2 [26]	r_L=7,9±0,2 r_M=8,5±0,4 r_N=7,4±0,1 [26]
Kwaśny d-winian amonu	$C_4H_4O_6(NH_4)\cdot H$ M = 167,07 ρ = 1680 V/Z = 165,94	$P2_12_12_1$ [36] a = 7,648 b = 11,066 c = 7,843 Z = 4	n_a = 1,534 1 n_b = 1,500 2 n_c = 1,510 2 [26]		R_a=30,9(1) R_b=29,2(2) R_c=29,7(2) [26]	r_L=7,4(1) r_M=8,0(1) r_N=7,1(2) [26]

Kwaśny d-winian potasu	$C_6H_4O_6(K)\cdot H$ M = 188,18 ρ = 1954 V/Z = 157,20	$P2_12_12_1$ [36] a = 7,64 b = 10,62 c = 7,75 Z = 4		n_a=4,566(2) n_b=1,534(2) n_c=1,544(2) [26]	R_a=31,4 2 R_b=29,9 3 R_c=30,4 2 [26]	r_L=7,5 5 r_M=8,0 1 r_N=7,3 1 [26]
		B. Kryształy jednoskośne				
Antracen	$C_{14}H_{10}$ M = 178,2 ρ = 1026 V/Z = 237,08 Z = 2	$P2_1/a$ [37] a = 8,561 b = 6,035 c = 9,163 β = 124,70	n_x = 1,556 n_y = 1,786 n_z = 1,959 [16]	n_1 = 1,959 n_2 = 1,485 n_3 = 1,837 [25]	R_1 = 84,4 R_2 = 49,8 R_3 = 76,7 [25]	r_L = 42,3 r_M = 42,5 r_N = 20,8 [25]
Dwufenyl	$C_{12}H_{10}$ M = 154,2 ρ = 1224 V/Z = 221,4 Z = 2	$P2_1/a$ [38] a = 8,63 b = 5,63 c = 9,15 β = 95,1	n_x = 1,561 n_y = 1,658 n_z = 1,945 [16]	n_1 = 1,945 n_2 = 1,550 n_3 = 1,661 [25]	R_1 = 60,6 R_2 = 40,1 R_3 = 46,6 [25]	r_L = 31,1 r_M = 26,9 r_N = 15,6 [25]
Sześciochlorobenzen	C_6Cl_6 M = 284,74 ρ = 1816 V/Z = 232,0 Z = 2	$P2_1/c$ [39] a = 8,08 b = 3,87 c = 16,65 β = 117,0		n_1 = 1,738 n_2 = 1,701 n_3 = 1,601 [25]	R_1 = 63,1 R_2 = 60,7 R_3 = 53,7 [25]	r_L = 31,4 r_M = 31,4 r_N = 26,1 [25]

1	2	3	4	5	6	7
p-Dwuchloro-benzen	$C_6H_4Cl_2$ M = 146,95 ρ = 1526 V/Z = 157,1 Z = 2	$P2_1/a$ [40] a = 14,80 b = 5,78 c = 3,99 β = 113		n_1 = 1,752 n_2 = 1,528 n_3 = 1,679 [25]	R_1 = 39,3 R_2 = 29,6 R_3 = 36,4 [25]	r_L = 19,2 r_M = 20,3 r_N = 13,2 [25]
Antrachinon	$C_{14}H_8O_2$ M = 208,20 ρ = 1438 V/Z = 239,1 Z = 2	$P2_1/a$ [41] a = 15,810 b = 3,942 c = 7,865 β = 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) [26]	R_1=66,0(4) R_2=57,0(4) R_3=41,6(3) [26]	r_L=38(10) r_M=29(8) r_N=16,30(2) [26]
Czterochloro-p-benzochinon (chloranil)	$C_6Cl_4O_2$ M = 245,89 ρ = 1712 V/Z = 207,4 Z = 2	$P2_1/a$ [42] a = 8,708 b = 5,755 c = 8,603 β = 105,85		n_1=1,522(2) n_2=1,621(3) n_3=1,589(2) [26]	R_1=43,8(3) R_2=50,5(4) R_3=48,4(3) [26]	r_L=26(3) r_M=25,2(8) r_N=20(1) [26]
Czterochlorohydrochinon	$C_6Cl_4(OH)_2$ M = 247,90 ρ = 2002 V/Z = 205,6 Z = 2	$P2_1/c$ [43] a = 8,214 b = 4,843 c = 12,441 β = 123,82		n_1=1,676(3) n_2=1,625(2) n_3=1,636(3) [26]	R_1=46,6(3) R_2=43,8(2) R_3=44,4(4) [26]	r_L=22,8(22) r_M=26(2) r_N=20(1) [26]

p-Nitro-anilina	$C_6H_4(NO_2)\cdot NH_2$ M = 138,12 ρ = 1437 V/Z = 160,8 Z = 4	$P2_1/n$ [44] a = 12,336 b = 6,07 c = 8,592 β = 91,45		n_1=1,788(4) n_2=1,525(2) n_3=1,756(3) [26]	R_1=40,6(4) R_2=29,5(2) R_3=39,4(3) [26]	r_L = 9,6 r_M = 10,6 r_N = 7,1 [26]
Izatyna	$C_8H_5O_2N$ M = 147,05 ρ = 1527 V/Z = 159,9 Z = 4	$P2_1/c$ [45] a = 6,19 b = 14,46 c = 7,17 β = 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) [26]	R_1=44,3(5) R_2=26,0(2) R_3=40,5(4) [26]	r_L=10(2) r_M=11,0(7) r_N= 6,6(1) [26]
Teofilina (monohydrat)	$C_5H_2O_2N_4\cdot \cdot(CH_3)_2$ M = 198,28 ρ = 1454 V/Z = 225,8 Z = 4	$P2_1$ [46] a = 13,3 b = 15,3 c = 4,5 β = 99,5	n_1 = 1,447 n_2 = 1,695 n_3 = 1,733 [16]	n_1=1,447(2) n_2=1,687(4) n_3=1,641(3) [26]	R_1=36,4(2) R_2=52,0(5) R_3=49,2(4) [26]	r_L=13,0(1) r_M=12,4(20) r_N= 9,1(8) [26]
2,6-Dwumety-lo-γ-pyron	$C_7H_8O_2$ M = 124,06 ρ = 1234 V/Z = 165,1 Z = 4	$P2_1/c$ [47] a = 7,672 b = 7,212 c = 13,92 β = 120,98		n_1=1,556(1) n_2=1,463(1) n_3=1,535(1) [26]	R_1=32,32(9) R_2=27,69(9) R_3=31,30(9) [26]	r_L=8(2) r_M=8(2) r_N=6,3(0) [26]

1	2	3	4	5	6	7
Kwas para-banowy	$CO(NH \cdot CO)_2$ M = 114,03 ρ = 1713 V/Z = 110,5 Z = 4	$P2_1/n$ [48] a = 10,685 b = 8,194 c = 5,054 β = 92,73		n_1=1,441(2) n_2=1,554(3) n_3=1,479(2) [26]	R_1=17,6(1) R_2=21,3(2) R_3=18,9(1) [26]	r_L = 6(2) r_M = 4,4(1) r_N = 4(2) [26]

nej zawsze towarzyszy silna anizotropia optyczna. Anizotropię definiuje się liczbowo w następujący sposób:

$$\Delta r = \frac{1}{2}(r_L + r_M) - r_N, \tag{6.72}$$

$$\Delta K = \frac{1}{2}(K_L + K_M) - K_N. \tag{6.73}$$

2. Dla cząsteczek płaskich bezwzględna wartość podatności magnetycznej jest największa w kierunku prostopadłym do płaszczyzny cząsteczki, 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 anizotropii magnetycznych $\Delta K/\Delta K_b$. Jest tak dlatego, że oddziaływanie wzbudzonych dipoli optycznych jest silne, natomiast dipoli magnetycznych bardzo słabe (zagadnienie pola lokalnego).

4. Podstawniki w cząsteczkach aromatycznych na ogół zmniejszają anizotropię optyczną. Efekt ten zależy od ich rodzaju i pozycji w pierścieniu.

Zupełnie nowy pogląd na zagadnienie pola lokalnego i efektywną polaryzowalność cząsteczek został zaprezentowany w kilku pracach przez Dunmura, Cumminsa i Munna [49,52,53].

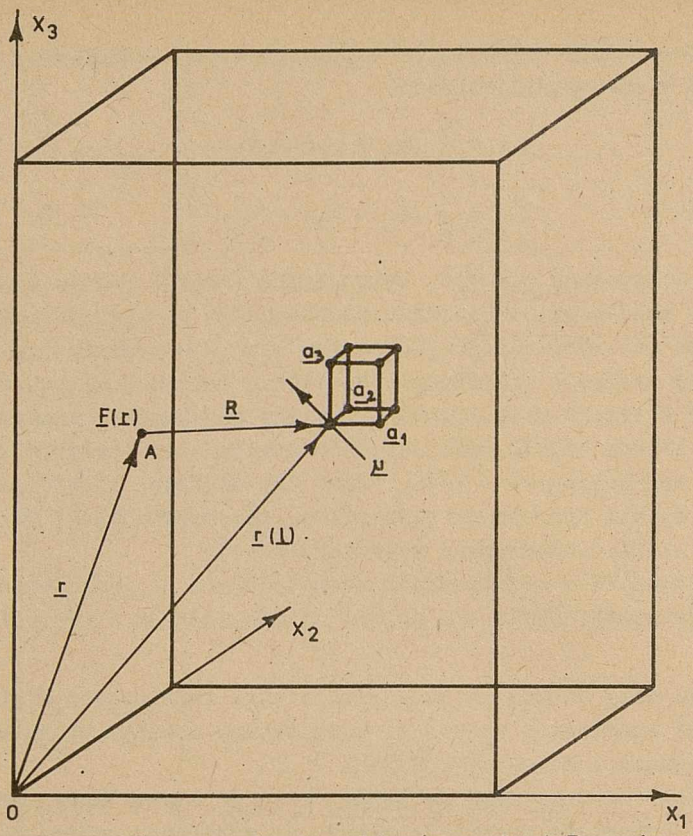
Przyjmiemy za Dunmurem, że każdej komórce elementarnej kryształu przy $Z = 1$ odpowiada moment dipolowy $\underline{\mu}$, wzbudzony polem $\underline{E}$ padającej fali elektromagnetycznej. Kryształ możemy więc traktować jako trójperiodyczny zbiór jednakowych dipoli, umieszczonych w węzłach sieci Bravais. Węzły te generuje zakończenie wektora

$$\underline{r}(l) = l_1\underline{a}_1 + l_2\underline{a}_2 + l_3\underline{a}_3, \tag{6.74}$$

gdzie $l_1 l_2 l_3$ jest trójką liczb całkowitych, dodatnich, ujemnych lub zer, zaś $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$ są krawędziami komórki elementarnej (rys. 6.15). Jeśli liczba cząsteczek w komórce elementarnej $Z \neq 1$, to będziemy uważać, że kryształ można przedstawić za pomocą zbioru przenikających się podsieci, numerowanych przez $k = 1,2,\ldots,Z$, przy czym każda podsieć zawiera wyłącznie cząsteczki translacyjnie równoważne według (6.74). Wektor polaryzacji każdej podsieci jest równy

$$\underline{P}_k = \frac{1}{v}\underline{\underline{\alpha}}_k \underline{F}_k, \tag{6.75}$$

gdzie $\underline{F}(\underline{r})$ jest lokalnym natężeniem pola elektrycznego w węźle sieci określonym przez $\underline{r}$, zaś v jest objętością prymitywnej (tj. zawierającej 1 cząsteczkę) komórki elementarnej. $\underline{\underline{\alpha}}_k$ jest tensorem efektywnej po-



Rys. 6.15. Orientacja wektorów w sieci Bravais

laryzowalności cząsteczki w podsieci k. Podobnie jak w poprzednich sformułowaniach związków między n i α, również i w tym ujęciu nie wprowadza się parametrów, charakteryzujących przestrzenną rozciągłość cząsteczki. Należy uważać, że dipole wzbudzone (6.47) mają rozmiary punktowe. Pole elektryczne $\underline{F}(\underline{r})$ kryształu spolaryzowanego otrzymuje się jako sumę natężenia pola zewnętrznego oraz pola, wynikającego z sumowania pól wszystkich dipoli umieszczonych w węzłach sieci Bravaisa. Ewald [50] i Born [51] podali sposób obliczenia 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 $\underline{F}(\underline{r})$, które w zapisie podanym przez Dunmura ma w układzie jednostek SI postać

$$\underline{F}_k = \underline{E} + \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{k'} \underline{\underline{L}}_{kk'} \cdot \underline{P}_{k'}, \qquad (6.76)$$

gdzie $\underline{\underline{L}}_{kk'}$ jest tzw. tensorem Lorentza, którego składowe są bezwymiarowe i mogą być obliczone z parametrów sieci prostej i odwrotnej określonego kryształu, a więc zależą od translacyjnych własności samej sieci. Ponieważ $\underline{\underline{L}}_{kk'}$ muszą być niezmiennicze względem operacji symetrii grupy punktowej komórki elementarnej, zachodzą następujące związki:

$$\underline{\underline{L}}_{kk'} = \underline{\underline{L}}_{k'k}, \quad \underline{\underline{L}}_{kk} = \underline{\underline{L}}_{k'k'}. \tag{6.77}$$

Ponadto z definicji składowych $\underline{\underline{L}}$, które można znaleźć w oryginalnej pracy Dunmura [49] wynika, że

$$\mathrm{Tr}(\underline{\underline{L}}_{kk'}) = 1. \tag{6.77a}$$

W interpretacji fizycznego sensu $\underline{\underline{L}}$ najważniejsza jest definicja (6.77a). Wskazuje ona, że tensor Lorentza zastępuje w (6.76) stosowany dotąd czynnik 1/3. Możemy więc powiedzieć, że tensor Lorentza $\underline{\underline{L}}_{kk}$ charakteryzuje w sposób anizotropowy udział podsieci k w ogólnej polaryzacji kryształu. Ogólna polaryzacja $\underline{P}$ kryształu jest właśnie trzecim potrzebnym nam równaniem

$$\underline{P} = \sum_k \underline{P}_k = \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}\, \underline{E}, \tag{6.78}$$

przy czym

$$\underline{\underline{\chi}} = \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{1}} \tag{6.79}$$

oznacza tensor podatności dielektrycznej. Równania (6.75), (6.76) i (6.78) stanowią bazę potrzebną do opisu optycznych własności kryształu. Z tych trzech równań możemy dojść do podstawowego związku w następujący sposób.

Obliczmy $\underline{E}$ z (6.78) i podstawmy do (6.76). Otrzymujemy

$$\underline{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \underline{\underline{\chi}}^{-1} \underline{P} = \frac{1}{\varepsilon_0} \underline{\underline{\chi}}^{-1} \sum_{k'} \underline{P}_{k'} = \frac{1}{\varepsilon_0 v} \underline{\underline{\chi}}^{-1} \sum_{k'} \underline{\underline{\alpha}}_{k'} \underline{F}_{k'},$$

a następnie

$$\underline{F}_k = \frac{1}{\varepsilon_0 v} \underline{\underline{\chi}}^{-1} \sum_{k'} \underline{\underline{\alpha}}_k \underline{F}_{k'} + \frac{1}{\varepsilon_0 v} \sum_{k'} \underline{\underline{L}}_{kk'} \underline{\underline{\alpha}}_{k'} \underline{F}_{k'}.$$

Jeśli teraz wprowadzimy oznaczenia

$$\begin{aligned} \underline{\underline{M}}_{kk'} &= \underline{\underline{\chi}}^{-1} + \underline{\underline{L}}_{kk'}, \\ \underline{\underline{\beta}}_k &= \frac{1}{\varepsilon_0 v} \underline{\underline{\alpha}}_k, \end{aligned} \tag{6.80}$$

to otrzymamy

$$\underline{F}_k = \sum_{k'} \underline{\underline{M}}_{kk'} \cdot \underline{\beta}_{k'} \cdot \underline{F}_{k'}. \tag{6.81}$$

Równanie (6.81) jest podstawową zależnością, wiążącą natężenie pola lokalnego, $\underline{F}_k$, z własnościami makroskopowymi kryształu zawartymi w bezwymiarowym tensorze $\underline{\underline{M}}_{kk'}$ oraz z bezwymiarowym tensorem polaryzowalności cząsteczki $\underline{\beta}_k$. $\underline{\beta}_k$ możemy nazwać zredukowanym tensorem polaryzowalności cząsteczki. Równanie to jest ogólne, ponieważ droga jaka doń prowadzi, nie wymaga żadnych innych założeń, prócz przybliżenia dipoli punktowych. Przybliżenie takie oznacza nie tylko to, że pole lokalne ma natężenie stałe na obszarze 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 (6.81) 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

$$\underline{\beta} = \underline{\underline{M}}^{-1} = (\underline{\chi}^{-1} + \underline{L})^{-1}. \tag{6.82}$$

Rozwiązanie komplikuje się jednak już dla $Z = 2$. Układ równań liniowych (6.81) ma wtedy postać

$$\begin{aligned} \underline{F}_1 &= \underline{\underline{M}}_{11}\, \underline{\beta}_1\, \underline{F}_1 + \underline{\underline{M}}_{12}\, \underline{\beta}_2\, \underline{F}_2, \\ \underline{F}_2 &= \underline{\underline{M}}_{21}\, \underline{\beta}_1\, \underline{F}_1 + \underline{\underline{M}}_{22}\, \underline{\beta}_2\, \underline{F}_2. \end{aligned} \tag{6.83}$$

(6.83) nie ma bezpośrednich rozwiązań algebraicznych, ponieważ pola lokalne $\underline{F}_1$ i $\underline{F}_2$, w dwóch różnych punktach podsieci, nie są na ogół niezależne od siebie. Przyjmiemy wobec tego [52], że

$$\underline{F}_2 = \underline{\underline{Q}}\, \underline{F}_1, \tag{6.84}$$

gdzie $\underline{\underline{Q}}$ jest pewnym bezwymiarowym tensorem. Korzystając ponadto z własności $\underline{\underline{M}}$ analogicznych do $\underline{L}$ (równości (6.77)), możemy napisać

$$\begin{aligned} \underline{F}_1 &= \underline{\underline{M}}_{11}\, \underline{\beta}_1\, \underline{F}_1 + \underline{\underline{M}}_{12}\, \underline{\beta}_2\, \underline{\underline{Q}}\, \underline{F}_1, \\ \underline{\underline{Q}}\, \underline{F}_1 &= \underline{\underline{M}}_{12}\, \underline{\beta}_1\, \underline{F}_1 + \underline{\underline{M}}_{11}\, \underline{\beta}_2\, \underline{\underline{Q}}\, \underline{F}_1. \end{aligned} \tag{6.85}$$

Oba równania (6.85) muszą być spełnione dla każdego $\underline{F}_1$. Jeżeli wyeliminujemy $\underline{\underline{Q}}$, to otrzymujemy związek między $\underline{\beta}_1$ i $\underline{\beta}_2$

$$\underline{\beta}_1^{-1} = \underline{\underline{M}}_{11} + \underline{\underline{M}}_{12} (\underline{\beta}_2^{-1} - \underline{\underline{M}}_{11})^{-1}\, \underline{\underline{M}}_{12}. \tag{6.86}$$

Zastosowanie (6.86) zostało zilustrowane w pracy [52] przykładami kilku kryształów molekularnych jednoskośnych, o grupie przestrzennej $P2_1/a$ i dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Ponieważ otoczenie każdej z dwóch cząsteczek jest identyczne, każdej z nich odpowiada taki sam tensor zredukowanej polaryzowalności $\underline{\underline{\beta}}$. Można zatem napisać dodatkowy związek, wynikający z modelu gazu zorientowanego

$$\underline{\underline{\beta}}_k = \underline{\underline{a}}_k \, \underline{\underline{\beta}} \, \underline{\underline{a}}_k^T, \qquad (6.87)$$

pozwalający w zasadzie na jednoznaczne rozwiązanie (6.86). $\underline{\underline{a}}_k$ jest macierzą orientacji cząsteczki k, odnoszoną najczęściej do osi głównych $\underline{\underline{\varepsilon}}$. Po podstawieniu (6.87), równanie (6.86) nie da się rozwiązać algebraicznie i $\underline{\underline{\beta}}$ trzeba poszukiwać metodą kolejnych przybliżeń. Wyniki, zaczerpnięte z pracy [52], przedstawione są dla czterech kryształów w tab. 6.8 i 6.9. Jako komentarz do tych danych niech posłuży tab. 6.10. Zgod-

Tabela 6.8

Składowe tensorów Lorentza w układzie osi głównych tensora przenikalności dielektrycznej [52]

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
Dwufenyl	0,108	0,925	-0,033	0,077	0,989	0,366	-0,355	0,828

nie z oczekiwaniami w miarę wzrostu liczby pierścieni benzenowych w cząsteczce rośnie regularnie jej średnia polaryzowalność a także i anizotropia (6.72), niezależnie od tego, czy zajmujemy się cząsteczką swobodną, czy też w krysztale. O ile jednak polaryzowalności obliczone za pośrednictwem refrakcji dają wyniki dość bliskie wartościom dla cząsteczki swobodnej, o tyle nowy formalizm daje wartości wyraźnie za duże. Fenantren zdaje się stanowić w tabeli przykład z wyjątkowo dużymo odstępstwami, lecz cząsteczka tego związku ma moment dipolowy, wobec czego nie stosuje się do poczynionych założeń.

Interesujący komentarz do problemu polaryzowalności, a zwłaszcza do równania (6.86), podany został przez Lutego [54]. Jeśli nie poczynimy żadnych założeń odnośnie związku między $\underline{\underline{\beta}}_1$ i $\underline{\underline{\beta}}_2$, czyli zrezygnujemy z (6.87) i będziemy poszukiwać tzw. rozwiązań ogólnych (6.86) metodą kolejnych przybliżeń, to okaże się, że jest ich nieskończenie wiele. Rzecz

Tabela 6.9

Tensory efektywnej polaryzowalności cząsteczek w kryształach [52], $\alpha \cdot 10^{40}$ F·m^2

Cząsteczka	w układzie osi LMN	w układzie osi własnych
Naftalen	$\begin{pmatrix} 42,2 & -5,2 & 7,1 \\ & 19,1 & -2,4 \\ & & 11,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 45,0 & & \\ & 18,1 & \\ & & 10,1 \end{pmatrix}$
Antracen	$\begin{pmatrix} 70,4 & -7,5 & 13,6 \\ & 24,7 & -3,0 \\ & & 14,6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 73,4 & & \\ & 22,9 & \\ & & 11,4 \end{pmatrix}$
Fenantren	$\begin{pmatrix} 96,8 & 2,9 & -9,4 \\ & 19,3 & 5,1 \\ & & 4,0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 97,8 & & \\ & 20,8 & \\ & & 1,4 \end{pmatrix}$
Dwufenyl	$\begin{pmatrix} 63,6 & 1,6 & 6,2 \\ & 19,3 & 0,0 \\ & & 8,6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 64,7 & & \\ & 19,3 & \\ & & 7,1 \end{pmatrix}$

Tabela 6.10

Porównanie średnich polaryzowalności, $\langle\alpha\rangle$, i anizotropii optycznej cząsteczek, $\Delta\alpha$, obliczonych różnymi metodami $\alpha \cdot 10^{40}$ F·m^2

Cząsteczka	$\langle\alpha\rangle = 1/3$ Tr			$\Delta\alpha = 1/2\,(\alpha_L + \alpha_M) - \alpha_N$		
	Swobodna (tab. 6.4)	W krysztale (tab. 6.4)	(tab. 6.9)	Swobodna (tab. 6.4)	W krysztale (tab. 6.4)	(tab. 6.9)
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
Dwufenyl		22,9	30,4		12,5	34,9

w tym, że rozwiązanie ogólne $\{\underline{\beta}_1, \underline{\beta}_2\}$ zależy od $\underline{\beta}$, które przyjmiemy jako przybliżenie zerowe. Można więc powiedzieć, że (6.86) nie wykazuje zbieżności rozwiązań dla różnych $\underline{\beta}$ wybranych jako przybliżenie zerowe, co stanowi, oczywiście, wadę całej procedury. Z logicznego punktu widzenia najbardziej uzasadniony wybór $\underline{\beta}$ odpowiada tensorowi dla cząstecz-

ki swobodnej. Procedura iteracyjna przypominałaby wówczas proces, polegający na adaptacji cząsteczki do sieci przestrzennej w czasie wzrostu kryształu. Wyniki takich obliczeń (metoda iteracyjna) podane są w tab. 6.11 dla kryształu jodu, sześciochlorobenzenu i naftalenu [54]. Należy

Tabela 6.11

Tensory efektywnej polaryzowalności cząsteczek [54]
$\alpha \cdot 10^{40}$ F·m^2

Kryształ	Metoda iteracyjna	Koncepcja subcząsteczek	Cząsteczka swobodna
Jod (CmCa)	$\begin{pmatrix} 7,5 & 0 & 0 \\ & 14,6 & -7,9 \\ & & 30,4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 8,7 & 0 & 0 \\ & 17,7 & 5,3 \\ & & 16,0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 8,0 & & \\ & 8,0 & \\ & & 17,7 \end{pmatrix}$
Sześciochlorobenzen ($P2_1/c$)	$\begin{pmatrix} 17,2 & 19,3 & -7,4 \\ & 16,0 & -41,5 \\ & & 25,6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 14,1 & -1,7 & -6,7 \\ & 42,1 & 5,5 \\ & & 37,3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 17,1 & & \\ & 28,2 & \\ & & 28,2 \end{pmatrix}$
Naftalen ($P2_1/a$)	$\begin{pmatrix} 41,0 & 8,7 & 20,4 \\ & 21,1 & 7,7 \\ & & 17,6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 24,3 & 3,9 & -0,2 \\ & 19,0 & 3,8 \\ & & 13,4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 23,9 & & \\ & 19,6 & \\ & & 11,5 \end{pmatrix}$

przy tym zwrócić uwagę, że jedna z głównych polaryzowalności tensora sześciochlorobenzenu (po sprowadzeniu go do osi głównych) jest ujemna. Taki wynik nie ma sensu fizycznego i może pochodzić stąd, że na wejściu iteracji skorzystano z tensora obliczonego metodami teoretycznymi, a nie z danych doświadczalnych. Mimo wszystko taki wynik wskazuje również na fizyczne niedostatki teorii.

Chen, Hanson i Fox [55] oraz Luty [54] zwrócili uwagę, że niejednoznaczność rozwiązań (6.86) tkwi w samej metodzie, niezależnie od wykorzystania równania (6.87) dla struktur o $Z = 2$. Przypatrzmy się bliżej konstrukcji równania (6.78). Dla $Z = 2$ ma ono postać

$$\underline{P}_1 + \underline{P}_2 = \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}\, \underline{E},$$

przy czym $\underline{P}_1$ i $\underline{P}_2$ oznaczają wektory polaryzacji obu prymitywnych podsieci. Każdy z nich zależy od $\underline{\underline{\beta}}$, a tensor ten w układzie abc^x ma sześć składowych niezależnych. Tymczasem makroskopowy tensor $\underline{\underline{\chi}}$ ma tylko cztery składowe niezależne w tym układzie współrzędnych. Symetrię taką samą jak $\underline{\underline{\chi}}$ ma suma $\underline{\underline{\beta}}_1 + \underline{\underline{\beta}}_2$, lecz każdy z tensorów $\underline{\underline{\beta}}$ ma symetrię niższą. Sytuacja algebraiczna jest więc taka, że z czterech informacji

makroskopowych próbujemy uzyskać sześć informacji dla cząsteczki, czego - oczywiście - nie da się zrobić bez przyjęcia dodatkowych założeń. Możemy krótko powiedzieć, że zbyt wysoka symetria kryształu stoi na przeszkodzie do poznania wszystkich potrzebnych nam składowych $\underline{\underline{\beta}}$. Zadanie to dało by się rozwiązać, gdybyśmy mogli napisać jeszcze drugie równanie, na przykład

$$\underline{\underline{P}}_1 - \underline{\underline{P}}_2 = ?$$

Inną próbę rozwiązania problemu poprzez obniżenie symetrii $\underline{\underline{M}}$ w (6.86) podjął Luty w pracy [54]. 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. cząsteczka jodu, naftalenu). Do każdej z "i" sub-cząsteczek możemy zastosować przybliżenie dipola punktowego, tensor polaryzowalności i-tej sub-cząsteczki, wchodzącej w skład k-tej cząsteczki można zatem przedstawić w postaci

$$\underline{\underline{\beta}}\binom{k}{i} = \left\{ \sum_{k'j} \underline{\underline{M}}\binom{kk'}{ij} \right\}^{-1}. \tag{6.88}$$

Tensory $\underline{\underline{M}}\binom{kk'}{ij}$ określone są równaniem (6.80), przy czym również tensory Lorentza muszą być obliczone osobno dla każdej sub-cząsteczki. Obecnie symetria tensora Lorentza, a zatem również $\underline{\underline{M}}$ jest mniejsza, niż w (6.80). Polaryzowalność całej cząsteczki jest sumą tensorów sub-cząsteczek

$$\underline{\underline{\beta}}_k = \sum_i \underline{\underline{\beta}}\binom{k}{i}. \tag{6.89}$$

Zauważmy, że w tym przybliżeniu cząsteczkę traktujemy jako zbiór anizotropowych sub-cząsteczek, a przez to uwzględniamy jej kształt. Lokalne pole elektryczne jest sumą pól rozciągających się na sub-cząsteczkach i jest wyśredniowane na obszar, zajmowany przez całą cząsteczkę.

Ilustracją tego przybliżenia są wyniki, przytoczone w tab. 6.11, kol. 3. Zupełnie niezłe przybliżenie do wielkości znanych dla cząsteczki swobodnej wskazuje, że jest to chyba najlepsza z dotychczas zaproponowanych koncepcji poznania własności cząsteczki w krysztale. Koncepcję tę możemy uważać za rozszerzenie zasady addytywności zaproponowanej na terenie magnetyzmu przez Van den Bossche'a i Sobry'ego (por. rozdz. 5) na przypadek, gdy wpływu pola lokalnego nie można pominąć.

Mimo, iż omówiony wyżej sposób opisu własności optycznych poprzez obliczenie lokalnych pól elektrycznych nie prowadzi do jednoznacznych rozwiązań na polaryzowalność cząsteczki w krysztale z przytoczonych po-

wodów, uzyskane bardziej precyzyjne wnioski o wielkości pól lokalnych mają duże znaczenie dla lepszego zrozumienia własności kryształów molekularnych. Aby to dostrzec, powróćmy jeszcze do podstawowych równań (6.75), (6.76) i (6.78). Podstawienie (6.75) do (6.76), jeśli skorzysta się dodatkowo z definicji (6.80), daje

$$\underline{F}_k = \underline{E} + \sum_{k'} \underline{\underline{L}}_{kk'} \cdot \underline{\underline{\beta}}_{k'} \cdot \underline{F}_{k'}. \tag{6.90}$$

Uzyskane obecnie wyrażenie jest związkiem między lokalnym polem elektrycznym, $\underline{F}_k$, "widzianym" aktualnie przez węzeł k, a zewnętrznym polem elektrycznym. (6.90) możemy zapisać krócej w postaci

$$\underline{F}_k = \underline{\underline{d}}_k \underline{E}, \tag{6.91}$$

przy czym tensor pola lokalnego, $\underline{\underline{d}}_k$, zależny jest od tensora Lorentza i polaryzowalności cząsteczki

$$\underline{\underline{d}}_k = \sum_{k'} \underline{\underline{d}}_{kk'} = \sum_{k'} (\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{\beta}})^{-1}_{kk'}, \tag{6.92}$$

gdzie $\underline{\underline{L}}$ i $\underline{\underline{\beta}}$ są supermacierzami; ich elementy równe są odpowiednio macierzom $\underline{\underline{L}}_{kk'}$ i $\underline{\underline{\beta}}_k \delta_{kk'}$.

Równanie

$$\underline{F}_k = \sum_{k'} (\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{\beta}})^{-1}_{kk'} \cdot \underline{E} \tag{6.93}$$

można porównać z relacją, znaną z mikroskopowej teorii dielektrycznej,

$$\underline{F}(\underline{r}) = \int \varepsilon^{-1}(\underline{r}, \underline{r}')\, \underline{E}(\underline{r}')\, d^3\underline{r}', \tag{6.94}$$

przy czym $d^3\underline{r} = dx \cdot dy \cdot dz$ 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 $\underline{r}$, jak i punktów $\underline{r}'$ leżących w jego otoczeniu. Zatem $\varepsilon^{-1}(\underline{r}, \underline{r}')$ jakby "czuje" rozkład ładunków w otoczeniu $\underline{r}$. Pamiętając o przyjętym przez nas przybliżeniu cząsteczki do dipola punktowego, co odpowiada przejściu z ciągłej reprezentacji $\underline{r}$ w (6.94) do reprezentacji wskaźnikowej w (6.93) widać, że macierze $\underline{\underline{d}}_{kk'}$ mają sens odwrotności funkcji dielektrycznej. Stąd mamy związek

$$\underline{F}_k = \sum_{k'} \underline{\underline{\varepsilon}}^{-1}_{kk'} \cdot \underline{E}, \tag{6.95}$$

gdzie

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{-1}_{kk'} = (\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{\beta}})^{-1}_{kk'}. \tag{6.96}$$

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:

(i) pojawienie się kolektywnego charakteru wzbudzeń elementarnych, tzw. ekscytonów. Inaczej mówiąc, ekscyton można traktować jako kwant pola lokalnego w stanie wzbudzonym kryształu,

(ii) pole lokalne w określonym węźle k sieci jest wynikiem ekranowania tego punktu przez otoczenie od pola zewnętrznego (widać to z (6.95)),

(iii) podatność dielektryczna kryształu $\underline{\chi}$ nie jest równa sumie polaryzowalności cząsteczek. Ścisły związek między tymi wielkościami jest następujący:

$$\underline{\chi} = \sum_{k} \underline{\beta}_{k} \Big(\sum_{k'} \underline{\varepsilon}^{-1}_{kk'} \Big) = \sum_{k,k'} (\underline{\beta}^{-1} - \underline{L})^{-1}_{kk'} . \qquad (6.97)$$

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 dziedzinie kryształów molekularnych znaleźć można w pracach [56,57].

LITERATURA

[1] CRAWFORD F.S.Jr, Fale, t. III, Berkeley Physics Course, tłumaczenie polskie, PWN, Warszawa 1972.

[2] PURCELL E.M., Elektryczność i magnetyzm, t. II, Berkeley Physics Course, tłumaczenie polskie, PWN, Warszawa 1971.

[3] FEYNMAN R.P., LEIGHTON R.B., SANDS M., Feynmana wykłady z fizyki, t. I, cz. 2, t. II, cz. 2, tłumaczenie polskie, PWN, Warszawa 1974.

[4] NYE J.F., Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1957, tłumaczenie polskie, PWN, Warszawa 1962.

[5] BORN M., WOLF E., Principles of Optics, IVth Edition, Pergamon Press, Oxford 1968, tłumaczenie rosyjskie, Izdatielstwo Nauka, Moskva 1973.

[6] CHOJNACKI J., Krystalografia fizyczna i chemiczna, wyd. II, PWN, Warszawa 1970.

[7] HARTSHORNE N.W., STUART A., Crystals and the Polarizing Microscope, IVth Edition, E.Arnold and Co., London 1970.

[8] Fizyka chemiczna, skrypt pod red. Janiny M. Janik, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1980.

[9] ROHLEDER J.W., LUTY T., Mol.Cryst,Liq.Cryst., 5, 145 (1968).

[10] WARDZYŃSKI W., Acta Phys.Polon., A39, 21 (1971), Proc. Roy. Soc., A260, 370 (1961).

[11] ROHLEDER J.W., KUCHARSKA M., Rocz.Chem., 47 389 (1973).

[12] International Critical Tables, New York 1930, 7, 24.

[13] VERREAULT R., Z.Kristallogr., 136, 350 (1952).

[14] KUSTO W., ROHLEDER J.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 51, 215 (1979).

[15] ROUSSET W., La diffusion de la lumiére par les molecules rigides, Paris 1947.

[16] WINCHELL A.N., The Optical Properties of Organic Compounds,Academic Press, 2nd Edition, New York 1954.

[17] LE FEVRE R.J.W., Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, Vol. III, London 1965.

[18] KUSTO W.J., ROHLEDER J.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 51, 215 (1979).

[19] ATOJI M., RUNDLE R.E., J.Chem.Phys., 29, 1306 (1958).

[20] ROHLEDER J.W., Rocz.Chem., 46, 2089 (1972).

[21] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd 2, 8 Teil, 1962, s. 2-76.

[22] LIEBMANN S.P., MOSKOWITZ J.W., J.Chem.Phys., 54, 3622 (1971).

[23] ARRIGHINI G.P., GUIDOTTI C., SALVETTI O., J.Chem.Phys., 52, 1037 (1970).

[24] Gmelins Handbuch der Anorganischem Chemie, 8 Aufl., System No 28 Teil A Lief. 2, 1957, s. 386; System No 9 Lief. 2 1960, s. 639.

[25] LASHEEN M.A., ABDEEN A.M., Acta Cryst., A28, 245 (1972).

[26] LASHEEN M.A., IBRAHIM I.H., Acta Cryst., A31, 136 (1975).

[27] FARAG M.S., Acta Cryst., 7, 117 (1954).

[28] EHRLICH H.W.W., Acta Cryst., 10, 699 (1957).

[29] GROTH P., Chemische Kristallographie, Engelmann, Leipzig 1919.

[30] OKAYA Y., PEPINSKY R., Acta Cryst., 10, 324 (1957).

[31] OKAYA Y., Acta Cryst., 19, 879 (1965).

[32] TROTTER J., Acta Cryst., 14, 244, 1135 (1961).

[33] BROWN C.J., CORBRIDGE D.E.C., Acta Cryst., 7, 711 (1954).

[34] BROWN C.J., Proc.Roy.Soc., A302, 185 (1968).

[35] BROWN R.N., Acta Cryst., 14, 711 (1961).

[36] VAN DOMMEL A.J., BIJVOET J.M., Acta Cryst., 11, 61 (1958).

[37] CRUICKSHANK D.W.J., Acta Cryst., 9, 915 (1956).

[38] HARGREAVES A., HASAN RIZVI H., Acta Cryst., 15, 365 (1962).

[39] TULINSKY A., WHITE J.C., Acta Cryst., 11, 7 (1958).

[40] CROATTO U., BEZZI S., BUA E., Acta Cryst., 5, 825 (1952).

[41] MURTY B.V.R., Z.Kristallogr., 113, 445 (1960).

[42] CHU S.S.C., JEFFREY G.A., SAKURAI T., Acta Cryst., 15, 661 (1962).

[43] SAKURAI T., Acta Cryst., 15, 443 (1962).

[44] TRUEBLOOD K.N., GOLDISH E., DONOHUE J., Acta Cryst., 14, 1009 (1961)
[45] GOLDSCHMIDT G.H., LLEWELLYN F.J., Acta Cryst., 3, 294 (1950).
[46] SUTOR D.J., Acta Cryst., 11, 83 (1958).
[47] BROWN G.M., NORMENT H.G., LEVY H.A., Acta Cryst., 10, 806 (1957).
[48] DAVIES D.R., BLUM J.J., Acta Cryst., 8, 129 (1955).
[49] DUNMUR A.D., Molec.Physics, 23, 109 (1972).
[50] EWALD P.P., Ann.Phys., 64, 253 (1921).
[51] BORN M., BRADBURN M., Proc.Cambridge phil.Soc., 39, 104 (1943).
[52] CUMMINS P.G., DUNMUR D.A., MUNN R.W., Chem.Phys. Letters, 22, 519 (1973).
[53] CUMMINS P.G., DUNMUR D.A., MUNN R.W., Chem.Phys. Letters, 36, 199 (1975).
[54] LUTY T., Chem.Phys.Letters, 44, 335 (1976).
[55] CHEN F.P., HANSON D.M., FOX D., Chem.Phys.Letters, 30, 337 (1975).
[56] MUNN R.W., LUTY T., Chem.Phys., 38, 413 (1979).
[57] LUTY T., MUNN R.W., Chem.Phys., 43, 295 (1979).

7. ABSORPCJA KRYSZTAŁÓW W PODCZERWIENI

Współczesna spektroskopia jest jedną z najsilniej rozwiniętych metod eksperymentalnych, obejmującą 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 50 000 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 można znaleźć w monografii [8]. Prócz zagadnień klasycznej spektroskopii molekularnej opisano tam również zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej do określenia charakteru wiązań chemicznych, a także spektroskopię korelacyjną, zajmującą się analizą kształtu pasm absorpcyjnych.

Na początek spróbujmy odpowiedzieć na pytanie na czym polega spektroskopia i co nam ta metoda daje? Najogólniej można powiedzieć, że spektroskopia klasyczna polega na badaniu wiązki promieniowania, najczęściej monochromatycznego, która przeszła przez warstwę materiału chemicznie i fizycznie jednorodnego. Interesują nas przy tym takie cechy tej wiązki, jak jej natężenie i stan polaryzacji, a niekiedy również skład spektralny. Informacje, jakie z tych pomiarów potrafimy odczytać, dotyczą przede wszystkim położenia na skali energii stanów wzbudzonych pojedynczych molekuł lub atomów, czy też uporządkowanego zbioru tych elementów jakim jest kryształ. Dalej, możemy określić prawdopodobieństwo przejścia między stanem wzbudzonym i podstawowym, kierunek momentu przejścia absorpcyjnego w cząsteczce lub w krysztale. Badania te informują nas również o wielkości sił działających między określoną parą atomów przy rozciąganiu wiązania chemicznego między nimi, a także o naturze i wielkości oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie skondensowanej. Badania półprzewodników metodami spektroskopii służą, na przykład, do o-

kreślenia dyskretnych poziomów energetycznych, pojawiających się w wyniku wprowadzenia atomów domieszki do sieci macierzystej pierwiastka. Zastosowania analityczne metod spektroskopowych należy zaliczyć do celów praktycznych; należą do nich jakościowe i ilościowe określenia składu mieszaniny, 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 molekularnego. Będziemy rozważać tylko problemy związane z drganiami wewnętrznymi cząsteczki. Obszerne zestawienie literatury tego przedmiotu z lat 1965-1971 zawiera artykuł przeglądowy M.Szostak [16]. Poza tym położymy akcent na przedstawienie problemów bardziej charakterystycznych dla bliskiej podczerwieni, obejmującej występowanie tak zwanych nadtonów i częstości kombinacyjnych. Powodów takiego wyboru jest kilka.

Przede wszystkim trzeba zauważyć, że ten zakres spektroskopii jest znakomicie przystosowany do badania ciała stałego. Absorpcja w zakresie nadtonów i częstości kombinacyjnych jest bowiem 100 do 1000 razy słabsza od absorpcji w zakresie przejść podstawowych, wobec czego bez trudności można badać płytki o grubości 0,2 do 2 mm, łatwiejsze do uzyskania z hodowanych różnymi metodami monokryształów. Uzyskane w ten sposób rezultaty są zwykle pod względem fotometrycznym o wiele dokładniejsze, niż w innych zakresach podczerwieni. Dalszą okolicznością sprzyjającą jest podjęcie fabrycznej 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, z których wiele można znaleźć w spisie literatury podanym na końcu tego rozdziału. Znacznie słabiej natomiast reprezentowany jest w piśmiennictwie, zwłaszcza polskim, zakres bliskiej podczerwieni [16]. Problemy eksperymentalne, związane z przygotowaniem próbek, cechowaniem spektrofotometru pod względem skali fotometrycznej lub długości fal, etc., są natomiast w spektroskopii wspólne. Wobec licznych opracowań (zob. np. [9]) 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 10 000 cm^{-1} do 100 cm^{-1}. Równanie Schrödingera, opisujące względny ruch atomów cząsteczki zależy jedynie od współrzędnych jąder atomów, natomiast współrzędne położenia 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 mniej lub więcej rozdzielonych pasm absorpcyjnych, określanych za pomocą dwóch wielkości

(i) częstości maksimum pasma, zdeterminowanej przez mechanikę ruchu atomów cząsteczki, zwłaszcza przez masy poruszających się atomów i współczynniki liniowych sił sprężystych działających między nimi,

(ii) natężenia pasma, zdeterminowanego przez elektryczne własności 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 przyjmuje się, że na atom, wychylony z położenia równowagi o odcinek x działa liniowa siła sprężysta

$$F = -k\,x, \tag{7.1}$$

gdzie k jest współczynnikiem siły sprężystej. Energia potencjalna przesuniętego atomu jest proporcjonalna do kwadratu przesunięcia

$$V = \frac{1}{2} k\,x^2. \tag{7.2}$$

Model ten opisuje tak zwane drgania podstawowe, zachodzące między stanem podstawowym a stanem wzbudzonym, przy czym energie obu stanów różnią się o 1 kwant, równy energii drgań. Nie obejmuje jednak innych, obserwowanych w doświadczeniu przejść spektralnych, dla których zmiany liczby kwantowej są większe od jedności (nadtony), lub w których wzbudza się jednocześnie w cząsteczce więcej niż jedno drganie podstawowe (częstości kombinacyjne). Dla wyjaśnienia takich przejść trzeba przyjąć że energia potencjalna jest bardziej złożoną funkcją współrzędnych niż (7.2). Jeżeli rozwiniemy V w szereg względem małych przesunięć, q_k, atomów (k = 1,2,...), to możemy napisać

$$V = V_o + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial q_k}\right)_o q_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k\, \partial q_l}\right)_o q_k q_l +$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_{k,l,m} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_k\, \partial q_l\, \partial q_m}\right)_o q_k q_l q_m + \ldots \tag{7.3}$$

W rozwinięciu (7.3) możemy pominąć pierwszy człon, co odpowiada odpowiedniemu położeniu 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 (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 częstości kombinacyjnych. Bardziej złożoną zależność (7.3) energii potencjalnej od współrzędnych możemy interpretować również w ten sposób, że siły (7.1) nie mają 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 ab-

sorpcyjnego przejścia dipolowego między stanami opisywanymi funkcjami falowymi ψ_i i ψ_j, jest nieznikanie całki

$$P_{ij} = \int \psi_i^* \underline{M} \psi_j \, dx \cdot dy \cdot dz \tag{7.4}$$

przynajmniej dla jednej składowej $\underline{M}$ [6]. Jeśli ograniczymy się do przejść absorpcyjnych, to $\underline{M}$ jest operatorem momentu dipolowego cząsteczki. We współrzędnych kartezjańskich

$$\underline{M} = \sum_k e_k \underline{r}_k, \tag{7.5}$$

przy czym e_k są ładunkami wszystkich naładowanych cząstek, z których jest zbudowana molekuła, a więc elektronów i jąder, zaś $\underline{r}_k$ są wektorami określającymi ich położenia. W przejściu oscylacyjnym $\underline{M}$ 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 $\underline{M}$ można rozwinąć w szereg Taylora względem współrzędnych. Rozwinięcia takie dokonuje się najczęściej względem tzw. współrzędnych normalnych ξ, dla których energia potencjalna (7.2) jest formą kwadratową

$$\underline{M} = \underline{M}_0 + \sum_l \left(\frac{\partial \underline{M}}{\partial \xi_l}\right) \xi_l + \frac{1}{2!} \sum_{l,m} \left(\frac{\partial^2 \underline{M}}{\partial \xi_l \, \partial \xi_m}\right) \xi_l \xi_m + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{l,m,n} \left(\frac{\partial^3 \underline{M}}{\partial \xi_l \, \partial \xi_m \, \partial \xi_n}\right) \xi_l \xi_m \xi_n + \ldots \tag{7.6}$$

Podstawienie (7.6) do wyrażenia (7.4), określającego prawdopodobieństwo przejścia między stanami ψ_i i ψ_j, prowadzi do sumy pewnej liczby wyrazów, zależnej od tego, na którym miejscu zakończymy szereg (7.6). Pierwszy wyraz tej sumy, zawierający $\underline{M}_0$, decyduje o natężeniu przejścia czysto rotacyjnego, natomiast dla przejść oscylacyjnych równy jest zeru wobec ortogonalności funkcji falowych oscylatora harmonicznego. Drugi wyraz rozwinięcia podstawiony do (7.4) określa natężenie przejścia oscylacyjnego w przybliżeniu oscylatora harmonicznego. Widzimy, że 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 częstości kombinacyjnych, i to w sposób niezależny od występowania anharmoniczności mechanicznej.

Określenie natężenia przejścia absorpcyjnego według (7.4) wymaga znajomości funkcji falowych stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, a ponadto takich trudno dostępnych szczegółów budowy cząsteczki, jak kształt krzywej energii potencjalnej wzdłuż każdej współrzędnej normalnej, potrzebnych do określenia współczynników rozwinięcia (7.6). W rezultacie procedura rachunkowa zmierzająca do obliczenia natężenia przejścia jest niezwykle skomplikowana nawet dla cząsteczki swobodnej i może być zastosowana tylko w najprostszych przypadkach.

Istnieje o wiele prostszy sposób skorzystania z (7.4), polegający na zastosowaniu symetrii. Trzeba jednak od razu powiedzieć, że orzeczenia wynikające z zastosowania zasad symetrii upraszczają wynik, jaki możemy uzyskać na P_{ij}, do wartości 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 tej sprawie monografiach (zob. [1-5, 7]), zagadnienie można przedstawić następująco.

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 należy do określonej grupy punktowej, składającej się z operacji symetrii $R_1, R_2, \ldots, R_h$ takich, że konfiguracja równowagowa cząsteczki jest ich niezmiennikiem. Również kwadraty modułów funkcji falowych, opisujących stany energetyczne tej cząsteczki, muszą być niezmiennicze względem operacji symetrii tej grupy, ponieważ przedstawiają prawdopodobieństwa znalezienia elektronów w określonych elementach objętości w przestrzeni. W takim razie dla każdej funkcji falowej ψ_i, będącej rozwiązaniem równania Schrödingera dla tej cząsteczki, winien być spełniony warunek

$$R_k(\psi_i^* \psi_i) = c_k(\psi_i^* \psi_i), \tag{7.7}$$

przy czym - jeśli ψ_i jest unormowana i opisuje niezdegenerowany stan cząsteczki - musi być

$$c_k = 1. \tag{7.8}$$

Zatem w takim przypadku

$$R_k \psi_i = \pm \psi_i \tag{7.9}$$

dla wszystkich operacji grupy ($k = 1,2,\ldots h$).

Wnioskujemy z tego wyniku, że działanie 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 trzykrotna), a nawet liczba urojona. Zbiór tych liczb, zwanych charakterami otrzymany kolejno dla wszystkich operacji R_k grupy, 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 nazywana jest dwuwymiarową. Jedna z reprezentacji składa się w każdym przypadku z samych liczb +1 i nosi nazwę reprezentacji pełnosymetrycznej. Również wektorom i przesunięciom, a także obrotom, odpowiadają odpowiednie reprezentacje. Jeśli dla przykładu jako operacje symetrii wybierzemy sobie trzy płaszczyzny odbicia, prostopadłe odpowiednio do osi x,y,z, to zachowanie się, na przykład, składowej x wektora przesunięcia względem tych operacji możemy opisać charakterami odpowiednio -1, +1, +1; zbiór tych liczb stanowi fragment jednej z reprezentacji grupy punktowej D_{2h} lub C_{2h}. Postępując według tej umowy można wszystkim trzem czynnikom w (7.4) przypisać reprezentacje. Warunek nieznikania całki można wówczas przedstawić następująco:

$$\chi_i(R_k)\,\chi_M(R_k)\,\chi_j(R_k) = 1 \qquad (7.10)$$

dla każdego $k = 1,2,\ldots,h$. $\chi_i(R_k)$ jest charakterem, stanowiącym liczbowy wynik działania operacji R_k na funkcję falową ψ_i. Jedność z prawej strony dla każdego k odpowiada zbiorowi charakterów reprezentacji pełnosymetrycznej, ponieważ prawdopodobieństwo przejścia musi być niezmiennikiem operacji symetrii grupy. (7.4) zastąpiliśmy zatem wyrażeniem (7.10), noszącym nazwę pierwotnej reguły wyboru. Określa ona stany do jakich możliwe jest przejście ze stanu podstawowego, na zasadzie symetrii, a więc prowadzi do wyniku "zero-jedynkowego". Wobec tego nie daje żadnych informacji odnośnie natężenia takiego przejścia. Ponieważ stan podstawowy jest z reguły pełnosymetryczny, (7.10) prowadzi do wniosku, że przejścia mogą następować do stanów, którym odpowiada reprezentacja taka sama, jak jednej ze składowych momentu dipolowego $\underline{M}$.

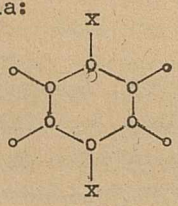
Końcowe wyniki takich rozważań przedstawia się najczęściej w postaci tabelarycznej. Niech jako przykład posłuży tab. 7.1, w której są przedstawione w sposób skrócony zbiory charakterów pogrupowane w reprezentacje nieprzywiedlne (nieredukowalne), tj. nie dające się przedstawić jako bardziej elementarne, dla grupy punktowej D_{2h}. Reprezentacje te symbolizują dopuszczalne typy symetrii drgań cząsteczek o symetrii D_{2h}, na przykład benzenu podstawionego w położeniach para dwoma jednakowymi atomami chlorowca $p\text{-}C_6H_4X_2$. Zgodnie z rzędem grupy $h = 8$, możemy mieć osiem różnych reprezentacji A_g, A_u, ..., B_{3g}, według podanych w tabeli i ogólnie przyjętych oznaczeń. W tabeli podane są jedynie charak-

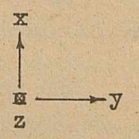
Tabela 7.1

Typy symetrii i liczba drgań aktywnych w widmie podczerwieni oraz w widmie Ramana cząsteczki p-$C_6H_4X_2$

Typ symetrii	Główne elem. 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	$\underline{e}_z$	na
B_{2u}	-1	1	1	T_x	5	$\underline{e}_x$	na
B_{3u}	-1	-1	1	T_y	5	$\underline{e}_y$	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 - drganie 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 wszystkich atomów cząsteczki w określonym kierunku,
R - rotacja wszystkich atomów cząsteczki wokół określonej osi,
p - drganie spolaryzowane,
dp - drganie niespolaryzowane,
na - drganie nieaktywne,
$\underline{e}$ - wektor jednostkowy w kierunku momentu przejścia.

tery głównych elementów symetrii (generatorów). Można je uzupełnić bez trudu do pełnego zbioru charakterów każdej reprezentacji. W tym celu trzeba uzupełnić wpierw zbiór operacji symetrii tej grupy

$$C_{2z},\ C_{2x},\ P_z,\ C_{2y},\ P_x,\ P_y,\ C_i,\ E.$$

E jest tu symbolem operacji tożsamości, której odpowiada macierz jednostkowa. Kolejność występowania operacji jest w zasadzie dowolna, ale

raz ustalona musi być dalej przestrzegana. Korzystając z zasad mnożenia operacji widzimy, na przykład, że $\chi(C_{2y}) = \chi(C_{2z}) \cdot \chi(C_{2x})$, lub $\chi(C_{2x}) \cdot \chi(P_x) = \chi(C_i)$, itd. Wobec tego pełna reprezentacja odpowiadająca na przykład typowi drgania B_{2u}, składa się z charakterów

$$\Gamma(B_{2u}) = (-1, 1, 1, -1, -1, 1, -1, 1).$$

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). Ścisłe zasady tworzenia reprezentacji cząsteczek Γ_m można znaleźć w przytoczonej literaturze ([1-5]), a pokrótce przedstawiają się one następująco.

Każdemu z atomów cząsteczki odpowiadają 3 stopnie swobody, zatem cząsteczka jako zbiór n atomów ma 3n stopni swobody ruchu. Z tej liczby 3 są translacyjnymi stopniami swobody cząsteczki jako całości, a 3 (cząsteczka nieliniowa) lub 2 (cząsteczka liniowa) odpowiadają obrotom cząsteczki jako całości; częstość takich ruchów wynosi zero. W rezultacie dla cząsteczki nieliniowej możemy mieć 3n - 6, a dla liniowej 3n - 5 wewnętrznych stopni swobody, którym odpowiadają drgania normalne atomów o określonych częstościach. Jak konstruuje się charaktery wszystkich 3n rodzajów ruchu? Po pierwsze, charakterem dla określonego elementu symetrii jest 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, bowiem elementy macierzy transformacji dla innych atomów nie leżą na przekątnej macierzy, a więc nie wnoszą udziału do charakteru. Patrząc na cząsteczkę $p\text{-}C_6H_4X_2$ możemy łatwo dostrzec, że w płaszczyźnie symetrii P_y leżą cztery atomy, zatem dla P_y charakter wyniesie $\chi(P_y) = 4$. Na osi C_{2y} oraz w centrum symetrii C_i nie ma natomiast żadnego atomu, zatem ich charakterami będą $\chi(C_{2y}) = \chi(C_i) = 0$. Na każdy atom cząsteczki przypada dla operacji tożsamości E charakter 3, zatem łącznie będziemy mieć $\chi(E) = 36$. Pełny zbiór charakterów reprezentacji Γ_m przedstawia się następująco:

$$\Gamma_m = (0, -4, 12, 0, 0, 4, 0, 36).$$

Udział jednego atomu w charakterach reprezentacji przywiedlnej dla operacji symetrii, występujących w spektroskopii molekularnej, zestawiony jest w tab. 7.2. Możemy teraz zastanowić się nad sposobem rozbicia Γ_m na reprezentacje nieprzywiedlne. Zadanie to może być rozwiązane za pomocą jednego z fundamentalnych twierdzeń teorii grup: liczba $n(\Gamma_k)$ re-

prezentacji nieredukowalnych Γ_k, jaka zawiera się w danej reprezentacji redukowalnej Γ_m, wynosi

$$n(\Gamma_k) = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^{h} \chi_j(\Gamma_k)\, \chi_j(\Gamma_m), \quad k = 1,2,\ldots,h, \tag{7.11}$$

Tabela 7.2

Udział w charakterach reprezentacji przywiedlnej cząsteczki Γ_m jednego atomu, którego położenie jest niezmiennicze względem operacji symetrii R [2]

Operacje "właściwe" R	χ_R	Operacje "niewłaściwe" R	χ_R
$E = (C_1)^k$	3		
$(C_2)^1$	-1	$\sigma = (S_1)^1$	1
$(C_3)^1$, $(C_3)^2$	0	$i = (S_2)^1$	-3
$(C_4)^1$, $(C_4)^3$	1	$(S_3)^1$, $(S_3)^2$	-2
$(C_6)^1$, $(C_6)^5$	2	$(S_4)^1$, $(S_4)^3$	-1
		$(S_6)^1$, $(S_6)^5$	0

Ogólnie

$(C_n)^k$ $1 + 2\cos(2\pi k/n)$ $(S_n)^k$ $-1 + 2\cos(2\pi k/n)$

przy czym h jest rzędem grupy. Jeśli reprezentacje potraktujemy jako wektory kolumnowe h wymiarowe, to (7.11) nie jest niczym innym, jak 1/h częścią wartości iloczynu skalarnego wektora $\underline{\Gamma}_k$ i wektora $\underline{\Gamma}_m$

$$n(\Gamma_k) = \frac{1}{h}\, \underline{\Gamma}_k^T \cdot \underline{\Gamma}_m. \tag{7.12}$$

(7.11) i (7.12) napisaliśmy w pewnym uproszczeniu; zakładamy, że wszystkie charaktery są liczbami rzeczywistymi.

Korzystając z (7.12) spróbujmy obliczyć, ile możemy mieć sposobów ruchu o symetrii, na przykład, B_{2u} w 12-atomowej cząsteczce o symetrii D_{2h}. Otrzymujemy

$$n(B_{2u}) = \frac{1}{8}(0 - 4 + 12 + 0 + 0 + 4 + 0 + 36) = 6.$$

Ostatnim wreszcie zadaniem jest uzyskanie odpowiedzi na pytanie, do jakich reprezentacji należą ruchy o częstości zerowej. Składowe wek-

tora momentu przejścia $\underline{M}$ transformują się tak, jak współrzędne x,y,z. Po dokonaniu niewielkich obliczeń okaże się, na przykład, że

$$\Gamma(x) = (-1\ 1\ 1\ -1\ -1\ 1\ -1\ 1) = \Gamma(B_{2u}).$$

Następnie, postępując w ten sposób, dochodzimy do wniosku, że $\Gamma(y) = \Gamma(B_{3u})$ oraz $\Gamma(z) = \Gamma(B_{1u})$. Wyniki te oznaczają jednocześnie, że jedynie dozwolone przejścia absorpcyjne cząsteczki o symetrii D_{2h} muszą należeć do jednej z tych trzech reprezentacji: B_{2u} (kierunek momentu przejścia wzdłuż osi x cząsteczki), $B_{3u} \| y$ i $B_{1u} \| z$ (tab. 7.1).

Można pokazać ([2]), że reprezentacje odpowiadające ruchom rotacyjnym tworzy się tak, jak dla iloczynów współrzędnych. Dla obrotu, na przykład, 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 sześciu reprezentacji odpowiadających ruchom o częstości zero znajdujemy w końcu, że liczba możliwych w podczerwieni przejść absorpcyjnych wynosi 13, w tym 5 częstości należy do reprezentacji $B_{2u} \| x$, 5 jest typu $B_{3u} \| y$ oraz 3 są typu $B_{1u} \| z$

$$\Gamma_m = 5\,\Gamma(B_{2u}) + 5\,\Gamma(B_{3u}) + 3\,\Gamma(B_{1u}).$$

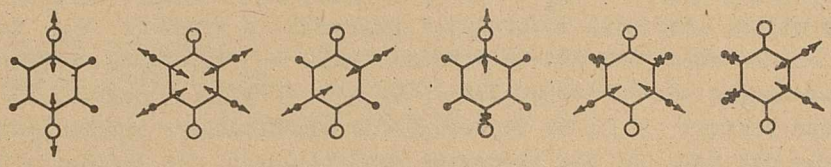
Warto przypomnieć w tym miejscu, że zastosowana reguła wyboru, oparta na pojęciu symetrii, pozwala wprawdzie przewidzieć liczbę drgań normalnych każdej cząsteczki i kierunki momentów przejścia w umownym układzie współrzędnych (współrzędne symetrii), lecz nic nie mówi o ich częstościach i natężeniu. Może się więc okazać, że nie każde z dozwolonych drgań normalnych uda nam się odszukać w widmie absorpcyjnym cząsteczki.

Nie będziemy się tu zajmowali szczegółowo problemem częstości oraz formy ruchu, pod którą rozumiemy zbiór przesunięć poszczególnych atomów należący do określonej współrzędnej normalnej i opisywany ogólnie przez określony typ symetrii. Zagadnienie to należy do dynamiki cząsteczki, a jego przedstawienie można znaleźć w wielu monografiach poświęconych spektroskopii cząsteczki swobodnej. Godna polecenia jest monografia Wilsona, Decciusa i Crossa [2], a także monografia Willisa i Pryora [13], w której w sposób nowoczesny przedstawiono dynamikę ruchu w zwartym zapisie. Równania ruchów poszczególnych atomów prowadzą do typowego zagadnienia własnego w tym sensie, że jego rozwiązanie pozwala osiągnąć dwa cele jednocześnie. Pierwszym z nich jest wyznaczenie częstości własnych zbioru atomów, jakim jest cząsteczka, drugim - wyznaczenie odpowiadających im wektorów własnych, zawierających informację o kierunkach przesunięć atomów, uczestniczących w danym drganiu normalnym. Przykłady ta-

Tabela 7.3

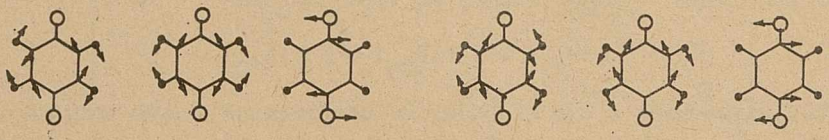
Typy drgań normalnych (1/2 możliwych) pochodnych benzenu, para-C_6H_4-X_2, według [17]

A. Drgania walencyjne



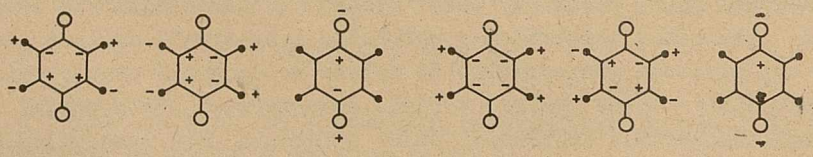
A_g	A_g	B_{1g}	B_{2u}	B_{2u}	B_{3u}
Kierunek zmian momentu dipolowego					
0	0	0	e_x	e_x	e_y

B. Drgania deformacyjne płaskie



B_{1g}	A_g	B_{1g}	B_{3u}	B_{2u}	B_{3u}
0	0	0	e_y	e_x	e_y

C. Drgania deformacyjne niepłaskie



B_{3g}	B_{2g}	B_{3g}	B_{1u}	A_u	B_{1u}
0	0	0	e_z	0	e_z

kich rozwiązań dla cząsteczki o symetrii D_{2h}, zaczerpnięte z pracy [17] podane są w tab. 7.3. Realność uzyskanego zbioru częstości - w rozumieniu jego zgodności z doświadczeniem - zależy w pierwszym rzędzie od zna-

jomości wielkości zmiany sił międzyatomowych, przypadających na jednostkę przesunięcia liniowego lub na jednostkę zmiany kąta między wiązaniami chemicznymi. Współczynniki te mają sens fizyczny analogiczny do współczynnika liniowej siły sprężystej w (7.1) i decydują również o zmianie momentu dipolowego w czasie przejścia optycznego (7.6), a więc mają zasadnicze znaczenie dla natężenia tego przejścia.

Jeśli spojrzeć na którykolwiek z "obrazków" w tab. 7.3, ilustrujących drgania normalne, to spostrzeżemy, że w ruchu 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 nie ulega zatem zmianie z biegiem czasu.

Być może, iż spektroskopia molekularna nie cieszyłaby się takim zainteresowaniem i wielostronnością zastosowań, gdyby prócz drgań normalnych nie istniały jeszcze tak zwane częstości charakterystyczne. Mówimy o nich wówczas, gdy cząsteczka zawiera jeden samotny oscylator, na przykład grupę -OH lub $-NH_2$, który zatem nie może ulegać narzuconemu przez symetrię sprzężeniu z innymi identycznymi oscylatorami w cząsteczce. 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 charakterystyczna oscylatora jest w znacznym stopniu niezależna od tego, w jakiej cząsteczce oscylator ten występuje. Dalej omówimy tę tezę dokładniej. Zgodnie z ogólnymi zasadami dla oscylatora typu -XH mamy $3 \cdot 2 - 3 = 3$ drgania charakterystyczne; jedno z nich będzie odpowiadać periodycznej zmianie długości wiązania X-H, dwa pozostałe polegać będą na zginaniu tego wiązania (drgania deformacyjne). Dla grupy takiej jak $-NH_2$ będziemy mieli 6 częstości charakterystycznych. W celu znalezienia ich symetrii można rozumować analogicznie jak dla całej cząsteczki, lecz należy zastosować pojęcie lokalnej grupy punktowej symetrii (C_{2v}). Niektóre z częściej spotykanych częstości charakterystycznych podane są w tab. 7.4 (według [18]). Istnieją również dzieła specjalistyczne, poświęcone spektroskopii określonej grupy związków, na przykład ugrupowaniom amidowym [10] lub związkom koordynacyjnym [11].

7.2. Spektroskopia nadtonów i częstości kombinacyjnych

Przejdziemy z kolei do określenia symetrii nadtonów, która w jakiś sposób winna wynikać ze znajomości symetrii jednokwantowych przejść pod-

Tabela 7.4

Częściej spotykane częstości charakterystyczne oscylatorów dwu- i trójatomowych aktywne w podczerwieni, zaczerpnięte z [18]

Zakres liczb falowych cm^{-1}	Grupa
A Drgania walencyjne	
3550 - 3700	-OH[1)]
2950 -(3600)	-OH, -NH[2)]
3300 - 3500	$-NH_2$
2670 - 2700	-OD
2750 - 3300	-CH
1620 - 1830	-C=O
1640 - 1760	-C=N, -C=C
1480 - 1560	$-NO_2$
900 - 1300	-C-C-, -C-N-
1000 - 1400	-C-F
600 - 850	-C-Cl
500 - 750	-C-Br
B. Drgania deformacyjne	
1480 - 1640, 700 - 900	-NH
1300 - 1480, 600 - 900	-CH
1200 - 1450	-CH
1580 - 1650	$-NH_2$
1340 - 1380, 830 - 920	$-NO_2$

1) Częstość grupy swobodnej.

2) W grupach uczestniczących w wiązaniu wodorowym występuje obniżenie tej częstości zależnie od energii wiązania.

stawowych. W dalszym ciągu będziemy się zajmować cząsteczką swobodną, a więc tak zwanym problemem drgań wewnętrznych.

Zasady symetrii wprowadził do przejść kombinacyjnych i nadtonów po raz pierwszy Tisza [19], a przejrzyste przedstawienie tego problemu można znaleźć na przykład w [2]. Zauważmy, że metody teorii grup są zupełnie ogólne, a więc winny się stosować do poziomów czy przejść energe-

tycznych nie tylko oscylatora harmonicznego, lecz 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 oscylator anharmoniczny, można przedstawić w postaci liniowej kombinacji ψ_v

$$\psi = \sum_v a_v \psi_v, \tag{7.13}$$

co uzasadnia stosowanie się również ψ do tych samych zasad symetrii. Z kolei funkcję falową opisującą wzbudzony stan v_k elementarnego oscylatora harmonicznego, któremu odpowiada współrzędna normalna Q_k, możemy zapisać w następujący sposób [2]:

$$\psi(v_k, \xi_k) = N(v_k) e^{-\frac{1}{2}\xi_k^2} H(v_k, \xi_k), \tag{7.14}$$

przy czym $N(v_k)$ jest czynnikiem normalizacyjnym, zaś $H(v_k, \xi_k)$ wielomianem Hermitte'a stopnia v_k. Zmienna ξ_k odgrywa rolę pomocniczą

$$\xi_k = \gamma_k^{1/2} Q_k, \quad \gamma_k = \frac{4\pi^2 \nu_k}{h}, \tag{7.15}$$

zaś ν_k jest liniową częstością drgań. Jak wiadomo ([2]), wielomian Hermitte'a jest funkcją albo wyłącznie parzystych potęg Q_k (dla v_k parzystego), albo wyłącznie nieparzystych potęg Q_k (dla v_k nieparzystego). W szczególności

$$H(0, \xi_k) = 1, \quad H(1, \xi_k) = 2\xi_k, \quad H(2, \xi_k) = 2\xi_k^2 - 2.$$

W takim razie funkcja falowa stanu podstawowego oscylatora

$$\psi(0, \xi_k) = N(0) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_k^2\right),$$

jest pełnosymetryczna, zaś funkcja jednokwantowego stanu wzbudzonego

$$\psi(1, \xi_k) = N(1) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_k^2\right) \cdot Q_k$$

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

$$G(\xi_1,\ldots,\xi_r) = \exp \sum_{k=1}^{r} (-\frac{1}{2}\xi_k^2). \tag{7.17}$$

Stan ten jest, oczywiście, również pełnosymetryczny, ponieważ (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 (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

$$R\left\{H(2n+1, \xi_k)\right\} = R\left\{H(1, \xi_k)\right\}, \tag{7.19}$$

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 przejść wzbudzonych typu, na przykład, $v_j \neq 0$, $v_k \neq 0$, którym odpowiadają częstości kombinacyjne. Wybierając konkretnie $v_j = 1$, $v_k = 1$, możemy napisać funkcję falową dla stanu wzbudzonego następującej postaci:

$$\psi(0,\ldots 1,\ldots 1,\ldots\xi_1,\ldots\xi_r) = N(0,\ldots 1,\ldots 1,\ldots 0)\cdot G(\xi_1,\ldots\xi_R)\cdot Q_j\cdot Q_k \tag{7.20}$$

W tym przypadku funkcja falowa transformuje się tak, jak iloczyn współrzędnych. Jeśli zatem współrzędnej Q_j odpowiada reprezentacja Γ_j, a współrzędnej Q_k reprezentacja Γ_k, to częstości kombinacyjnej odpowiadać będzie reprezentacja Γ_e

$$\Gamma_e = \Gamma_j \otimes \Gamma_k. \tag{7.21}$$

$\otimes$ oznacza tu iloczyn prosty obu reprezentacji. Działania te wykonujemy w ten sposób, że charakter Γ_j dla operacji R_i mnożymy przez charakter reprezentacji Γ_k dla tej samej operacji; wynik jest charakterem reprezentacji Γ_e dla operacji R_i

$$\chi_e(R_i) = \chi_j(R_i)\cdot\chi_k(R_i), \quad i = 1,2,\ldots,h. \tag{7.22}$$

W przypadku niezdegenerowanym zawsze mamy trzy dopuszczalne kierunki momentu przejścia, odpowiednio równoległe do osi x,y,z układu współrzędnych, związanych sztywno z cząsteczką. Nadtony i częstości kombinacyjne możemy więc skrótowo zapisywać za pomocą trójki liczb (l m n);dla przykładu (0 2 0) oznacza pierwszy nadton jakiejkolwiek częstości, której odpowiada przejście o symetrii B_{3u} i moment przejścia równoległy do y. Dla takiej cząsteczki widzimy z (7.21), że, na przykład, częstość kombinacyjna (1 1 0) jest dozwolona, ponieważ $\Gamma(B_{2u}) \times \Gamma(B_{3u}) = \Gamma(B_{1u})$. Co więcej, łatwo dostrzec, że w widmie częstości kombinacyjnych może pojawić się udział przejść zabronionych jako przejścia jednokwantowe. Mamy, na przykład,

$$\Gamma(A_g) \otimes \Gamma(B_{1u}) = \Gamma(B_{1u}),$$

a więc takiemu przejściu towarzyszy wzbudzenie drgania pełnosymetrycznego, zabronionego w podczerwieni jako przejście $0 \rightarrow 1$.

Określenie symetrii nadtonu jest trochę bardziej skomplikowane, jeśli przejście podstawowe a zatem i stan wzbudzony wykazują degenerację. W takim przypadku stanowi wzbudzonemu $v > 1$ odpowiada pewna reprezentacja redukowalna. Jeśli częstość podstawowa jest podwójnie zdegenerowana, to charaktery reprezentacji, odpowiadającej przejściu $0 \rightarrow v$ można obliczyć z wzoru [2]

$$\chi_v(R) = \frac{1}{2}\left\{\chi(R)\chi_{v-1}(R) + \chi(R^v)\right\}, \tag{7.23}$$

przy czym v oznacza liczbę kwantową stanu wzbudzonego, R kolejno każdą operację symetrii grupy punktowej, zaś R^v jest v-tą potęgą tej operacji. Uważamy przy tym, że

$$\chi_1(R) = \chi(R), \quad \chi_0(R) = 1 \quad \text{oraz} \quad \chi_{-k}(R) = 0. \tag{7.24}$$

Przy zachowaniu tych samych oznaczeń charaktery reprezentacji, odpowiadającej nadtonowi trzykrotnie zdegenerowanej częstości podstawowej, obliczamy z zależności

$$\chi_v(R) = \frac{1}{3}\left(2\chi(R)\chi_{v-1}(R) + \frac{1}{2}\left\{\chi(R^2) - [\chi(R)]^2\right\}\chi_{v-2}(R) + \chi(R^v)\right). \tag{7.25}$$

Zastosowanie tych wzorów wyjaśnimy na konkretnym przykładzie. Grupa punktowa D_{2h} nie jest do tego celu odpowiednia, ponieważ wszystkie jej reprezentacje są jednowymiarowe, zatem częstości podstawowe i nadtony nie wykazują degeneracji. Wybierzmy więc dla przykładu grupę D_4, ósmego rzędu (h = 8), przedstawioną skrótowo w tab. 7.5. Prócz jednowymia-

Tabela 7.5

Reprezentacje nieprzywiedlne A,B,E oraz reprezentacje nadtonów χ_v, 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''	
R^4	E	E	E	E	E	
(R)	2	0	-2	0	0	
(R^2)	2	-2	2	2	2	
(R^3)	2	0	-2	0	0	
(R^4)	2	2	2	2	2	
2	3	-1	3	1	1	$A_1 + B_1 + B_2$
3	4	0	-4	0	0	2E
4	5	1	5	1	1	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

rowych reprezentacji A_1, A_2, B_1 i B_2 mamy jedną dwuwymiarową typu E. Zajmiemy się symetrią nadtonów $v = 0 \longrightarrow v = 2$, $0 \longrightarrow 3$ i $0 \longrightarrow 4$ częstości podstawowej o takiej symetrii. Przed zastosowaniem wzoru (7.23) musimy wpierw znaleźć operacje, odpowiadające potęgom wszystkich operacji grupy, a więc R^2, R^3 i R^4. Zadanie to nie nastręcza szczególnych trudności, również znalezienie charakterów $\chi(R^v)$ na podstawie $\chi(R)$ nie wymaga komentarza. Po tych przygotowaniach można już obliczyć charaktery reprezentacji $\chi_v(R)$. Widzimy, że dla przejścia $0 \longrightarrow v$ 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 zdegenerowany poziom wzbudzony nadtonu ulega rozszczepieniu na 3 poziomy wskutek drobnych

różnic energii, towarzyszących anharmoniczności. Rozszczepienie to jest jednak na ogół małe i rzadko kiedy udaje się dla przejścia $0 \longrightarrow 2$ zaobserwować trzy osobne częstości. Interesujący jest przy tym fakt, że anharmoniczność znosi degenerację: wszystkie trzy składowe reprezentacje są jednowymiarowe. Podobne własności ma reprezentacja $\Gamma(4)$, natomiast $\Gamma(3)$ rozszczepia się na dwie reprezentacje dwuwymiarowe.

Symetrię częstości kombinacyjnych, niezależnie od tego, czy uczestniczą w nich poziomy energetyczne zdegenerowane czy nie, można znaleźć według (7.12). Roszerzenie tej zasady dla trzech czynników można zapisać w następujący sposób:

$$\Gamma_e = \Gamma_j \otimes \Gamma_k \otimes \Gamma_l. \tag{7.26}$$

Przejdźmy obecnie do przedyskutowania energii i częstości drgań oscylatora. W przybliżeniu drgań harmonicznych energia całkowita oscylatora wyraża się dobrze znanym 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, co odpowiada zmianie liczby kwantowej o ± 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 $1 \longrightarrow 2$, a tym bardziej $2 \longrightarrow 3$, itd. Aby pojawiła się taka linia, pewna liczba oscylatorów musi się znaleźć w stanie o energii $E(1) = \frac{3}{2}\,hc\tilde{\nu}_0$ $E(2) = \frac{5}{2}\,hc\tilde{\nu}_0$, etc. Jeśli zażądamy, by przy liczbie falowej przejścia $\tilde{\nu} = 1000\ cm^{-1}$ tylko 10% oscylatorów miało energię $E(1)$, to zgodnie z rozkładem statystycznym Maxwella stan ten może być osiągnięty w temperaturze blisko 1000 K - nie każdy oscylator "wytrzyma" taką temperaturę.

Jeśli w rozwinięciu energii potencjalnej (7.3) zachowamy również czwarty człon, 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 (7.30); pełniejsze rozwinięcie jest jednak raczej rzadko stosowane. W miejsce energii stanu energetycznego $E(v)$, wyrażonej w dżulach, wprowadza się zwykle w spektroskopii wielkość $G(v) = E(v)/hc$, wyrażoną w cm^{-1} i do niej proporcjonalną. Oznaczając ν_0/c przez ω_e, możemy (7.30) napisać w postaci

$$G(v) = \omega_e(v + \tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \tfrac{1}{2})^2 . \qquad (7.31)$$

ω_e jest wielkością rachunkową, odpowiadającą fikcyjnej liczbie falowej przejścia $0 \rightarrow 1$ dla $x_e = 0$; 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 w zasadzie wyznaczyć z obserwowanych liczb falowych przejść $0 \rightarrow 1$ i $0 \rightarrow 2$ oscylatora.

W zapisie (7.32) różnica $G(v+1) - G(v)$ wyraża wprost liczbę falową linii odpowiadającej przejściu oscylatora między sąsiednimi stanami v, $v+1$.

$$G(v+1) - G(v) = \omega_e[1 - 2x_e(v+1)] . \qquad (7.32)$$

Wzór (7.30) wskazuje, że poziomy energetyczne oscylatora anharmonicznego nie są równoodległe, lecz zagęszczają się w pobliżu pewnej wartości energii, oznaczanej względem minimum potencjału literą 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 ($v = 0$)

$$D_0 = hc\left\{G(\infty) - G(0)\right\} = D_e - hc\,G(0). \qquad (7.33)$$

Rozwiązanie równania Schrödingera dla potencjału anharmonicznego prowadzi nie tylko do zmiany energii poziomów dozwolonych, lecz także do modyfikacji reguły wyboru. Oprócz przejść $v \rightarrow v\pm1$, takich samych jak dla oscylatora harmonicznego, możliwe są również przejścia $v \rightarrow v\pm2$, $v \rightarrow v\pm3$, etc., prowadzące do nadtonów. Przy jednoczesnej zmianie dwóch lub więcej liczb kwantowych należących do dwóch lub więcej różnych współrzędnych normalnych, pojawiają się częstości kombinacyjne. Przejściu $0 \rightarrow v$ towarzyszy linia absorpcyjna o liczbie falowej

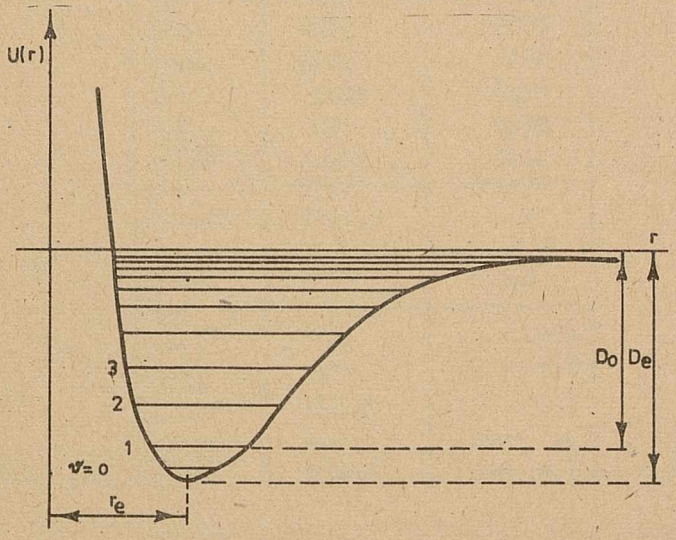
$$G(v) - G(0) = \tilde{\nu}(0 \rightarrow v) = v\,\omega_e\left\{1 - x_e(v+1)\right\}. \qquad (7.34)$$

Anharmoniczność powoduje, że częstość takiego przejścia jest mniejsza niż $v\,\omega_e$. Ponieważ zwykle spotykane współczynniki anharmoniczności mieszczą się w granicach

$$0{,}01 < x_e < 0{,}05 \qquad (7.35)$$

różnica ta wynosi kilka procent ω_e. Częstości kombinacyjne, zwłaszcza jednokwantowe kombinacje częstości podstawowych, są znacznie mniej anharmoniczne tak, że z zupełnie dobrym przybliżeniem możemy napisać

$$\omega_e^{(h)} = \omega_e^{(1)} \pm \omega_e^{(2)} \pm \omega_e^{(3)} \pm \ldots \qquad (7.36)$$



Rys. 7.1. Krzywa energii potencjalnej i stany energetyczne oscylatora anharmonicznego

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 [20]. Na podstawie tych informacji obliczono x_e oraz ω_e. Zgodnie z (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 stałych ω_e możemy obliczyć, że

$$\frac{\omega_e(OH)}{\omega_e(OD)} = \frac{3851}{2810} = 1{,}370.$$

Z drugiej strony częstość drgań prostego oscylatora, składającego się z dwóch atomów o skończonych masach m_1 i m_2, połączonych wiązaniem chemicznym o współczynniku liniowej siły sprężystej równym k, wynosi $\omega_e = (k/\mu)^{1/2}$,

Tabela 7.6

Zbiór stanów energetycznych i liczby falowych drgań oscylatorów OH i OD w cząsteczkach odpowiednio CH_3OH i CH_3OD [20], cm^{-1}

G(V)	CH_3OH	CH_3OD
G(0)	1904	1394
G(1)	5585	4113
G(2)	9095	6742
G(3)	12435	9279
G(4)	15604	11726
G(5)	18603	14083
x_e	0,0221	0,0161
ω_e	3851	2810
$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 1)$	3681	2719
$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 2)$	7191	5348
$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 3)$	10531	7875
$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 4)$	13700	10332
$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 5)$	16699	12689

gdzie

$$\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-2} \tag{7.37}$$

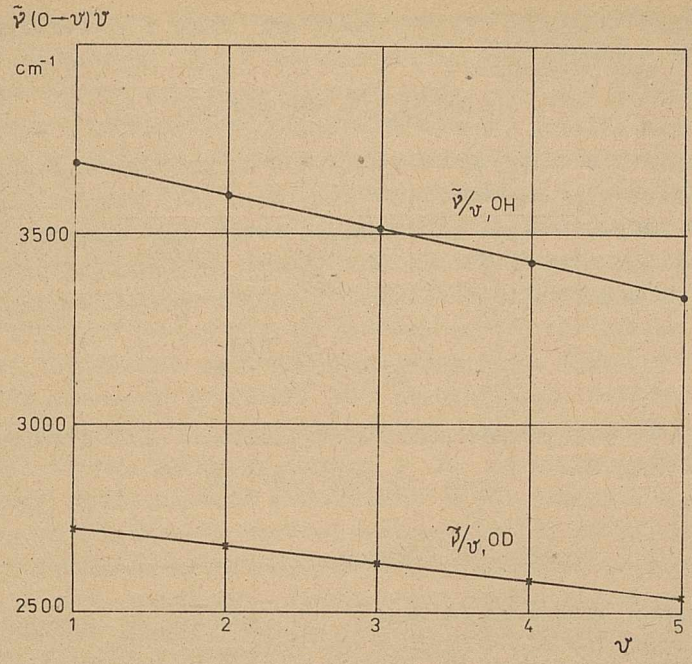
jest masą zredukowaną układu. Przyjmując, że k jest takie samo dla obu oscylatorów, otrzymujemy

$$\frac{\omega_e(OH)}{\omega_e(OD)} = \left(\frac{\mu_{OD}}{\mu_{OH}}\right)^{1/2} = \left(\frac{34}{18}\right)^{1/2} = 1{,}374.$$

Zupełnie dobra zgodność obu liczb świadczy o tym, że w drganiu uczestniczą tylko atomy H lub D i atom O, tj. resztę cząsteczki (CH_3) możemy pominąć. Przykład ten stanowi ilustrację dobrze izolowanej częstości charakterystycznej.

Krzywą energii potencjalnej podaną na rys. 7.1 można również przedstawić analitycznie. Najczęściej używanym przybliżeniem tej krzywej jest funkcja Morse'a

$$V(r) = D_e \left\{1 - \exp\left[-a(r - r_e)\right]\right\}^2 \tag{7.38}$$



Rys. 7.2. Ilustracja liniowej zależności $\tilde{\nu}(0\rightarrow v)/v$ od v dla kolejnych nadtonów $\tilde{\nu}$(OH) i $\tilde{\nu}$(OD), według danych [20]

zawierające 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 [21]

$$G(v)_M = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \frac{\omega_e^2 hc}{4D_e}(v + \frac{1}{2})^2 . \qquad (7.39)$$

Po porównaniu współczynników drugiego członu w (7.39) i (7.31) widzimy, że

$$D_e = \frac{\omega_e\, hc}{4x_e} . \qquad (7.40)$$

(7.40) pozwala ocenić energię wiązania obu atomów, tworzących oscylator, z danych spektroskopowych: częstości harmonicznej ω_e i współczynnika anharmonicznego x_e. Korzystając z danych tabeli 7.1 możemy obliczyć, że

$$D_e(OH) = D_e(OD) = 521 \text{ kJ/mol}.$$

Rzeczywista, średnia wartość energii wiązania OH w 0 K jest jednak trochę mniejsza i wynosi [22]

$$D_e(OH)_{eksp} = 458 \text{ kJ/mol}.$$

Różnica ta nie jest przypadkowa. Wzór (7.40) prowadzi z reguły do zawyżonych wartości D_e, co świadczy o tym, że (7.38) jedynie w przybliżeniu opisuje krzywą energii potencjalnej oscylatora anharmonicznego. Mimo to przybliżenie takie jest często bardzo użyteczne, a potrzebną w nim stałą a można obliczyć również z danych spektroskopowych

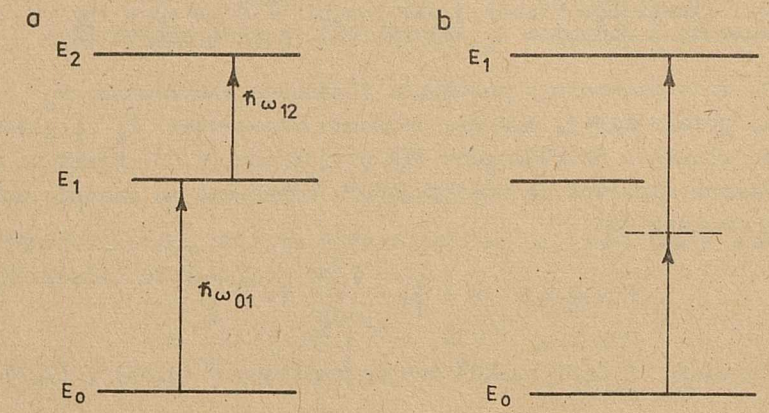
$$a = \omega_e c \pi \left(\frac{2\mu}{D_e}\right)^{1/2}. \qquad (7.41)$$

Podstawienie liczbowych wartości dla wiązania OH prowadzi do wyniku

$$a(OH) = 2{,}181 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}.$$

7.3. Bezodrzutowa spektroskopia wielofotonowa

Współczesne wprowadzenie lasera doprowadziło do licznych interesujących eksperymentów nad absorpcją wielofotonową w obszarze optycznym.



Rys. 7.3. Schemat dwufotonowego przejścia w cząsteczce (a), i dwufotonowego przejścia bez odrzutu (b)

Mówimy o niej wtedy, gdy pochłonięciu ulegają dwa lub więcej fotonów o jednakowej energii równocześnie. Ten rodzaj absorpcji należy odróżnić od zwykłej absorpcji dwufotonowej, która polega na kolejnym pochłonięciu dwóch kwantów energii. Sytuację taką mamy przedstawioną na rys.7.3a. Po pochłonięciu kwantu $\hbar\omega_{01}$ układ przechodzi do stanu wzbudzonego o energii E_1, skąd może przejść do E_2 po pochłonięciu następnego

kwantu energii $\hbar\omega_{12}$, jeśli ten drugi proces "zastanie" obiekt kwantowy w stanie wzbudzonym E_1. W tym paragrafie $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$ oznaczać będzie częstość kątową przejścia absorpcyjnego, zaś $\hbar = h/2\pi$; ω_{01} nosi nazwę częstości rezonansowej. Układ może również przejść od razu ze stanu podstawowego do stanu E_2 przez pochłonięcie dwóch fotonów, przy czym taka absorpcja może być badana przy zastosowaniu 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 bierze udziału żaden pośredni rzeczywisty poziom energetyczny (rys. 7.3b). W celu wzbudzenia takiej absorpcji potrzebne jest użycie lasera strojonego, ponieważ częstość przejścia $(E_1 - E_0)/2\hbar$ tylko przypadkowo będzie odpowiadać częstości lasera atomowego. Powrót z E_1 do stanu podstawowego odpowiada emisji promieniowania o częstości $E_1/\hbar$, znacznie różniącej się od częstości wzbudzenia, co ułatwia rozpoznanie tej emisji oraz ilościowe jej zbadanie. Jednoczesna emisja dwóch jednakowych fotonów powoduje zniesienie odrzutu cząsteczki, dzięki czemu bardzo znacznemu podwyższeniu ulega zdolność rozdzielcza eksperymentu; poszerzenie Dopplera w zwykłej absorpcji jest 100-1000 razy większe od naturalnej szerokości linii absorpcyjnej.

Żeby móc zastosować ten sposób wzbudzania w spektroskopii wysokiej rozdzielczości trzeba dysponować laserem, którego wiązka ma szerokość spektralną co najwyżej taką, jak naturalna szerokość linii, to jest co najwyżej 10 MHz. W tym celu laser musi pracować na pojedynczym modusie podłużnym. Jeśli tylko spektralna szerokość wiązki nie jest zbyt duża, to moc lasera może być niewielka, zwłaszcza w absorpcji rezonansowej. Między stanem podstawowym a rezonansowym przejścia zachodzą we wszystkich cząsteczkach, co oznacza duże natężenie sygnału. Obliczono, że w takim przypadku do obserwacji absorpcji wystarcza wzbudzenie o mocy 1 kW/cm^2.

Bezodrzutowe przejścia absorpcyjne możliwe są, oczywiście, zarówno w obszarze nadfioletowym, jak i w podczerwieni. Możliwość ich wystąpienia nie zależy również od tego, czy interesująca nas cząsteczka jest w fazie gazowej, czy też we wnętrzu kryształu. Doświadczenia, wykonane w ciągu ostatnich dziesięciu lat dotyczą jednak wyłącznie cząsteczki swobodnej, aczkolwiek nie ulega wątpliwości, że ich wykonanie dla stanu krystalicznego byłoby nadzwyczaj interesujące. Dalszą dyskusję absorpcji bezodrzutowej oprzemy na znakomitym opracowaniu tego tematu przez Grynberga i Cagnaca [23], przy czym ograniczymy się do absorpcji dwufotonowej.

Dopplerowskie poszerzenie linii absorpcyjnej spowodowane jest prędkościami termicznymi obiektów absorbujących (atom, cząsteczka). Jeśli $\underline{V}$ jest prędkością obiektu, a $\underline{k}$ wektorem falowym padającej nań fali elektromagnetycznej, to przesunięcie Dopplera 1-go rzędu wynosi $\underline{k}\cdot\underline{V}$. Dla fali padającej z kierunku przeciwnego przesunięcie to wynosi $-\underline{k}\cdot\underline{V}$. Ta bardzo ważna własność jest wykorzystana w absorpcji dwufotonowej. Przypuśćmy, że obiekt mikroskopowy znajduje się w polu stojącej fali elektromagnetycznej o częstości ω; falę taką można otrzymać, na przykład, 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. 7.3b)

$$E_1 - E_0 = \hbar(\omega + \underline{k}\cdot\underline{V}) + \hbar(\omega - \underline{k}\cdot\underline{V}) = 2\hbar\omega . \qquad (7.42)$$

Udział prędkości obiektu w zmianie energii znika. Oznacza to, że w przejściu rezonansowym cząsteczka absorbuje tę samą częstość, niezależnie od swej prędkości. Szerokość linii rezonansowej w tych warunkach teoretycznie jest równa naturalnej szerokości linii. Eksperymentalnie efekt ten zauważyli po raz pierwszy Wasilenko i inni [24], zaś Cagnac i inni [25] opracowali teorię efektu i rozszerzyli ją na przejścia wielofotonowe.

Warunek (7.42) łatwo uogólnić do przejścia wielofotonowego. Niech cząsteczka o prędkości $\underline{V}$ oddziałuje z kilkoma polami falowymi, przy czym każdemu z nich odpowiada jeden z wektorów falowych $\underline{k}_i$. Długości wszystkich $\underline{k}_i$ są takie same, jedynie kierunki są różne. Przesunięcie Dopplera 1-go rzędu dla każdej fali wynosi $\underline{k}_i\underline{V}$. Jeśli doprowadzimy do spełnienia warunku

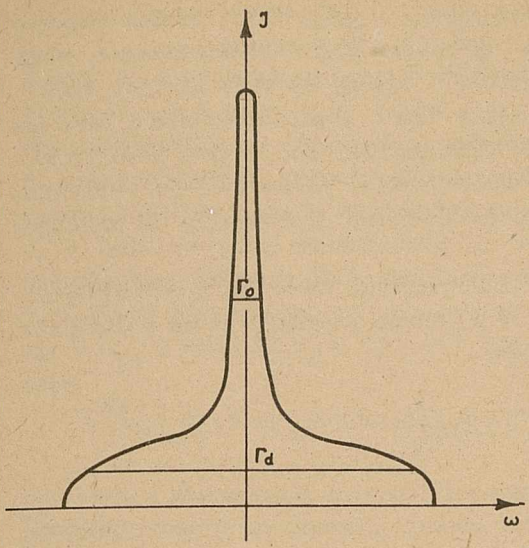
$$\sum_i \underline{k}_i = 0, \qquad (7.43)$$

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, przy czym każdemu fotonowi towarzyszy pęd $\hbar\underline{k}_i$. Ponieważ w takim zderzeniu energia kinetyczna cząsteczki nie ulega zmianie, energia wszystkich fotonów powoduje zmianę jej energii wewnętrznej

$$E_1 - E_0 = \sum_i \hbar c k_i . \qquad (7.44)$$

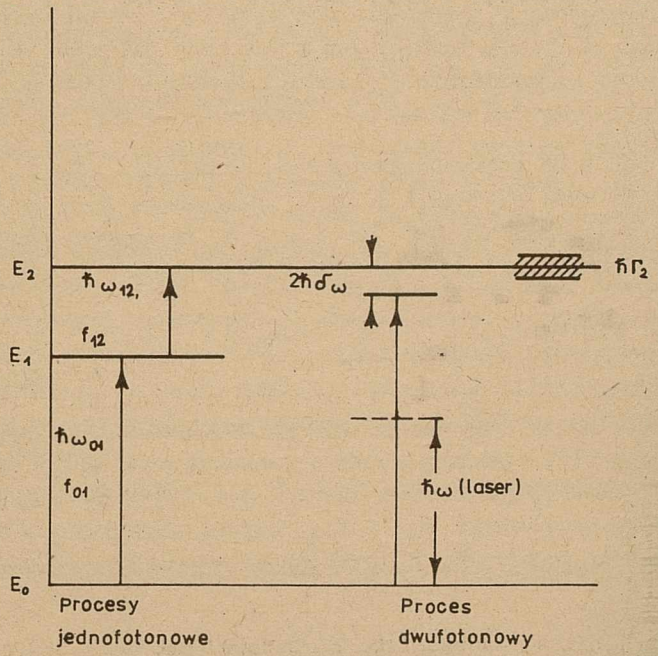
O szerokości linii w absorpcji bezodrzutowej decyduje jej szerokość naturalna, wynikająca z zasady niepewności Heisenberga, oraz efekt Dopple-



Rys. 7.4. Kształt linii absorpcyjnej w spektroskopii bezodrzutowej (schematycznie). Γ_0 jest naturalną szerokością linii (kształt Lorentza), Γ_d są skrzydłami poszerzenia dopplerowskiego (kształt Gaussa)

ra 2-go rzędu. Jest on proporcjonalny do $(E_1 - E_0)\, V^2/2c^2$ i ze względu na małą wartość V/c jest niemierzalnie mały.

Linia rezonansowa w absorpcji dwufotonowej bez odrzutu winna mieć kształt krzywej Lorentza. Prócz takiej linii powinny również wystąpić skrzydła o profilu gaussowskim (rys. 7.4), wynikające z poszerzenia Dopplera. Kształt skrzydła można przewidzieć następującym rozumowaniem. Jeśli częstość ω lasera nie spełnia dokładnie warunku (7.42) lecz jest mu bliska, to na ogół nie wszystkie cząsteczki mogą zaabsorbować dwa fotony o przeciwnych kierunkach propagacji. Mogą to uczynić tylko takie cząsteczki, dla których różnica energii $(E_1 - E_0 -$



Rys. 7.5. Schemat jedno- i dwufotonowych procesów absorpcji

$-2\hbar\omega$) równa jest przesunięciu Dopplera, $\pm 2\,\underline{k}\cdot\underline{V}$. Grupa takich cząsteczek wyznaczona jest dla każdego $\underline{V}$ rozkładem Maxwella-Boltzmanna, stąd taki kształt skrzydeł linii rezonansowej. Ogólny kształt linii z rys. 7.4 został przewidziany przez Wasilenkę [24]. Jeśli natężenie i stan polaryzacji obu fal są takie same, to powierzchnia pod krzywą lorentzowską jest dwa razy większa od powierzchni części gaussowskiej. Przez odpowiedni dobór stanu polaryzacji można niekiedy doprowadzić do zniknięcia tła gaussowskiego.

Prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego ze stanu podstawowego, E_0 do stanu wzbudzonego E_2 (rys. 7.5, można przedstawić za pomocą rachunku zaburzeń w następujący sposób:

$$P_{02}^{(2)}(\delta\omega) = \left| \sum_i \frac{1}{\Delta\omega_i} \langle 2|H_a|i\rangle\langle i|H_b|0\rangle + \langle 2|H_b|i\rangle\langle i|H_a|0\rangle \right|^2 \times$$

$$\times \frac{\Gamma_2}{4\delta\omega^2 + \frac{1}{4}\Gamma_2^2}, \qquad (7.45)$$

gdzie $\delta\omega = \omega - \omega_0$ 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, zaś $\Gamma_2/(4\delta\omega^2 + \frac{1}{4}\Gamma_2^2)$ jest 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 przejścia rezonansowego tak, że $\delta\omega = 0$, to prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego upraszcza się do wyrażenia

$$P_{02}^{(2)}(\mathrm{rez}) = \left| \sum_i \frac{1}{\Delta\omega_i} \langle 2|H|i\rangle\langle i|H|0\rangle \right|^2 \frac{16}{\Gamma_2^2}. \qquad (7.46)$$

Numeryczne obliczenie $P_{02}^{(2)}(\mathrm{rez})$ wymaga sumowania po wszystkich stanach pośrednich "i". Niekiedy można ograniczyć sumę tylko do jednego poziomu E_1, jeśli deficyt energii $\hbar\Delta\omega_1$ jest znacznie mniejszy niż inne i jeśli siły oscylatora f_{01} i f_{12} nie są zbyt małe. W takim przypadku zastąpienie operatora H wyrażeniem szczegółowym prowadzi do wzoru

$$P_{02}^{(2)}(\mathrm{rez}) = \frac{1}{\Gamma_2}\left(\frac{3}{\pi}\,\frac{R_0\,\lambda_{01}\,\lambda_{12}}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{P}{S}\right)^2 \frac{\omega_{01}\,\omega_{12}}{\Delta\omega_1^2} f_{01}\,f_{12} \times$$

$$\times \left| \langle J_2 1 m_2 - q | J_1 m_1 \rangle \langle J_1 1 m_1 - q | J_0 m_0 \rangle \right|^2, \qquad (7.47)$$

gdzie $r_0 = e^2/4\pi\varepsilon_0 mc^2 = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$ 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, a f_{01} i f_{12} ich siłami oscylatora. P oznaczą moc, a S przekrój wiązki lasera. Współczynniki Clebscha-Gordana $\langle J1m-q|Jm\rangle$, 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, że $\Delta\omega_1/\omega_{01} \cong \Delta\omega_1/\omega_{12} \cong 0{,}1$; $f_{01} \cong f_{12} \cong 0{,}1$; $\lambda_{01} \cong \lambda_{12} \cong 6000$ Å; $\Gamma_2 = 10^8\ s^{-1}$, to $P/S = 1\ W/mm^2$ prowadzi do rezultatu

$$P_{02}^{(2)}(\text{rez}) = 1\ s^{-1}.$$

Ponieważ w rezonansie uczestniczą wszystkie cząsteczki (a nie tylko grupa o określonej prędkości), liczba wzbudzeń będzie dostatecznie duża, żeby można było dokonać pomiarów. Warto zwrócić uwagę, że możliwie silna redukcja przekroju wiązki lasera (ogniskowanie) podwyższa 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, towarzyszącego zwykłej absorpcji jedno- lub wielofotonowej odpowiada sytuacji takiej, jaką mielibyśmy obserwując proces absorpcji lub emisji cząsteczki bez zmiany jej prędkości. Prowadzi to, jak widzieliśmy, do pojawienia się bardzo wąskich linii absorpcyjnych lub emisyjnych, których częstości można wyznaczyć bardzo dokładnie. Tym samym możliwe jest z jednej strony dokładniejsze wyznaczenie różnicy energii dwóch poziomów energetycznych cząsteczki, co podwyższa dokładność określenia takich stałych fizycznych jak masy zredukowanej, czy momentu bezwładności cząsteczki. Z drugiej strony, możliwe staje się uzyskanie ważnych wniosków odnośnie wpływu składu izotopowego cząsteczki, jej konformacji, a także wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na czasy życia w określonych stanach wzbudzonych lub na prawdopodobieństwo przejścia spektralnego.

Do zbadanych dotychczas cząsteczek należą (literatura uwzględniona do roku 1977):

(i) W zakresie IR między dwoma stanami oscylacyjnymi bąka symetrycznego

CH_3F [26,27] i NH_3 [28],

(ii) W zakresie UV między dwoma stanami elektronowymi

C_6H_6 (benzen) [29].

7.4. Spektroskopia drgań wewnętrznych 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 grupy punktowej symetrii pozwala - jak widzieliśmy - na ustalenie reguł wyboru, tj. pozwala przewidzieć symetrię drgań dozwolonych w widmie w podczerwieni, przy czym warunkiem dopuszczenia jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki pod wpływem zmiennego pola elektrycznego fali elektromagnetycznej.

W zasadzie niewiele zmienia się w tym obrazie, jeśli interesującą nas cząsteczkę umieścimy w krysztale, stanowiącym trójperiodyczną strukturę zbudowaną z identycznych cząsteczek. Ponieważ energia wiązania atomów przewyższa o rząd wielkości energię oddziaływań międzycząsteczkowych, częstości drgań wewnętrznych w fazie stałej ulegają jedynie niewielkim przesunięciom w porównaniu do cząsteczki swobodnej. Przesunięcia te wynikają z faktu, że kryształ stanowi ośrodek dielektryczny, traktowany w tym problemie zwykle jako ośrodek ciągły, o przenikalności dielektrycznej różnej od jedności. Anizotropia przenikalności powoduje - jak widzieliśmy - anizotropię pola lokalnego, co w spektroskopii interpretuje się jako zmianę symetrii cząsteczki w krysztale. Inaczej mówiąc uważa się, że efektywna symetria cząsteczki w sieci jest taka, jak symetria węzła, który zajmuje cząsteczka w określonej strukturze. Uważa się też, najczęściej milcząco, 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 obniżenia symetrii cząsteczki w krysztale jest fakt, iż niekiedy przejścia absorpcyjne zabronione dla cząsteczki swobodnej mogą być dopuszczone w widmie kryształu. Może się także zdarzyć, że pole krystaliczne znosi degenerację częstości dwu- lub trzykrotnie zdegenerowanej w cząsteczce; 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 częstościach. Wzajemne oddziaływania tych oscylatorów prowadzą do rozszczepienia każdej częstości wewnętrznej na Z składowych, z których jednak nie wszystkie muszą być obserwowalne. Ostatnia wreszcie - i może najważniejsza w zastosowaniach - różnica między stanem krystalicznym a stanem gazowym lub roz-

cieńczonego roztworu polega na tym, że wzbudzone w krysztale oscylatory stanowią układ dipoli, wykazujący wiele cech "gazu zorientowanego". Stany wzbudzone możemy więc wywołać i analizować za pomocą spolaryzowanej fali elektromagnetycznej, co rozszerza możliwość poznania własności poszczególnych oscylatorów. Zajmiemy się opisem tych zjawisk nieco bardziej szczegółowo, poczynając od modyfikacji reguł wyboru.

Translacyjna własność sieci przestrzennej nie jest cechą interesującą w spektroskopii drgań cząsteczki. Jeśli przyjmiemy, że górna granica widma częstości wewnętrznych wynosi 10^4 cm^{-1}, to częstości takiej odpowiada fala o długości $\lambda = 10^3$ nm. Na tej długości 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 = $0{,}4^0$ i może być zaniedbana. Wobec tego w problemie częstości wewnętrznych ważna jest zawartość jedynie jednej komórki elementarnej. Upraszcza to znacznie reprezentację kryształu z punktu widzenia symetrii, wystarczy bowiem analiza rozkładu materii wewnątrz komórki elementarnej, a ten spełnia wymogi grupy punktowej. Otrzymujemy ją z symbolu grupy przestrzennej po odrzuceniu wszystkich operacji translacji. Płaszczyzny poślizgu zamieniamy więc na płaszczyzny zwierciadlane symetrii, osie śrubowe na osie zwykłe. Zbiór operacji symetrii uzyskany w ten sposób nosi nazwę grupy punktowej komórki elementarnej lub grupy iloczynowej; musi ona być podgrupą grupy przestrzennej.

Następnym ważnym pojęciem jest tak zwana symetria węzła czyli punktu w komórce elementarnej, w którym przypada środek masy cząsteczki. Jeśli węzeł położony jest w dowolnym miejscu, czyli w położeniu ogólnym to odpowiada mu trywialna grupa punktowa C_1, nie zawierająca żadnego elementu symetrii. Środek masy cząsteczki może jednak zajmować położenie szczególne, tj. może leżeć na jakimś elemencie symetrii, na przykład na osi lub płaszczyźnie symetrii kryształu, a nawet przypadać w punkcie przecięcia się tych elementów. Węzłowi odpowiada wówczas grupa symetrii właściwa symetrii położenia szczególnego. Warto przypomnieć, że komórka elementarna może być obsadzona na kilka sposobów, co zależy między innymi od symetrii węzła i symetrii cząsteczki. Węzła o symetrii C_i nie może na ogół zajmować cząsteczka nie posiadająca centrum symetrii. Kryształy benzenu, naftalenu, antracenu i innych związków zbudowane są zgodnie z taką zasadą, środek masy tych cząsteczek pokrywa się z centrum symetrii kryształu. Istnieją jednak interesujące odstępstwa od tej zasady. Na przykład cząsteczki pięciochlorobenzenu [30] lub pięciochlorotiofenolu [31] nie mają centrum symetrii, a jednak w fazach wysokotemperaturowych tych ciał zajmują położenia C_i. Struktury takie mogą być realizowane w połączeniu z nieuporządkowaniem położeń cząsteczki względem normal-

nej do pierścienia benzenowego. Każdy podstawnik pierścienia zajmuje w strukturze jedno z sześciu możliwych położeń z prawdopodobieństwem 1/6, a centrum symetrii kryształu realizowane jest statystycznie.

Dopuszczalna symetria węzła i liczba obsadzeń Z przy zadanej grupie punktowej komórki elementarnej może być odczytana z opisu grup przestrzennych, zamieszczonego w Międzynarodowych Tabelach Krystalografii (por. rozdz. 3). Podaje je również w zestawieniu tabelarycznym Halford [32]. Najwygodniej jednak korzystać z nomogramu, przedstawionego w tab. 7.7 i zaczerpniętego z pracy Ryttera [33] z opuszczeniem grup punktowych, zawierających pięciokrotną oś symetrii. Na przekątnej nomogramu umieszczonych jest 35 punktowych grup symetrii. W grupach oznaczonych gwiazdką obowiązuje zasada alternatywnego wyboru (obecność centrum symetrii): częstości aktywne w podczerwieni nie mogą być aktywne w widmie Ramana i na odwrót. Liczby nad przekątną podają krotność obsadzeń komórki elementarnej, przy czym symetrię węzła określa grupa punktowa w kierunku pionowym w dół. Symbole pod przekątną oznaczają tak zwane grupy wymienne, wprowadzone przez Kopelmana [34]. Sens fizyczny grupy wymiennej polega na tym, że jest to najprostsza grupa, zamieniająca symetrycznie równoważne położenia węzłów o symetrii C_S. Jeśli więc przez C_S oznaczymy grupę punktową symetrii węzła, a przez G_I grupę wymienną, to grupę punktową komórki elementarnej G_K możemy zapisać w następujący sposób:

$$G_K = G_I \times G_S, \tag{7.48}$$

przy czym $\times$ oznacza iloczyn prosty obu grup.

Z nomogramu tabeli 7.7 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 się określonego wiersza z określoną kolumną; jeśli w tym miejscu występuje kropka to oznacza to, że postawionego zadania zrealizować nie można):

(i) możemy obsadzić tę komórkę dwiema identycznymi cząsteczkami w węzłach o symetrii C_{2v}, przy czym symetria tego obsadzenia będzie odpowiadać symetrii grupy punktowej C_2,

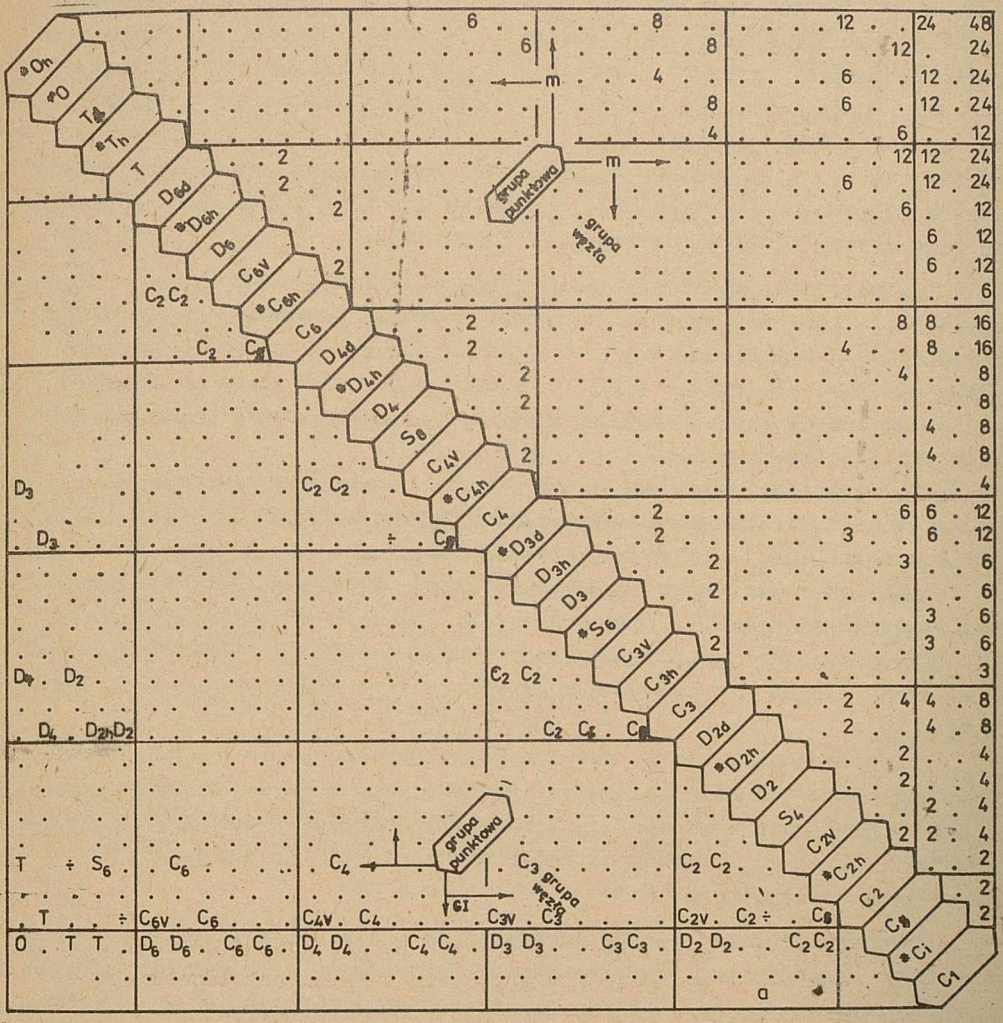
(ii) w takiej samej komórce możemy mieć cztery cząsteczki w węzłach o symetrii C_s, przy czym ich rozkład będzie miał symetrię D_2,

(iii) w komórce elementarnej możemy mieć osiem cząsteczek symetrycznie nierównocennych o symetrii C_1, a więc asymetrycznych.

Istnieje zatem ścisła, choć nie zawsze jednoznaczna, relacja między punktowymi grupami symetrii cząsteczki, G_M, węzła, G_S, oraz komórki

Tabela 7.7

Grupy węzła skończonych grup punktowych (według [33]). Krotność węzła (m) podana jest po prawej stronie od przekątnej, a grupa wymienna (G_I) po stronie lewej. Gwiazdka * oznacza zasadę wzajemnego wykluczania się przejść Ramana i IR. Znak • oznacza, że żadna z grup wymiennych nie spełnia równania (7.48). Litera a wskazuje, że $G_I = G_K$ dla $G_S = C_1$.



elementarnej, G_K. W najogólniejszym sformułowaniu G_S musi być z jednej strony podgrupą G_M, z drugiej podgrupą G_K

$$G_M \supset G_S \subset G_K. \tag{7.49}$$

Taki zapis oznacza w spektroskopii, że poszukujemy odpowiedniości między reprezentacjami grupy punktowej węzła i swobodnej cząsteczki, oraz między reprezentacjami węzła i komórki elementarnej. Tego typu korelacje między różnymi grupami symetrii mają znaczenie ogólniejsze i podawane są w działach specjalistycznych z dziedziny teorii grup; przytoczone są również w monografii Wilsona, Deciusa i Crossa [2]. Niech jako przykład posłuży kryształ o symetrii grupy punktowej komórki elementarnej D_{2h}. Przyjmiemy, że komórka jest obsadzona dwiema cząsteczkami, zatem symetria węzła będzie C_{2v} (tab. 7.7); niech symetria cząsteczki będzie wyższa, na przykład D_{2d}. Diagram korelacyjny, opracowany na podstawie tabel korelacyjnych [2], przedstawiony jest w tab. 7.8. Z diagramu tego możemy odczytać następujące informacje:

(i) kierunkom spektroskopowych przejść 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 x,y, ale szczegółowy jego kierunek nie może być określony na podstawie zasad symetrii,

(ii) częstości typu A_1, zabronione w cząsteczce, dopuszczone są przez symetrię węzła i mogą się pojawić w krysztale jako słabe przejścia o symetrii B_{3u}, tj. o polaryzacji wzdłuż osi a kryształu,

(iii) częstości typu A_2 są zabronione w cząsteczce i nie mogą też wystąpić w krysztale. Podobnie rzecz się ma z częstościami typu B_1,

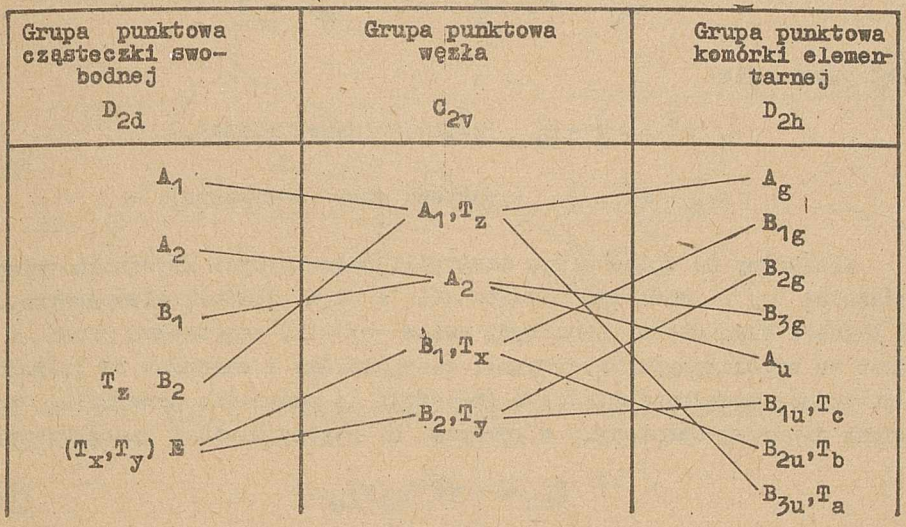
(iv) częstości B_2 dopuszczone są przez symetrię cząsteczki, również węzła i będą się pojawiać w krysztale jako silne przejścia o symetrii B_{3u},

(v) przejścia typu E zostaną rozszczepione przez symetrię węzła. Przy wystarczająco dużej zdolności rozdzielczej spektrofotometru przejścia te pojawią się w widmie w podczerwieni jako dwa osobne maksima o symetrii B_{1u} i B_{2u} o różnych polaryzacjach. Jest to przypadek rozszczepienia statycznego.

Obecność większej liczby identycznych oscylatorów w cząsteczce lub w komórce elementarnej prowadzi nas do tak zwanego problemu sprzężonych oscylatorów. Wynika on stąd, że jeśli częstości oscylatorów są identyczne, to również fazy drgań nie mogą być dowolne; muszą spełniać określone reguły symetrii. Zagadnienie oscylatorów sprzężonych opisano szczegółowo w znakomitej monografii Davydova [55]; prowadzi ono do zrozumienia problemu ekscytonów. Przedstawimy tu niektóre wyniki tej teorii.

Tabela 7.8

Diagram korelacyjny między reprezentacjami grup punktowych D_{2d} (cząsteczka), C_{2v} (węzeł) i D_{2h} (komórka elementarna)



Rozważmy dla przypomnienia elementarny problem dwóch oscylatorów sprzężonych. Dla uproszczenia przyjmijmy, 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 oscylatorów, to całkowitą energię układu można napisać w następujący sposób:

$$E = \frac{1}{2} m\dot{a}_1^2 + \frac{1}{2} m\dot{a}_2^2 + \frac{1}{2} ka_1^2 + \frac{1}{2} ka_2^2 + \gamma a_1 a_2, \tag{7.50}$$

przy czym kropka oznacza różniczkowanie po czasie, zaś $\gamma a_1 a_2$ jest energią sprzężenia obu oscylatorów. Równania ruchu mają zatem 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

$$a_k = a_{ko} \exp(i\omega t), \tag{7.52}$$

gdzie i jest jednostką urojoną, zaś a_{ko} amplitudą ruchu, k = 1,2, to otrzymamy układ dwóch równań jednorodnych. Warunkiem istnienia nietrywialnych rozwiązań dla amplitudy jest znikanie wyznacznika układu, czyli

$$(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2) - \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 = 0.$$

Stąd otrzymujemy

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \omega_0^2 - \frac{\gamma}{m} \quad \text{(częstość symetryczna)}, \\ \omega_2^2 &= \omega_0^2 + \frac{\gamma}{m} \quad \text{(częstość antysymetryczna)}. \end{aligned} \tag{7.53}$$

Przejdźmy do opisu widma częstości wewnętrznych kryształu. 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, adjustujący prawdopodobieństwo przejścia do natężenia przejścia), to moment dipolowy cząsteczki w komórce n możemy zapisać następująco:

$$\underline{P}_{n\alpha} = q\sqrt{f}\,\underline{e}_\alpha a_{n\alpha}, \tag{7.54}$$

przy czym $\underline{e}$ oznacza wektor jednostkowy w kierunku $\underline{P}$, zaś a - jak dotąd - współrzędną drgań. Ponieważ mamy Z cząsteczek w komórce elementarnej oraz $N = N_1N_2N_3$ komórek w krysztale, to całkowita energia ZN drgających oscylatorów wyniesie

$$2E = \sum_{n,\alpha} \dot{a}_n^2 + \omega_0^2 \sum_{n,\alpha} a_{n\alpha}^2 + \sum_{n,\alpha}{}' \sum_{m,\beta}{}' R_{n\alpha,m\beta}^{-3} \left\{ \underline{P}_{n\alpha}\underline{P}_{m\beta} - \right.$$

$$\left. - 3(\underline{P}_{m\beta}\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta})(\underline{P}_{n\alpha}\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta}) \right\}, \tag{7.55}$$

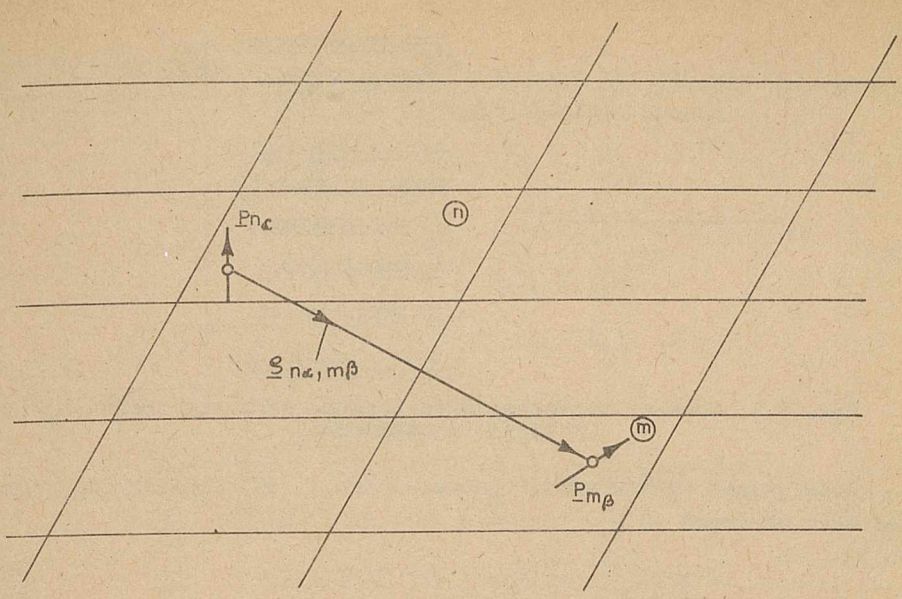
gdzie $R_{n\alpha,m\beta}$ jest odległością obu oddziałujących dipoli, a $\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta}$ wektorem jednostkowym w kierunku R (rys. 7.6). Prim przy znaku sumy oznacza, że opuszczamy w niej wyrazy dla których $n = m$ i $\alpha = \beta$.

Przyjmijmy, że równanie ruchu α-tego oscylatora

$$\ddot{a}_{n\alpha} + \omega_0^2 a_{n\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{m,\beta}{}' \frac{q^2 f}{R^3_{n\alpha,m\beta}} a_{m\beta} \left\{ \underline{e}_\alpha\underline{e}_\beta - 3(\underline{e}_\beta\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta})\times \right.$$

$$\left. \times(\underline{e}_\alpha\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta}) \right\} = 0 \tag{7.56}$$

ma rozwiązanie w postaci fali biegnącej (komentarz przedstawimy później)



Rys. 7.6. Oznaczenia wektorów w sieci prostej

$$a_{n\alpha} = a_\alpha \exp\left\{i(\underline{k}\,\underline{r} - \omega t)\right\}, \tag{7.57}$$

gdzie $\underline{k}$ jest wektorem falowym, zaś $\underline{r}$

$$\underline{r} = N_1\,\underline{a}_1 + N_2\,\underline{a}_2 + N_3\,\underline{a}_3, \tag{7.58}$$

jest wektorem sieci prostej, której periodami są $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$, $\underline{a}_3$. Podstawienie (7.57) do (7.56) prowadzi do zbioru liniowych równań jednorodnych, określającego zbiór wartości amplitud, a_α

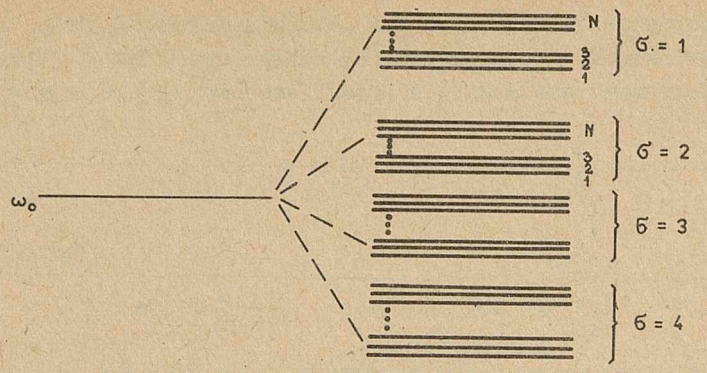
$$(\omega_0^2 - \omega^2)a_\alpha + \sum_\beta^Z \Gamma_{\alpha\beta}\, a_\beta = 0. \tag{7.59}$$

$\Gamma_{\alpha\beta}$ jest tensorem, opisującym oddziaływania międzycząsteczkowe typu dipol-dipol, przy czym jego składowe są funkcją wektora falowego $\underline{k}$

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\underline{k}) = \sum_m^N{}' \frac{q^2 f}{2R^3_{n\alpha,m\beta}} \exp\left\{i(\underline{r}_m - \underline{r}_n)\underline{k}\right\}\left[\underline{e}_\alpha\,\underline{e}_\beta - \right.$$

$$\left. - 3(\underline{e}_\beta\,\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta})(\underline{e}_\alpha\,\underline{\rho}_{n\alpha,m\beta})\right]. \tag{7.60}$$

$\Gamma_{\alpha\alpha}$ 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 $\varepsilon \neq 1$.



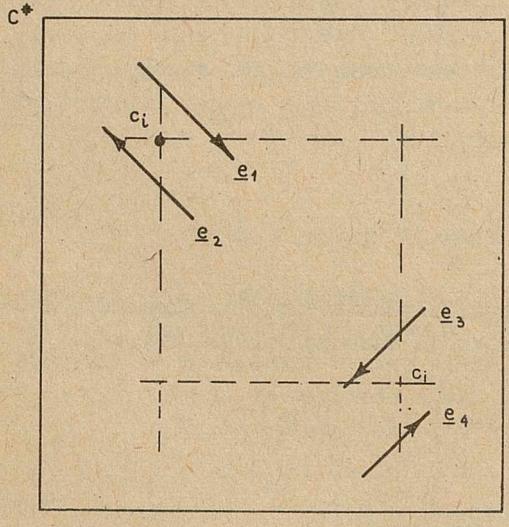
Rys. 7.7. Schemat rozszczepienia poziomu energetycznego (ω_0) w sieci krystalicznej

Rozwiązanie układu równań jednorodnych (7.59) prowadzi do zbioru częstości własnych

$$\omega_\sigma^2 = \omega_\sigma^2(\underline{k}), \quad \sigma = 1,2,\ldots,Z, \tag{7.61}$$

z których każda zależy od wektora falowego. Wektor falowy $\underline{k}$ przyjmuje N dyskretnych wartości

$$k_s = \frac{\pi}{a_s}, \ \frac{2\pi}{a_s}, \ \ldots, \ \frac{N_s\pi}{a_s}, \quad s = 1,2,3 \tag{7.62}$$



Rys. 7.8. Rozkład molekularnych wektorów momentu przejścia w komórce elementarnej

tak, że każda z częstości własnych jest w gruncie rzeczy quasiciągłym pasmem (rys. 7.7).

Rozważymy trochę bardziej szczegółowo przypadek obsadzenia jednoskośnej komórki elementarnej C_{2h} czterema cząsteczkami (Z=4). Rozkład wektorów jednostkowych oddziałujących dipoli $\underline{e}_\alpha$, przedstawiony jest na rys. 7.8. Przyjmiemy, że składowe tensora oddziaływań $\Gamma_{\alpha\beta}$, spełniają następujące warunki, wynikające z symetrii rozkładu wektorów:

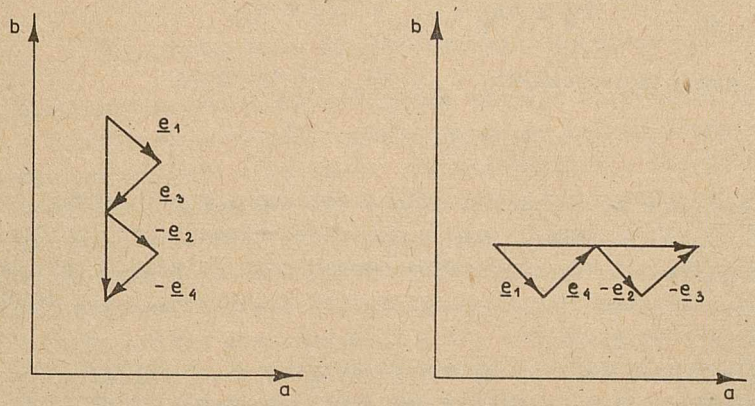
a
$$\begin{aligned} &\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = \Gamma_{33} = \Gamma_{44} = \Gamma_1, \\ &\Gamma_{12} = \Gamma_{34} = \Gamma_2, \\ &\Gamma_{13} = \Gamma_{24} = \Gamma_3, \\ &\Gamma_{14} = \Gamma_{23} = \Gamma_4. \end{aligned} \tag{7.63}$$

Przy takich założeniach układ równań liniowych (7.59) może być rozwiązany, przy czym otrzymujemy następujące częstości własne:

$$\begin{aligned}
\omega_1^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 + \Gamma_2 + (\Gamma_3 + \Gamma_4),\\
\omega_2^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 + \Gamma_2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4),\\
\omega_3^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 - \Gamma_2 + (\Gamma_3 - \Gamma_4),\\
\omega_4^2 &= \omega_0^2 + \Gamma_1 - \Gamma_2 - (\Gamma_3 - \Gamma_4)
\end{aligned} \tag{7.64}$$

i wektory własne

$$\begin{aligned}
\underline{a}_1' &= B_1(\underline{e}_1 + \underline{e}_2 + \underline{e}_3 + \underline{e}_4), \qquad \sum \underline{P}_\alpha = 0,\\
\underline{a}_2' &= B_2(\underline{e}_1 + \underline{e}_2 - \underline{e}_3 - \underline{e}_4), \qquad \sum \underline{P}_\alpha = 0,\\
\underline{a}_3' &= B_3(\underline{e}_1 - \underline{e}_2 + \underline{e}_3 - \underline{e}_4), \qquad \sum \underline{P}_\alpha \parallel b,\\
\underline{a}_4' &= B_4(\underline{e}_1 - \underline{e}_2 - \underline{e}_3 + \underline{e}_4), \qquad \sum \underline{P}_\alpha \perp b.
\end{aligned} \tag{7.65}$$



Rys. 7.9. Wypadkowe momenty przejścia spektroskopowego w komórce elementarnej

Dokonana analiza prowadzi do wniosku, że sprzężenie drgań czterech cząsteczek w komórce elementarnej prowadzi do rozszczepienia każdej częstości na cztery składowe (dalsze rozszczepienia, 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).

Trochę inny wynik otrzymujemy z zastosowania teorii grup do analizy tego przypadku. Komórka elementarna C_{2h} ma następujące elementy symetrii:

$$C_2 \parallel b(y), \quad \sigma_h \perp b, \; I, \; E.$$

Wobec tego tabela charakterów ma następującą postać:

	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	$T_y(\parallel b)$	-
B_g	1	-1	-1	1	-	R_x, R_y
B_u	1	-1	1	-1	$T_x, T_z(\perp b)$	-
Γ_R	12	0	4	0		

Rozkład reprezentacji redukowalnej Γ_R według (7.11) prowadzi do wyniku

$$\Gamma_R = 4A_g + 2A_u + 2B_g + 4B_u.$$

Po odjęciu typów akustycznych $A_u + 2B_u$ otrzymujemy

$$4A_g + A_u + 2B_g + 2B_u.$$

Wynik ten wskazuje na istnienie jednej częstości o polaryzacji równoległej do osi b, lecz dwóch częstości o polaryzacji prostopadłej. Niezgodność z poprzednim wynikiem spowodowana jest prawdopodobnie zbytnim uproszczeniem założeń (7.63), prowadzących do zerowania się dwóch momentów przejścia w (7.65).

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, akusto-elektryczne i magneto-hydrodynamiczne różnych typów. Ogólnie biorąc, dynamikę wzbudzeń elementarnych można podzielić na następujące przypadki [36]:

1. Wzbudzenia typu Bosego, tj. podlegające statystyce Bosego-Einsteina:

fotony,
fonony podłużne i poprzeczne,
libriony,
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 normalnych metalach, w nadprzewodnikach i 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 poprzez 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 molekuł 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 (atom, cząsteczka, komórka elementarna) a kierunkiem $\underline{E}$ padającej fali elektromagnetycznej. Taki obraz absorpcyjny przypomina zjawisko scyntylacji, a rozkład przestrzenny wzbudzonych 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, 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:

(i) Wiązka promieniowania spolaryzowanego musi padać na kryształ w taki sposób, by wektor $\underline{E}$ fali leżał w jednej z płaszczyzn optycznych kryształu. Płaszczyzną optyczną jest taka płaszczyzna, która przechodzi przez dwie osie główne indykatrysy. Przy innej orientacji wektora $\underline{E}$ następuje rozszczepienie wiązki w momencie wejścia do kryształu na dwa promienie, z których każdy porusza się w ciele stałym z inną prędkością i jest absorbowany w różny sposób. Wynik takiego pomiaru nie ma sensownej interpretacji fizycznej (por. rozdz. 6.2). Ponadto będziemy rozważać wyłącznie przypadek prostopadłego padania wiązki na płytkę krystaliczną.

(ii) Część promieniowania ulega odbiciu na granicy faz powietrze/kryształ. W celu wyeliminowania błędów pochodzących z odbicia 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 uzyskać przez wykonanie pomiarów natężenia pasma dla szeregu płytek o różnych grubościach i zastosowanie prawa Lamberta (7.66).

(iii) Pomiar natężenia wiązki wchodzącej do kryształu I_0 oraz wiązki opuszczającej kryształ I_t, pozwala zgodnie z prawem Lamberta na obliczenie stałej absorpcji materiału k 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

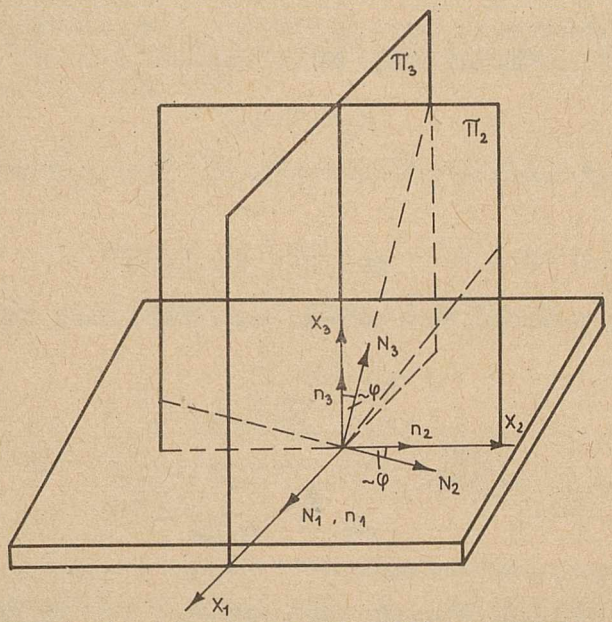
$$A^{(a)} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} k(\nu)d\nu \cong C\, K_{max}^{(a)}\, H^{(a)}, \tag{7.67}$$

gdzie K_{max} jest stałą absorpcji w maksimum pasma, H jego szerokością połówkową, zaś C pewną stałą, nie mającą znaczenia dla dalszych rozważań. Wskaźnik a oznacza, że mierzone wielkości są pozorne, ponieważ zawierają błędy eksperymentalne, wynikające ze skończonej szerokości spektralnej wiązki promieniowania, opuszczającej monochromator. W celu uzyskania "prawdziwej" wysokości pasma $K_{max}^{(t)}$ i jego szerokości $H^{(t)}$, trzeba zastosować jedną z procedur korekcyjnych, na przykład podaną przez Ramsay'a [37].

Przytoczone dotąd uwagi dotyczyły eksperymentalnego problemu pomiaru natężenia pasma. Po wykonaniu pomiarów dla dwóch prostopadłych kierunków optycznych płytki x_1 i x_2 i zastosowaniu procedur korekcyjnych możemy otrzymać wielkość, zwaną doświadczalnym dichroizmem pasma

$$R_{1/2}^{(d)} = \frac{A_1^{(t)}}{A_2^{(t)}} \cdot \qquad (7.68)$$

Liczba ta charakteryzuje anizotropię absorpcji określonego typu oscylatorów dla wybranych dwóch kierunków pomiaru. Jeśli znamy strukturę kryształu i orientację indykatrysy, to kierunki te mogą być łatwo zorientowane względem kierunków krystalograficznych. W takim przypadku możliwe jest obliczenie wielkości dichroizmu $R_{1/2}^{(t)}$ przez zastosowanie modelu gazu zorientowanego dla wielkości wektorowej (por. rozdz. 4.2).



Rys. 7.10. Orientacja optyczna płytki (001) w układzie jednoskośnym

W celu sprecyzowania sytuacji geometrycznej weźmy pod uwagę płytkę, przedstawioną na rys. 7.10. N_1, N_2, N_3 oznaczają główne współczynniki załamania światła, a n_1, n_2, n_3 niech będą współczynnikami załamania wzdłuż osi x_1, x_2, x_3 układu współrzędnych. Przypuśćmy, że $N_1 \parallel x_1$, lecz N_2 nie leży w płaszczyźnie płytki. Z sytuacją taką spotkamy się, na przykład, w płaszczyźnie (001) układu jednoskośnego - w tej orientacji $x_1 \parallel b$. Aby napisać wyrażenie na dichroizm trzeba wziąć pod uwagę dwa następujące fakty:

(i) Promień świetlny $\underline{E} \parallel x_1$ przebywa w krysztale drogę optyczną o innej długości niż promień $\underline{E} \parallel x_2$. Długość drogi optycznej wynosi

$$\Gamma_i = d_i n_i, \qquad (4.69)$$

gdzie d_i jest efektywną grubością kryształu. Według (6.29) mamy

$$d_i = d_0/\cos \xi_i, \tag{7.69}$$

przy czym d_0 jest geometryczną grubością płytki, zaś ξ kątem zawartym między wektorami $\underline{D}$ i $\underline{E}^{(k)}$ fali wewnątrz kryształu (rys. 6.7). Poprawka z tego wynikająca powinna się znaleźć w mianowniku dla zredukowania drogi optycznej do jednakowej wartości dla obu kierunków x_1 i x_2.

(ii) Orientacja wektora $\underline{E}^{(k)}$ względem x_i jest na ogół inna niż orientacja $\underline{E}$ w powietrzu (próżni).

Energia absorbowana przez oscylator w j-tej cząsteczce w komorce elementarnej, któremu odpowiada wektor momentu przejścia

$$\underline{M}_j = M_0 \cdot \underline{m}_j, \tag{7.70}$$

gdzie $\underline{m}_j$ jest wektorem jednostkowym w kierunku $\underline{M}_j$, jest proporcjonalna do

$$(\underline{M}_j \cdot \underline{E}^{(k)})^2 = M_0^2 (\underline{m}_j \cdot \underline{E}^{(k)})^2. \tag{7.71}$$

Po tych przygotowaniach wyrażenie na dichroizm możemy zapisać w następujący sposób

$$R_{1/2}^{(t)} = \frac{n_2 d_2 \sum_j^Z (\underline{m}_j \cdot \underline{E}_1^{(k)})^2}{n_1 d_1 \sum_j^Z (\underline{m}_j \cdot \underline{E}_2^{(k)})^2}. \tag{7.72}$$

Należy teraz obliczyć długości drogi optycznej i orientację $\underline{E}_i^{(k)}$ dla każdego z dwu możliwych kierunków pomiaru.

1. Dla $\underline{E}_1 \parallel x_1$ mamy $n_1 = N_1 \parallel x_1$, zatem według (6.25) $\xi = 0$. Wobec tego

$$d_1 n_1 = d_0 N_1 \tag{7.73}$$

oraz

$$\underline{E}_1^{(k)} \parallel \underline{E}_1 \parallel x_1.$$

2. Dla $\underline{E}_2 \parallel x_2$ współczynnik załamania światła 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 (6.25).
Orientację $\underline{E}_2^{(k)}$ podaje poniższa tabelka:

	x_1	x_2	x_3
$\underline{E}_2^{(k)}$	0	$\cos \xi$	$\pm \sin \xi$

(7.76)

Wybor znaku przy $\sin \xi$ zależy od orientacji przekroju N_2N_3 indykatrysy. Wobec (7.76) otrzymujemy

$$(\underline{m}_j \cdot \underline{E}_2^{(k)} = \sum_{r=1}^{3} \cos (m_j, x_r) \cos (x_r, E_2^{(k)}) = \tag{7.77}$$

$$= \cos \xi \cos (m_j, x_2) \pm \sin \xi \cos (m_j, x_3).$$

Podstawienie tych wyrażeń do (7.72) prowadzi do wyniku

$$R_{1/2}^{(t)} = \frac{n_2}{N_1 \cos \xi} \frac{\sum_{j=1}^{Z} \cos^2 (m_j, x_1)}{\sum_{j=1}^{Z} \left\{ \cos \xi \cos (m_j, x_2) \pm \sin \xi \cos (m_j, x_3) \right\}^2} \tag{7.78}$$

W tym wyrażeniu występuje zarówno orientacja optyczna indykatrysy jak i orientacja kierunków momentów przejścia $\underline{m}_j$ względem przyjętego układu osi $x_1x_2x_3$. Najwygodniej jest wybrać taki układ wzdłuż kierunków optycznych płytki jak to widać na rys. 7.10. Potrzebne w (7.78) kosinusy kierunkowe $\underline{m}_j$ można otrzymać z danych strukturalnych (orientacja $\underline{m}_j$ względem osi a, b, c) i orientacji kierunków optycznych za pomocą zwykłych transformacji układu współrzędnych.

Zastosowanie (7.78) do obliczenia dichroizmu pasm absorpcyjnych ilustruje tab. 7.9. Kąt ξ wynosi od kilku sekund (duren) do $12^{\circ}10'$ (antracen). Jak widzimy, poprawka zależna od kąta ξ ma niekiedy istotne znaczenie dla porównania wyników doświadczalnych dichroizmu z obliczonymi. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne w przejściu A' benzamidu; przy zaniedbaniu ξ dichroizm pasma ma kierunek odwrotny niż w eksperymencie.

Interesujący problem pojawia się wtedy, gdy jedynym elementem symetrii cząsteczki jest płaszczyzna symetrii σ_h, pokrywająca się z płaszczyzną cząsteczki [39]. Grupa punktowa symetrii G_M zawiera wów-

Tabela 7.9

Wyniki pomiarów i obliczeń dichroizmu niektórych pasm absorpcyjnych w bliskiej podczerwieni

Kryształ	Przejście absorpcyjne	Typ symetrii	Częstość $\tilde{\nu}_{max}$, cm^{-1}	$R_{b/a}^{(obl)}$ $\xi = 0$	$R_{b/a}^{(obl)}$	$R_{b/a}^{(dośw)}$	Literatura
Naftalen	$\nu_{CH}^{(1)} + \nu_{CH}^{(2)}$	B_{2u}	5995	6,94	4,80	4,51(28)	[39]
	$\nu_{CH}^{(1)} + \nu_{CH}^{(3)}$	B_{3u}	5965	0,17	0,45	0,47(6)	[39]
p-Nitroanilina x)	$2\,\nu_{NH_2}^{as}$	A_1	6901	0,41	0,45	0,46(2)	[39]
Acetanilid	$2\,\nu_{CH}$	A´	5980	0,69	0,69	0,70(2)	[39]
Benzamid	$2\,\nu_{CH}$	A´	6030	0,91	1,28	1,18(1)	[39]
Duren	$\nu_4 + 2\,\nu_5$	E	5670	0,85	0,85	0,82(4)	[39]
Kwas benzoesowy	$2\,\nu_{CH}$	A´	6030	0,81	0,71	0,68(1)	[40]
Antracen	$\nu_{CH}^{(1)} + \nu_{CH}^{(2)}$	B_{2u}	5940	7,00	5,25	5,05(55)	[40]

x) Dichroizm w układzie osi b oraz a´ = [101].

czas tylko dwie reprezentacje: A i A", czyli drgania cząsteczki mogą być albo symetryczne, albo antysymetryczne względem tej płaszczyzny. W tym drugim przypadku moment przejścia jest oczywiście wektorem prostopadłym do σ_h, ale jaką wybrać reprezentację geometryczną dla A', skoro o wektorze momentu przejścia wiemy tylko tyle, że leży w σ_h?

Otóż okazuje się ([40]), że wyrażenie na dichroizm (7.78) pozostaje słuszne również i dla takich pasm, jeśli zamiast kosinusów kierunkowych momentu przejścia podstawić kosinusy kątów zawartych między σ_h a osiami układu x_i lub - co jest równoważne - użyć orientacji normalnej $\underline{n}$ do σ_h

$$\cos(\sigma_h, x_i) = -\sin(n, x_i). \tag{7.79}$$

Przykłady drgań A', podane w tab. 7.9, zostały potraktowane w taki właśnie sposób.

Pomiary i obliczenia dichroizmu przedstawione wyżej, zdefiniowane zostały dla pojedynczych, dobrze izolowanych pasm absorpcyjnych, z jakimi nie zawsze możemy mieć do czynienia. Luty, Szostak i Karwowska pokazali jednak na przykładzie tiomocznika i p-nitroaniliny ([41]), 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 częstości kombinacyjnych 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 pasma zapiszemy w postaci

$$I_i = 6a_1 \cos^2(\underline{A}_1, i) + 4b_1 \cos^2(\underline{B}_1, i), \tag{7.80}$$

gdzie $\underline{i}$ w krysztale o tej symetrii oznacza jedną z osi krystalograficznych a, b lub c, zaś a_1 i b_1 są 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

$$R_{i/j} = \frac{n_j}{n_i} \frac{6a_1 \cos^2(\underline{A}_1, \underline{i}) + 4b_1 \cos^2(\underline{B}_1, \underline{i})}{6a_1 \cos^2(\underline{A}_1, \underline{j}) + 4b_1 \cos^2(\underline{B}_1, \underline{j})}. \tag{7.81}$$

Obliczenie $R_{i/j}$ wymaga w tym przypadku znajomości a_1 i b_1. Wobec tego, iż mamy do czynienia z przejściami o różnej symetrii lecz tego same-

Tabela 7.10

Dichroizm pasm złożonych w bliskiej podczerwieni [41]

	Orientacja			Dichroizm	
	A_1	B_1		obliczony	doświadczalny
1. 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
2. p-Nitroanilina, kryształ jednoskośny, grupa $-NH_2$ ($6400-7200\ cm^{-1}$), $3A_1 + 2B_1$					
a´	-0,5516	0,4760	$R_{a'/b}$ x)	1,51	1,52±0,08
	0,5560	0,8490			

x) Dichroizm w układzie osi b oraz a´ = [101]

go oscylatora autorzy [41] przyjmują, że $a_1 = b_1$. Uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń zestawione są w tab. 7.10.

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 płytki anizotropowej i promieniowania spolaryzowanego wymaga - jak widzieliśmy - zachowania określonych relacji między kierunkiem $\underline{E}$ fali a kierunkami optycznymi płytki. Takich pomiarów dla każdej płytki możemy wykonać tylko dwa, co ogranicza dokładność, z jaką można wyznaczyć dichroizm interesującego nas pasma. Oczywiście nie ma takich ograniczeń, jeśli płytka jest izotropowa, ponieważ w niej każda fala spolaryzowana,

padająca prostopadle, może się rozchodzić bez zmiany kierunku propagacji i stanu polaryzacji.

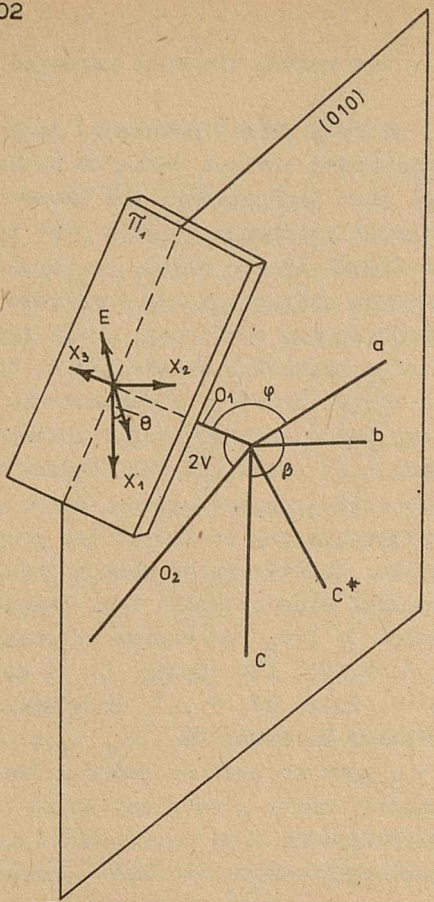
Otóż każdy kryształ ma co najmniej jeden przekrój optycznie izotropowy. Jeśli grupa punktowa komórki elementarnej zawiera jedną oś symetrii o krotności wyższej niż 2, kryształ jest jednoosiowy, a w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi współczynnik załamania światła jest zawsze taki sam, niezależnie od kierunku. Kryształy nie mające osi symetrii o krotności wyższej niż 2 są dwuosiowe; mamy wtedy dwa przekroje izotropowe, każdy prostopadły do odpowiedniej osi optycznej. Jeśli zaś w krysztale występuje więcej niż jedna oś o krotności wyższej od 2, to indykatrysa degeneruje się do kuli, dla której istnieje nieskończenie wiele przekrojów izotropowych. Spróbujemy teraz znaleźć profil absorpcyjny jaki otrzymamy, gdy wektor $\underline{E}$ padającej normalnie fali będzie zawierać różny kąt Θ, z jakimś kierunkiem odniesienia w płytce. Zaczniemy od bliższego sprecyzowania położenia płaszczyzny izotropii dla przypadku o pośredniej symetrii, tj. kryształu, należącego do układu jednoskośnego o grupie punktowej symetrii komórki elementarnej C_{2h}. Przyjmiemy, że płaszczyzną optyczną jest (010). O_1 i O_2 są osiami optycznymi i zawierają między sobą kąt 2V (rys. 7.11). Kąt między O_1 i krystalograficzną osią a oznaczmy przez Φ; kąty 2V, Φ i β leżą wszystkie w (010). W tej płaszczyźnie leżą również kierunki O_1, O_2, a, c, c^x. Płaszczyzną prostopadłą do O_1 jest π_1; jest to właśnie jeden z dwu możliwych przekrojów izotropowych. Wybierzmy teraz pomocniczy układ współrzędnych, zdefiniowany w następujący sposób: $x_2 \parallel O_1$, $x_2 \parallel b$, x_1 zgodnie z prawoskrętnością układu. Orientację $x_1x_2x_3$ w abc określa macierz

$$\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} -\sin\Phi & 0 & -\cos\Phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos\Phi & 0 & -\sin\Phi \end{pmatrix}. \qquad (7.82)$$

Dla cząsteczki przyjmujemy układ osi LMN: $\underline{e}_1 \parallel L$, $\underline{e}_2 \parallel M$, $\underline{e}_3 \parallel N$, pokrywający się z jej osiami symetrii a jednocześnie z kierunkami przejść spektroskopowych; $\underline{e}_i$ są wektorami jednostkowymi. Orientację LMN cząsteczki "k" w abc^x, k = 1,2,...,Z, określa macierz $\underline{\underline{C}}^{(k)}$

$$\underline{\underline{C}}^{(k)} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix}. \qquad (7.83)$$

Elementy tej macierzy dla k = 1 podawane są w pracach strukturalnych, a dla $k \neq 1$, $\underline{\underline{C}}^{(k)}$ oraz $\underline{e}_i^{(k)}$ otrzymuje się z $\underline{\underline{C}}^{(1)}$ i $\underline{e}_i^{(1)}$ przez trans-



Rys. 7.11. Orientacja płaszczyzny izotropii (π_1) względem (010) w układzie jednoskośnym

formację macierzami $\underline{\underline{A}}_k$, odpowiadającymi elementom symetrii grupy punktowej komórki elementarnej. Jeżeli potraktujemy wektory jak macierze jednokolumnowe, to transformacje te możemy zapisać w następujący sposób:

$$\underline{e}_i^{(k)} = \underline{\underline{A}}_k \, \underline{e}_i^{(1)}. \qquad (7.84)$$

Wprowadźmy oznaczenia (indeks T oznacza transpozycję)

$$\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} \underline{x}_1^T \\ \underline{x}_2^T \\ \underline{x}_3^T \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{C}}^{(k)} = \begin{pmatrix} \underline{e}_1^{(k)T} \\ \underline{e}_2^{(k)T} \\ \underline{e}_3^{(k)T} \end{pmatrix}. \qquad (7.85)$$

$\underline{x}_1^T = (-\sin\varphi, 0, -\cos\varphi)$ jest zatem wektorem, którego składowymi są elementy pierwszego wiersza macierzy $\underline{\underline{B}}$, zaś składowymi $\underline{e}_2^{(k)T} = (c_{21}, c_{22}, c_{23})$ są elementy drugiego wiersza macierzy $\underline{\underline{C}}^{(k)}$. Trójkę kosinusów kierunkowych spektroskopowego momentu przejścia typu "i" względem osi x_i przedstawia wektor

$$\underline{D}_i^{(k)} = \begin{pmatrix} \underline{x}_1 \cdot \underline{e}_i^{(k)} \\ \underline{x}_2 \cdot \underline{e}_i^{(k)} \\ \underline{x}_3 \cdot \underline{e}_i^{(k)} \end{pmatrix}. \qquad (7.86)$$

Przypuśćmy teraz, że na płytkę wyciętą prostopadle do osi optycznej pada w kierunku do niej normalnym, tj. wzdłuż x_3, promieniowanie spolaryzowane. Niech θ będzie kątem zawartym między x_1 a $\underline{E}$ (rys. 7.11), czyli $\underline{E}^T = E(\cos\theta, \sin\theta, 0)$. Zgodnie z modelem gazu zorientowanego absorpcję płytki wyraża związek

$$(I/I_o)_j = T_j(\theta) = \sum_{k=1}^{Z} (\underline{E} \cdot \underline{D}_j^{(k)})^2. \qquad (7.87)$$

Tabela 7.11

Operacje symetrii i wektory $\underline{e}_j^{(k)}$ dla kryształu jednoskośnego, grupa punktowa komórki elementarnej C_{2h}

	k = 1	2	3	4
$\underline{\underline{A}}_k$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ & 1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ & 1 & 0 \\ & & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ & -1 & 0 \\ & & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ & -1 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix}$
$\underline{e}_1^{(k)}$	$\begin{pmatrix} +c_{11} \\ +c_{12} \\ +c_{13} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_{11} \\ +c_{12} \\ -c_{13} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_{11} \\ -c_{12} \\ -c_{13} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} +c_{11} \\ -c_{12} \\ +c_{13} \end{pmatrix}$
$\underline{e}_2^{(k)}$	$\begin{pmatrix} +c_{21} \\ +c_{22} \\ +c_{23} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_{21} \\ +c_{22} \\ -c_{23} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_{21} \\ -c_{22} \\ -c_{23} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} +c_{21} \\ -c_{22} \\ +c_{23} \end{pmatrix}$
$\underline{e}_3^{(k)}$	$\begin{pmatrix} +c_{31} \\ +c_{32} \\ +c_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_{31} \\ +c_{32} \\ -c_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_{31} \\ -c_{32} \\ -c_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} +c_{31} \\ -c_{32} \\ +c_{33} \end{pmatrix}$

$T_j(\Theta)$ oznacza przepuszczalność płytki w funkcji Θ dla oscylatorów "j" a więc L albo M, albo N. W wyrażeniu (7.87) pominięty został stały czynnik, nie mający znaczenia dla dalszej dyskusji.

Rozpiszmy (7.87) bardziej szczegółowo. Macierze operacji symetrii w C_{2h} i wektory $\underline{e}_i^{(k)}$ podane są w tab. 7.11, a wektory $\underline{D}_i$ dla przejść o molekularnym momencie przejścia równoległym do osi L, M lub N i zwanych krótko oscylatorami L, M lub N, w tab. 7.12. Korzystając z tych tabel możemy obliczyć, na przykład, że absorpcja w zakresie częstości wzbudzającej oscylatory L opisywana będzie funkcją

$$T_1(\Theta) = 4(c_{11} \sin\Phi + c_{13} \cos\Phi)^2 \cdot \cos^2\Theta + 4 c_{12} \sin^2\Theta .$$

W ogólnym przypadku

$$T_j(\Theta) = 2(A_j \cos\Theta + B_j \sin\Theta)^2 + 2(A_j \cos\Theta - B_j \sin\Theta)^2, \quad (7.88)$$

przy czym

$$A_j = c_{j1} \sin\Phi + c_{j3} \cos\Phi \quad (7.89)$$

(przekrój π_1)

$$B_j = c_{j2}.$$

Kształt figury geometrycznej opisywanej przez (7.88) przypomina "ósemkę". Ekstrema tej funkcji przypadają w badanej przez nas sytuacji geometrycznej ($x_2 \parallel b$) w punktach $\theta_1 = 0$ oraz $\theta_2 = 90^\circ$ i mają wartości

$$T_j(0) = 4A_j^2, \quad T_j(90) = 4B_j^2. \tag{7.90}$$

Dokładne wartości ekstremów mogą być wyznaczone z szeregu pomiarów za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Znajomość ich prowadzi bezpośrednio do orientacji oscylatora j względem krawędzi komórki elementarnej a mianowicie

$$\frac{T_j(0)}{T_j(90)} = \left(\frac{A_j}{B_j}\right)^2 = \left(\frac{c_{j1}}{c_{j2}} \sin \Phi + \frac{c_{j3}}{c_{j2}} \cos \Phi\right)^2. \tag{7.91}$$

Postępując analogicznie w stosunku do drugiego przekroju izotropowego, $\pi_2 \perp O_2$, który w krysztale jednoskośnym nie jest równoważny przekrojowi π_1, znajdujemy, że profil figury wyraża się również wzorem (7.88), jednak znaczenie stałych A_j i B_j jest teraz inne:

$$A_j = c_{j1} \sin (2V - \Phi) - c_{j3} \cos (2V - \Phi), \tag{7.92}$$

(przekrój π_2)

$$B_j = c_{j2}.$$

Stosunek ekstremów wynosi w tym przypadku

$$\frac{T_j(0)}{T_j(90)} = \left(\frac{A_j}{B_j}\right)^2 = \left\{\frac{c_{j1}}{c_{j2}} \sin (2V - \Phi) - \frac{c_{j3}}{c_{j2}} \cos (2V - \Phi)\right\}^2. \tag{7.93}$$

Korzystając ze związków (7.91) i (7.93) możemy napisać dwa równania

$$\begin{aligned} a_1 m_1 + b_1 m_3 &= \pm p, \\ a_2 m_1 + b_2 m_3 &= \pm q, \end{aligned} \tag{7.94}$$

z których - z dokładnością do znaku - można obliczyć szukaną orientację oscylatorów

$$m_i = \frac{c_{ji}}{c_{j2}}. \tag{7.95}$$

Trzecim równaniem jest warunek normalizacji kosinusów kierunkowych do jedności.

Tabela 7.12

Wektory $\underline{D}_j^{(k)}$ w krysztale jednoskośnym, grupa punktowa komórki elementarnej C_{2h}

Oscylatory L

$$\underline{D}_1^{(1)} = \begin{pmatrix} -c_{11}\sin\varphi - c_{13}\cos\varphi \\ c_{12} \\ +c_{11}\cos\varphi - c_{13}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_1^{(2)} = \begin{pmatrix} c_{11}\sin\varphi + c_{13}\cos\varphi \\ c_{12} \\ -c_{11}\cos\varphi + c_{13}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_1^{(3)} = \begin{pmatrix} c_{11}\sin\varphi + c_{13}\cos\varphi \\ -c_{12} \\ -c_{11}\cos\varphi + c_{13}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_1^{(4)} = \begin{pmatrix} -c_{11}\sin\varphi - c_{13}\cos\varphi \\ -c_{12} \\ c_{11}\cos\varphi - c_{13}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

Oscylatory M

$$\underline{D}_2^{(1)} = \begin{pmatrix} -c_{21}\sin\varphi - c_{23}\cos\varphi \\ c_{22} \\ c_{21}\cos\varphi - c_{23}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_2^{(2)} = \begin{pmatrix} c_{21}\sin\varphi + c_{23}\cos\varphi \\ c_{22} \\ -c_{21}\cos\varphi + c_{23}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_2^{(3)} = \begin{pmatrix} c_{21}\sin\varphi + c_{23}\cos\varphi \\ -c_{22} \\ -c_{21}\cos\varphi + c_{23}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_2^{(4)} = \begin{pmatrix} -c_{21}\sin\varphi - c_{23}\cos\varphi \\ -c_{22} \\ c_{21}\cos\varphi - c_{23}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

cd. tab. 7.12

Oscylatory N

$$\underline{D}_3^{(1)} = \begin{pmatrix} -c_{31}\sin\varphi - c_{33}\cos\varphi \\ c_{32} \\ c_{31}\cos\varphi - c_{33}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_3^{(2)} = \begin{pmatrix} c_{31}\sin\varphi + c_{33}\cos\varphi \\ c_{32} \\ -c_{31}\cos\varphi + c_{33}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_3^{(3)} = \begin{pmatrix} c_{31}\sin\varphi + c_{33}\cos\varphi \\ -c_{32} \\ -c_{31}\cos\varphi + c_{33}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\underline{D}_3^{(4)} = \begin{pmatrix} -c_{31}\sin\varphi - c_{33}\cos\varphi \\ -c_{32} \\ c_{31}\cos\varphi - c_{33}\sin\varphi \end{pmatrix}$$

Rozważmy przypadek kryształu jednoskośnego, w którym $\varphi = 30^\circ$, $2V = 75^\circ$, zaś macierz $\underline{\underline{C}}$ orientacji LMN ma składowe

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} 0{,}3228 & -0{,}7411 & 0{,}5887 \\ -0{,}8259 & 0{,}0833 & 0{,}5577 \\ -0{,}4624 & -0{,}6662 & -0{,}5851 \end{pmatrix}.$$

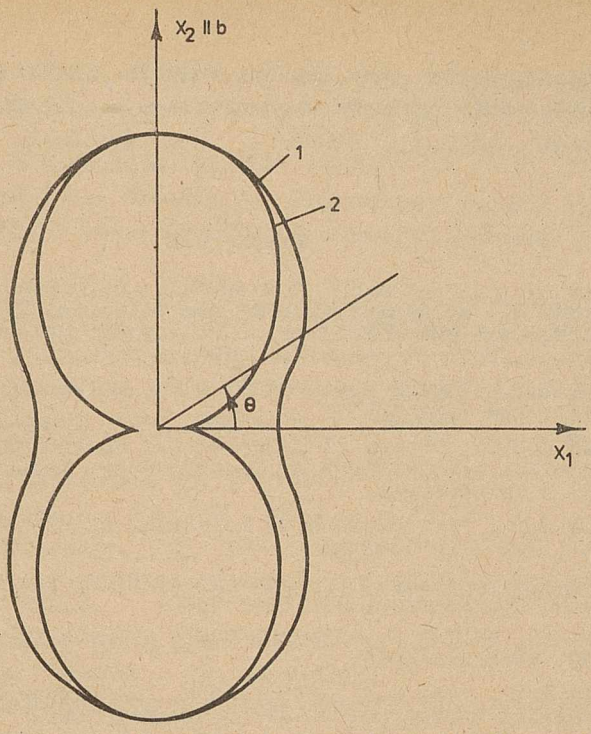
Przy tych danych stałe A i B mają następujące wartości:

Oscylator L

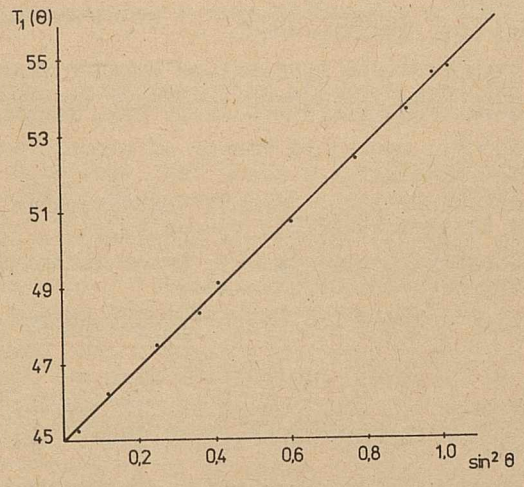
	Przekrój π_1	Przekrój π_2
A_1	0,6712	-0,1880
B_1	-0,7411	-0,7411

Wykresy, ilustrujące przepuszczalność $T_j(\theta)$ tego układu oscylatorów pokazane są na rys. 7.12, przy czym funkcje dla obu przekrojów znormalizowane są do tej samej przepuszczalności w maksimum. Funkcję $T_j(\theta)$ możemy również "wyprostować", ponieważ (7.88) można doprowadzić do postaci

$$T_j(\theta) = 4\left\{A_j^2 + (B_j^2 - A_j^2)\sin^2\theta\right\}. \qquad (7.96)$$



Rys. 7.12. Figura absorpcyjna w przekroju π_1 (krzywa 1) i w przekroju π_2 (krzywa 2) dla oscylatorów typu L



Rys. 7.13. Liniowa reprezentacja krzywej z rys. 7.12

Widać stąd, że $T_j(\theta)$ jest liniową funkcją $\sin^2\theta$ (rys. 7.13), co ułatwia zastosowanie rachunku wyrównawczego w celu znalezienia dokładnych wartości A i B.

LITERATURA

[1] HERZBERG G., Molecular spectra and Molecular Structure, t.II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D.Van Nostrand, Princeton-New York 1945.

[2] WILSON E.B., DECIUS J.C., CROSS P.C., Molecular Vibrations,Mc Graw-Hill, New York 1955.

[3] DUNCAN A.B.F., Theory of Infrared and Raman Spectra, rozdz.III w Chemical Applications of Spectroscopy, Intersc.Publ., N.Y.1956, Ed. A.Weissberger.

[4] BARROW G.M., Introduction to Molecular Spectroskopy, Mc Graw-Hill Co., New York 1962.

[5] COTTON F.A., Chemical Application of Group Theory, J.Wiley and Sons, 2nd Edition, New York 1980.

[6] EYRING H., WALTER J., KIMBALL G.E., Quantum Chemistry, tłum. pol., PWN, Warszawa 1961.

[7] BARROW R.F., LONG D.A., SHERIDAN J., Molecular Spectroscopy, The Chemical Society, Ser.Vol. 6, London 1980.

[8] Fizyka chemiczna, skrypt napisany przez zespół pod redakcją Janiny M.Janik,Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1980.

[9] ŚWIĘTOSŁAWSKA J., Spektrofotometria, PWN, Warszawa 1962.

[10] SUCHARDA-SOBCZYK A., Spektroskopia w podczerwieni układów amidowych, Wyd. PWr., Wrocław 1980.

[11] KĘDZIA B., Spektroskopia oscylacyjna układów wieloatomowych, [w:] Metody badawcze w chemii koordynacyjnej, praca zbiorowa pod red. B.Jeżowskiej-Trzebiatowskiej, PWN, Warszawa 1967.

[12] BORN M., HUANG K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1956.

[13] WILLIS B.T.M., PRYOR A.W., Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press, London 1975.

[14] Metody spektroskopii oscylacyjnej, Praca zbiorowa pod red. L.Sobczyka, PWN, Warszawa 1979.

[15] CHANTRY G.W., Submillimetre Spectroscopy, Academic Press, London 1971.

[16] SZOSTAK M., Wiad. Chem., 27, 535 (1973).

[17] GARRIGOU-LAGRANGE C., Etude comparèe des dérivés paradisubstitués du benzène par spectroscopie infrarouge, Praca doktorska, Bordeaux 1962.

[18] OTTING W., Spektrale Zuordnungstafel der Infrarot-Absorptionsbanden, Springer Verlag, Berlin 1933.

[19] TISZA L., Z.Physik, 82, 48 (1933).

[20] COURTOIS Ch., An.Soc.Sci., Bruxelles, 61, 66 (1947).

[21] MOELWYN-HUGHES E.A., Physical Chemistry, Pergamon Press, New York 1957.

[22] PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
[23] GRYNBERG S., CAGNAC B., Repts.Progr.Physics, 40, 791 (1977).
[24] VASILENKO L.S., ŠABOTAEV W.P., ŠIŠAEV A.W., Žurn.Eksp.Teoret. Fiziki,Pisma w redakciju, 12, 161 (1970).
[25] CAGNAC B., GRYNBERG S., BIRABAN F., J.physique, 34, 845 (1973).
[26] BISCHELL W.K., KELLY P.J., RHODES C.K.,Phys.Rev.Letters, 34, 300 (1975).
[27] BISCHELL W.K., KELLY P.J., RHODES C.K., Phys.Rev., A 13,1817 (1976)
[28] BISCHELL W.K., KELLY P.J., RHODES C.K., Phys.Rev.,A 13,1829 (1976)
[29] WALLENSTEIN R.W., Opt.Commun., 18, 2 (1976).
[30] WÓJCIK G., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., A 49, 485 (1976).
[31] WÓJCIK G., CHARBONNEAU G.P., DELUGEARD Y., TOUPET L., Acta Cryst., B 36, 506 (1980).
[32] HALFORD R.S., J.Chem.Phys., 84, 8 (1946).
[33] RYTTER E., J.Chem.Phys., 12, 355 (1976).
[34] KOPELMAN R., J.Chem.Phys., 47, 2631 (1967).
[35] DAVYDOV A.S., Theory of Molecular Excitons, Mc Graw-Hill, N.Y. 1962 (tłum. z ros.).
[36] BARDEEN J., Postępy Fizyki, 25, 537 (1974).
[37] RAMSAY D.A., J.Am.Chem.Soc., 74, 72 (1952).
[38] WARD J.C., Proc.Roy.Soc., A 228, 205 (1955).
[39] ROHLEDER J.W., LUTY T., Molec.Cryst., 5, 145 (1968).
[40] LUTY T., Zesz.Nauk.PWr, Chemia 24, 31 (1969).
[41] LUTY T., SZOSTAK M., KARWOWSKA E., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 29, 175 (1974).

8. ROZSZERZALNOŚĆ TERMICZNA KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

Rozszerzalność termiczna jest jedną z najczęściej mierzonych własności materiałowych. Każde ciało stałe pod wpływem ogrzania doznaje przyrostu objętości, aczkolwiek - jak zobaczymy później - liniowa rozszerzalność może mieć w niektórych kierunkach wartości ujemne. Właściwie nie rozumiemy jeszcze dzisiaj zbyt dobrze, dlaczego materiały stałe rozszerzają się (jeśli przez "zrozumienie" będziemy uważać umiejętność podania interpretacji tego zjawiska na poziomie molekularnym). Pierwszą, rzucającą się w oczy różnicą między tensorem rozszerzalności termicznej a tensorami opisującymi inne własności fizyczne kryształu jest to, że tensor rozszerzalności nie jest tensorem materiałowym. W przedstawionych już przez nas własnościach materiałów takich, jak podatność diamagnetyczna, czy optyczna przenikalność dielektryczna, tensorowi makroskopowemu odpowiadał zawsze jakiś tensor mikroskopowy, przypisywany cząsteczce. Można więc powiedzieć, że kryształ dlatego jest dia- czy paramagnetykiem, że jego cząsteczki mają własności dia- czy paramagnetyczne. Otóż nie ma molekularnego odpowiednika wielkości makroskopowej,którą zwiemy współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Cząsteczki uważa się najczęściej za twory sztywne, przynajmniej w zakresie niezbyt wysokich temperatur. W wyższych temperaturach, gdy staje się możliwe wzbudzenie drgań wewnętrznych cząsteczki wskutek wzrostu czynnika Boltzmanna , średnie w czasie rozmiary cząsteczek mogą ulegać zmianom, co zapew-

ne będzie mieć wpływ na makroskopową rozszerzalność ciała stałego. Podobny efekt mógłby wystąpić również wtedy, gdybyśmy potrafili wytworzyć dostatecznie dużą gęstość stanów wzbudzonych w obszarze drgań wewnętrznych cząsteczki za pomocą wiązki promieniowania o dużym natężeniu; efekt taki, którego zbadanie mogłoby wiele wnieść do mechanizmu rozszerzalności kryształów, według naszej znajomości zagadnienia nie został jeszcze opisany.

W temperaturach nie przekraczających 400 K w większości przypadków nie występuje więc wzbudzenie rozciągających drgań wewnętrznych, a przyczyn rozszerzalności termicznej należy szukać w fizycznym charakterze otoczenia wybranej cząsteczki. Innymi słowy można oczekiwać, że tensor rozszerzalności termicznej ma charakter dynamiczny. W takim razie o własności fizycznej będzie decydować przede wszystkim przestrzenny rozkład potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych, który możemy reprezentować powierzchnią energii potencjalnej. Powierzchnia taka zależna od - powiedzmy - sześciu parametrów komórki elementarnej i od temperatury, będzie bardzo skomplikowaną funkcją tych parametrów, zważywszy, że jej kształt powinien odzwierciedlać również anharmoniczne cechy drgań termicznych cząsteczek. Wydaje się, że anharmoniczność drgań, prowadząca w rezultacie do wprawdzie niewielkich ale znaczących przemieszczeń liniowych i kątowych cząsteczki, jest koniecznie potrzebna w opisie rozszerzalności termicznej. Nie mamy jeszcze teorii anharmonicznej dynamiki sieci, wobec czego dla zrozumienia zachodzących zjawisk musimy posługiwać się opisem mniej czy więcej fenomenologicznym. Czynione są dopiero próby skonstruowania takiej teorii, przy czym na razie obejmują one własności kryształów o najprostszej budowie, przede wszystkim metali i kryształów jonowych o sieci regularnej. W niektórych pracach dokonywane są próby objęcia teorią również regularnych kryształów molekularnych, o czym wspomnimy szerzej w tym rozdziale. Wpierw zajmiemy się jednak dyskusją zjawisk anharmonicznych dla pewnych modeli jednowymiarowych.

Do najnowszych opracowań monograficznych z zakresu rozszerzalności termicznej kryształów należą trzy pierwsze pozycje wykazu literatury [1-3] wraz z pozycją czwartą, przynoszącą wyniki prac przedstawionych na konferencji międzynarodowej [4].

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

$$U = U_0(1 - \sin\theta\ \mathrm{tg}\,\theta) = U_0(1 - \theta^2 - \frac{1}{6}\theta^4 - \ldots), \qquad (8.1)$$

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

$$U = U_0(1 - \cos\theta) = U_0(\frac{1}{2}\theta^2 - \frac{1}{24}\theta^4 + \ldots), \qquad (8.2)$$

która wskazuje, że w położeniu równowagi $\theta = 0$ energię potencjalną przyjmujemy za równą zeru. Oba te przypadki mają jedną cechę wspólną: w energii potencjalnej występują jedynie parzyste potęgi wychylenia kątowego w rozwinięciu funkcji trygonometrycznych względem $\theta = 0$, a więc

krzywa energii potencjalnej jest w obu przypadkach symetryczna. Jeśli wychylenia są małe, to w obu przypadkach można odrzucić potęgi θ wyższe niż 2, co nas prowadzi do problemu drgań oscylatora lub libratora harmonicznego. Załóżmy jednak, że amplitudy drgań są na tyle duże, że trzeba zachować jeszcze wyraz θ^4; ruch w obu przypadkach będzie anharmoniczny. Ze względu na niewielkie różnice w kształcie funkcji $U(\theta)$ rozważymy dalej ruch z zastosowaniem funkcji (8.2).

Równanie Lagrange'a

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial E}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial E}{\partial q} = 0,$$

przy czym

$$E = T - U$$

oraz

$$T = \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2, \tag{8.3}$$

gdzie I jest momentem bezwładności, a $\dot{\theta}$ prędkością kątową, prowadzi do równania ruchu libratora

$$I\ddot{\theta} + U_0(\theta - \frac{1}{6}\theta^3) = 0$$

lub

$$\ddot{\theta} + \omega_0^2 \theta - \frac{1}{6}\omega_0^2 \theta^3 = 0. \tag{8.4}$$

Iloraz U_0/I ma wymiar kwadratu częstości - oznaczyliśmy go przez ω_0^2. Przybliżonym rozwiązaniem (8.4) jest funkcja

$$\theta = \theta_0 \sin \omega t + \varepsilon \theta_0 \sin 3\omega t, \tag{8.5}$$

gdzie ε jest małą liczbą, $\varepsilon \ll 1$. W dokładniejszym rozwiązaniu powinniśmy uwzględnić również dalsze nieparzyste harmoniczne w (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 przy $k > 1$. Podstawienie (8.5) do (8.4) prowadzi do równości trygonometrycznej, która musi być spełniona w dowolnej chwili t; warunkiem jest znikanie z osobna współczynników przy $\sin \omega t$ i $\sin (3\omega t)$. Stąd mamy dwie równości

$$\begin{aligned} \omega_0^2 \theta_0 - \omega^2 \theta_0 - \frac{3}{24}\omega_0^2 \theta_0^3 &= 0, \\ -9\omega^2 \varepsilon \theta_0 + \omega_0^2 \varepsilon \theta_0 + \frac{1}{24}\omega_0^2 \theta_0^3 &= 0. \end{aligned} \tag{8.6}$$

Pierwsza z równości prowadzi do zależności częstości od amplitudy ruchu

$$\omega = \omega_0(1 - \frac{1}{8}\theta_0^2)^{1/2} \cong \omega_0(1 - \frac{1}{16}\theta_0^2). \qquad (8.7)$$

Ze wzrostem amplitudy częstość maleje, lecz zależność ta nie jest silna jak wskazuje poniższa tabelka

$\theta_0^{(o)}$	0	5	10	20	30	40
ω, cm^{-1}	100	100,0	99,8	99,2	98,3	97,0

Niemniej, w zakresie dużych amplitud ruchu nie ma jednej określonej częstości drgań; widmo amplitud w drganiach termicznych libratora transformuje się na pasmo częstości, którego szerokość $\Delta\omega$ zależy od skrajnej amplitudy ruchu. Oznacza to poszerzenie linii absorpcyjnej w kryształach, w których taki ruch cząsteczek zachodzi.

Z drugiego równania, przyjmując $\omega^2 \cong \omega_0^2$, otrzymujemy

$$\varepsilon = \frac{\theta_0^2}{192}. \qquad (8.8)$$

Dla $\theta_0 = 20^o$, $\varepsilon = 6\cdot10^{-4}$, zaś $\theta_0 = 40^o$, $\varepsilon = 2{,}5\cdot10^{-3}$, a więc ε jest rzeczywiście małą liczbą. Możemy ε nazwać współczynnikiem anharmoniczności, określającym udział członów nieharmonicznych w funkcji energii potencjalnej (8.2). W rozwiązaniu (8.5) dla θ udział częstości podstawowej jest θ_0, zaś drugiej harmonicznej $\varepsilon\theta_0$.

Prócz anharmonizmu, towarzyszącego symetrycznej krzywej potencjalnej z parzystymi potęgami przesunięcia oscylatora, możemy mieć anharmoniczność towarzyszącą asymetrycznej krzywej energii potencjalnej. Niech będzie

$$U(x) = \frac{1}{2} c x^2 - \frac{1}{3} \delta c x^3 \qquad (8.9)$$

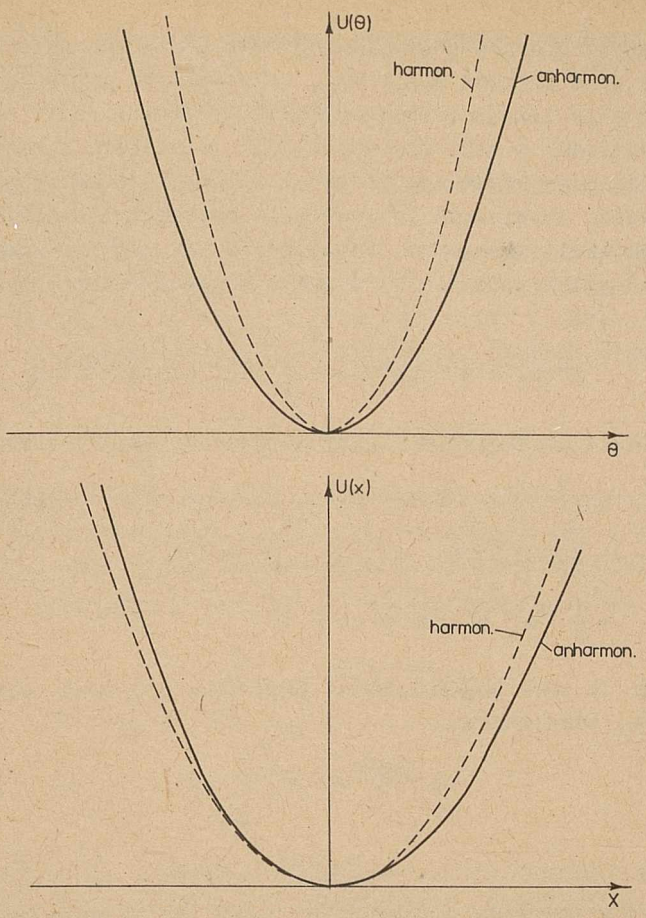
oraz

$$T(x) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2, \qquad (8.10)$$

gdzie c jest współczynnikiem liniowej siły sprężystej, m masą a $\dot{x}$ prędkością oscylatora. δ ma wymiar odwrotności długości, przy czym δ^{-1} jest wielkością dużo większą od amplitudy ruchu tak, że drugi człon (8.9) stanowi jedynie niewielką poprawkę w stosunku do pierwszego. Porównanie obu krzywych energii potencjalnej oscylatora anharmonicznego, tj. (8.2) i (8.9), przedstawione jest na rys. 8.1.

Zastosowanie równania Lagrange'a prowadzi do równania ruchu

$$m\ddot{x} + c x - \delta c x^2 = 0,$$



Rys. 8.1. Typy krzywych energii potencjalnej (schematycznie):
a) potencjał anharmoniczny symetryczny,
b) potencjał anharmoniczny asymetryczny

lub

$$\ddot{x} + \omega_o^2 x - \delta \omega_o^2 x^2 = 0, \tag{8.11}$$

przy czym $\omega_o^2 = c/m$ jest kwadratem kątowej częstości drgań.

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja

$$x(t) = A(\cos \omega t + q \cos 2\omega t) + x_1, \tag{8.12}$$

gdzie x_1 oraz $q < 1$ należy 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 $+x_0$, to oscylator przesuwa się w kierunku słabszej siły $(+x)$ ze wzrostem amplitudy drgań. Jeśli zero na osi odciętych wybierzemy w taki sposób, by dla oscylatora harmonicznego średnie położenie przypadało w punkcie $x = 0$ (położenie równowagi), to x_1 będzie oznaczać niewielkie przesunięcie oscylatora anharmonicznego względem położenia równowagi. Pomijając w x^2 wyrazy zawierające x_1 oraz q (x^2 wchodzi do (8.11) z małym współczynnikiem δ), możemy napisać

$$x^2(t) \cong A^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} A^2 (1 + \cos 2\omega t).$$

Po podstawieniu rozwiązania i przybliżenia do (8.11) otrzymamy

$$-\omega^2 A(\cos \omega t + 4q \cos 2\omega t) + \omega_0^2 A(\cos \omega t + q \cos 2\omega t) + \omega_0^2 x_1 - \frac{1}{2} \delta \omega_0^2 A^2 - \frac{1}{2} \delta \omega_0^2 A^2 \cos 2\omega t = 0.$$

Przyrównując do zera współczynniki przy $\cos \omega t$, przy $\cos 2\omega t$ oraz wyrazy wolne, otrzymujemy

$$-\omega^2 A + \omega_0^2 A = 0,$$

czyli

$$\omega = \omega_0. \tag{8.14}$$

Jak widzimy, w tym modelu anharmoniczności nie ma zależności częstości drgań od amplitudy.

Dwa pozostałe związki mają postać

$$-4q\omega^2 A + q\omega_0^2 A - \frac{1}{2} \delta \omega_0^2 A^2 = 0,$$

czyli

$$q = -\frac{1}{6} \delta A.$$

Ponadto

$$x_1 = \frac{1}{2} \delta A^2. \tag{8.15}$$

Najbardziej interesujący jest tu wynik dla x_1. Jak widzimy, przesunięcie oscylatora anharmonicznego względem położenia równowagi jest proporcjonalne do współczynnika δ, opisującego asymetrię funkcji energii potencjalnej (8.9) oraz do kwadratu amplitudy drgań. Zauważmy, że średnia

energia oscylatora kT jest również proporcjonalna do kwadratu amplitudy drgań. Wobec tego

$$\langle x \rangle \sim A^2 \sim kT. \tag{8.16}$$

W tym wyniku zawiera się istotna część wyjaśnienia rozszerzalności termicznej ciała stałego.

Związek między typem anharmoniczności (lub krzywej energii potencjalnej) możemy uogólnić, korzystając z dyskusji tego zagadnienia zamieszczonej w monografii Kittela [5]. Łącząc (8.2) i (8.9), możemy napisać wyrażenie na energię potencjalną oscylatora anharmonicznego w ogólniejszej postaci

$$V(x) = c\,x^2 - g\,x^3 - f\,x^4, \tag{8.17}$$

przy czym w członie gx^3 będzie się przejawiać asymetria sił działających na oscylator przesunięty z położenia równowagi, zaś w członie fx^4 wpływ dużej amplitudy drgań. Korzystając teraz ze statystyki Boltzmanna, możemy napisać wyrażenie na średnie przesunięcie oscylatora

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x\, e^{-V(x)/kT}\, dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-V(x)/kT}\, dx}. \tag{8.18}$$

Dla niezbyt dużych x wyrażenie podcałkowe można rozwinąć w szereg, zachowując tylko dwa pierwsze wyrazy rozwinięcia. Otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x\, e^{-V(x)/kT}\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, e^{-cx^2/kT} \left\{ e^{gx^3/kT} \cdot e^{fx^4/kT} \right\} dx \cong$$

$$\cong \int_{-\infty}^{+\infty} x\, e^{-cx^2/kT} \left\{ \left(1 + \frac{gx^3}{kT}\right)\left(1 + \frac{fx^4}{kT}\right) \right\} dx \cong$$

$$\cong \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2/kT} \left\{ x + \frac{gx^4}{kT} + \frac{fx^5}{kT} \right\} dx.$$

Poszczególne całki możemy obliczyć za pomocą wzorów Poissona

$$I_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} \cdot x^{2n}\, dx = \frac{(2n-1)(2n-3)\ldots 3 \cdot 1}{2^n} \left(\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}\right)^{1/2},$$

$$I_{2n+1} = 0.$$

Widzimy stąd od razu, że człon fx^4 w (8.17)nie wnosi żadnego udziału do przesunięcia oscylatora. Innymi słowy, za rozszerzalność termiczną odpowiedzialna jest asymetria krzywej energii potencjalnej.

Rachunek dla członu gx^3 przedstawia się następująco:

$$\frac{g}{kT}\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 \cdot e^{-cx^2/kT}\,dx = \frac{3g\sqrt{\pi}}{4\,kT}\left(\frac{kT}{c}\right)^{5/2},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-V/kT}\,dx \cong \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2/kT}\,dx = \sqrt{\pi}\left(\frac{kT}{c}\right)^{1/2},$$

czyli

$$\langle x\rangle = \frac{3}{4}\,\frac{g}{c^2}\,kT = \frac{3}{4}\,\frac{g}{c^2}\langle E\rangle. \tag{8.19}$$

$\langle E\rangle$ jest średnią energią 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 (8.20) można oczekiwać, że współczynnik rozszerzalności termicznej α będzie szybko malał przy spadku temperatury poniżej temperatury charakterystycznej oscylatora i będzie dążył do zera dla temperatury zmierzającej do 0 K. Takie zachowanie się zostało istotnie stwierdzone doświadczalnie.

Na zakończenie możemy stwierdzić, że w rozszerzalności termicznej ciała stałego mają udział następujące dwa efekty:

(i) Istnieje związek między objętością ciała stałego a amplitudą drgań termicznych. Ze wzrostem temperatury amplituda tych drgań rośnie, także w przybliżeniu drgań harmonicznych. Efekt ten możemy zrozumieć tak, jakby "efektywna" (dynamiczna) objętość elementów strukturalnych zależała od temperatury.

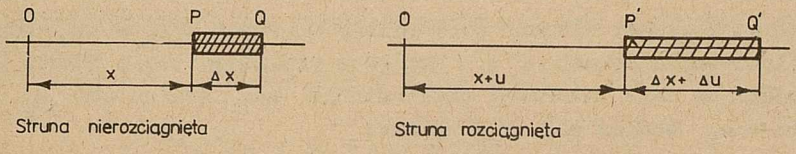
(ii) Anharmoniczność drgań cząsteczek powoduje, że zarówno ich położenia jak i względne orientacje ulegają pewnym niewielkim, lecz ciągłym zmianom w miarę podwyższania temperatury. Zakładamy przy tym, że w badanym zakresie temperatur faza krystaliczna jest termodynamicznie stabilna, tj. nie występują 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 rozdziale zobaczymy, że analiza odkształceń wywołanych zmianą temperatury również prowadzi do dwojakiego rodzaju przesunięć cząsteczek w sieci: przemieszczeń liniowych i kątowych. Pomiar rozszerzalności termicznej umożliwia ocenę wielkości tych przesunięć.

8.2. Makroskopowy opis deformacji

Dyskutowane w poprzednim rozdziale skutki anharmoniczności drgań termicznych cząsteczek są efektami anizotropowymi: przesunięcia liniowe środka masy cząsteczki zależą od kierunku krystalograficznego, w którym efekt ten mierzymy, przemieszczenia kątowe cząsteczek zależą nie tylko od sposobu wyboru osi libracji lecz i od jej orientacji w sieci krystalicznej. W rezultacie 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 wg Nye'a [6], mimo iż zawiera on pewną, dość istotną niekonsekwencję. Polega ona na tym, że zmiany rozmiarów i kształtu kryształu traktuje się jako deformację ośrodka ciągłego. Tymczasem kryształ składa się z cząsteczek na ogół sztywnych, wypełniających przestrzeń ze współczynnikiem upakowania bliskim jedności. Widać tu nieprzystosowanie makroskopowego opisu deformacji do mikroskopowej struktury kryształu. Pomimo iż nie w pełni konsekwentny, opis ten jest przydatny na przykład do geometrycznego przedstawienia skutków ogrzania kryształu lub przewidywania zmian wybranych kierunków w sieci krystalicznej pod wpływem temperatury.

Zmiana temperatury powoduje zmianę rozmiarów kryształu, tj. dowolny punkt P wewnątrz kryształu przemieszcza się względem początku układu współrzędnych w jakieś nowe położenie. W przypadku jednowymiarowym, którego odpowiednikiem jest ogrzewana struna, skutki wydłużenia przedstawione są na rys. 8.2. Będziemy się interesować losami nie jednego punktu, lecz odcinka $PQ = \Delta x$. Z rysunku widać, że zmiana temperatury wywołuje następujące skutki:



Rys. 8.2. Deformacja jednowymiarowa

(i) Początek odcinka przesuwa się z P do P', przy czym $OP' - OP = u$.

(ii) Długośc 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

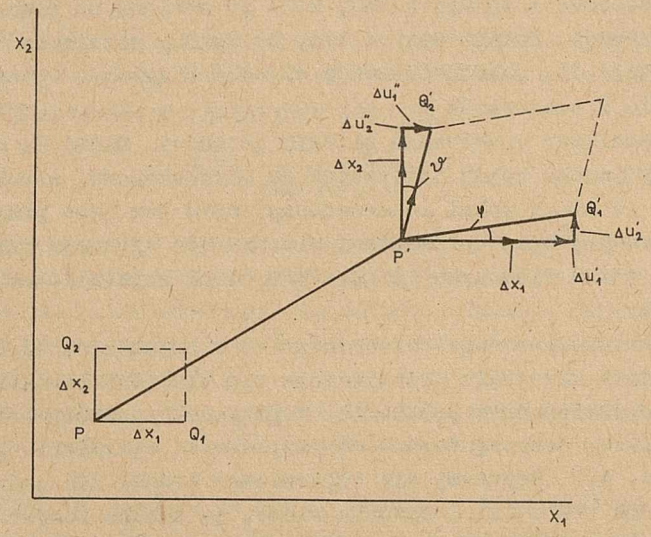
$$e = \frac{du}{dx} . \tag{8.21}$$

Jeśli odkształcenie jest jednorodne, tzn. nie zależy od położenia x punktu, to przesunięcie dowolnego punktu

$$u = u_0 + e \cdot x \tag{8.22}$$

jest liniową funkcją jego położenia.

W przypadku dwu- i trójwymiarowym zachodzą bardziej złożone przesunięcia punktów, w wyniku których odcinki Δx ulegają nie tylko wydłużeniom, ale i obrotom. Rozważmy te skutki w płaszczyźnie x_1x_2 (rys. 8.3).



Rys. 8.3. Deformacja w dwóch wymiarach

Po deformacji płaski element prostokątny o bokach Δx_1 i Δx_2 przejdzie w równoległobok o bokach $P'Q'$. Względne przemieszczenie punktu Q_1 możemy rozłożyć na dwie składowe: przesunięcie $\Delta u_1'$ wzdłuż osi x_1 i przesunięcie $\Delta u_2'$ wzdłuż osi x_2. Wówczas

$$e_{11} = \frac{du_1'}{dx_1}$$

jest składową odkształcenia, odpowiadającą względnemu wydłużeniu odcinka Δx_1, zaś

$$e_{21} = \frac{du_2'}{dx_1} = tg\,\varphi \cong \varphi$$

jest składową odkształcenia, odpowiadającą obrotowi Δx_1 o kąt φ. W ostatniej równości zaniedbaliśmy w mianowniku $\Delta u_1' << \Delta x_1$. Podobnie

$$e_{22} = \frac{du_2''}{dx_2}$$

jest miarą wydłużenia Δx_2, zaś

$$e_{12} = \frac{du_1''}{dx_2} = tg\,\vartheta \cong \vartheta$$

jest miarą obrotu elementu 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 2-go rzędu i nie jest symetryczny. Wobec tego możemy go rozłożyć na tensor symetryczny $\underline{\underline{\varepsilon}}$, opisujący czyste odkształcenie i tensor antysymetryczny $\underline{\underline{\omega}}$, opisujący czysty obrót

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= \frac{1}{2}(e_{ik} + e_{ki}), \\ \omega_{ik} &= \frac{1}{2}(e_{ik} - e_{ki}). \end{aligned} \tag{8.24}$$

Tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}$ jest symetryczny, zatem można go sprowadzić do układu osi głównych ε_1, ε_2, ε_3; znikają wtedy składowe ścinające. Sześcian o krawędzi 1 zmieni długość tych krawędzi do $1(1 + \varepsilon_i)$, a przy tym prostopadłość krywędzi zostanie zachowana. Niezmienniczość kierunków osi głównych jest ważną własnością tensora odkształcenia, ponieważ, jak zobaczymy później, wszystkie inne kierunki ulegają zmianie po odkształceniu. Wskutek zmiany długości osi głównych nastąpi zmiana objętości sześcianu

$$\begin{aligned} \Delta V &= 1^3(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1^3 \cong \\ &\cong 1^3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \cong 1^3\beta, \end{aligned} \tag{8.25}$$

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 $\underline{\underline{\varepsilon}}$. 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 (8.27) jest zawsze elipsoidą; nosi ona nazwę elipsoidy odkształcenia. Kwadryka natomiast, przedstawiona równaniem

$$\underline{x}^T \underline{\underline{\varepsilon}}\, \underline{x} = \sum_i \varepsilon_i x_i^2 = 1 \tag{8.28}$$

może być elipsoidą, 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 symetrii tego czynnika. Jeśli rozważamy odkształcenie spowodowane przez zmianę temperatury $T_2 - T_1 = \Delta T$ w jednorodnym polu temperaturowym, to symetria $\underline{\underline{\varepsilon}}$ zależy tylko od symetrii kryształu, zgodnie z zasadą Neumanna. W takim przypadku możemy zdefiniować dla głównych kierunków główne współczynniki rozszerzalności termicznej

$$\alpha_i = \frac{1}{x_i} \frac{x_i' - x_i}{\Delta T}, \tag{8.29}$$

gdzie ΔT jest możliwie małą zmianą temperatury. Jeśli jest ona jednakowa dla wszystkich punktów kryształu, to deformacja jest jednorodna, a jej związek z tensorem rozszerzalności termicznej $\underline{\underline{\alpha}}$ jest następujący:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\alpha}} \cdot \Delta T. \tag{8.30}$$

Jednym ze skutków rozszerzalności jest więc przesunięcie punktu opisywane przez (8.26) lub w ogólniejszym przypadku w przestrzeni przez (8.27). Drugim skutkiem jest deformacja postaci, określona współczynnikami ścinania. Wielkość tych współczynników obliczył Jakubowski [7] w układzie osi głównych $\underline{\underline{\alpha}}$

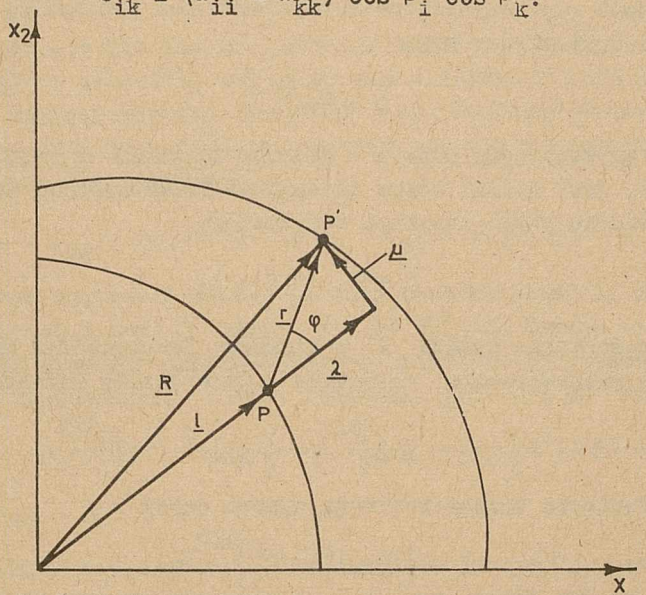
$$\delta = \Big\{(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 \cos^2\beta_1 \cos^2\beta_2 + (\alpha_{11} - \alpha_{33})^2 \cos^2\beta_1 \cos^2\beta_3 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2 \cos^2\beta_2 \cos^2\beta_3\Big\}^{1/2}. \tag{8.31}$$

Przytoczony tu wynik obliczeń otrzymamy dalej na trochę innej drodze, wskazującej wyraźniej na powiązania obu skutków deformacji termicznej. W wyrażeniu (8.31) $\cos\beta_1$, $\cos\beta_2$, $\cos\beta_3$ są kosinusami wybranego kierunku względem osi głównych $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. $\underline{\delta}$ jest więc wektorem, któremu odpowiada antysymetryczny tensor

$$\underline{\underline{\delta}} = \begin{pmatrix} 0 & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & 0 & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.32}$$

Składowe (8.32) spełniają relację $\delta_{ik} = -\delta_{ki}$ i zależą od wielkości anizotropii $\underline{\underline{\alpha}}$

$$\delta_{ik} = (\alpha_{ii} - \alpha_{kk}) \cos\beta_i \cos\beta_k. \tag{8.33}$$



Rys. 8.4. Rozłożenie ogólnego przemieszczenia punktu ($\underline{r}$) na składową podłużną ($\underline{\lambda}$) i poprzeczną ($\underline{\mu}$)

Odkształcenia ścinania nie będziemy zatem obserwowali w kryształach o rozszerzalności izotropowej, gdy $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$; nie wystąpi również w krysztale anizotropowym w kierunku którejkolwiek z osi głównych.

Przejdźmy teraz do rozłożenia ogólnego skutku deformacji na przesunięcie i obrót, przy czym rozważania będziemy prowadzić w układzie osi głównych $\underline{\underline{\varepsilon}}$, tj. $x_i \parallel \varepsilon_i$. Wybierzmy w tym układzie wektor jednostkowy $\underline{l}(l_1, l_2, l_3)$ w dowolnym kierunku. Po podgrzaniu ciała $\underline{l}$ zmieni długość i orientację; położenie punktu P' po deformacji opisuje wektor $\underline{R}$ (rys. 8.4)

$$\underline{R} = \underline{l} + \underline{r}, \tag{8.34}$$

przy czym

$$\underline{r} = \underline{\underline{\varepsilon}}\,\underline{l} \tag{8.35}$$

jest wektorem przemieszczenia P do P'. Ogólne przemieszczenie $\underline{r}$ możemy rozłożyć na składowe $\underline{\lambda} \parallel \underline{l}$ i $\underline{\mu} \perp \underline{l}$, przy czym zachodzi związek (rys. 8.4)

$$\underline{r} = \underline{\lambda} + \underline{\mu}. \tag{8.36}$$

Długość $\underline{\lambda}$ można obliczyć w następujący sposób:

$$|\lambda| = \underline{l} \cdot \underline{r} = \underline{l}(\underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \underline{l}) = \underline{l}^T \underline{\underline{\varepsilon}}\,\underline{l} = \varepsilon_l,$$

gdzie ε_l jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej w kierunku $\underline{l}$ (por. rozdz. 2.5). Wobec tego

$$\underline{\lambda} = \varepsilon_l \cdot \underline{l}. \tag{8.37}$$

Widzimy, że przesunięcie punktu w zadanym kierunku $\underline{l}$, czyli przesunięcie radialne, jest wprost równe iloczynowi współczynnika rozszerzalności w tym kierunku przez przyrost temperatury

$$\underline{\lambda} = \alpha_l \cdot \Delta T \cdot \underline{l}. \tag{8.38}$$

Wielkość przesunięcia punktu P' w kierunku prostopadłym do $\underline{l}$, czyli przesunięcie transwersalne, obliczymy z twierdzenia Pitagorasa

$$|\mu| = \left\{\underline{r}\cdot\underline{r} - \underline{\lambda}\cdot\underline{\lambda}\right\}^{1/2} = \left\{(\underline{\underline{\varepsilon}}\cdot\underline{l})^2 - \varepsilon_l^2\right\}^{1/2}.$$

Wektor przesunięcia transwersalnego wynosi zatem

$$\underline{\mu} = \left\{(\underline{\underline{\varepsilon}}\cdot\underline{l})^2 - \varepsilon_l^2\right\}^{1/2} \cdot \underline{m} \tag{8.39}$$

lub

$$\underline{\mu} = \left\{(\underline{\underline{\alpha}}\cdot\underline{l})^2 - \alpha_l^2\right\}^{1/2} \cdot \Delta T \cdot \underline{m}, \tag{8.40}$$

gdzie $\underline{m}$ jest wektorem jednostkowym, prostopadłym do $\underline{l}$. Jeśli rozpiszemy (8.40) według składowych, otrzymamy rezultat

$$\underline{\mu}\cdot\underline{\mu} = \left\{\left(\sum_{i=1}^{3} \alpha_i\, l_i\, \underline{e}_i\right)^2 - \left(\sum_i \alpha_i\, l_i^2\right)^2\right\} \cdot (\Delta T)^2 =$$

$$= \left\{\sum_i \alpha_i^2\, l_i^2 (1 - l_i^2) - 2 \sum_i \sum_{<j} \alpha_i\, \alpha_j\, l_i^2\, l_j^2\right\} (\Delta T)^2 =$$

$$= \left\{ \sum_{i<} \sum_{j} (\alpha_i - \alpha_j)^2 \, l_i^2 \, l_j^2 \right\} \cdot (\Delta T)^2$$

identyczny z wynikiem Jakubowskiego (8.31). $\underline{e}_i$ oznaczają wektory jednostkowe wzdłuż osi układu współrzędnych. Składowymi wektora $\underline{\mu}$ są więc przesunięcia wzdłuż układu współrzędnych końca wektora $\underline{l}$. Ponieważ są to wielkości bardzo małe, możemy uważać je za bardzo małe kąty obrotów. Jeśli przez $\underline{\varphi}_i$ oznaczymy niewielki kąt obrotu wokół osi x_i, to (8.40) możemy zapisać również w postaci

$$\underline{\varphi}_i = \pm (\alpha_j - \alpha_k) l_j \, l_k \, \Delta T \, \underline{e}_i , \qquad (8.41)$$

przy czym wskaźniki i, j, k zmieniają się w porządku cyklicznym. Równania (8.41) i (8.38) są słuszne w układzie osi głównych tensora odkształcenia $\underline{\underline{\varepsilon}}$.

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 2.3). Ponieważ dodatnią rozszerzalność wykazuje kalcyt tylko w kierunku osi C_3, a prostopadle do niej ulega skurczeniu przy ogrzewaniu

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

występuje w tym krysztale stożek zerowej rozszerzalności, którego tworząca zawiera kąt z osią C_3 równy $\varphi = 64{,}75^0$. Co dzieje się z tym kierunkiem, jeśli zmienimy temperaturę? Odpowiedź na to pytanie możemy uzyskać przez zastosowanie (8.41). Ponieważ $\underline{l}(0, \sin\Phi, \cos\Phi)$, zatem

$$\mu_1 = \pm 30{,}47 \cdot 10^{-6} \cdot \sin 64{,}75 \cdot \cos 64{,}75 \, K^{-1} = \pm 2{,}42'' / K,$$

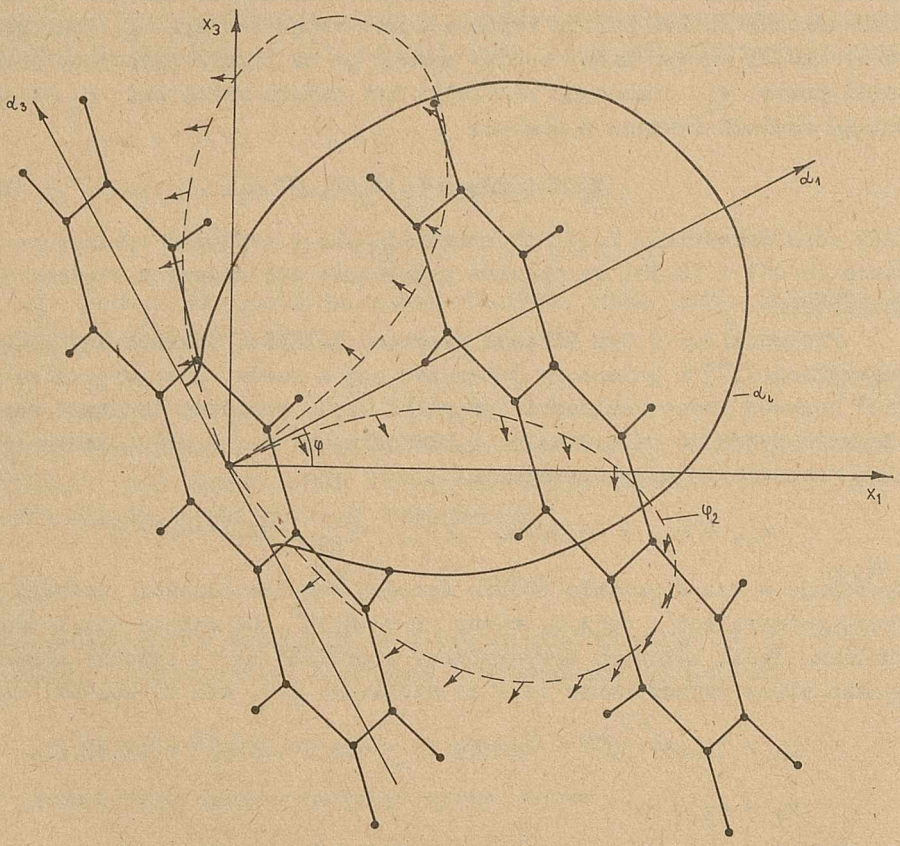
$$\mu_2 = \mu_3 = 0.$$

Przy zmianie więc temperatury o 1 K kierunek tworzącej obróci się o 2,42 sekundy kątowe w płaszczyźnie x_2x_3, tj. wokół osi x_1.

Przykład wykresu biegunowego naprężeń ścinających przedstawiony jest na rys. 8.5 w płaszczyźnie (010) kryształu antracenu. Położenie atomów zaczerpnięto z [52], profil współczynnika rozszerzalności α_1 oraz składową φ_2 naprężeń obliczono na podstawie danych [53]. Widzimy, że wielkość naprężenia zeruje się w kierunku osi głównych $\underline{\underline{\alpha}}$, natomiast osiąga maksimum pod kątem 45^0 względem którejkolwiek z tych osi. Z taką sytuacją spotykamy się w każdym krysztale, co wynika z postaci (8.41).

8.3. Doświadczalne metody pomiaru rozszerzalności termicznej

Używa się głównie czterech metod pomiaru rozszerzalności termicznej kryształów. możemy je krótko scharakteryzować w następujący sposób:



Rys. 8.5. Biegunowy wykres naprężeń ścinających na płaszczyźnie (010) antracenu (φ_2) i profil współczynnika rozszerzalności (α_1)

(i) 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 położenie na nim znaczka za pomocą mikroskopu. Opis takich dylatometrów można znaleźć w [7-9].

(ii) Metoda bezpośrednia posługuje się obserwacją przemieszczeń jednego z końców próbki w kształcie pręcika przy użyciu teleskopu optycznego (bez użycia pręcika kwarcowego) [10,11].

(iii) Metoda interferometryczna opiera się na pomiarze przesunięcia układu prążków interferencyjnych. Przesunięcie to wynika ze zmiany

długości jednej z dróg optycznych wskutek zmiany temperatury próbki [12-15].

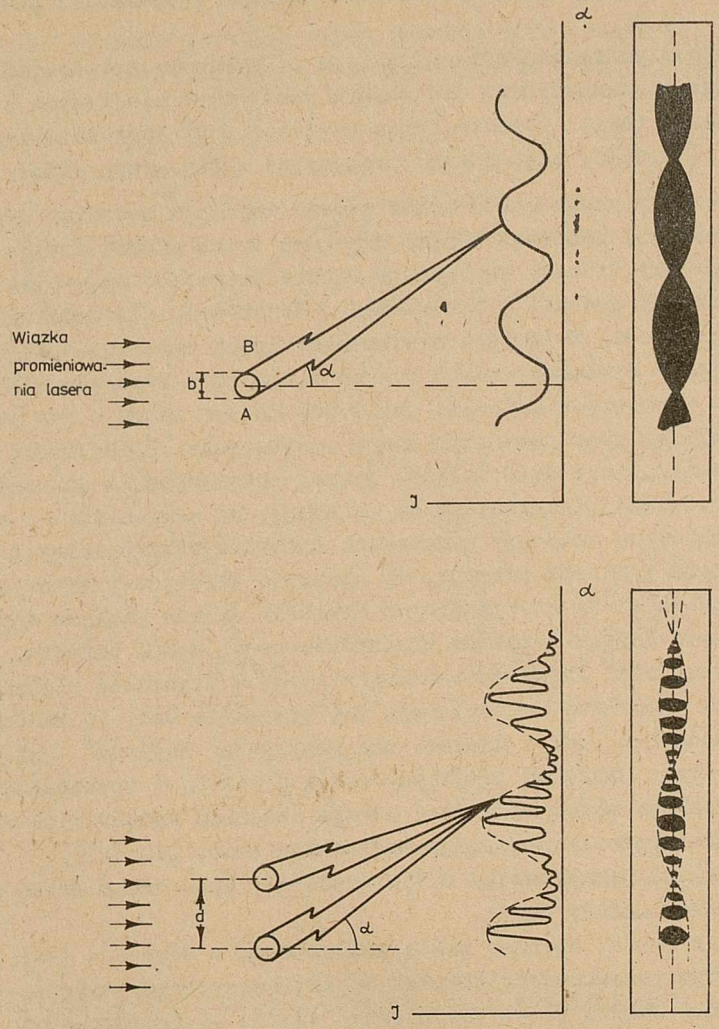
(iv) Metoda rentgenograficzna polega na pomiarze zależności kąta odbicia Bragga od temperatury dla zbioru płaszczyzn sieciowych o znanych wskaźnikach (hkl). Obecnie coraz częściej jest stosowana zasada pomiaru Bonda ([16,17]), najbardziej precyzyjna z tej grupy metod.

Pierwsze trzy grupy metod można nazwać wspólnie metodami dylatometrii makroskopowej, ponieważ wyniki uzyskane z ich pomocą dotyczą własności całej próbki. Metody rentgenograficzne natomiast wykorzystują tylko drobny fragment próbki, o bardzo małej objętości, dla uzyskania potrzebnych informacji. W pracach eksperymentalnych coraz częściej stwierdza się istnienie systematycznych różnic w wynikach współczynników rozszerzalności, mierzonych metodami obu typów na tym samym - lub przynajmniej pod względem chemicznym tym samym - materiale. Pochodzenie tych różnic nie jest jeszcze dziś całkiem jasne. Doświadczenia wykonane na kryształach związków nieorganicznych wskazują, że pewien udział w rozbieżności wyników ma obecność punktowych defektów strukturalnych ([18-20]). Timmesfeld i Elliot uważają, że obecność defektów punktowych w kryształach prowadzi do następujących efektów: zmiana stałych sprężystych sieci wokół defektu, zmiana anharmoniczności wokół defektu, zmiana częstości i prędkości normalnych modusów sieci w krysztale zdefektowanym. Efekty te częściowo neutralizują się wzajemnie tak, że zmiana może być zarówno dodatnia, jak i ujemna. Dla przykładu $NaCl{\cdot}Cu^{+}$ autorzy ci obliczają wielkość naprężeń lokalnych wokół defektu. W kryształach molekularnych dodatkowy wpływ może mieć częsta obecność zamrożonych naprężeń, uwalnianych podczas powolnego ogrzewania (zob. też [21]).

Dla przykładu przedstawimy w tym rozdziale opis dwóch metod interferencyjnych oraz metody Bonda.

Pierwsza z metod, opisana przez Hollenberga i Sharpe'a [14], polega na ilościowym potraktowaniu obrazu interferencyjnego, wytwarzanego w promieniowaniu lasera przez dwa cienkie włókna nieprzeźroczyste. Jedno z nich złączone jest sztywno z badaną próbką, drugie może być przyłączone do próbki odniesienia lub unieruchomione. Zmiana temperatury powoduje przesunięcie układu prążków interferencyjnych, wywołane zmianą odległości włókien przy ogrzewaniu badanej próbki. Powstawanie obrazu interferencyjnego przedstawione jest na rys. 8.6. Rozważmy obraz wytwarzany przez jedną nić. Obraz taki pojawia się wtedy, gdy średnica włókna leży w zakresie 10 λ-100 λ, gdzie λ jest długością fali promieniowania lasera. Interferencja powstaje w wyniku różnicy dróg promieni, dochodzących do ekranu z punktów A i B

$$\Delta = b \sin \alpha \qquad (8.42)$$



Rys. 8.6. Schemat obrazu interferencyjnego, wytwarzanego przez jedną (góra) lub dwie (dół) cienkie nici (według [14]).

lub związanej z nią różnicy faz

$$\beta = \frac{\pi}{\lambda} b \sin \alpha. \tag{8.43}$$

Natężenie I wiązki wysyłanej pod kątem α

$$I = I_0(\sin^2 \beta / \beta^2) \tag{8.44}$$

wynika z teorii dyfrakcji Fraunhofera. I osiąga minimum w tych punktach, dla których

$$\beta = \frac{\pi b}{\lambda} \cdot \sin\alpha = n \cdot \pi, \quad n = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{8.45}$$

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 tu grubość włókna b. W miarę zmniejszania b odległość prążków rośnie.

Analogiczny jest opis zjawiska interferencji w ważniejszym przypadku dwóch włókien. Różnica faz wynosi tym razem

$$\gamma = \frac{\pi}{\lambda} d \sin\alpha, \tag{8.46}$$

a natężenie obrazu interferencyjnego dane jest wzorem

$$I = 4 I_0 (\sin^2 \beta/\beta^2) \cos^2 \gamma, \tag{8.47}$$

przy czym β zdefiniowane jest dalej przez (8.43). Obecnie w obrazie widoczne są nie tylko zmiany intensywności, spowodowane średnicą włókna, lecz występuje dodatkowa modulacja wywołana większym odstępem d między włóknami. Jeśli odniesiemy punkt obserwacyjny do jakiejś szczególnej wartości $\alpha = \alpha_0$, to natężenie światła w układzie dwóch włókien będzie równe

$$I = 4 I_1 \cos^2\left\{\frac{\pi}{\lambda} d \sin\alpha_0\right\}, \tag{8.48}$$

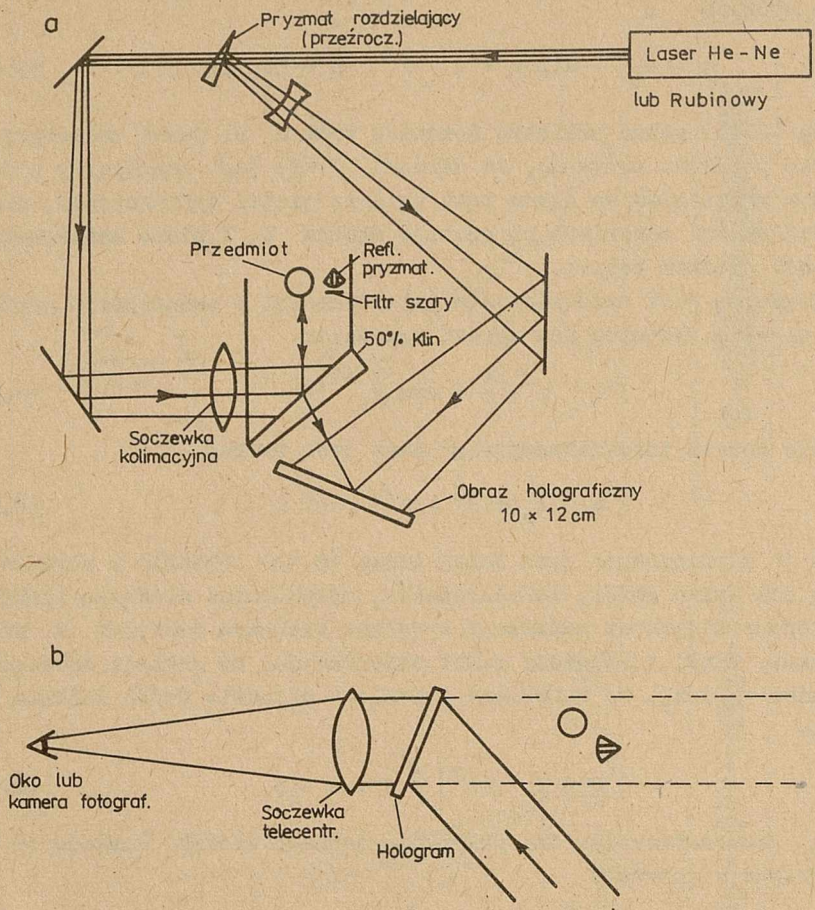
gdzie I_1 jest natężeniem dla przypadku jednego włókna. Funkcja (8.48) osiąga minimum w punktach

$$\frac{\pi}{\lambda} d \sin\alpha_0 = (m + \frac{1}{2})\pi, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{8.49}$$

Ponieważ α_0 i λ są stałe w czasie eksperymentu, (8.49) przedstawia 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 1100 °C, używając włókien z korundu o średnicy 21 μm, λ= 0,6328 μm (laser He-Ne). Obraz interferencyjny rzutowano poprzez szczelinę i filtr interferencyjny na fotokomórkę, co pozwalało na automatyczny zapis kolejnych zmian natężenia wiązki interferencyjnej w miarę wzrostu temperatury. Odległość fotokomórki od próbki wynosiła 2 m, kąt α_0 = 3 do 5°, zapis temperatury auto-



Rys. 8.7. Schemat zastosowania interferometrii holograficznej do pomiaru α (według [15])

matyczny przy użyciu termopary Pt-PtRh. Porównanie tej metody z dobrej klasy dylatometrami kwarcowymi wskazuje, że różnice wyników obu metod są mniejsze od 0,1%. Błąd względny metody interferencyjnej w 1000 °C oceniają autorzy na 2%.

Druga z metod, którą chcemy tu przedstawić z powodu możliwości dokonywania pomiarów także na kryształach z powierzchnią rozpraszającą światło (próbki nieodpolerowane), jest zastosowaniem interferometrii holograficznej. Układ opisany w [15] pozwala na pomiary rozszerzalności termicznej małych próbek dowolnego kształtu. Pewną cechą szczególną układu jest to, że jest on niewrażliwy na wszystkie typy przesunięć równoległych i na jeden z możliwych obrotów. Obraz interferencyjny, wynika-

jący z pozostałych dwóch obrotów i rozszerzalności próbki na prostą interpretację i pozwala obliczyć α bez znajomości przesunięć kątowych. Żądania odnośnie położenia próbki są tak niewielkie, że metodą tą mierzono rozszerzalność próbek ferromagnetyka, lewitujących w polu magnetycznym.

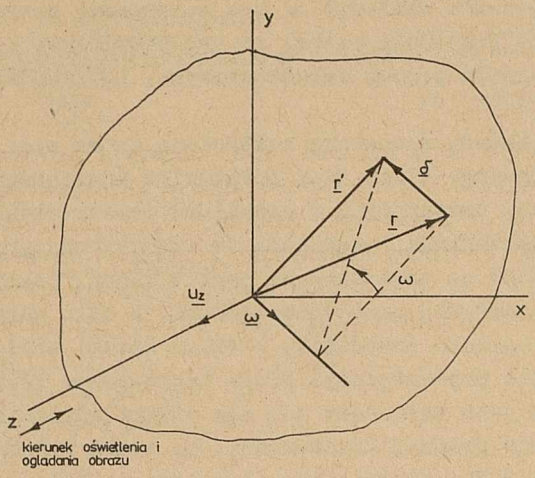
Istotne elementy aparatury zestawione są na rys. 8.7. Światło odbite od przeźroczystego klina jest promieniem odniesienia. Soczewki wklęsłe i skupiające, umieszczone w promieniu przedmiotowym, wytwarzają wiązkę o dużym przekroju, potrzebną do oświetlenia przedmiotu. Wiązka ta skierowana jest na przedmiot za pomocą klina, pokrytego warstwą odbijającą o 50-procentowej przepuszczalności. W celu wskazania kierunku, z którego należy oglądać przedmiot, w biegu wiązki oświetlającej wstawiony jest reflektor pryzmatyczny. Droga optyczna od klina 50% do pryzmatu rozdzielającego jest taka sama jak dla wiązki odniesienia. Pozwala to na użycie laserów prostej konstrukcji, ze słabą koherencją czasową.

Na rysunku 8.7b pokazano sposób oglądania hologramu. Dla spełnienia warunku, by wszystkie części przedmiotu oglądane były z dokładnie tego samego kierunku, można zastosować układ telecentryczny. Składa się on z soczewki kolimacyjnej o dużej średnicy. Oko lub kamera fotograficzna znajdują się w odległości ogniskowej, która winna być kilkakrotnie większa od odległości między soczewką a rekonstruowanym obrazem. Znalezienie właściwego kierunku i odległości obrazu od soczewki telecentrycznej ułatwia reflektor pryzmatyczny dający ostry sygnał świetlny, łatwo widoczny na białej kartce papieru.

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 jego zmiana między dwiema ekspozycjami jest obojętna. Jeśli T_1 i T_2 oznaczają temperatury próbki w chwili pierwszej i drugiej ekspozycji, to $\Delta T = T_1 - T_2$ jest różnicą temperatur, która musi być znana do obliczenia α według (8.55).

Na rysunku 8.8 przedstawiony jest schemat analityczny sytuacji. Oś z jest kierunkiem oświetlenia próbki i jednocześnie kierunkiem oglądania obrazu. Niech $\underline{r}$ oznacza wektor, określający położenie jakiegoś punktu na powierzchni próbki. W wyniku przesunięcia całej próbki lub obrotu (ruch ciała sztywnego) i efektu rozszerzalności termicznej punkt z położenia $\underline{r}$ przesunie się do $\underline{r}'$. Niech $\underline{\delta}$ oznacza wielkość przesunięcia, przy czym $\underline{\delta} = \underline{r}' - \underline{r}$. Zmiana długości drogi optycznej Γ_z wynosi

$$\Gamma_z = 2\,\underline{\delta} \cdot \underline{u}_z, \qquad (8.51)$$



Rys. 8.8. Przesunięcia składowe, uczestniczące w powstawaniu różnicy dróg optycznych (według [15])

przy czym $\underline{u}_z$ jest wektorem jednostkowym w kierunku z. Ponieważ przesunięcia są małe, ogólne przemieszczenie $\underline{\delta}$ jest sumą poszczególnych przesunięć: translacyjnego $\underline{\delta}_t$, rotacyjnego $\underline{\delta}_r$ oraz wynikającego z rozszerzalności termicznej $\underline{\delta}_e$. Obrót próbki o mały kąt $\underline{\omega}$, któremu odpowiada wektor równoległy do chwilowej osi obrotu, powoduje przesunięcie punktu o odcinek

$$\underline{\delta}_r = \underline{r} \times \underline{\omega}.$$

Izotropowa ekspansja próbki przy współczynniku rozszerzalności termicznej α powoduje przesunięcie $\underline{\delta}_e = \alpha \Delta T \cdot \underline{r}$. Jeśli próbka rozszerza się anizotropowo, to tę część przemieszczenia możemy przedstawić za pomocą wyrażenia

$$\underline{\delta}_e = \underline{\underline{\alpha}} \cdot \underline{r} \cdot \Delta T,$$

gdzie $\underline{\underline{\alpha}}$ jest tensorem rozszerzalności. Ogólne przemieszczenie punktu na powierzchni próbki będzie zatem równe

$$\underline{\delta} = \underline{\delta}_t + \underline{\delta}_r + \underline{\delta}_e = \underline{\delta}_t + \underline{r} \times \underline{\omega} + \underline{\underline{\alpha}}\, \underline{r}\, \Delta T. \qquad (8.52)$$

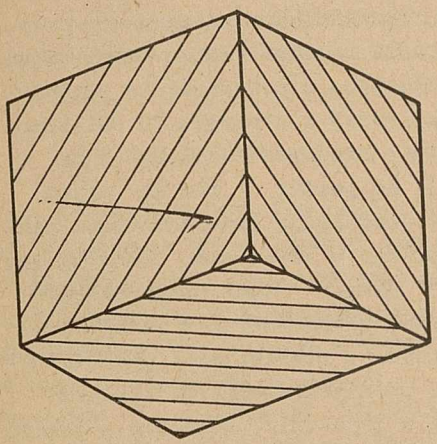
Wobec tego zmiana długości drogi optycznej według (8.51) i (8.52) wyniesie

$$\Gamma_z = 2(\delta_z + \omega_y x - \omega_x y + \alpha z \Delta T). \qquad (8.53)$$

Jeśli Γ_z jest całkowitoliczbową wielokrotnością długości fali światła lasera λ, powstaje układ prążków interferencyjnych, opisywany przez równanie

$$m\lambda = 2(\delta_z + \omega_y x - \omega_x y + \alpha z \Delta T), \tag{8.54}$$

gdzie 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 (8.54) ma bardzo prostą interpretację geometryczną. Jest to bowiem zbiór płaszczyzn dla m = 0, 1, 2, ..., wzajemnie do siebie równoległych. Kosinusy kierunkowe normalnej do tego zbioru są proporcjonalne do ω_y, ω_x i $\alpha \Delta T$. Wytworzony układ prążków interferencyjnych jest skutkiem przecięcia się tego zbioru płaszczyzn z powierzchnią próbki (rys. 8.9).



Rys. 8.9. Układ prążków interferencyjnych, powstających na powierzchni sześcianu (schematycznie, według [15])

Jeśli $\underline{\omega} = 0$, to zbiór płaszczyzn jest prostopadły do osi z. Z liczby prążków i rozmiaru próbki w kierunku osi możemy w prosty sposób obliczyć α. Jeśli $\underline{\omega} \neq 0$, lecz $\Delta T = 0$, to wszystkie płaszczyzny, a więc i prążki, staną się równoległe do osi z, niezależnie od kształtu obiektu. Rozszerzalność przejawia się więc w nachyleniu prążków interferencyjnych względem osi z.

Wybierzmy trzy punkty $x_1y_1z_1$, $x_2y_2z_2$ i $x_3y_3z_3$ takie, że leżą na jednej linii prostej i niech

$$\rho = \frac{x_1 - x_2}{x_2 - x_3} = \frac{y_1 - y_2}{y_2 - y_3} = \frac{z_1 - z_2}{z_2 - z_3}.$$

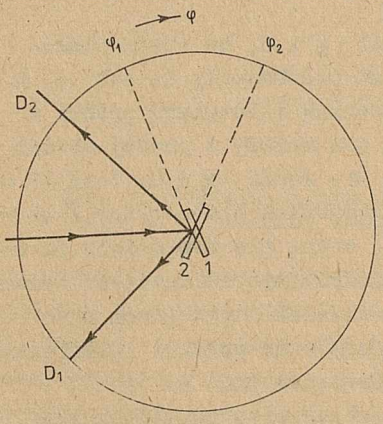
Wstawienie współrzędnych tych punktów do (8.54) prowadzi do związku

$$\alpha \Delta T \left\{(z_1 - z_2) - \rho(z_2 - z_3)\right\} = \frac{\lambda}{2}\left\{(m_1 - m_2) - \rho(m_2 - m_3)\right\}. \tag{8.55}$$

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 mieszczą się w granicach 10% wartości literaturowych.

Metoda Bonda opiera się na zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego do precyzyjnego pomiaru odległości między płaszczyznami sieciowymi kryształu. Jej zasadniczą ideą jest spostrzeżenie ([22]), że kąt odbicia promieniowania rentgenowskiego od zbioru równoległych płaszczyzn sieciowych można mierzyć o wiele dokładniej, jeśli wykorzystać zamiast jednego dwa symetryczne położenia kryształu φ_1 i φ_2, spełniające warunek Bragga. W tych położeniach kryształ odbija wiązkę promieniowania w jednym z dwu symetrycznych kierunków D_1 lub D_2, w których umieszcza się detektor D (rys. 8.10). Kąt dyfrakcji dany jest przez różnicę obu położeń detektora:

$$2\theta = 180 - (\varphi_2 - \varphi_1).$$



Rys. 8.10. Schemat metody Bonda

Wyeliminowane zostają w ten sposób błędy, wynikające z niepewności położenia zera na skali kąta φ oraz błąd θ, wynikający z przesunięcia płytki krystalicznej w stosunku do osi obrotu, jeśli nie przekracza ono 1 mm ([16]). Na pomiar θ nie ma wpływu również absorpcja promieniowania rentgenowskiego w krysztale. Dokładny pomiar θ wymaga jednak uwzględnienia poprawek, pochodzących z nachylenia kryształu, z rozbieżności padającej wiązki promieniowania, z załamania wiązki w krysztale, wreszcie z przesunięcia maksimum krzywej odbicia spowodowanego czynnikiem Lorentza i czynnikiem polaryzacyjnym. Dokładne omówienie tych poprawek i sposób ich obliczania można znaleźć w cytowanej pracy [16]. Współczesne konstrukcje dyfraktometrów pozwalają na odczyt kątów z dokładnością do jednej sekundy kątowej; można uważać, że mniej więcej z taką dokładnością możliwe jest zmierzenie kąta θ. Osiągnięcie takiej precyzji w pomiarze kątów w pobliżu $\theta \cong 75^\circ$ odpowiada dokładności pomiaru odstępu między płaszczyznami sieciowymi 1 : 1 000 000. Możliwe jest to z jednej strony po zastosowaniu odpowiednich korektur przy wyznaczaniu θ z obserwowanej krzywej odbicia, z drugiej ma sens tylko w odniesieniu do kryształów, odznaczających się wysokim stopniem uporządkowania, a więc dobrym sprecyzowaniem stałej sieciowej (Si, Ge, NaCl). Osiągnięcie tak wysokiej precyzji w pomiarze d pozwala zauważyć zmiany Δd towarzyszące zmianie temperatury rzędu ułamka stopnia; w ten sposób mierzy się więc tzw. różniczkowe współczynniki rozszerzalności.

Sposób obliczania głównych współczynników rozszerzalności z doświadczalnie zmierzonych zależności kąta dyfrakcji od temperatury $\Theta(T)$ omówiono w rozdz. 2 (problem 2.1). Zmodyfikowane zastosowanie metody fotograficznej w rentgenograficznych pomiarach rozszerzalności przedstawione jest w [23]. Autor zaleca wykonanie w temperaturze pokojowej zdjęcia obrotowego warstwicy zerowej w ustawieniu asymetrycznym (Straumanis) a następnie wskaźnikowaniu refleksów za pomocą zdjęcia Weissenberga. Pomiary rozszerzalności wykonuje się w specjalnie zaadaptowanej kamerze Weissenberga, zapewniającej dobrą stabilizację temperatury próbki. Różnica temperatur między dwiema ekspozycjami jest rzędu 100 °C, zatem mierzy się wartości średnie dla tego przedziału temperatur. W pracy [23] opisano też procedurę, mającą na celu minimalizację błędów systematycznych.

Inny schemat rachunkowy obliczania głównych współczynników rozszerzalności mierzony metodami dylatometrii rentgenowskiej, opisany jest w [24].

8.4. Wyniki pomiarów rozszerzalności termicznej kryształów

Zestawienie wyników pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej 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 własności optycznych w rozdz. 6: w układzie ortorombowym $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ odnoszą się do krystalograficznych osi a, b, c, zaś $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ oznaczają składowe główne $\underline{\underline{\alpha}}$ w układzie jednoskośnym. Składowa α_2 jest równoległa do osi symetrii b, co stanowi różnicę w porównaniu do konwencji z rozdz. 6. Orientację przekroju tensora w (010) określano przez podanie kąta między osią α_1 i osią a (jeśli jest on znany); $\sphericalangle \alpha_1$, a jest dodatni, jeśli mieści się w obrębie jednoskośnego kąta β. Wszystkie wartości $\underline{\underline{\alpha}}$ podane są w jednostkach $10^{-6}\ K^{-1}$. W niektórych przypadkach - zależnie od informacji dostępnych w literaturze - w miejsce α podano współczynnik rozszerzalności objętościowej β. Parametry komórki elementarnej podane są w Å. Przedstawimy obecnie kilka uwag do danych zamieszczonych w 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 odzwierciedlenie w strukturze ([34]): cząsteczka jodu tworzy kąt około 33° z osią c, co tłumaczy nie tylko tę anizotropię, lecz także bardzo silną anizotropię własności sprężystych. Współczynnik sztywności wzdłuż osi c wynosi bowiem $f_1 = 17{,}2 \cdot 10^4$ dyn/cm,

Tabela 8.1

Rozszerzalność termiczna kryształów molekularnych. α jest współczynnikiem rozszerzalności liniowej, β – rozszerzalności objętościowej. T_p (t_p) oznacza temperaturę przemiany fazowej w ^oK (^oC), T_f (t_f) odpowiednio temperaturę topnienia związku. Parametry komórki elementarnej podane są w angströmach. Orientację osi α_1 w kryształach układu jednoskośnego podano za pośrednictwem kąta $\sphericalangle \alpha_1, a$; jest on dodatni, jeśli leży wewnątrz rozwartego kąta β.

Nr	Związek	Informacje strukturalne	$\alpha \times 10^6$, K^{-1}	Orientacja	Metoda	Literatura
1	2	3	4	5	6	7
1	Metan (CH_4)	Regularny	β = 1080			[25]
2	Metan		T, K $\frac{l(T) - l(2,2)}{l} \times 10^5$ 2 +4 4 −8 8 −17 12 −14 (odczyt. z wykresu)	Próbka polikryst.	Dylatom.	[26]
3	Metan	99,99% CH_4 T_p = 20,4 K Obie fazy regul. ściennie centr., a = 5,904 Å w 22 K	T, K α 22 180 25 191 30 223 40 269 60 382	—	Rentg.	[27]
4	Deutero-Metan (CD_4)	Regularny Faza I	370,6	—	Rentg. w zakresie od 40 do 60 K	[28]
5	Deutero-Metan		T, K α 2 0,075 4 0,59 6 3,17 10 25,3 13 64,9 17 162		Dylatometr. zakres temp. 2 do 17 K	[29]
6	Deutero-Metan	T_p = 22,2 K $T < T_p$ – faza tetragonalna $T_p < T < 27,1$ faza regul. ściennie centrowana, $T > 27,1$ – j.w.	T, K $\beta \times 10^4$, K^{-1} 10 0,33 14 2,8 20 16,9 25 20,7 30 11,0 40 10,2 60 13,0	—	Rentg.	[30]

od. tab. 8.1

1	2	3	4	5	6	7
7	α-Azot	99,99% mol. N_2 Regularny T_p = 35,6 K $\alpha \sim T$ liniowe względem T^2	T, K — α 2,15 — 0,26 3 — 0,70 5 — 3,88 10 — 43,6 15 — 133,5 20 — 176,5	Materiał polikryst.	Dylatom.	[31]
8	Para-Wodór	98% odmiany para wodoru	T, K — $\beta \times 10^4$, K^{-1} 11 — 15,9 12 — 21,8 13 — 27,8 13,8 — 33,1 (dokł. ±10%)	Materiał polikryst.		[32]
9	Jod	Ortorombowy, D_{2h}^{18} a = 4,795 b = 7,255 c = 9,78 w 293 K	$\alpha_a = 88+0{,}228 \times (T-83)$, $\alpha_b = 71{,}2+0{,}021 \times (T-83)$, $\alpha_c = 13{,}4+0{,}010 \times (T-83)$		Rentg.przy różnicach temp. 30 K w zakr. 83 do 293 K	[33,34]
10	Cztero-bromo-metan (CBr_4)	Regularny T_p=320,03 K	β (220 K) = 330 β (300 K) = 460 Dla $T > T_p$ $\beta = A \lg \lvert 1-T/T_p \rvert + B$ $A = 93 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} $B = 362 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}		Piknometr. dokład. 1%	[35]
11	Ada-mantan	Regularny Faza I	β = 470			[25]
12	Bicyklo [2.2.2] - oktan	Regularny Faza I	β = 440		Zakres temp. od -19 do +43 °C	[25]
13	Cyklo-heksan (C_6H_{12})	$F\bar{4}3m$ Z = 2, a = 8,73 w -40 °C	$\langle\alpha\rangle$ = 600 $(\frac{\partial\alpha}{\partial T})_p = +6{,}4 \cdot 10^{-7}$ K^{-2} w -40 °C		Pomiary stałej dielek-trycznej	[36]
14	Kwas kwadra-towy	Faza tetra-gonalna, I4/m, trwała $t > 100$ °C	$\alpha \parallel b \cong 60$ $\alpha \perp b \cong 20$			[37]

cd. tab. 8.1

1	2	3	4	5	6	7
15	Kwas kwadratowy ($H_2C_4O_4$)	Faza pseudotetragonalna w temp. pok. P21/m a = 6,143(2) b = 5,285(2) c = 6,148(2) β = 89,96(2)°	$\frac{da}{dT} \cong 6 \cdot 10^{-5}$ Å/K $\frac{db}{dT} \cong 6,3 \cdot 10^{-4}$ Å/K		Rozpraszanie neutronów	[38]
16	Pentaerytryt	T_p = 457 K I$\bar{4}$, Z=2 dla $T < T_p$; regul. dla $T > T_p$	$\alpha_1(\perp \bar{4}) \cong 10$ (nie zależy od T) $\alpha_3(\parallel \bar{4}) \cong 125$ (zależy nieliniowo od T), dla $105 \leqslant T \leqslant 458$ K		Rentg., zakres temp. 105–458 K	[39]
17	Etylen (C_2H_4)	99,96% C_2H_4 T_f = 103,97 K	T, K — $\beta \times 10^4$, K^{-1} 85 — 8 89 — 8,5 93 — 9 97 — 11 99 — 12 101 — 14 102 — 16 103 — 24 103,5 — 32 (odczyt. z wykresu)	Materiał polikryst.	Piezometr własnej konstrukcji	[40]
18	Pirazyna ($C_4H_4N_2$)		α_a = -14(3) α_b = 111(5) α_c = 246(3) w 293 K		Dylatometria rentg.	[41]
19	Benzen (C_6H_6)	Ortorombowy a = 7,46 b = 9,67 c = 7,03 w 270 K	α_a = 73,6 α_b = 198,5 α_c = 249,6	—	Parametry a,b,c z potencjałów atom-atom	[42]
20	Benzen	Ortorombowy a,b,c – j.w.	α_a = 119 α_b = 106 α_c = 221	—	Rentg.	[43]
21	1,8-Dwunitronaftalen (Faza I)	Ortorombowy $P2_12_12_1$, Z=4 a = 11,352 b = 14,934 c = 5,376	α_a = 117,7±1,4 α_b = 49,6±1,0 α_c = 59,5±1,2	—	Rentg., $\langle\alpha\rangle$ między 293 i 370 K	[44]

od. tab. 8.1

1	2	3	4	5	6	7
22	Tiomocznik (CH_4N_2S)	Orterombowy Faza I: $P2_1ma$ Faza V: $Pnma$	$\alpha_i = B_i + 2A_i t$ $A_i \cdot 10^6$ deg^{-2} $B_i \cdot 10^6$ deg^{-1} a 293–188 K 0,54 225,6 188–123 K 1,93 232,5 b 293–213 K 0,21 40,6 213–173 K 0,51 40,7 173–123 K 0,09 23,7 c 293–213 K 0,33 95 213–193 K 0 0 193–173 K 2,55 –61,5 173–123 K –0,03 7,2		Dylatometr kwarcowy	[45]
23	Fenantren ($C_{14}H_{10}$)	Orterombowy $P2_1$, Z = 2 a = 8,57 b = 6,11 c = 9,47 t_p = 72 °C	α_a = 34 α_b = 74 α_c = 220, $t < t_p$ α_a = 34 α_b = 64 α_c = 180, $t > t_p$		Nieelastyczne rozpraszanie neutronów	[46]
24	Dekafluorobifenyl ($C_{12}F_{10}$)	Orterombowy Fdd2, Z = 8 a=13,60±0,03 b=25,65±0,05 c= 6,22±0,01	α_1 = 66±3 α_2 = 116±4 α_3 = 66±3 w 236 K α_1 = 34±3 α_2 = 83±4 α_3 = 25±3 w 128 K		Rentg. w zakresie temp. 77 do 293 K, $\langle\alpha\rangle$	[47]
25	Naftalen ($C_{10}H_8$)	Jednoskośny $P2_1/a$, Z = 2 a=8,218±0,005 b=5,990±0,001 c=8,640±0,0005 β=122°55'±10' w +20 °C	α_1 = 212,8±4,0 α_2 = 40,3±0,4 α_3 = 5,1±0,1	$\sphericalangle\alpha_1, a$ = = 44°±10'	Rentg. $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu temp. –195 do +20 °C	[48]
26	Antracen ($C_{14}H_{10}$)	Jednoskośny $P2_1/a$, Z = 2 a = 8,56 b = 6,035 c = 11,167 β = 124°42'	α_1 = 111,7±3,3 α_2 = 13,4±0,4 α_3 = 20,6±0,6	$\sphericalangle\alpha_1, a$ = = 51°	Rentg. $\langle\alpha\rangle$ dla zakresu temp. –195 do +20 °C	[49]

od. tab. 8.1

1	2	3	4	5	6	7
27	Antracen	a = 8,550 b = 6,028 c = 11,172 β = 124°40' w ~290 K	α_1 = 191 α_2 = 40 α_3 = 61	$\sphericalangle\alpha_1$,a = 42,4°	Rentg.,<α> T = 300 K	[50]
28	Antracen	Kryształ I Kryształ II	α_1 = 160 x) α_2 = 22 α_3 = 7 x) α_1 = 150 x) α_2 = 25 α_3 = 6	$\sphericalangle\alpha_1$,a = 35° $\sphericalangle\alpha_1$,a = 43°	Dylatometr kwarcowy różniczk.	[51]
		x) Wyznaczone pośrednio				
29	Antracen	a= 8,562(6) b= 6,038(8) c=11,184(8) β=124°42(6)' w 290 K	α_1 = 132,0 α_2 = 31,0 α_3 = 34,0	$\sphericalangle\alpha_1$,a = 35,48	Rentg.,<α> w zakresie 95-290 K	[52]
30	Antracen	a= 8,5457(1) b= 6,0265(9) c=11,1650(3) β= =124°36'53(7)" T = 293 K	α_1 = 124,1 α_2 = 34,0 α_3 = 33,6 w 213 K α_1 = 267,1 α_2 = 39,3 α_3 = 45,3 w 293 K	$\sphericalangle\alpha_1$,a = 35,50 $\sphericalangle\alpha_1$,a = 28,63	Dyfrakt., (metoda Bonda), αróżniczkowy	[53]
31	Dwufenyl ($C_{12}H_{10}$)	Jednoskośny $P2_1/a$, Z = 2 a = 8,12 b = 5,67 c = 9,47 β = 95°24' w temperat. pokojowej	α_1 = 300 α_2 = 96 α_3 = 30 w 257 K α_1 = 190 α_2 = 42 α_3 = 18 w 185,5 K α_1 = 120 α_2 = 12 α_3 = 10 w 148,5 K	$\sphericalangle\alpha_1$,a = -16° -16° -16°	Rentg. przy ΔT = 40°; standard wewn. Θ(NaCl)	[54]
32	Dwubenzyl ($C_{14}H_{14}$)	Jednoskośny C_{2h}^5, Z = 2 a = 12,770 b = 6,110 c = 7,720 β = 116°00' w 287 K	α_1 = 70 α_2 = -30 α_3 = 250 (±10%)	$\sphericalangle\alpha_1$,a = 39°	Rentg.,<α> w zakresie od 83 do 297 K	[55]

cd. tab. 8.1

1	2	3	4	5	6	7
33	Antrachinon ($C_{14}H_8O_2$)	Jednoskośny $P2_1/a$, Z = 2 a = 15,83(4) b = 3,97(1) c = 7,89(1) β = 102,5° w 20,5 °C	α_1 = 56,4 α_2 = 125,0 α_3 = -8,6	$\sphericalangle\alpha_1$,a = = -1°	Rentg.,<α> w zakresie od +20 do -170 °C	[56]
34	Sześciochlorobenzen (C_6Cl_6)	Jednoskośny $P2_1/c$, Z = 2 a = 8,08 b = 3,87 c = 16,65 β = 117,0°	α_1 = 61,4±0,5 α_3 = 46,8±0,4	$\sphericalangle\alpha_1$,a = = 36,4°	Rentg.,<α> w zakresie temp. od 293 do 425 K	[44]
35	p-Nitroanilina ($C_6H_6N_2O_2$)	Jednoskośny $P2_1/n$, Z = 4 a=12,336(8) b= 6,07(2) c= 8,592(5) β = 91,45(5) w temp. pokoj. [58]	α_1 = 246,0 α_2 = 13,2 α_3 = 14,5	$\sphericalangle\alpha_1$,a = = 32,2	Rentg. + dylatom. kwarc. w zakr. od 290 do 380 K	[57]
36	p-Nitroanilina		α_1 = 150,3 α_2 = 7,5 α_3 = 24	$\sphericalangle\alpha_1$,a = = 40°2′	Rentg.,<α> w zakresie od 90 do 293 K	[59]
37	Czterocyjanoetylen (C_6N_4)	Jednoskośny T_p=292,0±0,2 K dalsze anomalie w zakresie 270 do 285 K	α_1 = 108 α_2 = 87 α_3 = 64 w 293 K (odczyt. z wykr.)	$\sphericalangle\alpha_1$,a = = -21°	Dyfraktom. (metoda Benda)	[60]
38	Kwas aminooctowy (glicyna) ($C_2H_5NO_2$)	$P2_1/n$, Z = 4 a = 5,102 b = 11,970 c = 5,457 β = 111°42′ $P2_1$, Z = 2 a = 5,077 b = 6,267 β = 113°12′	Odmiana α T: 77- 293- 355- α: 293 355 415 α_1 31,0 22,1 16,3 α_2 55,9 92,9 123,9 α_3 7,6 0 0 Odmiana β α_1 = 0 α_2 = 90,1 α_3 = 6,2	α_1 ∥ a α_2 ∥ b α_3 ∥ c^x α_1 ∥ a α_2 ∥ b α_3 ⊥ a,b	Rentg. zakres temp. od 77 do 415 K; wewn. standard (NaCl) kątów rozpraszania	[62]

cd. tab. 8.1

1	2	3	4	5	6	7
38		$P3_1$ lub $P3_2$, Z = 3. Komórka ortoheksagonalna: a = 7,037 b = 12,189 c = 5,483	Odmiana γ T: 77– / 293– α_1: 24,5 / 52,0 α_2: 24,5 / 52,0 α_3: 8,9 / 0	$\alpha_1 \parallel a$ $\alpha_2 \parallel b$ $\alpha_3 \parallel c$		
39	Glicyna		$\alpha_1 = 263,4$ $\alpha_2 = 52,1$ $\alpha_3 = 18,7$	$\sphericalangle\alpha_1,a =$ $= 43,5$	Rentg.; <α> w zakresie temp. od 20 do 100 °C	[61]
40	Siarczan trójglicyny ($C_6H_{13}O_8N_3S$)		$\alpha_1 = 13,6+0,325t$ $\alpha_2 = 10,9-0,310t$ $\alpha_3 = 43,2+0,210t$ dla $75 \leqslant t \leqslant 105$ °C	$\alpha_1 \parallel a^x$ $\alpha_2 \parallel b$ $\alpha_3 \parallel c$	Pojemnościowa, zdolność rozdz. Al/l = (1-3)10⁻⁷, temp. ok. 30 °C > t_p	[63]
41	Kompleks 1-metylotymina:9-metyloadenina		$\alpha_1 = 5,9$ $\alpha_2 = 2,1$ $\alpha_3 = 2,5$	$\sphericalangle\alpha_3,c =$ $= 8,1°$	Rentg.; <ε> w zakresie od 22 do 66 °C	[64]
42	Kompleks 1:1 Mocznik: kwas szczawiowy ($CH_4N_2O \cdot C_2H_2O_4$)	Jednoskośny C2/c a=13,0625(7) b= 6,6437(2) c= 6,8478(3) β =92,474(6) w 295(1) K	$\alpha_1 = -1(5)$ $\alpha_2 = 29(6)$ $\alpha_3 = 199(10)$	$\sphericalangle\alpha_1,a =$ $= 36°$ $\sphericalangle\alpha_3,a =$ $= 126°$ $\alpha_2 \parallel b$	Dyfraktom.	[65]
43	Kompleks 2:1 N-metylomocznik: Kwas szczawiowy $2[H_2N \cdot CO \cdot NHCH_3] \cdot (COOH)_2$	Poniżej 182 K $P2_1/c$, w 182 przechodzi nieodwrac. w Pnma Jednoskośny a= 5,1429(3) b=10,5498(5) c=10,3102(5) β=101,910(5)° Z = 2	$\alpha_1 = 23(5)$ $\alpha_2 = 24(5)$ $\alpha_3 = 188(9)$	$\sphericalangle\alpha_1,a =$ $= 38,3°$ $\sphericalangle\alpha_3,a =$ $= 51,7°$	Dyfraktom.	[66]
		Ortorombowy: a=10,4220(2) b= 6,4274(1) c=16,1253(5) Z = 4	$\alpha_a = 14(5)$ $\alpha_b = 274(14)$ $\alpha_c = 28(6)$			

zaś w kierunku osi a $f_5 = 0{,}041 \cdot 10^4$ dyn/cm ([34]). 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 z wyższymi potęgami T.

Kwas kwadratowy $H_2C_4O_4$ (Nr 14, 15) ma dwie odmiany polimorficzne. Poniżej temperatury przejścia $t_p \cong 100\ ^oC$, jest jednoskośny ($P2_1/m$), zaś powyżej niej symetria kryształu jest tetragonalna (I4/m). W odmianie jednoskośnej płaskie szkielety C_4O_4 powiązane są wiązaniami wodorowymi z czterema sąsiadami w płaszczyźnie ac, zaś siły międzywarstwowe mają głównie charakter sił van der Waalsa. Faza jednoskośna ma własności ferroelektryczne: uważa się ([37]), że własności ferroelektryczne występują w warstwach ac i są spowodowane specyficznymi przesunięciami atomów wodoru, uczestniczących w wiązaniu wodorowym. Poszczególne warstwy ac są ułożone wzdłuż b antyferroelektrycznie. Zwraca uwagę znacznie większy współczynnik rozszerzalności α_b w fazie pseudotetragonalnej i mniejszy α_a w porównaniu do fazy tetragonalnej. W samej temperaturze przemiany fazowej nie dzieje się nic szczególnego w funkcji $\underline{\underline{\alpha}}(T)$.

Znaczna anizotropia rozszerzalności termicznej w jednoskośnej odmianie kwasu kwadratowego nie jest czymś wyjątkowym. Bardzo często kierunek największego współczynnika rozszerzalności jest prostopadły do warstw, w których ułożone są cząsteczki zwłaszcza wtedy, gdy cząsteczki tworzące warstwę połączone są wiązaniami wodorowymi. Dobrymi przykładami uzasadniającymi tę tezę są poza kwasem kwadratowym pentaerytryt (Nr 16) i glicyna (Nr 38, 39). W 457 K tetragonalna komórka glicyny ($I\bar{4}$, Z = 2) przechodzi w komórkę regularną. Oś $\bar{4}$ w fazie tetragonalnej jest prostopadła do płaszczyzny wiązań wodorowych. W tej płaszczyźnie rozszerzalność jest mała, a α_1 praktycznie nie zależy od temperatury. Współczynnik rozszerzalności wzdłuż $\bar{4}$ - α_3, jest 12 razy większy od α_1 i silnie (oraz nieliniowo) zależy od temperatury. Pod tym względem wyniki [39] zgodne są z wcześniej znanymi własnościami pentaerytrytu ([67]). Z kolei glicyna ma trzy odmiany krystalograficzne: α, β i γ. Odmiana α krystalizuje w temperaturze pokojowej z obojętnego roztworu wodnego ([69]). Odmianę β można otrzymać, dodając etanolu do nasyconego wodnego roztworu glicyny. Kryształy β nie są trwałe i w temperaturze pokojowej łatwo przechodzą w α; w suchej atmosferze przejście to jest wolniejsze ([69]). Krystalizację odmiany γ prowadzi się przez powolne ochładzanie roztworu wodnego lekko zakwaszonego (CH_3COOH) lub lekko alkalizowanego (NH_4OH) [70]. Struktury wszystkich trzech odmian są znane: α [68], β [69], γ [70]. Kryształki γ są trwałe, a przy ogrzewaniu powyżej 458 K przechodzą w odmianę α. Ogrzewaniu fazy α towarzyszy spadek wartości współczynników rozszerzalności w płaszczyźnie (010), α_1 i α_3 (α_3 maleje do zera), oraz silny wzrost $\alpha_2 \parallel b$. Zarówno ten fakt,

jak i korelacja periodów odmian α i β tłumaczą łatwość przejścia fazowego β → α. Korelacja między kierunkiem najsilniejszej rozszerzalności kryształu warstwowego a kierunkiem normalnym do warstwy nie musi być słuszna, jeśli wiązanie wodorowe wytwarza się również między warstwami. Przykładem takiej struktury jest kompleks mocznika z kwasem szczawiowym (Nr 42).

Najwięcej pomiarów rozszerzalności termicznej wykonano na krysztale antracenu (Nr 26, 27, 28, 29, 30). Przedstawimy nieco obszerniej wyniki tych badań i spróbujemy zaopatrzyć je komentarzem.

Wyniki przedstawione w trzech pracach - [49,50,52] - otrzymane zostały metodą rentgenograficzną, za pomocą fotografowania zbioru refleksów w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. W publikacji [49] autorzy piszą, że przy ochładzaniu kryształu do -195 °C szczególnie silnej zmianie ulegają: oś a (zmniejsza się prawie o 0,10 Å) i kąt β (wzrasta o 53′). Te zmiany w antracenie są jednak dwa razy mniejsze niż w naftalenie (Nr 25), co jest widoczne z średnich współczynników rozszerzalności

$$\langle\alpha\rangle_{Naft} = 86{,}1\cdot10^{-6}\ K^{-1}, \quad \langle\alpha\rangle_{Antr} = 48{,}6\cdot10^{-6}\ K^{-1}.$$

Wniosku tego nie potwierdzają wyniki [52], a już w wyraźnej sprzeczności są z nimi wyniki [50], otrzymane w tym samym laboratorium. Warto zauważyć, iż we wszystkich trzech pracach współczynniki wyznaczane były dla dość sporego przedziału temperatury. Wartości uzyskane są więc z pewnością mniejsze od współczynników różniczkowych w pobliżu temperatury pokojowej.

Jakubowski [51] wykonał pomiary rozszerzalności antracenu metodą dylatometru kwarcowego na dwóch różnych próbkach; obie otrzymane były metodą Bridgmana. Próbka I była hodowana z fazy ciekłej o temperaturze tylko o kilka stopni wyższej, zaś próbka II 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 chromatograficzne i spektroskopowe nie wykazały żadnych zauważalnych różnic między nimi. Autor stwierdza, że różnice współczynników rozszerzalności dla obu kryształów są mniejsze, niż rozbieżności między wynikami metody dylatometrycznej i metod rentgenograficznych. Ponadto autor stwierdził istnienie interesującej korelacji między przekrojami tensora $\underline{\underline{\alpha}}$ i tensora ściśliwości $\underline{\underline{\beta}}$ w płaszczyźnie (010). Na tej płaszczyźnie oba tensory mają jeden stopień swobody, to znaczy orientacja osi głównych α_1 i α_3 oraz β_1 i β_3 nie jest wymuszona przez symetrię. Kierunek najsilniejszej rozszerzalności α_1 różni się tylko o 16° od kierunku największej ściśliwości β_1. Jeśli posłuży-

my się danymi z pracy [53], to okaże się, że korelacja ta wypadnie jeszcze lepiej: kierunki α_1 i β_1 różnią się zaledwie o 1^0.

Pomiary rozszerzalności antracenu [53] wykonano na krysztale hodowanym z roztworu w acetonie. Nie wykazywał rys ani spękań, nie posiadał również struktury mozaikowej. Analiza szerokości połówkowej refleksów wykonana za pomocą dyfraktometru Bonda potwierdziła wysoką jakość strukturalną kryształu. Osiągnięta precyzja pomiarów pozwala stwierdzić, iż - zgodnie z oczekiwaniem - gęstość zmierzona metodą rentgenograficzną (1,2505 g/cm^3) jest większa od maksymalnej gęstości zmierzonej metodą flotacyjną dla bardzo czystego antracenu (1,2490, [71]). Zmierzony w tej pracy współczynnik α_1 ma w temperaturze pokojowej wartość największą z dotychczas 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 ([51,53]). Jeśli uwzględnić wszystkie przytoczone w tabeli wyniki, to długości osi tensora rozszerzalności wyrażone w jednostkach 10^{-6} K^{-1} zawierają się w granicach

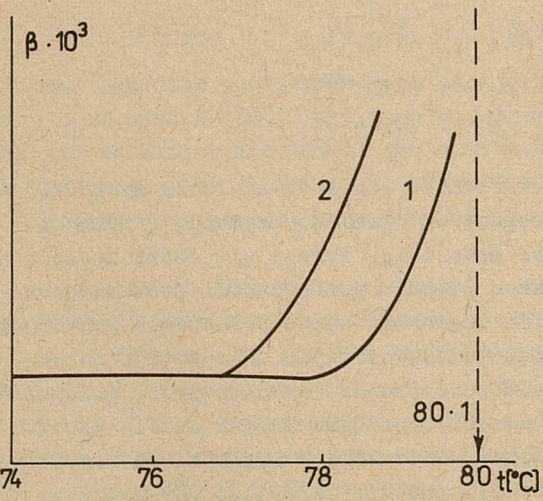
$$112 \leqslant \alpha_1 \leqslant 267 \qquad (1:2,4),$$
$$13 \leqslant \alpha_2 \leqslant 40 \qquad (1:3,1),$$
$$6 \leqslant \alpha_3 \leqslant 61 \qquad (1:10,2).$$

Nie jest łatwo skomentować to zestawienie, ponieważ na razie tylko dla kryształu antracenu dysponujemy bogactwem wyników, uzyskanych różnymi metodami na niewątpliwie rozmaitym materiale. Trzeba się chyba zgodzić z autorami [53], że najpoważniejszym powodem rozbieżności jest niedoskonałość kryształów antracenu, jakimi zajmowano się w poszczególnych laboratoriach. Słabość oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale molekularnym dopuszcza "do głosu" rozmaitość czynników zewnętrznych, przeszkadzających w realizacji 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 się przekonać na podstawie równania (8.41), największe naprężenia przy ogrzewaniu kryształu powstają zawsze prostopadle do kierunku, zawierającego kąt 45^0 z którąkolwiek z osi tensora $\underline{\underline{\alpha}}$. Ich wielkość zależy od anizotropii rozszerzalności termicznej. Na przykład w krysztale antracenu w płaszczyźnie (010) maksymalne naprężenia ścinające prowadzą do deformacji o wielkości

$$\delta_2 = \pm \frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_3) = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{rad/K} = 23''/\text{K}.$$

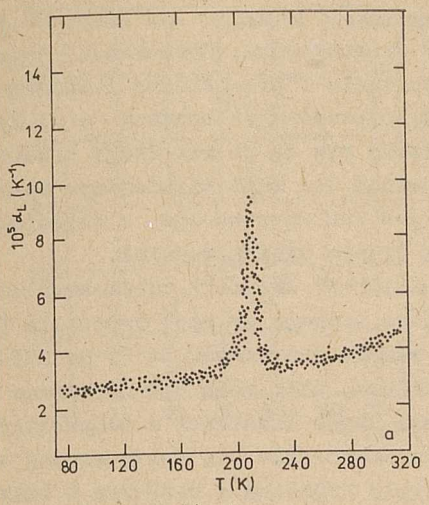
Wielkość ta jest w przybliżeniu 10 razy większa od obliczonej dla kalcytu. Nie jest rzeczą obojętną, czy naprężenia termiczne likwidują już obecne, statyczne, czy też się do nich dodają. Nie mamy też zbyt dobrego rozpoznania, jak dalece nieodwracalne zmiany zachodzą w próbce wskutek samego tylko jej ogrzewania, czy ochładzania. Wydaje się, że rozszerzalność termiczna kryształu molekularnego jest w tej chwili własnością fizyczną najbardziej czułą na stan fizyczny próbki, a zwłaszcza na jej uporządkowanie bliskiego i dalekiego zasięgu.

W dwufenylu (Nr 31) kierunek najmniejszej rozszerzalności α_3 pokrywa się z kierunkiem dłuższej osi cząsteczki, zaś kierunek największej rozszerzalności w płaszczyźnie (010) tworzy kąt prosty z dłuższą osią cząsteczki ([54]). Taka orientacja osi cząsteczki LMN względem osi $\underline{\alpha}$ jest typowa dla związków aromatycznych, mających cząsteczki wydłużone w jednym kierunku. Potwierdzają to również własności kryształów naftalenu i antracenu.

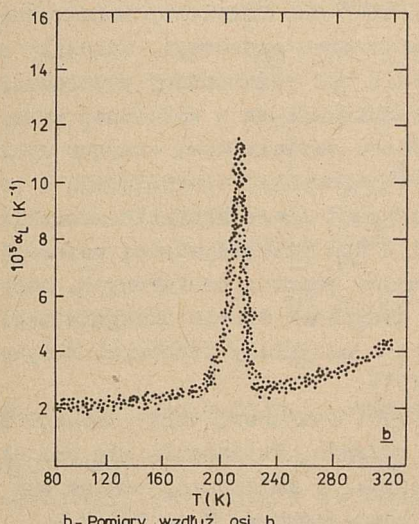


Rys. 8.11. Zachowanie się w pobliżu temperatury topnienia (t_t = 80,1 °C) współczynnika rozszerzalności objętościowej naftalenu. Krzywa 1: kryształ wysoce uporządkowany, krzywa 2: kryształ z niedoskonałosciami struktury (schematycznie, wg [72])

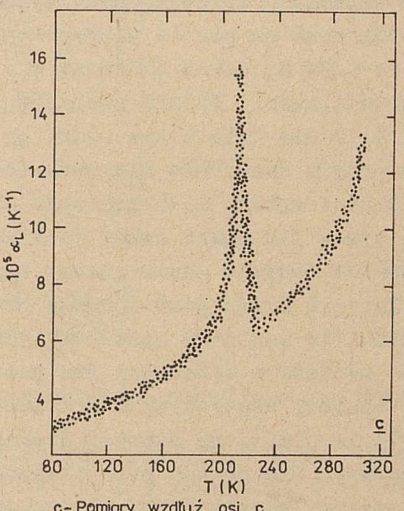
Anomalią rozszerzalności w pobliżu punktu przemiany fazowej pierwszego rodzaju, jaką jest topnienie ciał, zajmowali się między innymi Barteniew i inni [72]. Autorzy ci pokazują na przykładzie kryształu naftalenu, że w pobliżu temperatury topnienia współczynnik rozszerzalności rośnie gwałtownie, przy czym początek tego wzrostu jest znacznie przesunięty w kierunku niższych temperatur dla próbek, wykazujących jakieś odstępstwa od idealności. Odstępstwami mogą być zarówno defekty punktowe, jak i struktura mozaikowa. Przykład wyników pokazany jest schematycznie na rys. 8.11. Krzywa 1 przedstawia temperaturową funkcję współczynnika rozszerzalności objętościowej β, dla kryształu hodowanego z małą szybkością z bardzo czystej substancji; można sądzić, że struktura próbki jest wysoce



a - Pomiary wzdłuż osi a



b - Pomiary wzdłuż osi b



c - Pomiary wzdłuż osi c

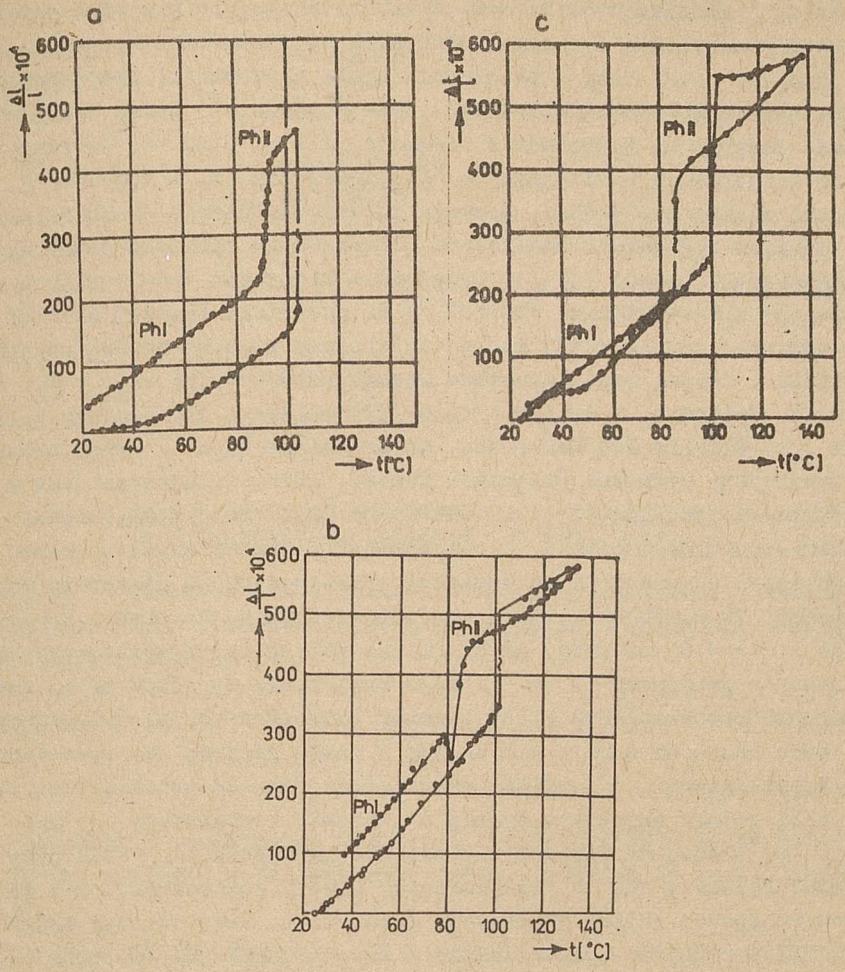
Rys. 8.12. Anomalia rozszerzalności termicznej w przemianie fazowej II-go rodzaju w α-nitrotoluenie (reprodukcja z [73]). Krzywa a) || kierunku I, b) || kierunku II, c) || kierunku III

uporządkowana. Krzywa 2 odnosi się do próbki hodowanej z materiału o podobnym stopniu czystości, jednak szybkość wyrastania kryształu była znacznie większa. Niedoskonałość struktury (błędy orientacyjne, dyslokacje) powodują wzmożenie zjawisk poprzedzających topnienie ("pre-melting phenomena") i silniejszy wzrost $\beta(T)$. Podobne przyspieszenie zależności $\beta(T)$ występuje również dla próbki 1, jeśli ogrzewa się ją po raz drugi w zakresie temperatur bliskich t_f. Autorzy tłumaczą ten fakt silniejszym rozwinięciem struktury mozaikowej kryształu już raz ogrzewanego, a częściowo również dyfuzją domieszek w kierunku granic ziaren mozaiki.

Bardzo piękny przykład "trójwymiarowej" anomalii współczynnika rozszerzalności w przemianie fazowej II-go rodzaju opisuje Heberlein [73]. Badaną substancją jest nitrotoluen, zakres temperatur od 77 do 273 K. Nitrotoluen ma dwie odmiany polimorficzne, obie mogą być otrzymane ze stopu (monotropia ?) i obie mają długi okres trwałości w temperaturze pokojowej - [74]. W tej pracy opisano zachowanie się ortorombowej odmiany α-nitrotoluenu, której kryształy były hodowane z roztworu w benzenie w temperaturze 26 °C. Zastosowano pojemnościową metodę pomiaru współczynnika rozszerzalności, przy czym rozdzielczość pomiaru długości próbki w warunkach sprzyjających wynosiła 10^{-9} cm. Przyrosty temperatury, kontrolowane za pomocą platynowego termometru oporowego, wynosiły od 0,4 do 0,04 K, zatem mierzoną wielkością był różniczkowy współczynnik rozszerzalności. Wyniki pomiarów reprodukowane są z cytowanej pracy na rys. 8.12 nie tyle w tym celu, by pokazać Czytelnikowi rozrzut wyników, lecz przede wszystkim dla podkreślenia niezwykłej cierpliwości i skrupulatności autora w dochodzeniu eksperymentalnego kształtu anomalii $\underline{\alpha}$. Przy tym - jak pisze autor publikacji - dla przejrzystości umieścił na rysunkach jedynie około połowy uzyskanych punktów pomiarowych. Autorowi tej książki znany jest jeszcze drugi przypadek równie skrupulatnego potraktowania pomiarów dylatometrycznych - przykłady podobnych krzywych można znaleźć w cytowanej już pracy [51].

Liniowy współczynnik rozszerzalności α-nitrotoluenu wskazuje na istnienie przemiany fazowej drugiego rodzaju. Uwidacznia się ona we wszystkich kierunkach krystalograficznych, a najsilniej wzdłuż osi c. Znaleziono, że przemiana występuje w temperaturze $T_p = 211{,}7$ K.

Zacytujemy jeszcze dwa przykłady zastosowania dylatometrii do badania przemian fazowych oraz towarzyszących im zjawisk. Pierwszy dotyczy badań polimorfizmu w 1,8-dwunitronaftalenie ([75]). 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 próbki z temperaturą są reprodukowane z cytowanej pracy na rys. 8.13 dla trzech kierunków krystalograficznych, oznaczonych przez I, II, III i odpowiadających osiom krys-

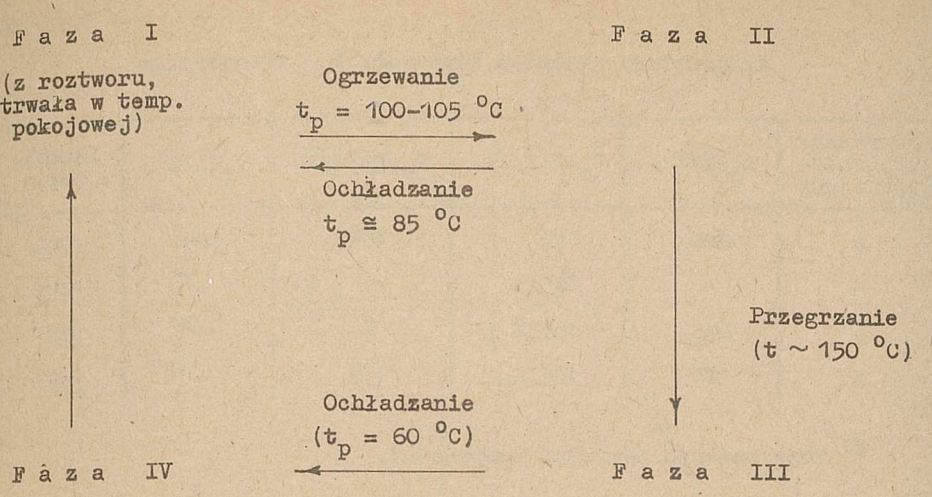


Rys. 8.13. Dylatometria 1,8-dwunitronaftalenu (reprodukcja z [75])

talograficznym a, b, c. W czasie ogrzewania kryształu odmiany trwałej w temperaturze pokojowej i oznaczanej jako faza I pojawia się w temperaturze t_p = 100-105 °C przejście do fazy II, któremu towarzyszy znaczna nieciągłość zmiany długości próbki, obserwowana we wszystkich trzech orientacjach i największa w kierunku I. Nie jest jasne, czy przemianę tę można uważać za odwracalną, nieciągłość objętości w temperaturze t_p jest bowiem dość znaczna, co powoduje, że po przejściu 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 różni-

ce 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. 8.13a,b,c). Widać również, iż przemianie towarzyszy histereza o wielkości Δt = 15-20 °C. Ogrzanie próbki do temperatury o kilkanaście °C niższej niż t_f = 170-172 °C, początkującej mięknięcie próbki, pozwala ujawnić istnienie dwóch dalszych odmian fazowych 1,8-dwunitronaftalenu. Obserwowane zjawiska można wyjaśnić w następujący sposób ([75]): Ogrzewanie kryształu 1,8-dwunitronaftalenu prowadzi w temperaturze 100-105 °C do przemiany fazowej I → II, dylatometrycznie odwracalnej, której towarzyszy znaczny wzrost objętości kryształu i zmiana współczynników rozszerzalności (np. $\alpha_{II} > \alpha_I$ dla kierunku I). Wychodząc z monokryształu (k) w fazie I otrzymujemy polikryształ (pk) w fazie II, zatem jest to przemiana typu k → pk. Ochładzaniu towarzyszy odwrotna przemiana fazowa, która inicjowana jest w temperaturze niższej niż I → II (około 85 °C) i połączona jest ze zmniejszeniem długości próbki, i odwracalnym powrotem współczynników rozszerzalności do pierwotnych wartości. Występująca tu histereza rozszerzalności Δt = 15-20 °C, jest charakterystyczna dla przemian k → k. Przypadek z $\Delta t \neq 0$ oznacza, że przemiana polega na procesie krystalizacji, który w przypadku II → I wymaga utworzenia zarodków nowej fazy (I) w ośrodku metastabilnym (II). Warunek termodynamiczny, wymagający by Δt było różne od zera w cieczy lub w fazie gazowej dla utworzenia centrów krystalizacji, z pewnością obowiązuje również metastabilną fazę stałą. Jeśli jednak ogrzejemy próbkę do wyższej temperatury, co najmniej 150 °C, stworzone zostaną warunki dla przejścia II → III przy ochładzaniu. Polegają one na "zmięknięciu" sieci, potrzebnym - być może - dla poważniejszej zmiany orientacji cząsteczek. Przy dalszym ochładzaniu faza III przechodzi spontanicznie w fazę IV około 60 °C, przy czym ten proces nie powoduje destrukcji sieci krystalicznej. Faza IV jest kryształem, który można również hodować ze stopu, wykazuje dobrą przeźroczystość i stosunkowo długi "czas życia", ponieważ proces IV → I przebiega w temperaturze pokojowej bardzo powoli. Relacje między fazami od I do IV pokazane są według [75] na diagramie (rys. 8.14).

Kryształ tiomocznika $CS(NH_2)_2$ ma pięć odmian fazowych, przy czym wszystkie przejścia fazowe mają charakter przemian odwracalnych k → k. Fazy I i III są ferroelektryczne, stąd duże zainteresowanie fizykochemicznymi własnościami tego związku. Analiza rentgenograficzna ([76,77]) dyfrakcja elektronów ([78,79]) i neutronów ([80]) doprowadziły do szczegółowego poznania struktury fazy I (ortorombowa, $P2_1ma$) i V (ortorombowa, Pnma). Nie ma przyczyn by sądzić, że struktury faz pośrednich należą do innego układu krystalograficznego. Anomalie dielektryczne badane



Rys. 8.14. Schematyczne przedstawienie relacji fazowych w 1,8-dwunitronaftalenie (według [75])

były w [76]. Z pomiarów przenikalności dielektrycznej wzdłuż osi a wykonanych przez tych autorów wynikają następujące temperatury równowagi sąsiadujących z sobą faz:

$$T_p(IV/V) = 220\ K, \quad T_p(III/IV) = 179\ K, \quad T_p(II/III) = 176\ K,$$

$$T_p(I/II) = 169\ K.$$

Dylatometrią tiomocznika zajmowali się Futama [81] i Jakubowski [45]. Wyniki uzyskane w tej ostatniej pracy prowadzą do następujących wniosków:

(i) Poszczególne fragmenty krzywych dylatometrycznych między punktami nieciągłości, odpowiadające zakresowi egzystencji określonych faz, są nieliniowymi funkcjami temperatury. Można je opisać wielomianem drugiego stopnia

$$\Delta l/l = C + Bt + At^2. \qquad (8.56)$$

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.

(ii) Występowanie poszczególnych punktów przemian fazowych T_p zależy od kierunku krystalograficznego, w którym wyznacza się krzywą dylatometryczną $\Delta l/l$; na przykład wzdłuż osi a można zaobserwować tylko jeden punkt nieciągłości, zaś w kierunku c występują trzy takie punkty. Odpowiadające im temperatury według [45] i [76] (anomalie przenikal-

Tabela 8.2

Temperatury przemian fazowych T_p 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	[76]
a	-	185±6	-	-[x)]	[45]
b	213	185±6	-	-[x)]	[45]
c	213	185±6	173	-[x)]	[45]

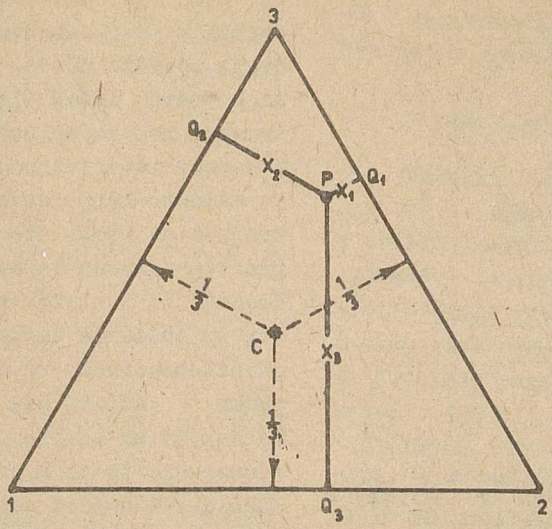
x) Poza badanym zakresem temperatur.

ności dielektrycznej) podane są w tab. 8.2. Nie wiadomo w jakim stopniu występujące tu różnice można przypisać metodzie, a w jakim procedurze postępowania w czasie pomiarów.

(iii) Liniowa rozszerzalność termiczna jest związana z rozkładem sił międzycząsteczkowych w krysztale. Największy współczynnik obserwuje się w kierunku osi krystalograficznej a i w tym też kierunku występują najsłabsze oddziaływania między cząsteczkami tiomocznika. Odwrotnie, najmniejszy współczynnik rozszerzalności występuje w kierunku osi b, w którym oddziaływania NH...S, silniejsze od oddziaływań van der Waalsa, mają udział największy.

(iv) W przeciwieństwie do wyników badań sprężystości tiomocznika, wykonanych przez Benoit i Chapelle [82], Jakubowski i Ecolivet [83] 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 ([83]). Również typ przekroju obu tensorów w podanych płaszczyznach jest taki sam.

Na zakończenie opiszemy sposób dwuwymiarowego przedstawiania tensora rozszerzalności termicznej, zaproponowany przez Weigla i innych [84]. Sposób ten pozwala bardzo poglądowo przedstawić ewolucję 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 tej idei wprowadzimy dwuwymiarową reprezentację $\underline{\underline{\alpha}}$ w nieco inny, uproszczony sposób. Wyobraźmy sobie trójkąt równoboczny o boku a (rys. 8.15). Położenie dowolnego punktu P na płaszczyźnie możemy podać za pośrednictwem trzech współrzędnych $x_1x_2x_3$, które



Rys. 8.15. Dwuwymiarowa reprezentacja tensora rozszerzalności termicznej (schematycznie, według [84])

są odcinkami PQ_i prostopadłymi 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 $\underline{\underline{\alpha}}$, jeśli wprowadzimy zredukowane główne współczynniki rozszerzalności

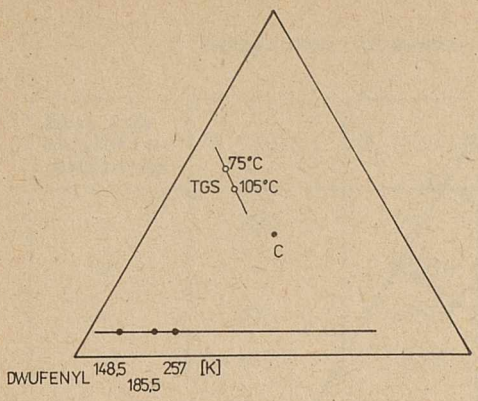
$$\lambda_i = |\alpha_i| / (\sum |\alpha_i|), \quad i = 1,2,3, \tag{8.58}$$

przy czym λ_i są liczbami bezwymiarowymi i zawsze dodatnimi. Mamy wówczas

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1, \tag{8.59}$$

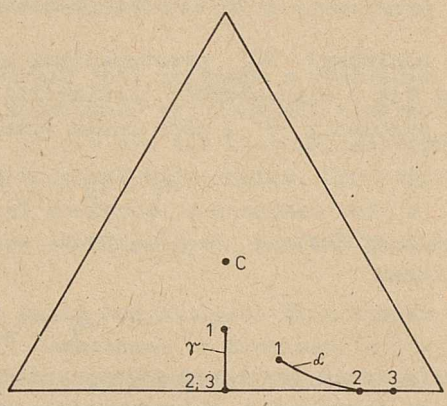
a więc P na płaszczyźnie w układzie współrzędnych $x_1 x_2 x_3$ reprezentuje tensor $\underline{\underline{\alpha}}$. Przypuśćmy teraz, że α_i zależą, na przykład, od temperatury. Punkt reprezentujący funkcję $\underline{\underline{\alpha}}(T)$ przesuwa się po pewnej trajektorii, która jest obrazem badanej zależności.

Dla każdego kryształu izotropowego punktem reprezentacyjnym jest $C(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})$. Długość odcinka CP jest więc miarą asferyczności tensora; auto-



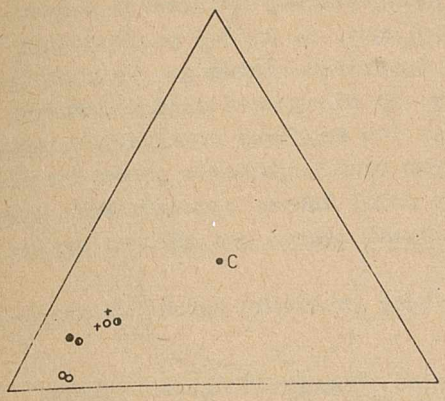
Rys. 8.16. Reprezentacja $\underline{\underline{\alpha}}$ dwufenylu i siarczanu trójglicyny w różnych temperaturach

rzy pracy [84] nazywają tę miarę wskaźnikiem asferyczności. Wprowadzają ponadto prawo, zwane przez nich prawem zmian ciągłych 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 w obszarze termodynamicznej stabilności fazy krystalicznej punkt P zbliża się do punktu C. Zobaczymy za chwilę, że nie zawsze odnosi się to do kryształów molekularnych. Zauważmy poza tym, że punkty reprezentujące ewolucję $\underline{\underline{\alpha}}(T)$ w kryształach o symetrii tetragonalnej lub wyższej (ale niższej od kulistej), dla których jeden z przekrojów głównych $\underline{\underline{\alpha}}$ jest okręgiem, leżą zawsze na jednej z dwusiecznych kątów trójkąta.



Rys. 8.17. Reprezentacja $\underline{\underline{\alpha}}$ trzech odmian glicyny

Ilustracją takiej reprezentacji jest rys. 8.16 dla przypadku dwufenylu i siarczanu trójglicyny według danych, zawartych w tab. 8.1. Widzimy, że istotnie punkt reprezentujący tensor w temperaturze wyższej leży bliżej C, aczkolwiek w obu przypadkach zbiory punktów leżą na linii prostej, nie przechodzącej przez C. Na rysunku 8.17 pokazana jest reprezentacja wszystkich trzech odmian fazowych glicyny. Punkt 3, przedstawiający $\underline{\underline{\alpha}}$ dla najwyższego zakresu temperatur, leży jednak najdalej od C zarówno dla odmiany α, jak i γ. Podobna niezgodność występuje też dla antracenu (rys. 8.18). Dwa spośród punktów przedstawiają $\underline{\underline{\alpha}}$ antracenu dla dwóch różnych temperatur. Układają się wprawdzie na linii prostej wraz z punktem C, jednak punkt dla temperatury wyższej położony jest dalej od C. Na rysunku 8.18 przedstawione są znane dotychczas pomiary $\underline{\underline{\alpha}}$ antracenu. Mimo unormowania wartości α_i do jedności, co powinno zmniejszyć roz-



Rys. 8.18. Graficzna reprezentacja wyników pomiarów $\underline{\underline{\alpha}}$ antracenu przez różnych autorów: ● [49], + [50], O [51], +O [52], ◐ [53] 213 K, ◑ [53] 219 K

rzut wyników, rozproszenie punktów jest dość znaczne.

8.5. Rozważania strukturalne

Współczesne próby skonstruowania teorii zjawisk anharmonicznych, w szczególności powiązania rozszerzalności termicznej z innymi wielkościami fizycznymi, dotyczą praktycznie wyłącznie ciał o symetrii układu regularnego, głównie metali ([85,87]) i związków nieorganicznych ([86]). W nielicznych tylko przypadkach czynione są próby objęcia teorią związków organicznych, również krystalizujących w klasie o najwyższej symetrii [88]. Nie brak wśród nich prac, posługujących się bardzo zaawansowanymi metodami komputerowymi symulacji dynamiki sieci w celu znalezienia związku p-V-T, znanego pod nazwą równania stanu ciała stałego [87]. Pokazano również ([90]), 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 niskich temperaturach. Mimo interesujących w tej dziedzinie osiągnięć nie ma - jak dotąd - interpretacji rozszerzalności kryształów mniej symetrycznych, do jakich należy ogromna większość kryształów molekularnych. Brak również jakichkolwiek powiązań ze strukturą kryształu, a więc prób mikroskopowej interpretacji $\underline{\underline{\alpha}}$. Uzupełniając tę lukę przedstawimy w niniejszym rozdziale próbę zrozumienia rozszerzalności termicznej ze strukturalnego punktu widzenia.

Widzieliśmy w rozdziale 8.2, że z rozszerzalnością termiczną nieodłącznie związana jest deformacja sieci krystalicznej. Opis tej deformacji musi - naszym zdaniem - uwzględnić pewną szczególną cechę ośrodka, jakim jest kryształ: przestrzeń zabudowana jest cząsteczkami, które nie tylko mają skończone rozmiary, ale są tworami sztywnymi. To ostatnie przybliżenie słuszne jest przynajmniej w odniesieniu do niektórych cząsteczek, w których nie występują ruchy libracyjne jej części (podstawników) o dużych amplitudach; drobne zmiany odległości między związanymi w cząsteczce atomami, wywołane wzrostem amplitudy drgań atomów z tempera-

turą, możemy tu zaniedbać. Deformacja jest zatem quasi-ciągła: ciągłość dotyczy samej przestrzeni. W analogii dwuwymiarowej deformacja odbywa się tak, jak deformacja cienkiej warstwy gumy, na której periodycznie rozłożone są równoległoboki, wycięte z materiału sztywnego. Po rozciągnięciu (anizotropowym) gumy stwierdzimy, że odległości między środkami "cząsteczek" uległy zwiększeniu, również ich wzajemne orientacje uległy zmianie, jednak kształt i rozmiary samych równoległoboków pozostały nie zmienione. Sądzimy, że ten dwuwymiarowy model dobrze odzwierciedla skutki, zachodzące w trójwymiarowej sieci przestrzennej pod wpływem ogrzania kryształu.

Przyjmijmy więc, że zmiana temperatury kryształu sprowadza dwa efekty molekularne:

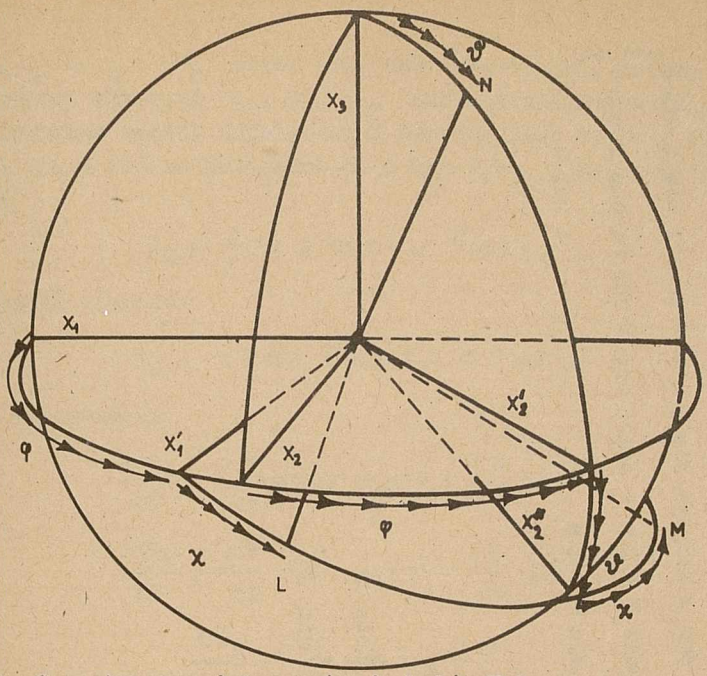
(i) efekt translacyjny, polegający na zmianie odległości między środkami sąsiednich cząsteczek,

(ii) efekt orientacyjny, polegający na zmianie względnego położenia osi LMN cząsteczek sąsiednich.

Zajmiemy się głównie drugim efektem, ponieważ pierwszy z nich wydaje się dość oczywisty, a jego opis nie nastręcza trudności. Zwrócimy też uwagę na fakt, że średnie położenie libratora może ulegać zmianie również wtedy, gdy jest to librator harmoniczny. W punkcie (b) przedyskutujemy związek zmiany orientacji osi LMN cząsteczek z tensorem $\underline{\underline{\alpha}}$, zaś w punkcie (c) zajmiemy się problemem krzywej energii potencjalnej dla libracji anharmonicznej.

(a) Zmiany orientacji osi LMN cząsteczek

Postawmy wpierw następujące pytanie. Przypuśćmy, że cząsteczkom dostatecznie symetrycznym przypiszemy w jakiejś strukturze ortogonalny układ osi LMN, równoległych do osi symetrii. Czy istnieją jakieś przesłanki eksperymentalne, świadczące o tym, że przy zmianie temperatury kryształu zmienia się orientacja LMN względem sztywnego układu współrzędnych, na przykład abc^{x}? Jeśli spojrzy się na ten problem od strony wyników badań rentgenograficznych, to w pracach zajmujących się opisem struktury tej samej fazy krystalicznej w dwóch różnych temperaturach spotkać można tabele kosinusów kierunkowych LMN różniące się wyraźnie, jeśli tylko różnica obu temperatur jest dostatecznie duża. Wynik ten mógłby być jedynie wyrazem naszego sposobu interpretacji drgań termicznych poszczególnych atomów, związanej z próbą ich uporządkowania, gdyby nie fakt, że wszystkie kierunkowe własności fizyczne kryształu również zależą od temperatury. Jeśli uznamy, że cząsteczki są sztywne, to nie sposób wyjaśnić te zmiany bez przyjęcia, że orientacja LMN ulega zmianie.



Rys. 8.19. Geometryczna interpretacja kątów Eulera (zaczerp. z [90])

Przypuśćmy więc, że orientacja LMN w temperaturze T_1 dana jest macierzą $\underline{\underline{c}}(1)$, zaś w T_2 macierzą $\underline{\underline{c}}(2)$ i niech będzie $T_2 > T_1$. Najbardziej bezpośrednim rozwiązaniem problemu orientacji cząsteczki jako ciała sztywnego i określeniem jej zmian z temperaturą jest podanie kątów Eulera φ, χ i ϑ dla T_1 i T_2. Geometryczna interpretacja kątów Eulera, przedstawiona na rys. 8.19, polega na przejściu od układu współrzędnych $x_1x_2x_3$ (nieruchomy lub zewnętrzny układ współrzędnych) do LMN (ruchomy lub wewnętrzny układ współrzędnych, sztywno związany z cząsteczką) za pomocą następujących kolejnych obrotów:

(i) obrót wokół x_3 o kąt φ : $x_1x_2x_3 \longrightarrow x_1'x_2'x_3$,

(ii) obrót wokół x_1' o kąt ϑ : $x_1'x_2'x_3 \longrightarrow x_1'x_2''N$,

(iii) obrót wokół N o kąt χ : $x_1'x_2''N \longrightarrow LMN$.

Związki między φ, χ i ϑ oraz kosinusami kierunkowymi podane są według [90] w tab. 8.3. Według tej tabeli ϑ można obliczyć bezpośrednio z c_{33}; φ, na przykład z c_{31} i c_{32}, zaś χ z c_{13} i c_{23}. Wielkości

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T}, \quad \frac{\Delta\chi}{\Delta T}, \quad \frac{\Delta\vartheta}{\Delta T}$$

przedstawiają średnie zmiany kątów Eulera, przypadające na 1 K w przedziale $\Delta T = T_2 - T_1$. Zwykle jednak bardziej nas interesują małe kąty

Tabela 8.3

Związki między kosinusami kierunkowymi i kątami Eulera

$$
\begin{array}{c} \\ L \\ M \\ L \end{array}
\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} a & b & c^x \end{array} \\ \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \end{array}
=
\begin{pmatrix}
\cos\chi\cos\varphi - \sin\chi\cos\vartheta\sin\varphi; & \cos\chi\sin\varphi + \sin\chi\cos\vartheta\cos\varphi; & \sin\chi\sin\vartheta \\
-\sin\chi\cos\varphi - \cos\chi\cos\vartheta\sin\varphi; & -\sin\chi\sin\varphi + \cos\chi\cos\vartheta\cos\varphi; & \cos\chi\sin\vartheta \\
\sin\vartheta\sin\varphi; & -\sin\vartheta\cos\varphi; & \cos\vartheta
\end{pmatrix}
$$

Prędkości kątowe

$$\omega_L = \dot{\varphi}\sin\chi\sin\vartheta + \dot{\vartheta}\cos\chi$$

$$\omega_M = \dot{\varphi}\cos\chi\sin\vartheta - \dot{\vartheta}\sin\chi$$

$$\omega_N = \dot{\varphi}\cos\vartheta + \dot{\chi}$$

obrotów $\Delta\theta_L$, $\Delta\theta_M$, $\Delta\theta_N$ wokół osi LMN cząsteczki. Możemy je obliczyć z prędkości kątowych ω_L, ω_M, ω_N, zamieszczonych według [90] w tab. 8.3, ponieważ zasada addytywności słuszna jest zarówno dla prędkości kątowych jak i dla małych przesunięć kątowych. Wobec tego równość, na przykład

$$\omega_M = \dot{\varphi}\cos\chi\sin\vartheta - \dot{\vartheta}\sin\chi,$$

jest równoważna równości

$$\Delta\theta_M = \Delta\varphi\cos\chi\sin\vartheta - \Delta\vartheta\sin\chi.$$

Wobec tego otrzymujemy

$$\frac{\Delta\theta_L}{\Delta T} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}\sin\chi\sin\vartheta + \frac{\Delta\vartheta}{\Delta T}\cos\chi,$$

$$\frac{\Delta\theta_M}{\Delta T} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}\cos\chi\sin\vartheta - \frac{\Delta\vartheta}{\Delta T}\sin\chi, \qquad (8.60)$$

$$\frac{\Delta\theta_N}{\Delta T} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}\cos\vartheta + \frac{\Delta\chi}{\Delta T}.$$

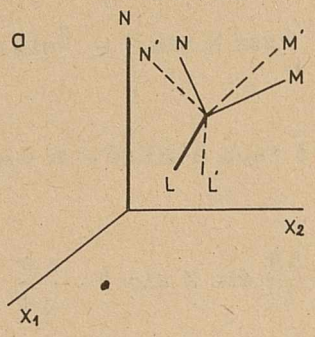
Przedstawione tu rozwiązanie problemu nie jest całkiem jednoznaczne, bowiem wartości φ, χ i ϑ zależą trochę od wyboru elementów c_{ik}, z których są obliczane. Lepsza jest metoda polegająca na zastosowaniu macierzy obrotu, a następnie obliczeniu optymalnych (średnich) wartości trzech kątów obrotu z sześciu elementów macierzy $\underline{\underline{c}}$. Rozumowanie, zmierzające do otrzymania tych wyników, jest następujące.

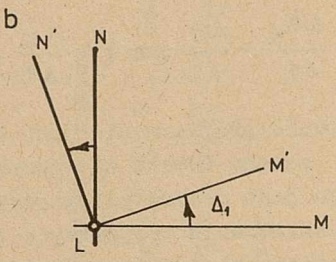
Przypuśćmy, że układ LMN obrócił się nieco, tak, że położeniami nowych osi są L´M´N´ (rys. 8.20a). Macierz obrotu ogólnego $\underline{\underline{R}}$ możemy złożyć jako iloczyn trzech macierzy: $\underline{\underline{R}}_1$ obrotu wokół osi L, $\underline{\underline{R}}_2$ wokół M i $\underline{\underline{R}}_3$ obrotu wokół N. Rozpatrzmy pierwszy z nich; orientację układów LMN i L´M´N´ przedstawiono na rys. 8.20b. Mamy

	L	M	N
L´	1	0	0
M´	0	$\cos\Delta_1$	$\sin\Delta_1$
N´	0	$-\sin\Delta_1$	$\cos\Delta_1$

Wobec bardzo małych wartości Δ_i możemy zastosować przybliżenie $\cos\Delta_i = 1$, $\sin\Delta_i = \Delta_i$, a wtedy otrzymamy

$$\underline{\underline{R}}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \Delta_1 \\ 0 & -\Delta_1 & 1 \end{pmatrix}. \tag{8.61}$$





Rys. 8.20. Obrót układu LMN jako ciała sztywnego:
a) ogólny, b) wokół osi L

Postępując analogicznie znajdziemy pozostałe macierze obrotu wokół osi M

$$\underline{\underline{R}}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\Delta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \Delta_2 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{8.62}$$

oraz wokół N

$$\underline{\underline{R}}_3 = \begin{pmatrix} 1 & \Delta_3 & 0 \\ -\Delta_3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{8.63}$$

Ogólną macierzą obrotu będzie zatem

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{R}}_1 \underline{\underline{R}}_2 \underline{\underline{R}}_3 = \begin{pmatrix} 1 & \Delta_3 & -\Delta_2 \\ -\Delta_3 & 1 & \Delta_1 \\ \Delta_2 & -\Delta_1 & 1 \end{pmatrix}, \tag{8.64}$$

jeśli w rachunku zaniedbać wyrazy rzędu wyższego, niż drugi. Jeśli możemy to uczynić (ze względu na małość Δ_i), to wynik (8.64) nie zależy od porządku czynników.

Jest widoczne, że $\underline{\underline{R}}$ możemy rozłożyć na część symetryczną, która jest macierzą jednostkową $\underline{\underline{I}}$ i część antysymetryczną $\underline{\underline{\Delta}}$, przedstawiającą "czysty" obrót

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\Delta}}. \tag{8.65}$$

Wobec tego możemy teraz napisać

$$\underline{\underline{c}}(2) = \underline{\underline{R}}\,\underline{\underline{c}}(1) = (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\Delta}})\,\underline{\underline{c}}(1),$$

skąd

$$\underline{\underline{\Delta}} = \underline{\underline{c}}(2)\,\underline{\underline{c}}(1)^{T} - \underline{\underline{I}}. \tag{8.66}$$

Po rozpisaniu iloczynu otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= \frac{1}{2}\sum_i \left\{c_{2i}(1)\,c_{3i}(2) - c_{3i}(1)\,c_{2i}(2)\right\},\\
\Delta_2 &= \frac{1}{2}\sum_i \left\{c_{3i}(1)\,c_{1i}(2) - c_{1i}(1)\,c_{3i}(2)\right\},\\
\Delta_3 &= \frac{1}{2}\sum_i \left\{c_{1i}(1)\,c_{2i}(2) - c_{2i}(1)\,c_{1i}(2)\right\}.
\end{aligned} \tag{8.67}$$

W celu zilustrowania tych obliczeń posłużmy się antracenem jako przykładem [92]. Według danych Masona [52]

$$\underline{\underline{c}}(2{,}290\ \mathrm{K}) = \begin{pmatrix} -0{,}49409 & -0{,}12738 & +0{,}86003 \\ -0{,}31753 & -0{,}89444 & -0{,}31490 \\ +0{,}80935 & -0{,}42867 & +0{,}40149 \end{pmatrix},$$

$$\underline{\underline{c}}(1{,}95\ \mathrm{K}) = \begin{pmatrix} -0{,}51171 & -0{,}13109 & +0{,}84910 \\ -0{,}30351 & -0{,}89699 & -0{,}32140 \\ +0{,}80376 & -0{,}42218 & +0{,}41920 \end{pmatrix}.$$

Kąty Eulera, obliczone odpowiednio z c_{31} i c_{32}, c_{13} i c_{23} oraz z c_{33} wynoszą

	ϕ	χ	ϑ
290 K	62,09218(2)	110,10988(42)	66,32864(0)
95 K	62,28889(22)	110,73268(14)	65,21591(0)

(8.68)

Stąd

$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$	$\frac{\Delta\chi}{\Delta T}$	$\frac{\Delta\vartheta}{\Delta T}$	
-3,63	-11,50	20,54	"/K

a według (8.60)

$$\frac{\Delta\varphi_L}{\Delta T} = -10{,}2, \quad \frac{\Delta\varphi_M}{\Delta T} = -18{,}2, \quad \frac{\Delta\varphi_N}{\Delta T} = -13{,}0 \quad "/K. \tag{8.69}$$

Widzimy więc, że cząsteczka antracenu obraca się w zakresie temperatur 95 do 290 K średnio o kilkanaście sekund kątowych na każdy stopień Kelvina. Znak (+) oznacza, że dla danej osi obrót dokonuje się zgodnie z regułą śruby prawej.

Z (8.67) otrzymujemy

$$\Delta_1 = -10{,}3\pm0{,}1, \quad \Delta_2 = -18{,}03\pm0{,}07, \quad \Delta_3 = -12{,}98\pm0{,}09 \ "/K \tag{8.70}$$

w zupełnie dobrej zgodności z (8.69). Zgodność ta wynika z równoważności (8.60) i (8.67) - w obu przypadkach wychodzimy z tej samej informacji, tj. znajomości macierzy $\underline{\underline{c}}$ w co najmniej dwóch temperaturach. Różnice między tymi wzorami polegają na tym, że do otrzymania (8.67) zastosowano metodę najmniejszych kwadratów, zatem (8.67) prowadzi na ogół do wyników dokładniejszych, niż (8.60).

Strukturę naftalenu w dwóch temperaturach oznaczyli Kożin i Kitajgorodskij [91]. Tabele kosinusów kierunkowych $\underline{\underline{c}}(2)$ i $\underline{\underline{c}}(1)$, obliczone z współrzędnych atomów, podane są w tab. 8.4. Z (8.67) otrzymujemy średnie w przedziale 78-293 K przemieszczenie kątowe cząsteczki naftalenu

$$\Delta_1 = +32{,}6, \quad \Delta_2 = +31{,}7, \quad \Delta_3 = -7{,}0 \ "/K. \tag{8.71}$$

Przemieszczenia te dla osi L i M mają wartości przeszło dwukrotnie większe, niż w antracenie.

T a b e l a 8.4

Kosinusy kierunkowe osi LMN cząsteczki naftalenu, obliczone z współrzędnych atomów [91]

		a	b	c^x
$\underline{\underline{c}}$(2,293 K)	L	0,4320	0,2049	-0,8783
	M	0,3258	0,8726	0,3638
	N	0,8420	-0,4405	0,3114
$\underline{\underline{c}}$(1,78 K)	L	0,4620	0,1971	-0,8647
	M	0,2925	0,8866	0,3583
	N	0,8372	-0,4188	0,3518

Tabela 8.5

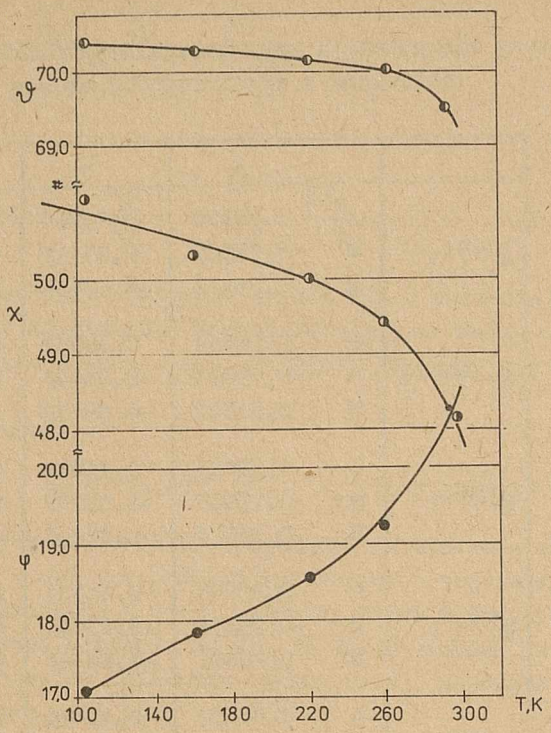
Kosinusy kierunkowe i kąty Eulera cząsteczki antrachinonu, obliczone z współrzędnych atomów [56]

		a	b	c[x]
	L	0,52355	0,48701	0,69908
c(293,8)	M	-0,77927	-0,05797	0,62400
	N	0,34441	-0,87147	0,34917
	L	0,52644	0,46082	0,71449
c(260,8)	M	-0,79034	-0,04453	0,61105
	N	0,31340	-0,88637	0,34076
	L	0,52623	0,45014	0,72143
c(201)	M	-0,79603	-0,03757	0,60409
	N	0,29903	-0,89217	0,33855
	L	0,52843	0,44334	0,72402
c(161)	M	-0,79834	-0,03063	0,60143
	N	0,28882	-0,89583	0,33775
	L	0,52332	0,43493	0,73277
c(103)	M	-0,80621	-0,02577	0,59107
	N	0,27596	-0,90009	0,33716

Kąty Eulera cząsteczki antrachinonu

T, K	φ	χ	ϑ
293,8	21,5643	48,2478	69,5634
260,8	19,4729	49,4620	70,0768
201	18,5296	50,0588	70,2114
161	17,8694	50,2842	70,2602
103	17,0455	51,1095	70,2961

Dokładniejsze wyniki możemy otrzymać dla cząsteczki antrachinonu, ponieważ struktura tego kryształu wyznaczona została w pięciu temperaturach [56]. Tabele kosinusów kierunkowych oraz kąty Eulera podane w tab. 8.5 obliczone są z współrzędnych atomów przy następującej definicji osi LMN:



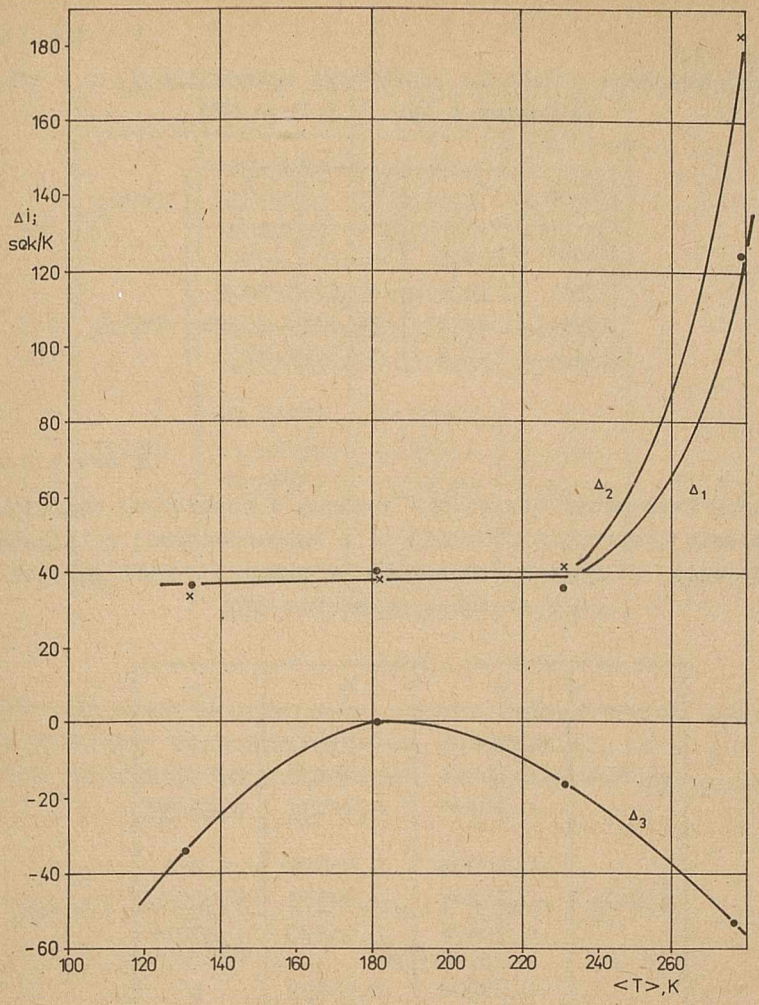
Rys. 8.21. Temperaturowe funkcje kątów Eulera w krysztale antrachinonu (według [92])

(i) N jest normalną do najlepszej płaszczyzny, poprowadzonej przez atomy C(1) do C(8),

(ii) M jest średnim kierunkiem poprowadzonym przez cztery pary atomów, a następnie skorygowanym przez mały obrót do ścisłej ortogonalności z M według procedury, opisanej w rozdz. 5,

(iii) $\underline{L} = \underline{M} \times \underline{N}$.

W rezultacie ortogonalność wektorów L, M i N nie jest gorsza, niż $\pm 1 \cdot 10^{-5}$, zaś błędy w kątach Eulera nie większe, niż $(3 \cdot 10^{-4})^{\circ}$. Temperaturowe funkcje kątów Eulera w tym krysztale przedstawione są na rys. 8.21. W temperaturach niższych od 240 K funkcje są praktycznie liniowe, przy czym dwa z kątów maleją ze wzrostem temperatury, zaś φ rośnie. W temperaturze bliskiej 260 K zmiany kątów Eulera na 1 K zaczynają być duże, co wiąże się z jakimś - bliżej nie znanym - procesem w sieci kryształu antrachinonu. Potwierdzenie tego zachowania się odnajdujemy również na rys. 8.22, na którym przedstawione są zmiany kątowego położenia cząsteczek Δ_i, w funkcji temperatury, wykreślone według danych z tab.



Rys. 8.22. Zmiany kątowego położenia cząsteczek antrachinonu Δ_i w funkcji temperatury (według [92])

8.6. Na możliwość występowania osobliwości strukturalnej w tym zakresie temperatur zwracają uwagę również autorzy pracy strukturalnej [56] w związku z tym, że współczynnik rozszerzalności termicznej α_3, ujemny poniżej -10 °C, staje się dodatni w pobliżu 0 °C (por. Nr 33 w tab.8.1).

Nie ma takich anomalii w krysztale benzenu w temperaturach dostatecznie niskich w porównaniu do temperatury topnienie. Tabele kosinusów kierunkowych cząsteczki w zakresie 260 do 80 K podane w tab. 8.7 obliczono z temperaturowej zależności anizotropii diamagnetycznej [93] i znajomości struktury w temperaturze pokojowej [43]. Wobec wysokiej sy-

Tabela 8.6

Zmiany kątowego położenia cząsteczki antrachinonu Δ_i "/K, obliczone z tab. 8.5 i (8.67)

T, K	Δ_1	Δ_2	Δ_3
277	124,5	183,0	-53,7
231	35,5	40,7	-16,6
181	40,1	39,2	-0,21
132	35,9	32,2	-34,0

Tabela 8.7

Kosinusy kierunkowe cząsteczki benzenu w krysztale, obliczone w zakresie temperatur 260 do 80 K z temperaturowej zależności anizotropii diamagnetycznej [93] i danych strukturalnych w temperaturze pokojowej [43]

	a	b	c
	-0,28612	0,95819	0
$\underline{\underline{c}}$(260)	-0,64426	-0,19238	0,74022
	0,70927	0,21179	0,67237
	-0,28768	0,95773	0
$\underline{\underline{c}}$(240)	-0,64848	-0,19479	0,73588
	0,70478	0,21170	0,67711
	-0,28902	0,95732	0
$\underline{\underline{c}}$(220)	-0,65223	-0,19691	0,73200
	0,70076	0,21156	0,68131
	-0,29015	0,95698	0
$\underline{\underline{c}}$(200)	-0,65550	-0,19874	0,72857
	0,69723	0,21140	0,68497
	-0,29109	0,95670	0
$\underline{\underline{c}}$(180)	-0,65805	-0,20022	0,72587
	0,69443	0,21129	0,68784
	-0,29182	0,95647	0
$\underline{\underline{c}}$(160)	-0,66064	-0,20156	0,72314
	0,69166	0,21103	0,69071

cd. tab. 8.7

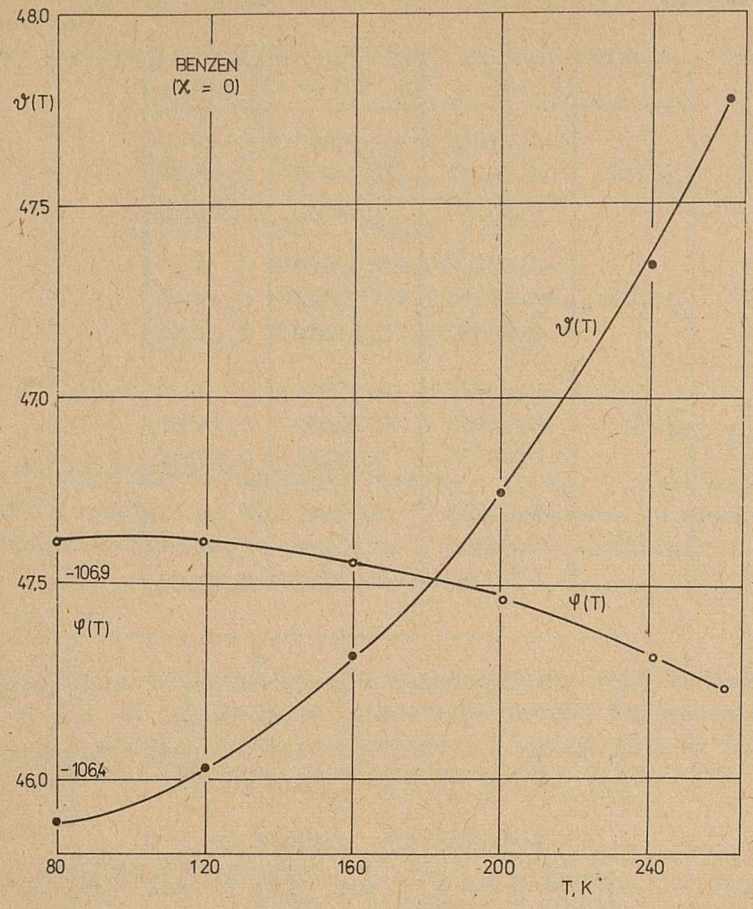
	a	b	c
	-0,29234	0,95631	0
$\underline{\underline{c}}(140)$	-0,66252	-0,20253	0,72114
	0,68964	0,21082	0,69279
	-0,29266	0,95622	0
$\underline{\underline{c}}(120)$	-0,66396	-0,20321	0,71963
	0,68812	0,21060	0,69436
	-0,29277	0,95618	0
$\underline{\underline{c}}(100)$	-0,66495	-0,20360	0,71860
	0,68711	0,21039	0,69542
	-0,29269	0,95621	0
$\underline{\underline{c}}(80)$	-0,66550	-0,20370	0,71807
	0,68662	0,21017	0,69598

metrii cząsteczki można przyjąć jeden z kątów Eulera $\chi = 0$; sytuacja ta analizowana będzie dokładniej w rozdz. 9. Zauważmy, że $\chi = 0$ znacznie upraszcza związki między kątami Eulera i kosinusami kierunkowymi do tabeli

$$\underline{\underline{c}}(\varphi, \vartheta) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\cos\vartheta\sin\varphi & \cos\vartheta\cos\varphi & \sin\vartheta \\ \sin\vartheta\sin\varphi & -\sin\vartheta\cos\varphi & \cos\vartheta \end{pmatrix}. \qquad (8.72)$$

Zależność $\varphi(T)$ i $\vartheta(T)$ przedstawione są na rys. 8.23. Widzimy, że oba kąty silnie zależą od temperatury, jednak krzywe są gładkie i nie wykazują żadnych osobliwości. Zmiany kątowego położenia cząsteczki (tab. 8.8) są liniowymi funkcjami temperatury (rys. 8.24). Zauważmy, że dla osi L zmiany te są wcale duże: w temperaturze około 17 K poniżej temperatury topnienia orientacja cząsteczki zmienia się o więcej niż o 1 minutę na 1 K.

Jeśli porówna się wartości Δ_i otrzymane dla szeregu: antracen, naftalen, benzen to okazuje się, że największe zmiany orientacji występują w benzenie. Jest to prawdopodobnie związane z kształtem cząsteczki, najbliższym kulistemu.

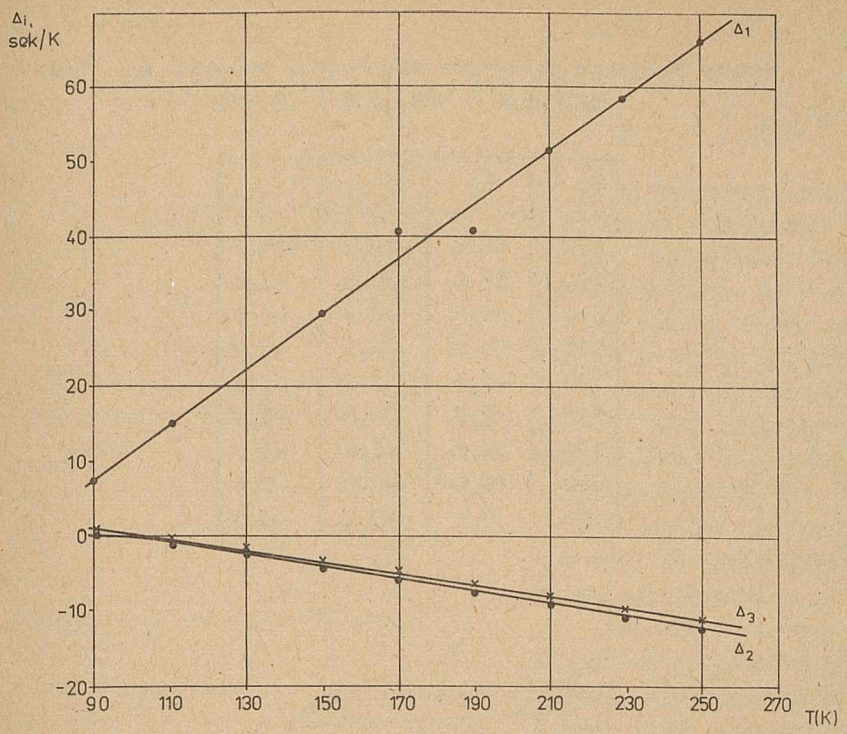


Rys. 8.23. Funkcje temperaturowe kątów Eulera cząsteczki benzenu

8.5.2. Model sztywnej skrzynki

Argumenty i przykłady przytoczone w poprzednim punkcie zdają się wskazywać, iż kątowe zmiany orientacji cząsteczek w kryształach są rzędu od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund kątowych na 1 stopień Kelvina i stanowią naturalną konsekwencję deformacji kryształu wskutek ogrzania. Wartości te, wynikające z badań struktury w funkcji temperatury traktować będziemy jako wartości doświadczalne. Zastanowimy się obecnie nad powiązaniem wielkości tych zmian z tensorem rozszerzalności termicznej za pośrednictwem pewnego modelu, zwanego modelem "sztywnej skrzynki" [92], RBM ("rigid box model").

Przypuśćmy, że mamy zadaną strukturę kryształu w 0 K. Każdą komórkę elementarną, zawierającą Z cząsteczek, możemy podzielić na Z rów-



Rys. 8.24. Zmiany kątowego położenia cząsteczki benzenu Δ_i w funkcji temperatury

noległościanów 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

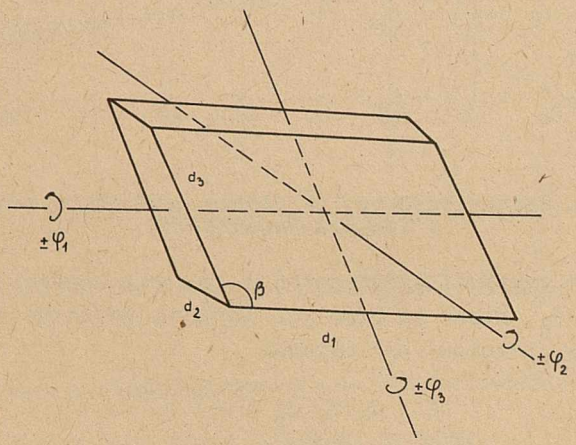
$$Z \times d_1 d_2 d_3 = a\, b\, c. \qquad (8.73)$$

Elementarny równoległościan, zawierający tylko jedną cząsteczkę w jej oryginalnej orientacji przyjmowanej w strukturze, będziemy nazywać sztywną skrzynką: będziemy bowiem przyjmować dalej, że rozmiary i kształt tej skrzynki nie zależą od temperatury w tym sensie, jak kształt i rozmiary samej cząsteczki od niej nie zależą. Temperatura powoduje jedynie powiększenie i deformację przestrzeni, jaką skrzynki mają do dyspozycji. W O K przylegają do siebie ciasno, lecz w T > O K przestrzeń swobodna jest większa od $d_1 d_2 d_3$. Wobec tego może zachodzić obrót skrzynek o pewne niewielkie kąty φ_i, przy czym jako osie obrotu przyjmiemy kierunki równoległe do a, b, c komórki elementarnej (rys. 8.25). Biorąc pod uwagę względne przesunięcia kątowe sąsiadujących z sobą skrzynek, możemy rozróżnić dwie sytuacje:

Tabela 8.8

Zmiany kątowego położenia cząsteczki benzenu Δ_i "/K, obliczone z tab. 8.7 i (8.67)

T, K	Δ_1	Δ_2	Δ_3
250	66,2	-12,4	-11,3
230	59,0	-10,6	-9,8
210	51,7	-8,9	-8,3
190	40,7	-7,3	-7,0
170	40,8	-5,7	-5,4
150	29,7	-4,0	-3,9
130	22,6	-2,4	-2,4
110	15,2	-0,9	-0,9
90	7,9	+0,8	+0,6

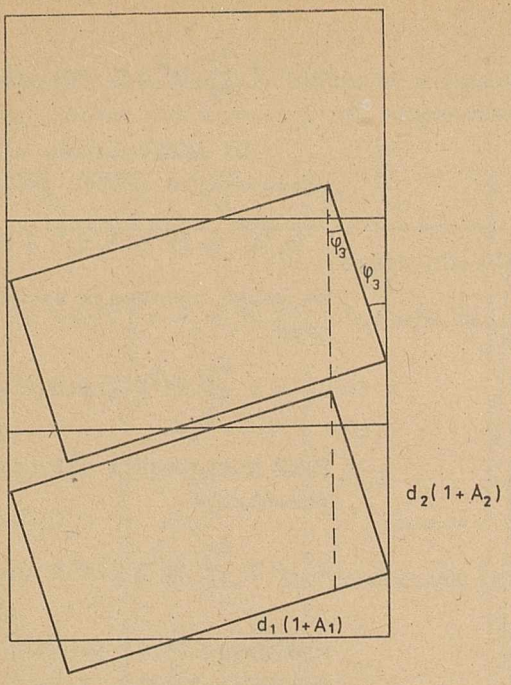


Rys. 8.25. Osie obrotu sztywnej skrzynki o symetrii jednoskośnej

(i) Obrót każdej skrzynki zachodzi kooperatywnie, z uwzględnieniem położeń skrzynek sąsiednich (rys. 8.26). Spełniona jest wówczas zasada ciasnego upakowania skrzynek, których środki maksymalnie zbliżają się do siebie na tyle, na ile pozwalają względy geometryczne. Oznaczmy w skrócie

$$\underline{\underline{\alpha}} \cdot \Delta T = \underline{\underline{A}}, \qquad (8.74)$$

przy czym niech $\underline{\underline{A}}$ będzie dane w układzie abc^x. Wtedy, na przykład dla płaskiego przekroju (001) struktury (rys. 8.26), dopuszczalny kąt obrotu skrzynek wynika z relacji



Rys. 8.26. Kooperatywna zmiana orientacji sztywnych skrzynek (schematycznie)

$$\cos \varphi_3 = (1 + \underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j})^{-1},$$

czyli

$$\varphi_3 \cong (2\, \underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j})^{1/2}. \tag{8.75}$$

$\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{k}$ oznaczają wersory równoległe odpowiednio do osi a, b, c kryształu. Posługując się danymi, na przykład dla antracenu, łatwo się przekonać, że model ten prowadzi do wartości φ_3 w przybliżeniu 100 razy większej od doświadczalnej Δ_3. O wiele za wysokie wartości φ_i otrzymuje się też dla innych kierunków tak, że model kooperatywny należy odrzucić.

(ii) Obrót każdej skrzynki zachodzi niezależnie od sąsiadów, niekooperatywnie (rys. 8.27). Każda skrzynka zachowuje się indywidualnie w dostępnej jej przestrzeni o wielkości $\frac{1}{Z} \times a(T) \cdot b(T) \cdot c(T)$, a jedynie zwroty przemieszczeń kątowych sąsiednich cząsteczek muszą być zgodne z wymogami symetrii. Przemieszczenia kątowe skrzynki są wówczas następujące:

(a) Na płaszczyźnie (100): jeśli spełniona jest nierówność

$$d_2(\underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j}) < d_3(\underline{k}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{k}),$$

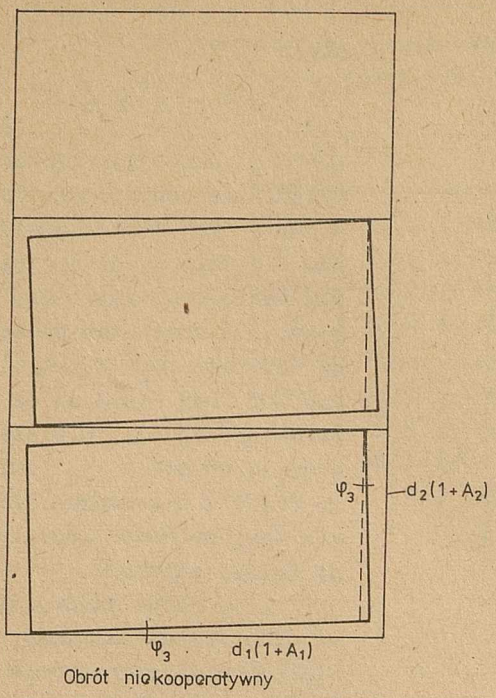
to "styki" limitujące wielkość przemieszczenia występować będą wzdłuż osi c oraz

$$\varphi_1 = \pm \frac{d_2}{d_3} (\underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j}) \sin (d_2, d_3). \tag{8.76}$$

W przypadku

$$d_3(\underline{k}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{k}) < d_2(\underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j})$$

styki pojawiają się wzdłuż osi b, a dopuszczalne przemieszczenie kątowe wynosi



Rys. 8.27. Niekooperatywna zmiana orientacji sztywnych skrzynek (schematycznie, według [92])

$$\varphi_1' = \pm \frac{d_3}{d_2} (\underline{k}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{k}) \sin (d_2, d_3) \tag{8.77}$$

(b) Analogicznie na płaszczyźnie (010): jeśli

$$d_1(\underline{i}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{i}) < d_3(\underline{k}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{k}),$$

to styki występują wzdłuż c oraz

$$\varphi_2 = \pm \frac{d_1}{d_3} (\underline{i}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{i}) \sin (d_1, d_3) \tag{8.78}$$

Przy nierówności skierowanej przeciwnie

$$\varphi_2' = \pm \frac{d_3}{d_1} (\underline{k}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{k}) \sin (d_1, d_3) \tag{8.79}$$

występują styki profilu skrzynki z osią a.

(c) Na płaszczyźnie (001)

$$\varphi_3 = \pm \frac{d_2}{d_1} (\underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j}) \sin (d_1, d_2) \tag{8.80}$$

lub

$$\varphi_3' = \pm \frac{d_1}{d_2} (\underline{i}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{i}) \sin (d_1, d_2) \tag{8.81}$$

zależnie od tego czy spełniona jest nierówność (styki wzdłuż a)

$$d_2(\underline{j}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{j}) < d_1(\underline{i}^T \underline{\underline{A}}\, \underline{i}),$$

czy też nierówność przeciwna (styki wzdłuż 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 (na ogół podwyższeniu temperatury towarzyszy zmniejszenie dwójłomności, por. rozdz. 9).

Porównanie wyników doświadczalnych z uzyskanymi z modelu podane jest dla kilku przypadków w tab. 8.9. Widzimy, że mimo dużych uproszczeń i pewnych niedomogów, RBM prawidłowo oddaje wielkość przemieszczeń

Tabela 8.9

Zestawienie wyników obliczeń przemieszczeń kątowych $\Delta_L, \Delta_M, \Delta_N$ wokół osi symetrii LMN cząsteczki, w °/K (według [92])

	Δ_L	Δ_M	Δ_N	Uwagi
		A. Cząsteczka antracenu		
1	-10,3±0,1	-18,10±0,07	-12,98±0,09	bezpośrednio z $\underline{\underline{c}}(2)$ i $\underline{\underline{c}}(1)$ dane Masona [52]
2	-14,8	-14,0	-1,6	RBM: [92], $\underline{\underline{\alpha}}$: Mason [52]
3	-6,1	-3,5	+0,5	RBM: [92], $\underline{\underline{\alpha}}$: Kożin [49]
4	-18,3	-11,8	+0,9	RBM: [92], $\underline{\underline{\alpha}}$: Ryżenkow [50]
5	-10,2	-3,2	+2,3	RBM: [92], $\underline{\underline{\alpha}}$: Jakubowski [51]
		B. Cząsteczka karbazolu		
1	-9,8	0	0	oblicz. z dwójłomn.: Kusto [94]
2	-7,0	0	0	RBM: [92], $\underline{\underline{\alpha}}$: Świątkiewicz [95]
		C. Cząsteczka benzenu		
1	+73,68	-13,67	-12,81	oblicz. z anizotrop. diamagn. Hoarau [93]
2	+60,3	-15,2	-37,2	RBM: [92], $\underline{\underline{\alpha}}$: Cox [43]

kątowych cząsteczek w różnych kryształach. Wartość $\Delta_M = \Delta_N = 0$ dla cząsteczki karbazolu ma charakter obligatoryjny. Wynika to stąd, że płaszczyzna cząsteczki jest prostopadła do płaszczyzny symetrii kryształu i temperatura nie może mieć wpływu na tę sytuację.

Problem, który chcemy przedstawić obecnie, tematycznie należy w zasadzie do następnego rozdziału, ponieważ autorzy zajmują się w nim powiązaniem diamagnetyzmu kryształu molekularnego z temperaturą. Jednak z uwagi na dyskutowaną w tym paragrafie rolę anharmonizmu drgań w przemieszczeniach kątowych cząsteczki słuszniej jest przedstawić go na tym miejscu. W pracy [96] Charbonneau i Rivet pokazują, że z przemieszczeniami kątowymi cząsteczki należy się liczyć w pewnych sytuacjach również wtedy, gdy z założenia libracje są harmoniczne, ale ich amplituda jest duża. Z takim przypadkiem spotykamy się w krysztale dwufenylu.

Przyjmijmy zatem, że każda z osi symetrii LMN cząsteczki wykonuje drgania harmoniczne

$$\Theta_i = \Theta_i^{(m)} \cos(\omega t - \varphi_i), \tag{8.82}$$

gdzie $\Theta_i^{(m)}$ jest amplitudą, a φ_i fazą początkową tych ruchów. Średni kwadrat wychylenia równy jest z definicji odpowiedniej składowej tensora libracji $\underline{\underline{L}}$

$$\langle \Theta_i^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle (\Theta_i^{(m)})^2 \rangle = L_{ii}. \tag{8.83}$$

Ponieważ jest on różny od zera, średnie w czasie położenie osi LMN jest inne, niż osi $L^{\ast} M^{\ast} N^{\ast}$ cząsteczki w spoczynku. Jeśli wybierzemy wektory jednostkowe wzdłuż tych osi, tj. $\underline{e}_1 \parallel L$, $\underline{e}_2 \parallel M$, $\underline{e}_3 \parallel N$ oraz $\underline{e}_1^{\ast} \parallel L^{\ast}$, $\underline{e}_2^{\ast} \parallel M^{\ast}$, $\underline{e}_3^{\ast} \parallel N^{\ast}$ i przypiszemy im postać macierzy kolumnowych, to oba układy można związać zależnością

$$\underline{e}_i = \underline{\underline{a}} \cdot \underline{e}_i^{\ast}, \tag{8.84}$$

gdzie $\underline{\underline{a}}$ jest macierzą obrotu ogólnego, analogiczną do $\underline{\underline{R}}$ (8.64)

$$\underline{\underline{a}} = \begin{pmatrix} (1 - \Theta_2^2 - \Theta_3^2)^{1/2} & -\Theta_3 & -\Theta_2 \\ \Theta_3 & (1 - \Theta_1^2 - \Theta_3^2)^{1/2} & \Theta_1 \\ \Theta_2 & \Theta_1 & (1 - \Theta_1^2 - \Theta_2^2)^{1/2} \end{pmatrix}. \tag{8.85}$$

Różnica między (8.64) a (8.85) polega na tym, że w tej ostatniej macierzy zastosowano dokładniejsze przybliżenie $\cos \Theta_i = 1 - \Theta_i^2/2$. Jeśli więc $\underline{\underline{K}}$ jest tensorem podatności magnetycznej obliczonym z $\chi(T)$, czyli dla cząsteczki wykonującej librację, a $\underline{\underline{k}}^{\ast}$ tensorem cząsteczki w spoczynku, to związek między nimi polega na transformacji $\underline{\underline{K}}$ z układu $\underline{e}_i$ do $\underline{\underline{K}}^{\ast}$ w $\underline{e}_i^{\ast}$ za pomocą macierzy $\underline{\underline{a}}$

$$\underline{\underline{K}} = \underline{\underline{a}}\, \underline{\underline{K}}^{\ast}\, \underline{\underline{a}}^{T}. \tag{8.86}$$

Rozpisanie (8.86) z pominięciem wyrazów proporcjonalnych do $a_i a_j$ i wprowadzenie wartości średnich prowadzi do układu równań

$$\begin{aligned} K_1 &= \langle a_{11}^2 \rangle K_1^{\ast} + \langle a_{12}^2 \rangle K_2^{\ast} + \langle a_{13}^2 \rangle K_3^{\ast}, \\ K_2 &= \langle a_{21}^2 \rangle K_1^{\ast} + \langle a_{22}^2 \rangle K_2^{\ast} + \langle a_{23}^2 \rangle K_3^{\ast}, \\ K_3 &= \langle a_{31}^2 \rangle K_1^{\ast} + \langle a_{32}^2 \rangle K_2^{\ast} + \langle a_{33}^2 \rangle K_3^{\ast}. \end{aligned} \tag{8.87}$$

W końcu, przez zastosowanie (8.85) i (8.83), otrzymujemy podstawowy związek

$$K_1 = (1 - L_{22} - L_{33})K_1^{\ast} + L_{33}K_2^{\ast} + L_{22}K_3^{\ast},$$

$$K_2 = L_{33}K_1^{\ast} + (1 - L_{11} - L_{33})K_2^{\ast} + L_{11}K_3^{\ast}, \qquad (8.88)$$

$$K_3 = L_{22}K_1^{\ast} + L_{11}K_2^{\ast} + (1 - L_{11} - L_{22})K_3^{\ast}.$$

Na przykład wyrażenie w drugim wierszu (8.88) obliczamy w następujący sposób:

$$K_2 = \langle\theta_3^2\rangle K_1^{\ast} + \langle(1 - \theta_1^2 - \theta_3^2)\rangle K_2^{\ast} + \langle\theta_1^2\rangle K_3^{\ast} =$$

$$= L_{33}K_1^{\ast} + (1 - L_{11} - L_{33})K_2^{\ast} + L_{11}K_3^{\ast}.$$

Znając $\underline{\underline{K}}$ w układzie osi głównych oraz $\underline{\underline{L}}$ możemy obliczyć $\underline{\underline{K}}^{\ast}$ cząsteczki w spoczynku. Wynik obliczeń powinien być taki sam, niezależnie od temperatury, dla jakiej wyznaczony został zbiór potrzebnych informacji. Dane dla cząsteczki dwufenylu zestawione są w tab. 8.10 i 8.11. Widzimy, że cząsteczka wykonuje librację o stosunkowo dużej amplitudzie wokół osi L

$$\langle(\theta_1^{(m)})^2\rangle^{1/2} = (2L_{11})^{1/2} = 14{,}8^{\circ},$$

co - zgodnie z (8.88) - powinno mieć wpływ na wartość $K_2^{\ast}$ i $K_3^{\ast}$. Istotnie, według danych z tab. 8.10 te wartości ulegają największym zmianom po uwzględnieniu $\underline{\underline{L}}$. Widzimy też, że $K_i^{\ast}$, obliczone ze zbioru danych dla dwóch temperatur, mają wartości praktycznie takie same.

W zwykle spotykanych przypadkach tensor libracji cząsteczki ma mniejsze składowe, zatem różnice między $\underline{\underline{K}}$ i $\underline{\underline{K}}^{\ast}$ są zaniedbywalnie małe.

(c) Problem krzywej energii potencjalnej

Zgodnie z zapowiedzią uczynioną we wstępie rozdz. 8.5 zajmiemy się obecnie próbą bliższego sprecyzowania związku między anharmonizmem drgań cząsteczki, potraktowanej jako sztywny librator, a jej średnim położeniem kątowym w sieci krystalicznej.

Pierwsze próby zmierzające do rozwiązania problemu anharmonicznej libracji podjęte zostały w latach czterdziestych. Jedną z pierwszych prac z tej dziedziny jest publikacja Hanus [97], w której autorka rozwiązuje problem częstości własnych i funkcji własnych stanów energetycznych bąka asymetrycznego, posługując się równaniem Schrödingera. Zastosowany operator energii kinetycznej ma postać

$$T = -\frac{\hbar^2}{8}\sum_{1,2,3}\left\{\frac{1}{B_1}\frac{\partial^2}{\partial\xi_1^2} - \delta\frac{\partial}{\partial\xi_1} + 2\left(\frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_3}\right)\xi_1\frac{\partial^2}{\partial\xi_2\partial\xi_3} +\right.$$

Tabela 8.10

Główne podatności magnetyczne kryształu χ_i i cząsteczki K_i dwufenylu ([96])

	χ_1	χ_2	χ_3	ψ
293 K	-68,70	-100,10	-149,10	22°40'
80 K	-68,10	-97,40	-152,10	21°40'

	K_1	K_2	K_3
293 K	-68,70	-66,10	-183,20
80 K	-68,80	-63,10	-186,10

	$K_1^{\ddagger}$	$K_2^{\ddagger}$	$K_3^{\ddagger}$
z danych w 293 K	-68,40	-62,10	-187,50
z danych w 80 K	-68,70	-62,90	-187,40

Tabela 8.11

Kosinusy kierunkowe osi LMN cząsteczki dwufenylu i tensora libracji [96]

		a	b	c^x
293 K	L	0,2960	-0,0001	0,9552
	M	0,5160	-0,8415	-0,1599
	N	0,8038	0,5402	-0,2491
80 K	L	0,2890	-0,0140	0,9573
	M	0,5015	-0,8492	-0,1696
	N	0,8157	0,5288	-0,2346

Tensory libracji, $(^o)^2$

	293 K	110 K	80 K
L_{11}	109,2(2,8)	45,7(2,1)	33,2
L_{22}	8,4(0,6)	2,5(0,4)	1,8
L_{33}	11,5(0,5)	3,4(0,4)	2,5

$$+\left[-\frac{1}{B_1}\xi_1^2+\left(\frac{1}{B_3}-\frac{1}{B_1}\right)\xi_2^2-\left(\frac{1}{B_2}-\frac{1}{B_1}\right)\xi_3^2\right]\frac{\partial^2}{\partial\xi_1^2}-$$

$$-\frac{2}{B_1}\xi_2\xi_3\frac{\partial^2}{\partial\xi_2\partial\xi_3}-\left(\frac{1}{B_2}-\frac{1}{B_3}\right)\xi_2\xi_3\frac{\partial}{\partial\xi_1}\Bigg\}, \qquad (8.89)$$

gdzie B_i oznaczają główne momenty bezwładności,

ξ_i są symetrycznymi parametrami Eulera i opisują chwilowe położenie układu ruchomego xyz (cząsteczka) względem układu odniesienia $x_0y_0z_0$, rys. 8.28,

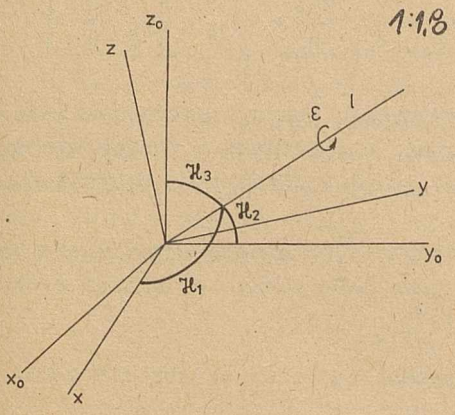
$\xi_k = \cos\varkappa_k \sin(\varepsilon/2)$, dla $k = 1,2,3$, oraz

$\xi_4 = \cos(\varepsilon/2)$,

$\sum_{1,2,3}^{1}$ jest osią libracji, zaś

oznacza sumę trzech członów przy cyklicznej zmianie wskaźników,

$$8\gamma = \sum_i^3 \frac{1}{B_i}.$$



Rys. 8.28. Orientacja ruchomego układu współrzędnych xyz i osi libracji l względem układu nieruchomego $x_0y_0z_0$

Współrzędne Eulera spełniają warunek

$$\sum_i^4 \xi_i^2 = 1$$

(a nie = 0, jak podano w cytowanej pracy).

Operator energii potencjalnej ma postać

$$U = 2\sum_{i,j} u_{ij}\xi_i\xi_j, \qquad (8.90)$$

przy czym $\underline{u}$ 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 dokładnością do trzeciego członu (por. rozdz. 7.1). W tym przybliżeniu wyrażenie na energię potencjalną ma więc postać taką, jak dla oscylatora harmonicznego; z tej racji powyższe przybliżenie nosi nazwę modelu "pseudoharmonicznego".

Równanie Schrödingera z energią kinetyczną (8.89) i potencjalną (8.90) nie ma rozwiązań analitycznych. Rozwiązania można uzyskać metodami rachunku zaburzeń. W przybliżeniu zerowym operator T jest ograni-

czany do pierwszych dwóch członów w klamrze (8.89). Po transformacji do współrzędnych normalnych

$$\eta_j = 2\sqrt{B_j}\cdot\xi_j, \qquad j = 1,2,3,$$

równanie Schrödingera przybiera postać

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_k \frac{\partial^2\psi}{\partial\zeta_k^2} - 2\gamma\zeta_k\frac{\partial\psi}{\partial\zeta_k} + \frac{1}{2}\sum_k \lambda_k\zeta_k^2\psi = E\psi, \tag{8.91}$$

gdzie $\zeta_k = \sum_j \alpha_{kj}\eta_j$, $k = 1,2,3.$

Jeśli przyjmie się rozwiązania postaci

$$\psi = \psi_1(\eta_1)\cdot\psi_2(\eta_2)\cdot\psi_3(\eta_3),$$

to wartości własne będą równe

$$E^o = \hbar\left\{(n_1+\tfrac{1}{2})\sqrt{\frac{u_{11}}{B_1}} + (n_2+\tfrac{1}{2})\sqrt{\frac{u_{22}}{B_2}} + (n_3+\tfrac{1}{2})\sqrt{\frac{u_{33}}{B_3}}\right\}, \tag{8.92}$$

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 są czynione następujące założenia ([97]):

(i) Drgania libracyjne wykonywane są przez cząsteczkę wokół głównych osi bezwładności.

(ii) Wartości własne energii libratora nie są zdegenerowane. Przy tych założeniach otrzymujemy w wyniku rachunku następujący zbiór stanów energetycznych libratora

$$E(n_1n_2n_3) = \hbar\sum_{1,2,3}\left\{(n_1+\tfrac{1}{2})\,\omega_1 - \frac{\hbar^2}{16}\left[\frac{1}{B_1}(n_1+\tfrac{1}{2})^2 - 2\left(\frac{B_1-B_3}{B_2B_3}\frac{\omega_2}{\omega_1} + \frac{B_2-B_3}{B_1B_3}\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)(n_1+\tfrac{1}{2})(n_2+\tfrac{1}{2}) - \frac{5}{4}\frac{1}{B_1}\right]\right\}, \tag{8.93}$$

przy czym

$$\omega_i = \left(\frac{u_{ii}}{B_i}\right)^{1/2}.$$

W przeciwieństwie do (8.92) energii tej nie można przedstawić jako sumy trzech członów, odpowiadających oddzielnym libracjom wokół każdej z osi bezwładności, co znacznie utrudnia zastosowanie (8.93) do konkretnych obliczeń.

Inny przykład modelu pseudoharmonicznego podany został przez Viswanathana [98] w celu wyjaśnienia wpływu temperatury na częstość i szerokość linii przejść ramanowskich. Według tego autora główną przyczyną anharmoniczności jest anharmonizm mechaniczny, który prowadzi do wzajemnego oddziaływania drgań normalnych. Do rozwiązania problemu stosuje autor metodę pola samouzgodnionego Hartree-Focka, przy następującej postaci energii kinetycznej i potencjalnej

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \dot{\eta}_i^2, \tag{8.94}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \eta_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \alpha_{ijk} \eta_i \eta_j \eta_k, \tag{8.95}$$

gdzie $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_N$ są współrzędnymi normalnymi kryształu przy $N = 3n - 6$, a n jest 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 $W^{(i)}(1)$

$$W^{(i)}(1) - W^{(i)}(0) = h\nu_i' = h\nu_i - \frac{5}{24} \frac{\alpha_{iii}^2}{\gamma_i^3 h\nu_i} - \\ - \sum_m A_m - \sum_m B_m (v_m + \frac{1}{2}), \tag{8.96}$$

przy czym

$$A_m = \frac{\alpha_{iim}^2}{2\gamma_m \gamma_i^2 h\nu_m},$$

$$B_m = \left(\frac{\alpha_{mmi} \alpha_{iii}}{4\gamma_i^2 \gamma_m h\nu_i} + \frac{\alpha_{iim} \alpha_{mmm}}{4\gamma_m^2 \gamma_i h\nu_m} \right) + \frac{\alpha_{iik} \alpha_{mmk}}{4\gamma_i \gamma_k \gamma_m h\nu_k},$$

$$\gamma_i = \frac{(2\pi)^2}{h} \nu_i.$$

W wyrażeniu (8.96) $h\nu_i'$ oznacza kwant przejścia dla i-tego drgania normalnego w przybliżeniu anharmonicznym, natomiast $h\nu_i$ jest energią w przejściu harmonicznym. Jak widać, energia przejścia zależy od stopnia wzbudzenia pozostałych drgań normalnych. Autor [98] przyjmuje dalej, że v_m można utożsamiać z liczbą fononów w stanie kwantowym $h\nu_m$; średnia wartość v_m wynosi zgodnie ze statystyką Bosego-Einsteina

$$\langle v_m \rangle = \left\{ \exp\left(h\nu_m/kT\right) - 1 \right\}^{-1}, \tag{8.97}$$

co oznacza wprowadzenie temperatury do (8.96). Otrzymujemy

$$h(\nu_i - \nu_i) = \frac{5\,\alpha_{iii}^2}{24\,\gamma_i^3\,h\nu_i} - \sum_m \left(A_m + \frac{1}{2} B_m\right) - \sum_m B_m \left\{ \exp\left(h\nu_m/kT\right) - 1 \right\}^{-1}.$$

Stąd zmiana częstości linii ramanowskiej $\Delta\nu_i$, wynikająca z wpływu temperatury, wyniesie

$$\Delta\nu_i = -\frac{1}{h} \sum B_m \left\{ \exp\left(h\nu_m/kT\right) - 1 \right\}^{-1}. \tag{8.98}$$

Widzimy, że w celu obliczenia zmiany częstości określonego i-tego drgania normalnego 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 [98], ma raczej charakter rozważań jakościowych. Autor wskazuje jednak, gdzie leżą główne trudności w interpretacji anharmonizmu drgań sieciowych - teoria, jak dotąd, nie daje możliwości obliczenia α_{ijk}.

W dalszym ciągu tej dyskusji pragniemy zająć uwagę Czytelnika pracą Williamsa [99], w której autor przedstawił 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 libracyjne i translacyjne w zmiennym polu sąsiadów. Energię potencjalną oddziaływania atomów danej cząsteczki z atomami jej sąsiadów $U(r)$ można rozwinąć w szereg Taylora w pobliżu położenia równowagi r_e

$$U(r) = U(r_e) + \rho U'(r_e) + \frac{1}{2}\rho^2 U''(r_e) + \frac{1}{6}\rho^3 U'''(r_e) + \ldots$$

gdzie primy przy U oznaczają pochodne po r oraz

$$\rho = r - r_e$$

jest przesunięciem atomu z położenia równowagi, spowodowanym drganiem. Jak zwykle $U(r_e) = U'(r_e) = 0$. Jeśli uwzględnimy, że średnia siła, działająca na atom znajdujący się w położeniu równowagi również równa jest zeru

$$\left\langle \frac{dU}{dr} \right\rangle = 0 = \langle \rho \rangle U''(r_e) + \frac{1}{2} \langle \rho^2 \rangle U'''(r_e),$$

to otrzymamy

$$\langle \rho \rangle = k \langle \rho^2 \rangle, \tag{8.99}$$

gdzie

$$k = -\frac{1}{2} \frac{U'''(r_e)}{U''(r_e)}. \tag{8.100}$$

k jest stałą anharmoniczności, a (8.100) jest nową jej definicją. Potencjał oddziaływania atom-atom, przyjęty przez Williamsa dany jest wyrażeniem 6-exp

$$U(r) = -A r^{-6} + B \exp(-C r). \tag{8.101}$$

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 T zależy jedynie współczynnik B, natomiast C jest stałe. Wzrost B do $B'(T)$ przy średnim wychyleniu z położenia równowagi $\langle \rho \rangle$ można zapisać następująco:

$$\frac{B'}{B} = \left(\frac{r_e}{r_e + \langle \rho \rangle} \right)^7 \exp(C \langle \rho \rangle). \tag{8.102}$$

Podstawienie B' do potencjału (6-exp) 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

$$\langle \rho^2 \rangle (\underline{l}, \underline{r}_i) = \underline{l}^T \underline{\underline{T}} \underline{l} + (\underline{l} \times \underline{r}_i)^T \underline{\underline{L}} (\underline{l} \times \underline{r}_i). \tag{8.103}$$

$\underline{\underline{T}}$ i $\underline{\underline{L}}$ są odpowiednio tensorami drgań translacyjnych i libracyjnych, $\underline{l}$ jest wektorem jednostkowym w kierunku przesunięcia, zaś $\underline{r}_i$ 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 dla antracenu. Williams proponuje szereg poprawek, mających

na celu doprowadzenie do lepszej 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, a między innymi pozwalają konstruować przybliżone profile energii potencjalnej. Profile te nie tylko opisują, lecz także charakteryzują różne typy ruchów cząsteczki w krysztale, a ich przydatność do krytycznej oceny ruchu za pośrednictwem analizy anizotropowych parametrów termicznych wykazali - jak piszą po raz pierwszy - Shmueli i Goldberg [100]. I tak, jeśli libracja jest bliska harmonicznej, otrzymuje się profil prawie paraboliczny; natomiast w większości zbadanych przypadków o dużej amplitudzie ruchu profil odpowiadał albo nieuporządkowaniu orientacyjnemu, albo ruchom silnie anharmonicznym. Według podstawowego założenia w proponowanej metodzie uważa się, że cząsteczka wykonuje librację przy nieruchomym otoczeniu, co jest w gruncie rzeczy równoważne zaniedbaniu sprzężenia ruchu między 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 $0{,}5^{\circ}$, wokół tej osi i za każdym razem oblicza energię potencjalną względem nieruchomego otoczenia przy użyciu funkcji energii potencjalnej (8.104). Stosując tę metodę, autorzy [101] 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:

(i) czy można metodą klasyczną obliczyć amplitudę ruchu libracyjnego,

(ii) jak dokonać oszacowania udziału anharmonizmu w profilu energii potencjalnej,

(iii) 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 [101] nieco bardziej szczegółowo.

Dla analitycznego opisu krzywej energii potencjalnej V(r), autorzy proponują czteroparametrową funkcję 6-exp

$$V(r) = a \exp(-br)/r^{d} - c/r^{6}. \qquad (8.104)$$

Tabela 8.12

Parametry funkcji energii potencjalnej (8.104) według [100]. Dla r wyrażonego w Å energię otrzymamy w kJ/mol.

Atomy oddziałujące	a	b	c	d
H...H	9081	3,74	102,0	0
C...C	300264	3,60	2144,6	0
C...H	35570	3,67	467,74	0
O...O	1083000	0	1499,6	12
N...N	268360	3,64	1684	0
O...H	99166	1,87	391	6
O...C	570350	1,80	1793	6
O...N	539190	1,82	1589,5	6
N...H	49368	3,69	414	0
N...C	283870	3,62	1901	0

Parametry tej funkcji a, b, c, d podane są według [100] w tab. 8.12 dla różnych par niezwiązanych z sobą atomów. Wartości energii potencjalnej każdego profilu oblicza się dla oddziałujących atomów, zawartych w sferze o promieniu $r \leqslant 7$ Å i dla różnych kątów obrotu φ cząsteczki, a następnie wygładza profil metodą najmniejszych kwadratów przy użyciu funkcji aproksymacyjnej $V_s(\varphi)$

$$V_s(\varphi) = a + b\varphi + c\varphi^2 + d\varphi^3 + e\varphi^4. \tag{8.105}$$

Taka postać funkcji pozwala na oddzielną ocenę udziału członów harmonicznych i - co jest bardziej interesujące - członów anharmonicznych

$$V_a(\varphi) = d\varphi^3 + e\varphi^4. \tag{8.106}$$

Średni kwadrat amplitudy libracji oblicza się z wzoru

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2 \exp(-c\varphi^2/kT)d\varphi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-c\varphi^2/kT)d\varphi} = \frac{kT}{c}, \tag{8.107}$$

a więc przyjmując rozkład harmonicznej części energii potencjalnej $V = c\varphi^2$, zgodny z klasyczną statystyką Maxwella-Boltzmanna. Wyraz ener-

gii potencjalnej $V(\varphi) = c\,\varphi^2 = \frac{1}{2}(2c)\varphi^2$ decyduje o częstości drgań libratora, traktowanego jako obiekt sztywny

$$\nu_R = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2c}{I}\right)^{1/2}, \tag{8.108}$$

gdzie I jest momentem bezwładności właściwym dla wybranej osi libracji. Łącząc (8.107) z (8.108) otrzymujemy dobrze znany związek, podany przez Cruickshanka [102]

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{kT}{4\pi^2 I \nu_R}. \tag{8.109}$$

Wyniki obliczeń dla cząsteczki antrachinonu w krysztale przedstawia tab. 8.13. Przytoczymy w streszczeniu komentarz autorów do tych danych.

Kształt wygładzonych profilów energii potencjalnej determinowany jest w pobliżu minimum przede wszystkim członem kwadratowym w (8.105). Ze wzrostem temperatury c maleje, co odpowiada stopniowemu spłaszczeniu parabolicznej części krzywej. Takie zachowanie się c jest zgodne z przewidywaniami teorii pseudoharmonicznej [103], która przewiduje spadek stałych siłowych oraz częstości ze wzrostem temperatury. Oczywiście ν_R w tabeli 8.13 przewidywania te spełnia, przy czym zależność temperaturowa jest zbliżona do obserwowanej przez Miyazaki i Ito [104] 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 silniejsza niż $T^{1/2}$, jak to wynika z teorii pseudoharmonicznej. Stałe siłowe oraz amplituda drgań mają więc trochę zbyt wysokie wartości, co wynika po części z ustalenia położeń cząsteczek w otoczeniu w przyjętym modelu rachunkowym, po części z średniej dokładności w wyznaczeniu strukturalnych parametrów termicznych (piszą o niej również autorzy [56]). Mogą wchodzić w grę również inne powody tej niezgodności. Po pierwsze, atomy tlenu wykonują niezależne oscylacje poza płaszczyznę cząsteczki; zaniedbanie ich podwyższa prawdopodobnie częstość ω_{11} cząsteczki, potraktowanej jako sztywny librator. Po wtóre, powiększenie rozbieżności powoduje z pewnością anharmoniczność rotacji, co jest szczególnie widoczne dla silnie anharmonicznej rotacji wokół N.

Zauważmy w końcu, że minima wszystkich krzywych energii potencjalnej są przesunięte w porównaniu do rzeczywistej orientacji cząsteczek w strukturze o niewielkie kąty. Przesunięcia te, średniowane na cały zakres temperatury, wynoszą: dla rotacji wokół L $-2{,}05(0{,}25)^\circ$, dla osi M $+0{,}36(0{,}08)^\circ$ i dla osi N $-1{,}42(0{,}19)^\circ$. Nie są to dane szczególnie przydatne. Bardziej interesujące wnioski można by uzyskać ze znajomości przesunięcia minimum krzywej w poszczególnych temperaturach, ponieważ

Tabela 8.13

Cząsteczka antrachinonu w krysztale: współczynniki c(kJ·mol^{-1}deg^{-2}), d(kJ·mol^{-1}deg^{-3}), e(kJ·mol^{-1}deg^{-4}) krzywych energii potencjalnej (8.105), $\langle\varphi^2\rangle^{1/2}$ - pierwiastek z średniego kwadratu amplitudy drgań obliczony z (8.107), $\omega^{1/2}$ - doświadczalna wartość pierwiastka śr. amplitudy drgań [56], w stopniach, $\Delta\varphi_{1/2}$ - szerokość krzywej w stopniach na wysokości U = kT, ν_R - częstość drgań sztywnego libratora (8.108) w cm^{-1}

1. Rotacja wokół L, φ od -10° do $+10^\circ$ w krokach $0{,}5^\circ$

T	c	d × 10^5	$\langle\varphi^2\rangle^{1/2}$	$\omega_{11}^{1/2}$	$\Delta\varphi_{1/2}$	ν_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 M, φ od -10° do $+10^\circ$ w krokach $0{,}5^\circ$

T	c	e × 10^5	$\langle\varphi^2\rangle^{1/2}$	$\omega_{22}^{1/2}$	$\Delta\varphi_{1/2}$	ν_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 N, φ od -6 do $+5^\circ$ w krokach $0{,}5^\circ$

T	c	$\langle\varphi^2\rangle^{1/2}$	$\omega_{33}^{1/2}$	$\Delta\varphi_{1/2}$	ν_R
103	0,4815(42)	0,94	1,26	1,54	78
161	0,4915(50)	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

te wyniki moglibyśmy porównać z liczbami wynikającymi bezpośrednio ze struktury lub modelu sztywnej skrzynki. Tych szczegółów autorzy jednak nie podają.

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, Canada 1975.

[3] YATES B., Thermal Expansion, Plenum Press, N.Y. 1972.

[4] Thermal Expansion, Proceedings of the 6th International Symposium on thermal expansion, held in Hecla Island, Manitoba, Canada in 1977. I.D. Peggs: Editor, Plenum Press, New York 1978.

[5] KITTEL Ch., Introduction to Solid State Physics, tłum. pol., PWN, Warszawa 1960.

[6] NYE J.F., Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1957, tłum. pol., PWN, Warszawa 1962.

[7] JAKUBOWSKI B., Rozszerzalność termiczna kryształów molekularnych, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej 20, Wydawnictwo PWr., Wrocław 1980.

[8] KINSTON W.E., Met. Progr., 44, 1115 (1943).

[9] KOENIG J., McKENDRE J., High Precision Dilatometer, US Patent 1972, cytat według [14].

[10] LEMENT B.S., ROBERTS C.S., AUERBACH B.L., Rev.Sci.Instrum., 22, 194 (1951).

[11] GAAL P.F., High Temperatures - High Pressures, 4, 49 (1972).

[12] LUCBUSH M., HOLLADAY L.L., SINDEN R.H., J.Franklin Inst., 194, 251 1922.

[13] LINQUIST K.O., Opt.Laser Technol., 4, 76 (1972).

[14] HELLENBERG G.W., SHARPE W.N., Rev.Sci.Instrum., 47, 1536 (1976).

[15] HEFLINGER L.O., WUERKER R.F., SPETZLER H., Rev.Sci.Instrum., 44, 629 (1973).

[16] 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.

[17] ŁUKASZEWICZ K., KUCHARCZYK D., MALINOWSKI M., PIETRASZKO A., Krist. Tech., 13, 561 (1978).

[18] JANOT Ch., MALLEJAC D., GEORGE B., C.R.Acad.Sci., B 270, 404 (1970).

[19] PATHAK P.D., VASAVADA N.G., Acta Cryst., A 26, 655 (1970).

[20] TIMMESFELD K.H., ELLIOT R.J., Phys.Stat.Sol., 42, 859 (1970),

[21] BAUGHMAN R.H., TURNBULL D., J.Phys.Chem.Solids, 32, 1375 (1971).

[22] BOND W.L., Acta Cryst., 13, 814 (1960).

[23] POPOVIĆ S., ŠLJUKIĆ M., HANIC F., Phys.Stat.Sol., (a)23, 265 (1974).

[24] BOIKO A.A., Kristallografija, 17, 988 (1972).

[25] BREITLING S.H., JONES A.D., BOYD R.H., J.Chem.Phys., 54,3959(1971).

[26] ALEKSANDROWSKI A.N., KOKSZENIEW W.B., MANŻELII W.G., TOŁKACZEW A.M., Fiz.Nisk.Temp., 4, 915 (1978).

[27] BOLŠUTKIN D.N., GASAN V.M., PROCHVATILOV A.I., Žurn.Strukt.Chim., 12, 734 (1971).

[28] BAER D.R., FRAASS B.A., RIEHL D.N., SIMMONS R.O., J.Chem.Phys., 8, 1411 (1978).

[29] TOŁKACZEW A.M., ALEKSANDROWSKI A.N., MANŻELII W.G., Fiz.Niskich Temp., 3, 1340 (1977).

[30] BOLŠUTKIN D.N., GASAN V.M., PROCHWATILOV A.I., JANCEWIČ L.D., Žurn.Strukt.Chim., 12, 1115 (1971).

[31] TOŁKACZEW A.M., AZARENKOW W.P., JEŻOWSKI J., MANŻELII W.G., KOSOBUCKAJA E.A., Fiz.Niskich Temp., 4, 1354 (1978).

[32] UDOVIDCHENKO B.G., MANZHELII V.G., ESELSON V.B., Phys.Stat.Sol., (a)19, K 189 (1973).

[33] KITAJGORODSKIJ A.I., Žurn.Fiz.Chim., 27, 780 (1953).

[34] MACHALČENKO V.P., ČORNEJ S.A., Ukr.Fiz.Žurn., 19, 1790 (1974).

[35] KUČNEV V.I., TOLKAČEV A.M., MANZELII V.G., Fiz. Tverd. Tela, 17 615 (1975).

[36] CHAN R.K., CHEW H.A., Can.J.Chem., 47, 2249 (1969).

[37] 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).

[38] SAMUELSEN E.J., SEMMINGSEN D., J.Phys.Chem.Solids, 38, 1275 (1977)

[39] RYŽENKOV A.P., Kristallografija, 17, 425 (1972).

[40] DORFMÜLLER Th., Ber.Bunsen Ges.Phys.Chem., 78, 289 (1974).

[41] DE WITH G., J.Appl.Crystallogr., 9, 502 (1976).

[42] KITAJGORODSKIJ A.I., MIRSKAJA K.V., TOVBIS A.B., Kristallografija, 13, 225 (1968).

[43] COX E.G., CRUICKSHANK D.W.J., SMITH J.A.S., Proc.Roy.Soc., (London) A 247, 1 (1958).

[44] ROHLEDER J.W., ŚWIĄTKIEWICZ B., Acta Phys.Polon., A 45,901 (1974).

[45] JAKUBOWSKI B., ROHLEDER J.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 46,157 (1978).

[46] SPIELBERG D.H., ARNDT R.A., DAMASK A.C., LEFKOWITZ I., J.Chem.Phys. 54, 2597 (1971).

[47] KOŽIN V.M., KONŠINA L.F., Kristallografija, 16, 642 (1971).

[48] KOŽIN V.M., KITAJGORODSKIJ A.I., Žurn.Fiz.Chim., 27, 534 (1953).

[49] KOŽIN V.M., KITAJGORODSKIJ A.I., Žurn.Strukt.Chim., 27,1676(1953).

[50] RYŽENKOV A.P., KOŽIN V.M., MJASNIKOVA P.M., Kristallografija, 13, 1028 (1968).

[51] JAKUBOWSKI B., Krist.Techn., 14, 991 (1979).

[52] MASON R., Acta Cryst., 17, 547 (1964).

[53] ŚWIĄTKIEWICZ J., ŻURAWIŃSKI G., Materiały Ogólnopolskiej Konferencji "Kryształy Molekularne", Błażejewko 1979.

[54] KOŽIN V.M., MIRSKAJA K.V., Kristallografija, 14, 1077 (1969).

[55] RYŽENKOV A.P., Kristallografija, 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., A 40, 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] CAMPA-VINETA J.A., An.Quim., 75, 280 (1979).

[62] KOŽIN V.M., Kristallografija, 23, 1211 (1978).

[63] EMA K., KATAYAMA M., IKEDA Y., HAMANO K., J.Phys.Soc. Japan, 46, 547 (1979).

[64] SZEKELLY G., Z.Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 144, 102 (1976).

[65] HARKEMA S., TER BRAKE J.H.M., Acta Cryst., B 35, 1011 (1979).

[66] HARKEMA S., TER BRAKE J.H.M., MEUTSTEGE H.J.G., Acta Cryst., B 35. 2087 (1979).

[67] LONSDALE K., Z.Kristallogr., 112, 188 (1959).

[68] MARSH R.E., Acta Cryst., 11, 654 (1958).

[69] IITAKA Y., Nature (London), 183, 390 (1959).

[70] IITAKA Y., Acta Cryst., 14, 1 (1961).

[71] RADOMSKA M., RADOMSKI R., wyniki nie publikowane.

[72] BARTENEV G.M., REMIZOVA A.A., TEVI S.A., Ukr.Fiz.Žurn., 16, 817 (1971).

[73] HEBERLEIN D.C., J.Chem.Phys., 61, 2346 (1974).

[74] GRABAR D.G., RAUCH F.C., FANELLI A.J., J.Phys.Chem., 73,3514(1969).

[75] JAKUBOWSKI B., ROHLEDER J.W., Acta Phys.Polon., A 44, 593 (1973).

[76] GOLDSMITH G.J., WHITE J.G., J.Chem.Phys., 31, 1175 (1959).

[77] KUNCHUR N.R., TRUTER M.R., J.Chem.Soc.Am., 2551 (1958).

[78] DVORJANKIN V.F., VAJNŠTEJN B.K., Kristallografija, 5, 589 (1960).

[79] DVORJANKIN V.F., VAJNŠTEJN B.K., Kristallografija, 6, 949 (1961).

[80] ELCOMBE M.M., TAYLOR J.C., Acta Cryst., A 24, 410 (1968).

[81] FUTAMA H., J.Phys.Soc. Japan, 17, 434 (1962).

[82] BENOIT J.I., CHAPELLE J.P., Solid State Commun., 14, 883 (1974).

[83] JAKUBOWSKI B., ECOLIVET Cl., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 62, 33 (1980).

[84] WEIGEL D., GARNIER P., BÉRAR J.F., C.R.Acad.Sci, (Paris), Ser.C283 385 (1976).

[85] JAIN A., TOLPADI S., Indian J.Phys., 50, 67 (1976).

[86] SRIVASTAVA S.P., SARASWAT R.S., J.Phys.Chem.Solids, 36,351 (1975).

[87] WELCH D.O., DIENES G.J., J.Phys.Chem.Solids, 39, 589 (1978).

[88] SRIVASTAVA S.P., SINGH I.D., GUPTA P.L., J.Phys.Chem.Solids, 38, 1216 (1977).

[89] CECCALDI D., GHELFENSTEIN M., SZWARC H., J.Phys.C: Solid State Phys., 8, 417 (1975).

[90] WEIZEL W., Fizyka Teoretyczna, t. I.1 (tłum. z niemieckiego), PWN, Warszawa 1958.

[91] KOŽIN V.M., KITAJGORODSKIJ A.I., Žurn.Fiz.Chim., 29,1897 (1955).

[92] ROHLEDER J.W., Faraday Disc., 69/16 (1980).

[93] HOARAU J., LUMBROSO N., PACAULT A., Compt.rend., 242,1702 (1956).

[94] KUSTO W.J., ROHLEDER J.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 55, 151 (1959).

[95] ŚWIĄTKIEWICZ J., wyniki nie publikowane.

[96] CHARBONNEAU G.P., RIVET P., Acta Cryst., A 36, 51 (1980).
[97] HANUS W., Acta Phys.Polon., 10, 173 (1950).
[98] VISWANATHAN K.S., Can.J.Phys., 41, 423 (1963).
[99] WILLIAMS D.E., Acta Cryst., A 28, 84 (1972).
[100] SHMUELI U., GOLDBERG I., Acta Cryst., B 29, 2466 (1973).
[101] SHMUELI U., KROON P.A., Acta Cryst., A 30, 768 (1974).
[102] CRUICKSHANK D.W.J., Acta Cryst., 9, 1005 (1956).
[103] WILLIS B.T.M., Acta Cryst., A 25, 277 (1969).
[104] MIYAZAKI Y., ITO M., Bull.Chem.Soc. Japan, 46, 103 (1973).

9. WPŁYW TEMPERATURY NA NIEKTÓRE WŁASNOŚCI FIZYCZNE KRYSZTAŁÓW

Zgodnie z wynikami rozważań poprzedniego rozdziału wpływ temperatury na strukturę kryształu molekularnego, tworzącego w interesującym nas zakresie temperatur fazę termodynamicznie stabilną, można opisać za pomocą dwóch efektów mikroskopowych:

(i) Małe przesunięcie środka masy cząsteczki, przejawiające się jako zmiana gęstości kryształu,
(ii) Niewielka zmiana kątowej orientacji cząsteczki, prowadząca do zmiany wielkości fizycznej według modelu gazu zorientowanego.

Obecnie spróbujemy rozważyć, jaki jest związek między wielkością tych przemieszczeń, a wielkością efektów obserwowanych w pomiarach funkcji temperaturowych omawianych dotychczas wielkości fizycznych. Dyskusja, którą przedstawiamy w tym rozdziale, będzie bardziej szkicem zagadnienia, niż prezentacją ustalonych poglądów. Mamy bowiem jeszcze za mało informacji o wpływie temperatury na własności kryształów, a w dodatku często okazują się one niekompletne, gdy chcemy skonfrontować z nimi wyniki obliczeń. Wydaje się, że jeszcze za wcześnie na dokonywanie uogólnień.
Dyskusję rozpoczniemy od przedstawienia wpływu temperatury na podatność diamagnetyczną kryształów.

9.1. Diamagnetyzm kryształów

Uzasadnialiśmy w rozdz. 5, że podatność diamagnetyczna jest własnością stosunkowo łatwo poddającą się interpretacji mikroskopowej, a przyczyny tego są następujące:

(i) W diamagnetyzmie praktycznie nie istnieje problem pola lokalnego, wobec czego relacje między podatnością kryształu, komórki elementarnej i cząsteczki mają charakter związków geometrycznych (model gazu zorientowanego).

(ii) Problem zmiany gęstości ciała stałego wraz ze zmianą temperatury można pominąć, ponieważ efekty stąd wynikające są niewielkie i wobec niezbyt dużej dokładności metod eksperymentalnych nie są zauważalne (p. 9.2).

Tabela 9.1

Główne podatności kryształów: χ_i' w temperaturze ciekłego azotu, χ_i w temperaturze pokojowej (wg [1])

$\chi \cdot 10^6$ cgsM

Związek	$(\chi_1' - \chi_1)$	$(\chi_2' - \chi_2)$	$(\chi_3' - \chi_3)$
p-Dwubromobenzen	0,22(3)	-0,60(3)	0,36(4)
p-Benzochinon	0,36(12)	-1,04(9)	0,70(16)
Naftalen	1,3(2)	-1,60(12)	0,25(25)
Dwubenzyl	0,3(4)	-2,1(5)	1,9(8)
Stilben	0,0(3)	-1,9(2)	1,9(1)
Azobenzen	0,25(10)	-0,40(7)	0,15(10)

W konsekwencji tych przesłanek średnia podatność proszkowa związku organicznego nie powinna zależeć od temperatury. Słuszność tego wniosku potwierdzają wyniki pomiarów autorów francuskich [1,2]. Część tych wyników zamieszczono w tab. 9.1 według przyjętej w rozdz. 5 konwencji oznaczeń osi i ich orientacji. Widzimy przede wszystkim, że wpływ temperatury na główne podatności kryształu jest niewielki. Co więcej - funkcje $\chi_i(T)$ mają charakter kompensacyjny. We wszystkich podanych w tabeli przypadkach χ_1 i χ_3 są bardziej ujemne w temperaturze pokojowej, natomiast χ_2 jest bardziej dodatnie. Właśnie kompensacyjny charakter tych zmian powoduje, że

$$\sum_i (\chi_i - \chi_i) = 3\{<\chi'> - <\chi>\} = 0 \qquad (9.1)$$

w granicach błędów doświadczalnych. χ_i' są podatnościami w temperaturze ciekłego azotu, a χ_i w temperaturze pokojowej. Równość (9.1) będziemy dalej przyjmować jako fakt stwierdzony doświadczalnie.

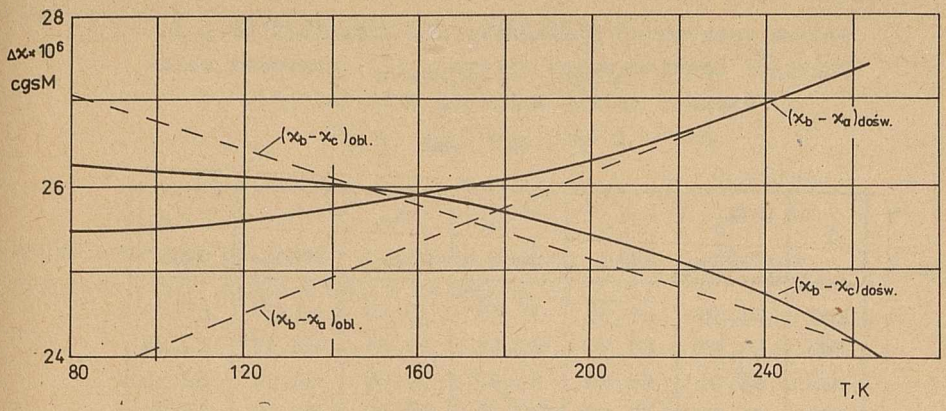
Bardziej szczegółowo zbadano funkcję temperaturową podatności diamagnetycznej kryształu benzenu [2]. Niektóre wyniki doświadczalne przedstawiono na rys. 9.1, a mianowicie

$$\Delta_{12}\chi(T) = \chi_a(T) - \chi_b(T), \quad \text{oraz} \quad \Delta_{23}\chi(T) = \chi_b(T) - \chi_c(T).$$

Odczytując wartości liczbowe z tych wykresów i przyjmując [2]

$$<\chi> = -54{,}8(1)\cdot 10^{-6} \text{ cgsM},$$

możemy obliczyć χ_a, χ_b, χ_c w różnych temperaturach z układu równań



Rys. 9.1. Zależność anizotropii podatności diamagnetycznej kryształu benzenu od temperatury (oprac. wg [2]). Linie przerywane przedstawiają wyniki obliczeń według modelu sztywnej skrzynki

$$\chi_a + \chi_b + \chi_c = 3\langle\chi\rangle$$

$$\chi_a - \chi_b = \Delta_{12}$$

$$\chi_b - \chi_c = \Delta_{23}$$

Wyniki podano w tab. 9.2. Okazuje się, że w krysztale benzenu χ_b praktycznie nie zależy od temperatury, a zmiany $\chi_a(T)$ kompensowane są przeciwną zależnością χ_c od temperatury.

Nie mamy informacji o strukturze tego kryształu w różnych temperaturach, z których moglibyśmy skorzystać, próbując wyjaśnić taki charakter zależności $\chi_i(T)$. Wobec tego postąpimy odwrotnie: z danych doświadczalnych obliczymy przemieszczenia kątowe cząsteczki benzenu, przy czym przyjmiemy następujące założenia upraszczające:

(i) Podatności cząsteczki K_i nie zależą od temperatury.

(ii) Wobec dużej symetrii cząsteczki, bliskiej D_{6h}, można przyjąć, że podatności w jej płaszczyźnie są sobie równe $K_1 = K_2$, natomiast $K_1 \neq K_3$. W szczególności przyjmiemy (tab. 5.2, Nr 1), że

$$-K_1 = -K_2 = 34{,}9, \quad -K_3 = 94{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ cgsM}.$$

Najbardziej bezpośrednią metodą określania zmian orientacji K_i jest posłużenie się kątami Eulera (por. 8.5, także [3]). W układzie ortorombowym mamy

Tabela 9.2

Główne podatności diamagnetyczne kryształu benzenu. Wartości doświadczalne wzięte z [2], wartości obliczone z modelu sztywnej skrzynki [3].

$\chi \times 10^6$ cgsM

T	$-\chi_a$ dośw.	$-\chi_a$ obl.	$-\chi_b$ dośw.	$-\chi_b$ obl.	$-\chi_c$ dośw.	$-\chi_c$ obl.
260	64,96	64,93	37,58	37,58	61,85	61,89
240	64,51	64,55	37,56	37,61	62,32	62,24
200	63,91	63,78	37,57	37,69	62,92	62,93
160	63,48	63,02	37,56	37,75	63,36	63,63
120	63,18	62,25	37,55	37,82	63,67	64,33
80	63,04	61,49	37,54	37,88	63,83	65,03

$$\chi_a = K_1(c_{11}^2 + c_{21}^2) + K_3 c_{31}^2 = K_1 + (K_3 - K_1) c_{31}^2,$$
$$\chi_b = K_1(c_{12}^2 + c_{22}^2) + K_3 c_{32}^2 = K_1 + (K_3 - K_1) c_{32}^2, \qquad (9.2)$$
$$\chi_c = K_1(c_{13}^2 + c_{23}^2) + K_3 c_{33}^2 = K_1 + (K_3 - K_1) c_{33}^2.$$

Stąd możemy obliczyć orientację normalnej do pierścienia $|c_{31}|$, $|c_{32}|$, $|c_{33}|$, a porównanie z tabelą kosinusów kierunkowych (tab. 5.2, Nr 1) pozwala wybrać właściwe znaki. Orientacją cząsteczki wokół normalnej jest w tym modelu $\underline{\underline{K}}$ dowolna, wobec czego dowolny jest również kąt Eulera χ (rys. 8.19); dla uproszczenia możemy przyjąć $\chi = 0$, a więc również $d\chi/dT = 0$. Przy tych właśnie założeniach obliczono macierze $\underline{\underline{c}}(T)$ orientacji osi LMN cząsteczki benzenu w krysztale dla szeregu temperatur (tab. 8.7). Zachowanie się pozostałych dwóch kątów Eulera z temperaturą możemy z zupełnie dobrym przybliżeniem opisać wielomianem drugiego stopnia. Otrzymujemy po zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów

$$\varphi(T) = 106{,}87 + 3{,}02\cdot10^{-3}\,T - 1{,}53\cdot10^{-5}\,T^2,$$
$$\vartheta(T) = 46{,}12 - 6{,}91\cdot10^{-3}\,T + 5{,}06\cdot10^{-5}\,T^2, \qquad (9.3)$$

a stąd

$$\frac{d\varphi}{dT} = 10{,}88 - 0{,}110\,T,$$
$$\text{"/K} \qquad (9.4)$$
$$\frac{d\vartheta}{dT} = -24{,}87 + 0{,}365\,T.$$

Podstawienie (9.4) do (8.60) prowadzi do obliczenia kątów obrotu Δ_i wokół osi LMN cząsteczki benzenu. Otrzymujemy

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -24{,}87 + 0{,}365\ T, \\ \Delta_2 &= \ \ 7{,}84 - 0{,}080\ T, \quad "/K \\ \Delta_3 &= \ \ 7{,}54 - 0{,}075\ T. \end{aligned} \tag{9.5}$$

Zmiany kątowego położenia cząsteczki są więc również zależne od temperatury (por. tab. 8.8). W 270 K zmiany te wynoszą

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \ \ 73{,}7, \\ \Delta_2 &= -13{,}8, \quad "/K \\ \Delta_3 &= -12{,}8. \end{aligned}$$

Największe efekty występują wokół osi L. Ze względu na brak danych doświadczalnych odnośnie wpływu temperatury na orientację cząsteczek, wyniki te możemy porównać tylko z przewidywaniami modelu sztywnej skrzynki. Przy obsadzeniu komórki elementarnej dwiema cząsteczkami jako krawędzie skrzynki trzeba wybrać

$$\begin{aligned} a_c &= a = 7{,}46, \\ b_c &= b/2 = 4{,}83, \\ c_c &= c/2 = 3{,}515. \end{aligned}$$

Biorąc ponadto współczynniki rozszerzalności (tab. 8.1, Nr 20)

$$\alpha_a = 119, \quad \alpha_b = 106, \quad \alpha_c = 221, \quad \times 10^{-6}\ K^{-1},$$

otrzymujemy alternatywne rozwiązania dla kątów obrotu sztywnej skrzynki

$$\begin{aligned} \underline{\delta} &= |30{,}0|\ \underline{i} + |21{,}5|\ \underline{j} + |14{,}2|\ \underline{k}, \\ \underline{\delta}' &= |33{,}2|\ \underline{i} + |52{,}1|\ \underline{j} + |37{,}9|\ \underline{k}. \end{aligned} \quad "/K$$

Składowe $\underline{\delta}$ i $\underline{\delta}'$ podane są w układzie współrzędnych abc. W tym samym układzie otrzymujemy z (9.5) i kątów Eulera

$$\underline{\delta}_E = -20{,}5\ \underline{i} + 70{,}2\ \underline{j} - 20{,}9\ \underline{k} \quad "/K. \tag{9.6}$$

Porównanie wskazuje, że lepszą alternatywą jest $\underline{\delta}'$. Uwzględniając dobór znaków otrzymujemy zatem z modelu sztywnej skrzynki

Tabela 9.3

Średnie zmiany kątów Eulera cząsteczki antrachinonu w funkcji temperatury, °/K

Zakres temperatury K	$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$	$\frac{\Delta\chi}{\Delta T}$	$\frac{\Delta\theta}{\Delta T}$
103-161	51,1	-51,2	-2,2
161-201	59,4	-20,3	-4,4
201-261	56,8	-35,9	-8,1
261-294	228,2	-132,4	-56,0

Tabela 9.4

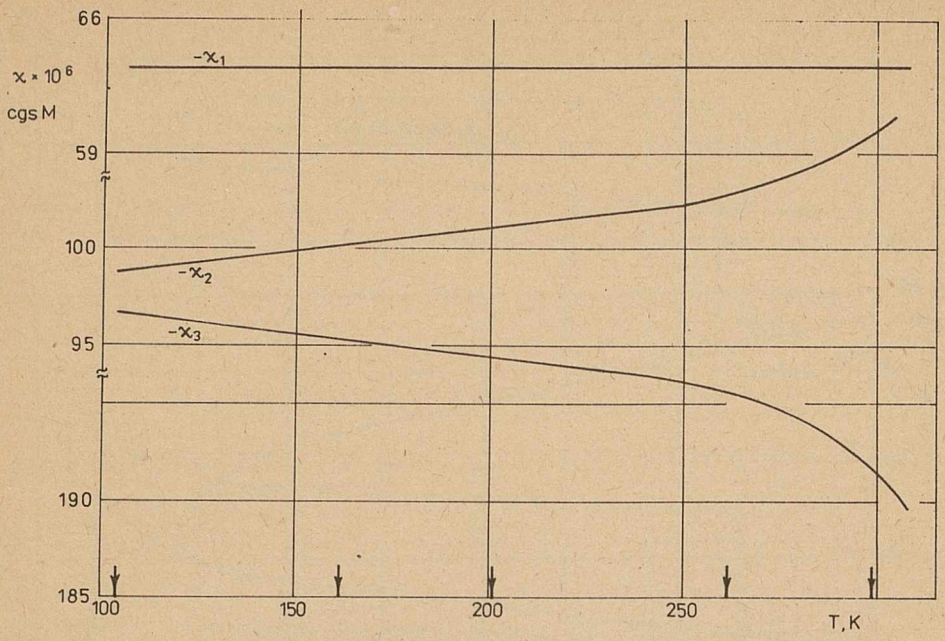
Temperaturowa zależność głównych podatności diamagnetycznych χ_i i kąta orientacji θ w krysztale antrachinonu ($\langle\chi\rangle = -119{,}60\cdot10^{-6}$ cgsM). χ w jednostkach 10^{-6} cgsM. Obliczeń dokonano na podstawie modelu sztywnej skrzynki

T, K	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi_3$	$-\theta^\circ$
298,3	63,54	106,76	188,50	43,87
260,8	63,52	102,56	192,63	41,93
201	63,51	101,03	194,26	40,84
161	63,50	100,01	195,29	40,01
103	63,49	98,81	196,50	38,83

$$\underline{\delta}_M = -33{,}2\,\underline{i} + 52{,}1\,\underline{j} - 37{,}9\,\underline{k}. \qquad (9.7)$$

Znajomość składowych $\underline{\delta}_M$ pozwala odtworzyć kąty Eulera w różnych temperaturach, a stąd obliczyć $\chi_a(T)$, $\chi_b(T)$ oraz $\chi_c(T)$. Wyniki tych obliczeń podane są obok wyników doświadczalnych w tab. 9.2 i na rys. 9.1 (linie przerywane). Wobec stałości współczynników rozszerzalności α_i, zależność $\Delta_{ik}\chi = \chi_i - \chi_k$ wypada, oczywiście, prostoliniowo. Poza tym użycie wartości α_i w pobliżu 0 °C powoduje, że zarówno dla χ_i jak i Δ_{ik} otrzymujemy wartości przesadnie duże. Lepszą zgodność uzyskalibyśmy uwzględniając, że wraz z obniżeniem temperatury składowe $\underline{\underline{\alpha}}$ maleją; nie dysponujemy jednak bardziej szczegółowymi danymi.

Z sytuacją wręcz odwrotną spotykamy się w krysztale antrachinonu. Znamy strukturę tego kryształu w kilku temperaturach, jednak nie znamy



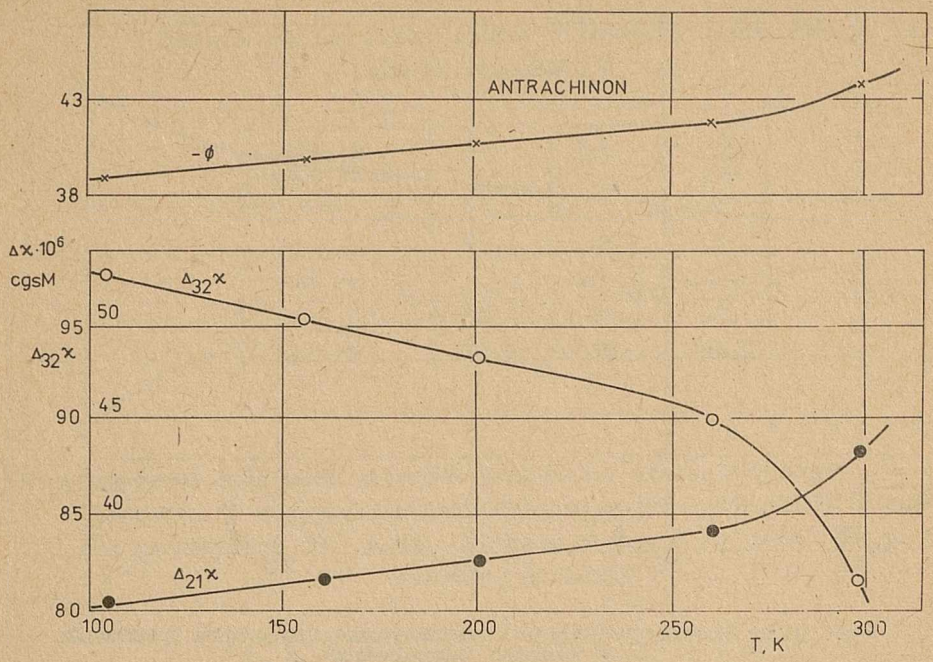
Rys. 9.2. Główne podatności magnetyczne kryształu antracenu w funkcji temperatury

wyników pomiarów temperaturowej zależności podatności diamagnetycznej. Interesujące jest, że w tym krysztale zmiany kątów Eulera przypadające na 1 K, obliczone z tab. 8.5, są w pobliżu temperatury pokojowej bardzo duże (tab. 9.3). Korzystając z tabeli kosinusów kierunkowych (tab. 8.5) i wartości $\underline{\underline{K}}$ (tab. 5.2, Nr 29a)

$$K_1 = -68{,}9, \quad K_2 = -63{,}5, \quad K_3 = -226{,}4 \times 10^{-6} \text{ cgsM},$$

można obliczyć χ_i w funkcji temperatury oraz kąt Θ, zawarty między χ_1 i osią krystalograficzną a. Wyniki przedstawione są w tab. 9.4 i na rys. 9.2. Funkcje temperaturowe $\Delta_{ik}(T)$ i $\Theta(T)$ są przedstawione na rys. 9.3. Okazuje się, że w tym krysztale (układ jednoskośny) χ_1 praktycznie nie zależy od temperatury, dlatego spadek χ_2 kompensuje się wzrostem χ_3. Wobec tego największe zmiany anizotropii możemy obserwować wtedy, gdy kryształ jest zawieszony wzdłuż χ_1. Na obu rysunkach widzimy, że poniżej 260 K zmiany są nieduże i liniowe. Przyspieszenie tych zmian powyżej 260 K komentowane już było w rozdz. 8.5 w związku z zachowaniem się kątów Eulera.

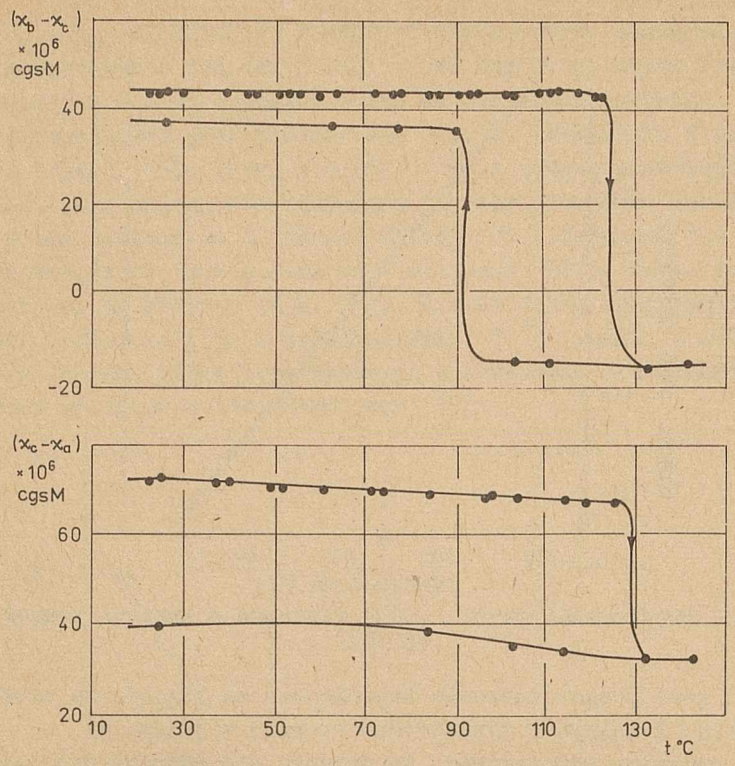
Przytoczone przykłady wskazują, że zmiany χ_i przypadające na 1 K są rzędu $1 \cdot 10^{-6}$ cgsM, lub 1%. Można je wyjaśnić zmianami orientacji osi K_i cząsteczki w tym sensie, że Δ_i, jakie wynikają z $\chi_i(T)$ są



Rys. 9.3. Zależność anizotropii magnetycznej i kąta orientacji χ_1, a od temperatury w krysztale antrachinonu

bliskie wartościom Δ_i, otrzymywanym z modelu sztywnej skrzynki. Model ten daje wyniki niezależne, bowiem oparte na znajomości rozszerzalności termicznej kryształu. Istnieje też nadzieja, że nieliniowość funkcji temperaturowych $\Delta_i(T)$ będzie można wyjaśnić zależnością od temperatury współczynników rozszerzalności α_i.

Do tej pory dyskutowaliśmy wpływ temperatury na podatność diamagnetyczną fazy krystalicznej termodynamicznie trwałej w pewnym zakresie temperatur, a w każdym razie takiej, której symetria nie ulega zmianie w tym przedziale temperatur. Podczas przemiany fazowej występuje na ogół skokowa zmiana symetrii w temperaturze przejścia, charakterystycznej dla przemian pierwszego rodzaju. W punkcie przemiany macierz orientacji cząsteczek $\underline{c}$ ulega stosunkowo bardzo dużym zmianom, wobec czego również główne podatności kryształu zmieniają się bardzo silnie. Oczywiście, w kryształach zbudowanych z cząsteczek o wysokiej symetrii, których anizotropia magnetyczna jest mała lub równa zeru, nie zaobserwujemy zmian $\Delta\chi$. Z eksperymentów wykonanych z kryształami pięciochlorofenolu wynika [4], że w czasie ogrzewania kryształu (jednoskośny) anizotropia magnetyczna maleje skokowo w pobliżu temperatury 63 °C, będącej

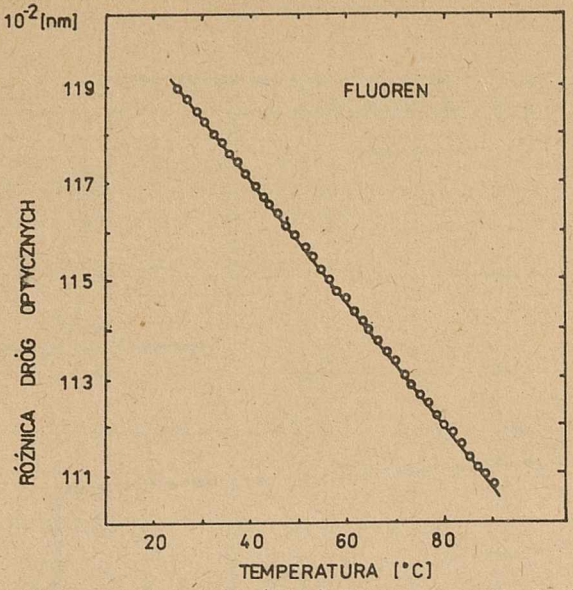


Rys. 9.4. Zmiany anizotropii magnetycznej towarzyszące przemianie fazowej w krysztale 1,8-dwunitronaftalenu

temperaturą przejścia fazowego w tym związku. Jeszcze silniejsze efekty znaleziono w 1,8-dwunitronaftalenie [5] (kryształ ortorombowy). Obserwacje $\Delta_{23} \equiv \chi_b - \chi_c$ wskazują (rys. 9.4) [3], że po przejściu fazowym znak anizotropii ulega zmianie na przeciwny. Powrotowi do temperatury pokojowej towarzyszy znaczna histereza, a kryształ nigdy nie osiąga struktury stanu wyjściowego. Te zjawiska można uważać za nieodmiennie towarzyszące przemianie fazowej, połączonej ze znaczną zmianą objętości właściwej kryształu; duży skok objętości prowadzi z reguły do zniszczenia uporządkowania dalekiego zasięgu. Mimo znacznych i dobrze mierzalnych efektów takie przypadki nie są bardzo interesujące z teoretycznego punktu widzenia, ponieważ ich interpretacja na poziomie mikroskopowym jest praktycznie niedostępna.

9.2. Dwójłomność optyczna

Dwójłomność jest wielkością łatwiej dostępną pomiarowi i dokładniej mierzoną, niż anizotropia diamagnetyczna. Interpretacja wyników



Rys. 9.5. Dwójłomność płytki (010) fluorenu w funkcji temperatury (wg [6])

doświadczeń jest jednak znacznie trudniejsza ze względu na efekty, spowodowane polem lokalnym i dyskutowane szerzej w rozdz. 6.

Jeśli zmienimy temperaturę, to zmienia się również dwójłomność płytki

$$B_{ik} \equiv n_i - n_k,$$

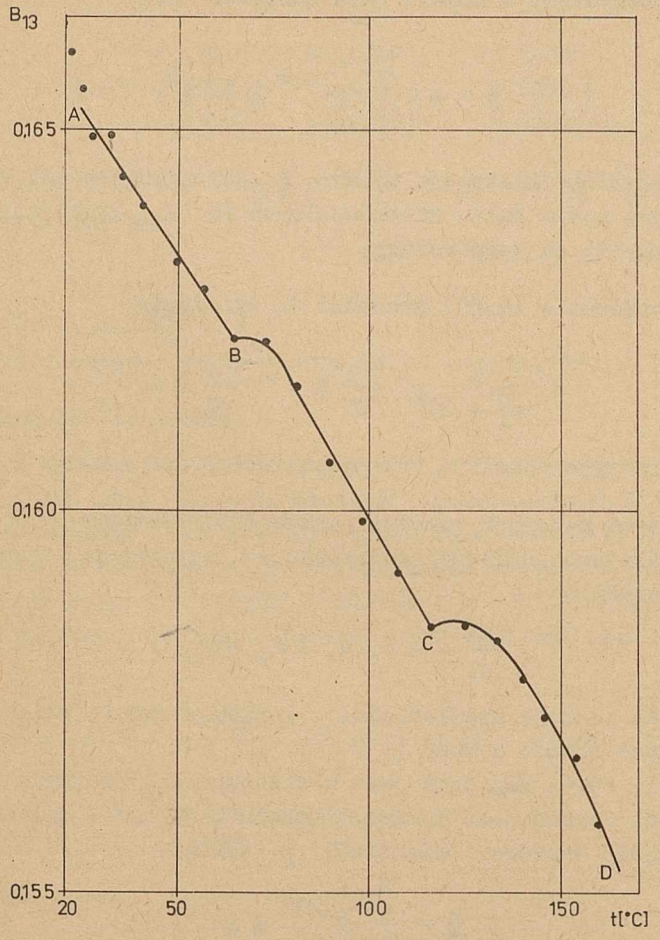
którą definiujemy najczęściej jako wielkość dodatnią. W zakresie temperatur, odpowiadającym termodynamicznej stabilności fazy krystalicznej, zmiany te są ciągłe i najczęściej liniowe. We wszystkich zbadanych dotychczas przypadkach współczynnik temperaturowy dB/dT jest ujemny, tzn. przy wzroście temperatury dwójłomność maleje. Zauważmy przy tym, 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 (por. rozdz. 6)

$$\Gamma = B \cdot d, \tag{6.31}$$

gdzie d jest grubością płytki, to zróżniczkowanie (6.31) względem temperatury prowadzi do szukanej zależności

$$\frac{dB}{dT} = \frac{1}{d_o} \frac{d\Gamma}{dT} - \frac{\Gamma_o}{d_o} \alpha_{\perp}. \tag{9.8}$$

Wielkości d_0 i Γ_0 mierzone są w jakiejś temperaturze odniesienia, na przykład w temperaturze pokojowej, $\alpha_\perp$ jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej w kierunku prostopadłym do powierzchni płytki. Przykładem liniowej zależności jest dwójłomność $B_{31}(T)$ kryształu fluorenu, mierzona dla płytki (010) (rys. 9.5 [6]). Jeśli jednak występują w sieci nawet niewielkie zmiany strukturalne, ale nie niszczące monokrystaliczności próbki, połączone ze zmianą orientacji cząsteczek lub ich konformacji, pojawiają się odstępstwa od liniowości B(T). Można je zauważyć, na przykład, na krzywej (rys. 9.6), ilustrującej zachowanie się $B_{31}(T)$ płytki karbazolu [7]. W temperaturze 118 °C (punkt C) rozpoczyna się przemiana fazowa, której występowanie w karbazolu stwierdzono również za pomocą pomiarów kalorymetrycznych [8].



Rys. 9.6. Dwójłomność płytki (010) karbazolu w funkcji temperatury (wg [7])

W dalszej dyskusji wpływu temperatury na własności optyczne kryształów oprzemy się na następujących relacjach:

(i) Będziemy korzystać ze związku między refrakcją molową kryształu i refrakcją komórki elementarnej. Napisany w układzie osi głównych $\underline{\underline{R}}$ ma on postać (por. rozdz. 6)

$$R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \frac{M}{\rho} . \tag{6.69}$$

R_i zastępuje główne polaryzowalności komórki elementarnej. Podając związek w tej postaci unikamy wprowadzenia niepewnych czynników w rodzaju (4/3) π.

(ii) Skorzystamy z modelu gazu zorientowanego

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{a}} \left\{ \sum_k^Z \underline{\underline{c}}^{(k)T} \underline{\underline{r}} \underline{\underline{c}} \right\} \underline{\underline{a}}^T , \tag{6.59}$$

przy czym tutaj $\underline{\underline{r}}$ zastępuje tensor $\underline{\underline{\alpha}}$ polaryzowalności cząsteczki. Będziemy badać wpływ zmian strukturalnych na n_i zakładając, że składowe $\underline{\underline{r}}$ nie zależą od temperatury.

Zróżniczkowanie (6.69) prowadzi do wyrażenia

$$6 \frac{n_i}{(n_i^2 + 2)^2} \frac{dn_i}{dT} M = \rho \frac{dR_i}{dT} + R_i \frac{d\rho}{dT} . \tag{9.9}$$

Widzimy, że w zależności $n_i(T)$ mają udział dwa efekty:

(i) Zmiana kątowych położeń cząsteczek, występująca w dR_i/dT.

(ii) Zależność gęstości kryształu od temperatury, którą możemy wyrazić bezpośrednio:

$$\frac{d\rho}{dT} = - \rho_o (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) . \tag{9.10}$$

Temperaturową funkcję dwójłomności z punktu widzenia zmian gęstości dyskutują również Bounds i Munn [9].

Równanie (9.9) napisane jest w układzie osi głównych indykatrysy. Z tego powodu celowe jest w nieortogonalnym układzie osi krystalograficznych użycie macierzy orientacji $\underline{\underline{b}}$ takiej, by

$$\underline{\underline{R}} = \sum_k^Z \underline{\underline{b}}^{(k)T} \underline{\underline{r}} \underline{\underline{b}}^{(k)} , \tag{9.11}$$

Tabela 9.5

Macierze orientacji osi LMN cząsteczki antracenu i kąty Eulera względem osi indykatrysy R_1, R_2, R_3

290 K

$$\underline{\underline{b}} = \begin{pmatrix} -0,9918 & -0,0840 & -0,1274 \\ 0,1112 & 0,4331 & -0,8944 \\ 0,0626 & -0,9013 & -0,4287 \end{pmatrix}$$

$\chi_R = 188,105^\circ$, $\Phi_R = 3,974^\circ$, $\vartheta_R = 115,383^\circ$

$\Phi = -59,64^\circ$ ($\sphericalangle\, n_1, a$)

95 K

$$\underline{\underline{b}} = \begin{pmatrix} -0,9910 & -0,0284 & -0,1311 \\ 0,1063 & 0,4291 & -0,8970 \\ 0,0818 & -0,9028 & -0,4222 \end{pmatrix}$$

$\chi_R = 188,314^\circ$, $\Phi_R = 5,178^\circ$, $\vartheta_R = 114,972^\circ$

$\Phi = -57,28^\circ$

przy czym $b_{ij}^{(k)} = \cos(r_i^{(k)}, R_j)$.

Przejdziemy obecnie do omówienia kilku przykładów.

1. Dwójłomność antracenu

Zgodnie z konwencją wprowadzoną przez Lasheena przyjmiemy, że n_1 i n_2 leżą w (010) oraz $n_3 \parallel b$. Macierze orientacji osi LMN względem R_i dla obu temperatur (290 i 95 K) podane są w tab. 9.5. Dane strukturalne potrzebne do obliczenia $\underline{\underline{b}}$ zaczerpnięte zostały z pracy Masona (rozdz. 8), dane optyczne z pracy Lasheena (tab. 6.7). Stąd dla współczynników temperaturowych kątów Eulera, liczonych względem osi R_i, otrzymujemy

$$\frac{\Delta\chi_R}{\Delta T} = -3,86, \quad \frac{\Delta\Phi_R}{\Delta T} = -22,23, \quad \frac{\Delta\vartheta_R}{\Delta T} = +7,59 \quad "/K,$$

$$\frac{\Delta\Phi}{\Delta T} = -43,57\ "/K.$$

W dalszym ciągu wobec

$$Z = 2, \quad \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 19,7 \cdot 10^{-5}\ K^{-1},$$

Tabela 9.6

Porównanie wyników obliczeń temperaturowej funkcji dwójłomności kryształu antracenu z wartościami doświadczalnymi

$$\frac{dB}{dT} \times 10^5$$

	dB_{3a}/dT	dB_{12}/dT	dB_{13}/dT	dB_{23}/dT
Soltzberg [10]	-5,12	-	-	-
Kusto [11]	-4,8	-	-	-
Obliczenia	-2,5	-14,7	-4,2	-10,5

$$\rho_0 = 1{,}026\ \mathrm{g/cm^3} \quad \text{oraz} \quad M = 178{,}2,$$

otrzymujemy

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta T} = -26{,}87, \quad \frac{\Delta n_2}{\Delta T} = -12{,}16, \quad \frac{\Delta n_3}{\Delta T} = -22{,}68 \times 10^{-5}\ \mathrm{K}.$$

Dwójłomność w płaszczyźnie łupliwości antracenu (001) wynosi

$$B_{3a} = n_3 - n_a,$$

gdzie

$$n_a = (n_1^{-2} \cos^2\Phi + n_2^{-2} \sin^2\Phi)^{-1/2}.$$

Porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi przedstawione jest w tab.9.6.Okazuje się,że wynik obliczeń oddaje w prawidłowy sposób zarówno rząd wielkości, jak i kierunek zmian dwójłomności antracenu w płaszczyźnie (001). Nieco mniejsza wartość współczynnika temperaturowego w porównaniu do rezultatu eksperymentalnego łączy się - przynajmniej częściowo - z tym faktem, że pochodne kątów Eulera maleją wraz z obniżeniem temperatury, wobec czego użyte w obliczeniach wartości średnie są mniejsze od "lokalnych" dla T ~ 300 K.

2. Dwójłomność antrachinonu

Problem wpływu temperatury na własności optyczne antrachinonu postawimy nieco inaczej: na podstawie znajomości macierzy orientacji osi LMN cząsteczki w pięciu temperaturach (Lonsdale i in., tab. 8.5) oraz znajomości tensora refrakcji cząsteczki $\underline{\underline{r}}$ (Lasheen i in., tab. 6.7), należy przewidzieć wpływ temperatury na główne współczynniki załamania światła.

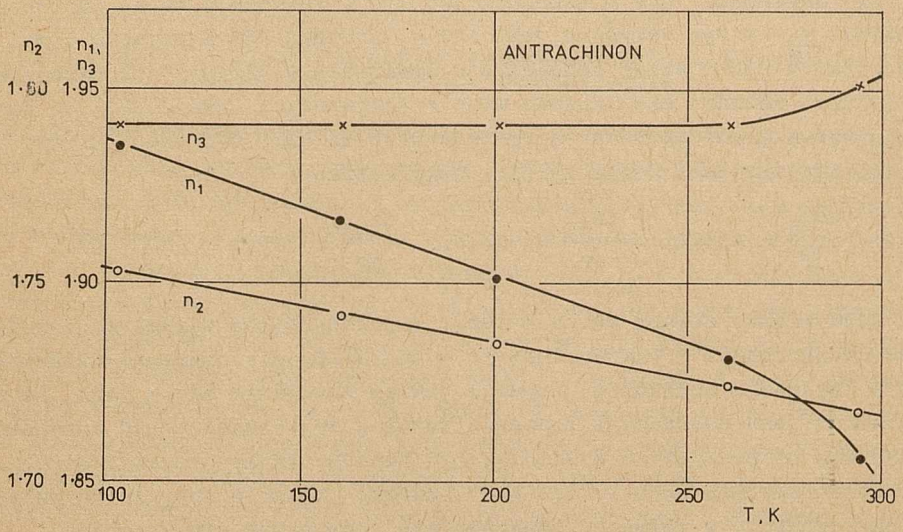
Wyniki obliczeń uzyskane przez zastosowanie podanych już związków zestawione są w tab. 9.7, obok wartości dwójłomności, obliczonych dla

Tabela 9.7

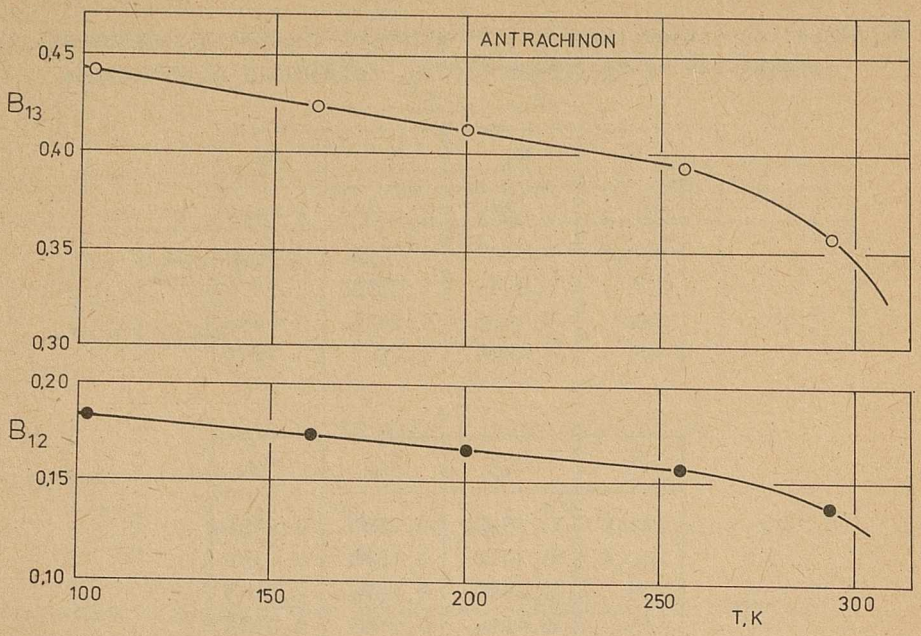
Zależność od temperatury T (K) głównych współczynników załamania światła n_i i dwójłomności B_{ik} kryształu antrachinonu

T	n_1	n_2	n_3
293,8	1,8552	1,7168	1,5012
260,8	1,8807	1,7233	1,4895
201	1,9015	1,7339	1,4896
161	1,9155	1,7412	1,4899
103	1,9354	1,7515	1,4913

T	B_{13}	B_{12}	B_{23}
293,8	0,3540	0,1384	0,2156
260,8	0,3912	0,1574	0,2338
201	0,4119	0,1676	0,2443
161	0,4256	0,1743	0,2513
103	0,4441	0,1839	0,2602



Rys. 9.7. Przewidywana zależność współczynników załamania światła antrachinonu od temperatury



Rys. 9.8. Przewidywana zależność dwójłomności antrachinonu od temperatury

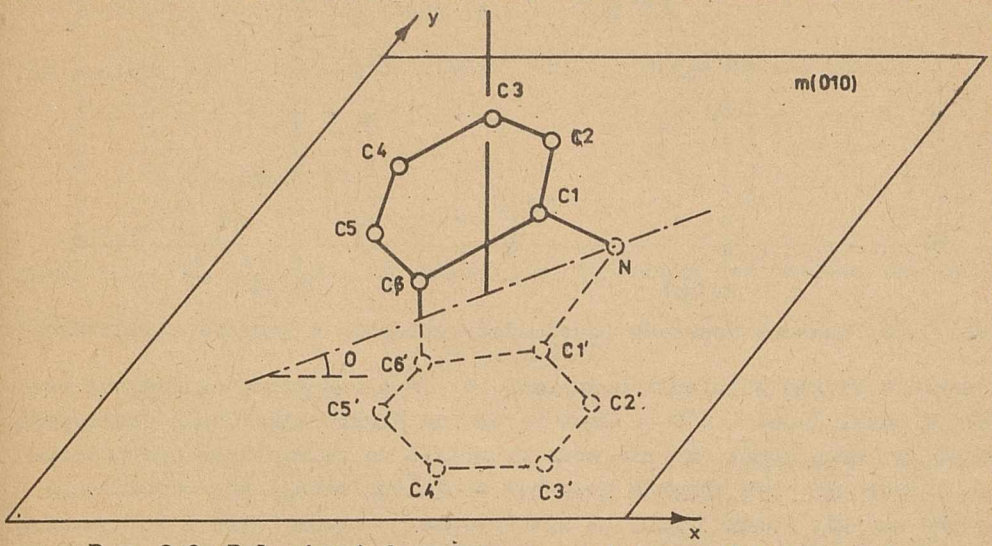
tych samych temperatur. Okazuje się, że najsilniej zależy od temperatury n_1, następnie n_2; w zakresie 100–260 K zależność ta ma charakter liniowy. n_3 w tym zakresie jest stały, powyżej 260 K wzrasta (rys. 9.7). W związku z tym również dwójłomność kryształu w głównych płaszczyznach optycznych zmienia się liniowo wraz z temperaturą (rys. 9.8); we wszystkich trzech płaszczyznach B maleje wraz ze wzrostem temperatury, jak to wskazują średnie współczynniki temperaturowe

$$\frac{dB_{13}}{dT} = -33{,}1, \qquad \frac{dB_{12}}{dT} = -18{,}8, \qquad \frac{dB_{23}}{dT} = -23{,}4 \times 10^{-5}\ K^{-1}.$$

Jak stąd widać, zmiany kątów Eulera, współczynników załamania światła 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 antracen; winno się to przejawiać w silniejszym anharmonizmie dynamiki sieci kryształu antrachinonu. O ile nam wiadomo, pomiarów optycznych kryształu antrachinonu w różnych temperaturach dotychczas nie wykonano.

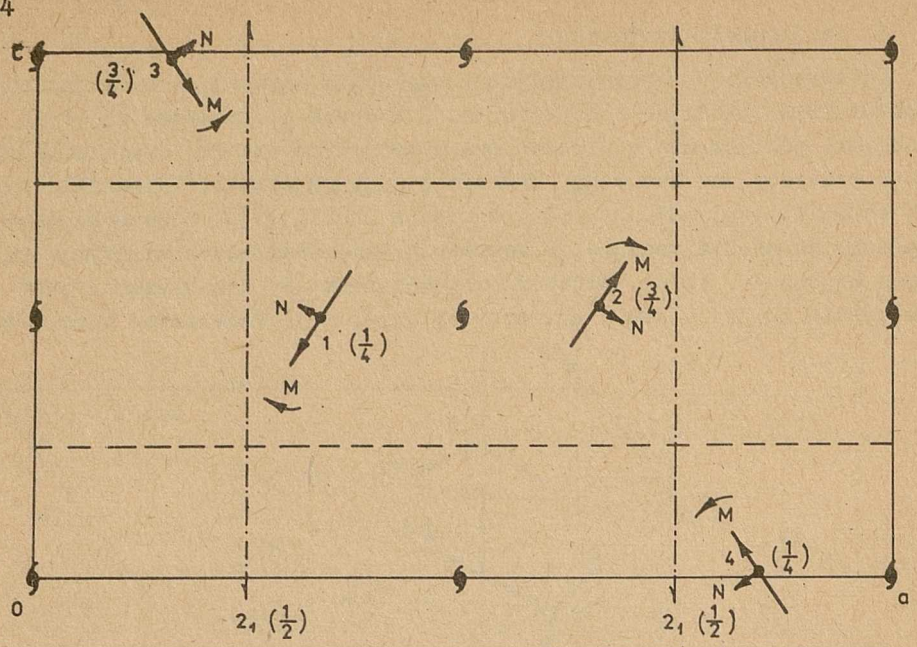
3. Dwójłomność karbazolu

Do szczególnie interesujących i względnie łatwych do 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. [12] oraz fluoren, zbadany przez Burnsa i Iballa [13]. Obie struktury są bardzo do siebie podobne. W karbazolu zwierciadlana płaszczyzna symetrii kryształu (010) przechodzi przez atom N cząsteczki i jest prostopadła do jej własnej płaszczyzny (rys. 9.9). Pominąwszy atom wodoru,



Rys. 9.9. Relacja między płaszczyznami symetrii cząsteczki i kryształu karbazolu, schematycznie

cząsteczka jest płaska w granicach $\pm 0{,}03$ Å; dokładniejsza analiza wykazuje, że oba pierścienie benzenowe tworzą kąt $1{,}63^{\circ}$. Lekko skręcona konformacja cząsteczki może być wynikiem oddziaływań między cząsteczkami otaczającymi w krysztale. W ciele stałym nie ma wiązań wodorowych typu N-H.. ...N, na co wskazuje zarówno duża odległość $l_{N...N} = 3{,}89$ Å, jak i występowanie przeszkód sterycznych. Rozkład cząsteczek w komórce elementarnej przedstawiony jest na rys. 9.10. Oba związki krystalizują w tej samej grupie przestrzennej Pnma. Kąt zawarty między osią a i płaszczyzną cząsteczek (θ na rys. 9.10) wynosi w fluorenie $55{,}2^{\circ}$, zaś w karbazolu $61{,}0^{\circ}$. Interesujące w obu tych 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,



Rys. 9.10. Schemat rozkładu cząsteczek karbazolu w komórce elementarnej

średnie w czasie położenie normalnej N do płaszczyzny cząsteczki oraz osi M musi leżeć w (010). Oznacza to, że anharmonizm drgań cząsteczki wokół N oraz wokół M nie może prowadzić do zmiany kątowego położenia cząsteczki; ten warunek może być spełniony wtedy, gdy odpowiednie krzywe energii potencjalnej są symetryczne. W takim razie w jednym krysztale mamy dwa typy krzywych energii potencjalnej: asymetryczną dla libracji wokół osi L, przy czym temu ruchowi towarzyszy kątowe przemieszczenie cząsteczki przy zmianie temperatury, oraz krzywe symetryczne dla pozostałych osi libracji. Z tymi ostatnimi ruchami nie może być związana zmiana kątowego położenia cząsteczki. Kryształy te przedstawiają więc problem "jednoparametrowy" - od temperatury może zależeć tylko kąt θ.

Zanalizujmy nieco bliżej wpływ temperatury na własności optyczne kryształu karbazolu; fluoren badany był nieco inną metodą w pracy [14]. Współczynniki rozszerzalności termicznej [15] i załamania światła karbazolu wynoszą

$$\alpha_a = 122, \quad \alpha_b = 55, \quad \alpha_c = 46 \times 10^{-6}\ K^{-1},$$

$$n_a = 1{,}560, \quad n_b = 2{,}057, \quad n_c = 1{,}726,$$

a parametry komórki elementarnej są następujące:

$$a = 7{,}772(5), \quad b = 19{,}182(10), \quad c = 5{,}725(5)\ \text{Å}$$

przy obsadzeniu komórki czterema cząsteczkami. Dla grupy Pnma wybierzemy jako operatory symetrii następujące macierze:

$$\underline{\underline{A}}_1 = (1,0,0/0,1,0/0,0,1), \qquad \underline{\underline{A}}_2 = (1,0,0/0,1,0/0,0,\bar{1}),$$

$$\underline{\underline{A}}_3 = (\bar{1},0,0/0,1,0/0,0,\bar{1}), \qquad \underline{\underline{A}}_4 = (\bar{1},0,0/0,1,0/0,0,1).$$

Jeśli przez h oznaczymy kosinus kąta zawartego między normalną N do płaszczyzny cząsteczki i krystalograficzną osią c, to dla karbazolu

$$h = \cos(N,c) = 0{,}4818,$$

zaś macierz $\underline{\underline{c}}^{(1)}$ orientacji LMN w abc przyjmie ogólną postać

$$\underline{\underline{c}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & -h & -(1-h^2)^{1/2} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -(1-h^2)^{1/2} & h \end{pmatrix}. \tag{9.12}$$

Wobec tego dla refrakcji $\underline{\underline{R}}$ komórki elementarnej otrzymujemy ogólny wynik

$$\underline{\underline{R}} = \sum_k^Z \underline{\underline{c}}^{(k)} \underline{\underline{r}} \underline{\underline{c}}^{(k)T} = 4 \begin{pmatrix} r_M h^2 + r_N(1-h^2) & & \\ & r_L & \\ & & r_M(1-h^2) + r_N h^2 \end{pmatrix}. \tag{9.13}$$

Z tych związków oraz dzięki znajomości n_i możemy obliczyć w znany sposób refrakcje cząsteczki r_L, r_M, r_N. Zróżniczkowanie (9.13) względem temperatury prowadzi do zależności

$$\frac{dR_a}{dT} = 8\,h(r_M - r_N)\,\frac{dh}{dT},$$

$$\frac{dR_b}{dT} = 0, \tag{9.14}$$

$$\frac{dR_c}{dT} = -8\,h(r_M - r_N)\,\frac{dh}{dT}.$$

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 (9.14) sumują się, wobec czego dwójłomność płytki o takiej orientacji najsilniej zależy od temperatury. Pomiary wykonane w [7] prowadzą do wyniku

$$\frac{dB_{31}}{dT} = \frac{d}{dT}(n_3 - n_1) = -8{,}31 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}.$$

Obecnie w (9.14) mamy wszystkie informacje prócz dh/dT lub Δ_L; po podstawieniu otrzymujemy

$$(\Delta_L)_B = -9{,}8\ "/K.$$

Wynik ten zupełnie dobrze koreluje z przewidywaniami modelu sztywnej skrzynki

$$(\Delta_L)_{RBM} = -7{,}0\ "/K.$$

Oczywiście, ze względu na szczególne położenie cząsteczki, jest także

$$\Delta_M = \Delta_N = 0.$$

Wyniki tu uzyskane zamieszczone zostały w tab. 8.9 (rozdz. 8).

Na zakończenie wróćmy jeszcze na chwilę do równania (9.8). Wbrew pozorom drugi człon tego równania jest również ważny, mimo małości $\alpha_\perp$. I tak, na przykład, płytka (010) karbazolu o grubości $d_o = 7{,}4 \cdot 10^4$ nm wykazuje w temperaturze pokojowej (20 °C) różnicę dróg o wielkości Γ_o = = 12 284 nm. Współczynnik temperaturowy, mierzony metodą kompensacyjną (por. rozdz. 6.3), jest stały w zakresie temperatury $20 < T < 156$ °C i wynosi

$$\left(\frac{d\Gamma_{31}}{dT}\right)_{eksp} = -5{,}48\ nm \cdot K^{-1}.$$

Ponieważ $\alpha_\perp = 55 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ pierwszy człon (9.8) ma wartość $-7{,}4 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, a drugi $-0{,}91 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Widzimy więc na przykładzie karbazolu, że wpływ zmiany grubości płytki dochodzi do 12% ogólnej zmiany anizotropii optycznej płytki i nie powinien być zaniedbywany. Efekt ten ma, oczywiście, niewielkie znaczenie w mniej dokładnych pomiarach anizotropii magnetycznej.

LITERATURA

[1] LUMBROSO N., FRANÇOIS H., Compt.Rend.Acad.Sci., (Paris), 236, 2308 (1953).

[2] HOARAU J., LUMBROSO N., PACAULT A., Compt.Rend.Acad.Sci., (Paris), 242, 1702 (1956).

[3] ROHLEDER J.W., Faraday Disc., 69/16 (1980).

[4] ROHLEDER J.W., J.chim.physique, 67, 1270 (1970).

[5] MIERZEJEWSKI A., wyniki nie publikowane.

[6] KUSTO W., ROHLEDER J.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 51, 215 (1979).
[7] KUSTO W., ROHLEDER J.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 55, 151 (1979).
[8] ROBINSON P.W., SCOTT H.G., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 5, 387 (1969).
[9] BOUNDS P.J., MUNN R.W., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 44, 301 (1978).
[10] SOLTZBERG L.J., PILIERO P.A., SHEA M.R., Mol.Cryst.Liq.Cryst., 29, 151 (1974).
[11] KUSTO W., praca nie publikowana.
[12] KURAHASHI M., FUKUYO M., SHIMADA A., FURUSAKI A., NITTA I., Bull. Chem.Soc. Japan, 42, 2174 (1969).
[13] BURNS D.M., IRAIL J., Proc.Roy.Soc. (London), A 227, 200 (1955).
[14] ROHLEDER J.W., Krist.Technik, 13, 517 (1978).
[15] ŚWIĄTKIEWICZ J., wyniki nie publikowane.

SPIS RZECZY

Politechnika Wrocławska Biblioteka Główna

skrypty

W SPRZEDAŻY:

BARYCKA I., SKUDLARSKI K., *Podstawy chemii*, wyd. III popr., Wrocław 1978 36,—

BUŁANIN M. O., *Wstęp do spektroskopii faz skondensowanych*, tłum. A. KOLL, J. STAROSTA, Wrocław 1974 36,—

DEMICHOWICZ-PIGONIOWA J., *Obliczenia fizykochemiczne*, cz. II, Wrocław 1977 50,—

GŁOWIŃSKI J., SŁONKA T., *Modele reaktorów chemicznych*, Wrocław 1979 24,—

GREGORCZYK Z., *Systematyka związków nieorganicznych*, wyd. II, Wrocław 1979 20,—

GRZECHOWIAK J., *Chemia i fizyka ropy naftowej*, Wrocław 1974 16,—

KOCH R., *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, wyd. II popr., Wrocław 1979 43,—

KOZIOŁ A., *Kinetyka procesów mechanicznych, cieplnych i dyfuzyjnych*, Wrocław 1979 28,—

MŁOCHOWSKI J., *Chemia ogólna*, Wrocław 1979 34,—

PALEWSKI T., *Technologia materiałów czystych*, Wrocław 1976 35,—

PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. I, Wrocław 1976 32,—

PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. II, Wrocław 1975 33,—

PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. III, Wrocław 1976 30,—

PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. IV, Wrocław 1978 31,—

Procesy dyfuzyjne i termodynamiczne, cz. II. Praca zbiorowa pod red. Z. ZIÓŁKOWSKIEGO, Wrocław 1978 51,—

RABEK J. F., *Podstawy fizykochemii polimerów*, Wrocław 1977 47,—

RESPONDEK J., *Podstawy inżynierii reakcji chemicznych*, Wrocław 1977 31,—

ROHLEDER J., *Fizyka chemiczna*, Wrocław 1976 33,—

ROPUSZYŃSKI S., *Chemia i technologia podstawowej syntezy organicznej*, wyd. II popr., Wrocław 1975 56,—

RUTKOWSKI M., *Technologia chemiczna ropy naftowej i gazu*, Wrocław 1976 45,—

SKROWACZEWSKA Z. i in., *Zbiór zadań z chemii organicznej*, wyd. II popr., Wrocław 1979 37,—

SYNOWIEC J., *Projektowanie technologiczne dla inżynierów chemików*, Wrocław 1974 36,—

ŚLIWA W., *Wybrane działy chemii dla studentów Wydziału Górniczego*, Wrocław 1977 28,—

ŚWIĘCKI Z., *Chemia i materiałoznawstwo budowlane*, Wrocław 1976 23,—

Wybrane metody badawcze w chemii nieorganicznej. Praca zbiorowa pod red. A. BARTECKIEGO i J. SERKIESA, Wrocław 1974 20,—

237847 4/1

Cena zł 155,—

Skrypty Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w:
P.P. „Dom Książki"
Księgarni Wr 49
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
oraz
Wojewódzkiej Księgarni Technicznej
ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław