

A 3418 I/A

Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

Nr 5

Seria: Studia i Materiały

Nr 4

Tadeusz Luty

Dynamika sieci kryształów molekularnych

Wrocław 1973

Spis rzeczy

1. Wstęp	3
2. Analiza drgań sieci	6
2.1. Metoda numeryczna	6
2.2. Zastosowanie teorii grup	9
3. Adamantan	11
3.1. Dynamika fazy regularnej	11
3.2. Interpretacja przemiany fazowej	18
3.3. Dynamika fazy tetragonalnej	23
3.4. Energia sieci i ciepło właściwe	30
4. Acenaften	33
4.1. Struktura kryształu	33
4.2. Energia sieci	34
4.3. Drgania sieci	36
5. Dwufenyl	40
5.1. Struktura kryształu i analiza drgań za pomocą teorii grup	42
5.2. Drgania sieci w punkcie $\vec{q} = 0$	42
5.3. Krzywe dyspersji i widmo IINS	49
5.4. Tensory amplitud drgań termicznych i własności sprężyste	59
5.5. Energia sieci i ciepło właściwe	61
6. Dichroizm drgania sieciowego B_u w kryształach jednoskośnych	64
7. Oddziaływanie międzycząsteczkowe i drgania sieci w kryształach chloru	69
8. Zastosowanie funkcji 6-exp do obliczenia własności kryształów molekularnych	73

Contents

1. Introduction	3
2. Analysis of lattice vibrations	6
2.1. Numerical method	6
2.2. Group — theoretical	9
3. Adamantane	11
3.1. Lattice dynamics of the cubic phase	11
3.2. Interpretation of the phase transition	18
3.3. Lattice dynamics of the tetragonal phase	23
3.4. Lattice energy and specific heat	30
4. Acenaphthene	33
4.1. The crystal structure	33
4.2. Lattice energy	34
4.3. Lattice vibrations	36
5. Biphenyl	40
5.1. The crystal structure and group-theoretical analysis of lattice vibrations	40
5.2. Lattice vibrations in the point $\vec{q} = 0$	42
5.3. Dispersion curves and IINS spectrum	49
5.4. Tensors of amplitudes of the thermal vibrations and elastic properties	59
5.5. Lattice energy and specific heat	61
6. Infrared dichroism of lattice vibrations of the B_u species in a monocline crystal	64
7. Intermolecular interactions and lattice vibrations in chlorine crystal	69
8. Application of the 6-exp potential function to calculations of molecular crystals properties	73

Prace Naukowe
Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej

Nr 5

Studia i Materiały 4

Tadeusz Luty

Dynamika sieci kryształów molekularnych

Wrocław 1973

Prace Naukowe
Politechniki Wrocławskiej

Redaktor naczelny
Marian Kloza

Redaktor naukowy
Zdzisław Ruziewicz

Okladkę projektował
Jacek Sikorski

Opracowanie techniczne
Leszek Piątek

Redakcja Wydawnictw Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Tadeusz LUTY

Dynamika sieci kryształów molekularnych

Przedstawiono wyniki obliczeń dynamiki sieci dla kryształów: adamantanu (odmiana regularna i tetragonalna), acenaftenu i dwufenylu. Oddziaływania międzycząsteczkowe opisano funkcją $6 - \exp$ z parametrami Kitajgorodskiego oraz Połtiewa. Stwierdzono, że te ostatnie opisują zadowalająco oddziaływania w kryształach o wyższej symetrii. Wyniki obliczeń porównano z danymi eksperymentalnymi w zakresie częstości drgań sieciowych, funkcji rozkładu częstości, własności sprężystych, energii sieci i ciepła właściwego. Przemianę fazową w kryształach adamantanu zinterpretowano jako następujące po sobie przemiany pierwszego i drugiego rodzaju, a symetrię fazy niskotemperaturowej przewidziano na podstawie teorii Landau'a. Wyprowadzono wzór określający orientację wektora zmiany momentu dipolowego dla optycznego drgania translacyjnego o symetrii B_u w kryształach jednoskośnych. W ostatniej części przedstawiono wyniki obliczeń drgań sieciowych dla kryształu chloru. Stwierdzono, że opisanie oddziaływań międzycząsteczkowych w tym kryształach za pomocą funkcji $6 - \exp$ prowadzi do niestabilnego stanu kryształu (urojona częstość drgania sieciowego A_u) i konieczne jest uwzględnienie oddziaływań zwanych charge-transfer dla zapewnienia stabilności kryształu.

1. WSTĘP

Wiele zjawisk występujących w kryształach związanych jest z drganiami sieciowymi, stąd też problem dynamiki sieci ma duże znaczenie przy interpretacji i przewidywaniu własności kryształów. Należy tu wymienić wielkości termodynamiczne energia sieci, entropia, ciepło właściwe, sprężystość, oraz przewodnictwo cieplne. Drgania sieci mają również wpływ na własności elektryczne kryształów choć zagadnienie to nie jest jeszcze dobrze poznane. Interesujące są również próby interpretacji zmiany niektórych własności w zależności od temperatury z punktu widzenia drgań sieciowych. Jest nadzieją, że na podstawie

zmiany częstości i amplitud drgań sieci z temperaturą będzie można interpretować anizotropię rozszerzalności termicznej kryształów. Bardzo ciekawe są próby wyjaśnienia przemian fazowych w kryształach ferroelektryków za pomocą dynamiki sieci. Wszystkie powyżej wymienione zastosowania dynamiki sieci są uznane i docenione w kryształach związków nieorganicznych. Obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowań kryształami związków organicznych pozwala przypuszczać, że i w przypadku tych kryształów dynamika sieci znajdzie szerokie zastosowanie w interpretacji i przewidywaniu zjawisk i własności.

Teorię dynamiki sieci podał Born [1]. Stosowalność jej jest ograniczona do kryształów, dla których spełnione jest przybliżenie Born-Oppenheimera. Ruchy jąder w stanach niskoenergetycznych są ograniczone do obszaru konfiguracji równowagowej i możliwe jest stosowanie przybliżenia harmonicznego przy rozwiązywaniu problemu drgań. Idee te można stosować do kryształów molekularnych, a teoria dynamiki zostaje tu uproszczona przez dodatkowe założenie. Siły wiążące atomy w cząsteczkę są znacznie silniejsze aniżeli siły oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach. Cząsteczkę kryształu molekularnego można więc traktować jako ciało sztywne o sześciu stopniach swobody. Drgania cząsteczek związane z tymi stopniami swobody są z fizycznego punktu widzenia najbardziej interesujące, a do ich wyznaczenia konieczna jest znajomość funkcji energii potencjalnej kryształu. Doskonałym przeglądem dotychczasowych osiągnięć w dziedzinie dynamiki kryształów molekularnych jest praca Venkataramana i Sahniego [2].

Na podstawie publikacji ostatnich lat można wyróżnić trzy sposoby opisu energii oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach molekularnych. W pierwszym prace Kitajgorodskiego [3], Williamsa [4] i Połtiewa [5], energia potencjalna kryształu jest otrzymana przez zsumowanie oddziaływań opisywanych półempiryczną funkcją atom-atom, która ma postać

$$V(r) = -A \cdot r^{-6} + B \cdot \exp(-\alpha \cdot r), \quad (1)$$

gdzie r - odległość między atomami dwóch różnych cząsteczek.

W drugim sposobie (prace Craiga [6] i Masona [7]) energia wyrażona jest jako suma energii oddziaływań elektrostatycznych, dyspersyjnych i odpychających:

$$V = V_{\text{elektr}} + V_{\text{dysp}} + V_{\text{odp}}. \quad (2)$$

Energia elektrostatyczna jest obliczona jako oddziaływania pomiędzy statycznymi momentami multipolowymi cząsteczek. Oddziaływania dysper-

syjne oblicza się na podstawie wzoru Londona, używając polaryzowalności cząsteczek, zaś energia odpychania jest opisana funkcją empiryczną:

$$V_{\text{odp}} = B \exp(-\alpha \cdot r) . \quad (3)$$

W pracach Salema i współpracowników [8] energię odpychania przybliża się następującym wzorem:

$$V_{\text{odp}} = \beta \cdot \frac{S^2}{r} , \quad (4)$$

gdzie S - całka nakładania pomiędzy orbitalami rozważanych atomów, β - stała proporcjonalności.

Szersze omówienie sposobów obliczania energii oddziaływań w kryształach molekularnych przedstawiono w pracy [9]. Pokazano tam między innymi, że oddziaływania elektrostatyczne w większości kryształów molekularnych są zwykle małe (szczególnie w kryształach węglowodorów) i można je pomijać. Przeprowadzona w pracy [9] konfrontacja wyników uzyskanych za pomocą funkcji 6-exp z wynikami otrzymanymi przy użyciu bardziej skomplikowanych i teoretycznie bardziej uzasadnionych metod, przemawia za stosowaniem funkcji 6-exp łatwiejszej w zastosowaniach. Ponadto prostota tej funkcji może mieć duże znaczenie przy próbach zastosowania jej do obliczeń dotyczących kryształów skomplikowanych związków organicznych. Zanim takie próby zostaną podjęte na szerszą skalę, należy dysponować funkcjami, które dobrze opisują oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach bardziej prostych związków organicznych, dla przykładu w kryształach węglowodorów. Jednym z celów niniejszej pracy było sprawdzenie przydatności funkcji 6-exp do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych w pewnych kryształach molekularnych. Bezpośrednio widocznym skutkiem tych oddziaływań są drgania sieci, a porównanie obliczonych częstości tych drgań z eksperymentalnymi stanowi dobre kryterium poprawności przyjętego potencjału. Z tego też powodu praca niniejsza jest poświęcona zagadnieniu dynamiki sieci kryształów molekularnych.

W pracy przeprowadzono obliczenia dynamiki sieci dla kryształów następujących węglowodorów: adamantanu, acenaftenu, dwufenylu, w których nie występują oddziaływania specyficzne (wiązanie wodorowe, oddziaływania charge-transfer) i dominującą rolę odgrywają siły centralne. W przypadku, kiedy w kryształach dużą rolę odgrywają inne oddziaływania niż dyspersyjno-odpychające, funkcja 6-exp nie opisuje zadowalająco własności kryształu, co wyraźnie uwidacznia się w częstościach drgań sieciowych. Ostatni rozdział pracy, poświęcony kryształowi chlorku, ilustruje ten problem.

2. ANALIZA DRGAŃ SIECI

2.1. Metoda numeryczna

Stałe siłowe oddziaływań pomiędzy k-tą cząsteczką w l-tej komórce elementarnej (lk) i cząsteczką (l' k') są zdefiniowane za pomocą energii potencjalnej kryształu molekularnego V:

$$\phi_{ij}(lk, l' k') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_i(lk) \partial u_j(l' k')}, \quad (5)$$

gdzie u_i, u_j oznacza jedną z sześciu składowych ($u_x, u_y, u_z, u_\alpha, u_\beta, u_\gamma$) wektora przesunięcia cząsteczki $\vec{u}(lk)$; u_x jest przesunięciem cząsteczki wzdłuż osi x, u_α przedstawia zaś obrót dookoła osi x, itd.

Przed przystąpieniem do obliczeń należy dokonać wyboru odpowiedniego układu współrzędnych. W najogólniejszym przypadku mamy do wyboru:

układ osi kryształu (ortogonalizowany) a, b, c;

układ osi cząsteczki, który pokrywa się z osiami głównych momentów bezwładności.

Układ osi kryształu jest bardzo wygodny do obliczania tensorów stałych siłowych, lecz równania ruchu w tym układzie są skomplikowane przez występowanie elementów niediagonalnych tensora momentu bezwładności. Prostą postać równań ruchu otrzymujemy natomiast w układzie osi cząsteczki, lecz obliczenia tensorów stałych siłowych są skomplikowane, w szczególności obliczenia tensorów $\phi(lk, lk)$ [10]. Wynika stąd, że najwygodniej jest prowadzić obliczenia tensorów stałych siłowych w układzie osi kryształu, natomiast równania ruchu rozwiązywać w układzie osi cząsteczki.

Wychylenie cząsteczki (lk) w kryształcie spowodowane jest rozchodzeniem się w nim fali płaskiej typu:

$$\vec{u}(l, k) = \vec{u}(lk) \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r}(lk) - \omega(\vec{q}) t], \quad (6)$$

gdzie: $\omega(\vec{q})$ jest częstością kątową drgania normalnego o wektorze falowym \vec{q} . Równania ruchu dla tej cząsteczki w układzie osi momentu bezwładności są następujące:

$$m \ddot{u}_x(lk) = - \sum_{l', k', i} \phi_{xi}(lk, l' k') U_i(l' k'), \quad (7)$$

$$I_{\alpha\alpha} \ddot{u}_\alpha(lk) = - \sum_{l', k', i} \phi_{\alpha i}(lk, l' k') U_i(l' k'),$$

gdzie J_{α} - moment bezwładności cząsteczki o masie m względem osi x . Wstawiając równanie (6) do (7) otrzymujemy

$$m \omega^2 (\bar{q}) U_x(k, \bar{q}) = \sum_{k' i} M_{xi}(k, k', \bar{q}) U_i(k', \bar{q}), \quad (8)$$

$$I_{\alpha} \omega^2 (\bar{q}) U_x(k, \bar{q}) = \sum_{k, i} M_{\alpha i}(k, k', \bar{q}) U_i(k, \bar{q}),$$

gdzie

$$M_{xi} = \sum_{l'} \phi_{xi}(lk, l'k') \exp i\bar{q} [\bar{r}(l'k') - \bar{r}(lk)] \quad (9)$$

są elementami tzw. macierzy dynamicznej o wymiarze $6z \times 6z$, przy czym z jest liczbą cząsteczek w komórce elementarnej. Rozwiązania równań (8) otrzymuje się z warunku:

$$\det |M_{ij}(kk') - m_{ij} \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{ij}| = 0, \quad (10)$$

gdzie $m_{ij} = m$ dla $i = j = 1, 2, 3$; $m_{ij} = I_{\alpha}, I_{\beta}, I_{\gamma}$ odpowiednio dla $i = j = 4, 5, 6$. Dla każdej wartości wektora falowego w I strefie Brillouina otrzymujemy $6z$ wartości częstości drgań normalnych. W celu rozwiązania zagadnienia dynamiki kryształu, konieczna jest znajomość stałych siłowych zdefiniowanych wzorem (5). W niniejszej pracy zastosowano inną metodę znajdowania tensorów stałych siłowych niż stosowano dotychczas [11].

Program na maszynę cyfrową ODRA 1204 został napisany w języku ODRA-ALGOL przy użyciu następującego wzoru:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v}{\partial u_i(lk) \partial u_j(l'k')} &= \sum_{ps} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial r_{ps}} \right) \left(\frac{\partial^2 r_{ps}}{\partial u_i(lk) \partial u_j(l'k')} \right) + \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r_{ps}^2} \right) \left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_i(lk)} \right) \left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_j(l'k')} \right) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Pochodne odległości między atomami względem przesunięć cząsteczki, dla stałych siłowych translacyjno-translacyjnych są następujące:

$$\left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_i(lk)} \right) \left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_j(l'k')} \right) = - \frac{1}{r^2} r_i r_j, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 r_{ps}}{\partial u_i(lk) \partial u_j(l'k')} \right) = -\frac{1}{r^3} (\delta_{ij} r^2 - r_i r_j) \quad (13)$$

dla $i, j = 1, 2, 3$. r_i, r_j są składowymi wektora odległości między atomami, δ_{ij} - delta Kroneckera.

Przy obliczaniu stałych siłowych libracyjno-libracyjnych użyto wzorów podanych przez Walmsleya i Olivera [12]:

$$\left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_i(lk)} \right) \left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_j(l'k')} \right) = -\frac{1}{r^2} r_a r_b P, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial r_{ps}}{\partial u_i(lk) \partial u_j(l'k')} \right) = -\frac{1}{r^3} (\delta_{ab} r^2 - r_a r_b) P, \quad (15)$$

gdzie

$$P = \Lambda_{ac}(lk) \Lambda_{bd}(l'k') \varepsilon_{cie} \varepsilon_{djf} \sigma_e(lk) \sigma_f(l'k') \quad (16)$$

dla $a, b, c, d, e, f = 1, 2, 3$ oraz $i, j = 4, 5, 6$. Chcąc obliczyć stałe siłowe w układzie osi cząsteczki należy w miejsce Λ_{ac} podstawić wartości kosinusów kierunkowych. W niniejszej pracy w miejsce Λ_{ac} podstawiano macierz jednostkową i otrzymywano tensory stałych siłowych libracyjno-libracyjnych w układzie osi kryształu. $\sigma_e(lk)$ są współrzędnymi atomów w cząsteczce (lk) w układzie osi cząsteczki, zaś ε_{cie} - antysymetrycznym tensorem Levi-Civita.

Wzory dla stałych siłowych sprzężeń translacyjno-libracyjnych oraz libracyjno-translacyjnych mogą być wprost otrzymane z relacji (12) - (16).

Otrzymane z obliczeń tensory stałych siłowych w układzie osi kryształu były następnie transformowane do układu osi cząsteczki zgodnie z relacją:

$$\phi^M(lk, l'k') = \underline{A}(lk) \phi^G(lk, l'k') \tilde{\underline{A}}(l'k'). \quad (17)$$

gdzie $\underline{A}(lk)$ - macierz kosinusów kierunkowych cząsteczki (lk).

Tensory $\phi(lk, l'k')$ służyły następnie do konstrukcji macierzy dynamicznej, którą rozwiązywano dla wybranych wartości wektora falowego. Warto zaznaczyć, że macierz dynamiczna jest w ogólności macierzą hermitowską i rozwiązywano ją tworząc macierz rzeczywistą dwukrotnie wyższego rzędu [13]. Obliczenia wykonywano na maszynie cyfrowej

ODRA 1204 w Centrach Obliczeniowych Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz Politechniki Wrocławskiej. Program do obliczania tensorów stałych siłowych był uruchamiany we współpracy z mgr T. Wasiu-tyńskim^{*}, któremu autor składa serdeczne podziękowania.

2.2. Zastosowanie teorii grup

Analiza drgań sieci za pomocą teorii grup prowadzi do klasyfikacji gałęzi dyspersji zgodnie z typami symetrii, pozwala otrzymać wektory polaryzacji drgań sieciowych oraz umożliwia blokową diagonalizację macierzy dynamicznej. Zastosowanie teorii grup do analizy drgań sieci w kryształach molekularnych zostało opisane przez Chena [14] oraz zilustrowane przykładami kryształów należących do symorficznych grup przestrzennych. W niniejszej pracy przeprowadzono analizy drgań sieci dla kryształów należących do niesymorficznych grup przestrzennych (faza tetragonalna adamantanu, dwufenyl).

Równania (8) można przedstawić w postaci macierzowej:

$$\omega^2 \underline{V}(\vec{q}) = \underline{M}(\vec{q}) \underline{V}(\vec{q}), \quad (18)$$

gdzie

$$\underline{V}(\vec{q}) = [U_1(\vec{q}, 1), \dots, U_6(\vec{q}, z)] , \quad (19)$$

$U_i(\vec{q}, k)$ - amplitudy drgań translacyjnych (dla $i = 1, 2, 3$) i libracyjnych (dla $i = 4, 5, 6$). Macierz dynamiczna jest niezmiennicza ze względu na operacje symetrii grupy wektora falowego $G(\vec{q})$ [14], a stąd 6z rozwiązań $V(\vec{q}, j)$ ($j = 1 \dots 6z$) tworzy reprezentację redukowalną grupy $G(\vec{q})$. Korzystając z wzorów wyprowadzonych przez Chena, napiszemy macierze transformacji $V(\vec{q})$ dla przypadku dwóch cząsteczek w komórce elementarnej: dla elementów symorficznych grupy wektora falowego

$$A = [a_i \mid \vec{R}_1] ; \quad \vec{R}_1 = 0$$

$$\underline{S}(A, \vec{q}) = \begin{bmatrix} \lambda_{11} a & & & & & 0 \\ & \lambda_{11} a \text{ deta} & & & & \\ & & \lambda_{22} a & & & \\ 0 & & & \lambda_{22} a \text{ deta} & & \end{bmatrix} \quad (20)$$

dla elementów niesymorficznych grupy wektora falowego

^{*}) Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego.

$$A = [a_i | \bar{R}_2] ; \bar{R}_2 \neq 0$$

$$\underline{S}(A, \bar{q}) = \begin{bmatrix} 0 & \lambda_{12} a & & & \\ & \lambda_{12} a \text{ deta} & & & \\ \lambda_{21} a & & & & \\ & \lambda_{21} a \text{ deta} & & & \\ & & & & 0 \end{bmatrix}, \quad (21)$$

gdzie

$$\lambda_{ij} = [\exp(i\bar{q} \bar{R}_a)] \{ \exp[-i\bar{G}(\bar{R}_k - \bar{R}_a)] \}, \quad (22)$$

\bar{R}_a - wektor translacji związany z danym elementem grupy $G(\bar{q})$,
 $\bar{G} = 2\pi x$ (wektor sieci odwrotnej),

\bar{R}_k - wektor podsieci, do której została przetransformowana cząsteczka pod wpływem operacji symetrii grupy $G(\bar{q})$. Otrzymany w ten sposób zbiór macierzy S tworzy reprezentację redukowalną. Na podstawie twierdzenia o ortogonalności charakterów otrzymujemy, że reprezentacja nieredukowalna (j) zawarta jest w reprezentacji S , n_j razy:

$$n_j = \frac{1}{g} \sum \chi^{(j)}(A, \bar{q}) \chi(A, \bar{q}), \quad (23)$$

gdzie g - rząd grupy

$\chi^{(j)}(A, \bar{q})$ - sprzężone charaktery reprezentacji nieredukowalnej,

$\chi(A, \bar{q})$ - charaktery reprezentacji redukowalnej.

Przy użyciu wzoru (23) przeprowadzamy klasyfikację gałęzi dyspersji w kryształach.

Ponieważ $G(\bar{q})$ jest grupą symetrii kryształu, a macierze $S(A, \bar{q})$ tworzą jej redukowalną reprezentację, musi zachodzić komutacja:

$$[\underline{S}(A, \bar{q}), \underline{M}(\bar{q})] = \underline{0}. \quad (24)$$

Żądając zatem przemienności macierzy dynamicznej z macierzami S , możemy doprowadzić ją do postaci właściwej dla rozważanego wektora faliowego. Wiadomo dalej, że macierze komutujące transformują się do postaci diagonalnej za pomocą tej samej macierzy transformacji (oznaczymy ją przez $\underline{D}(\bar{q})$):

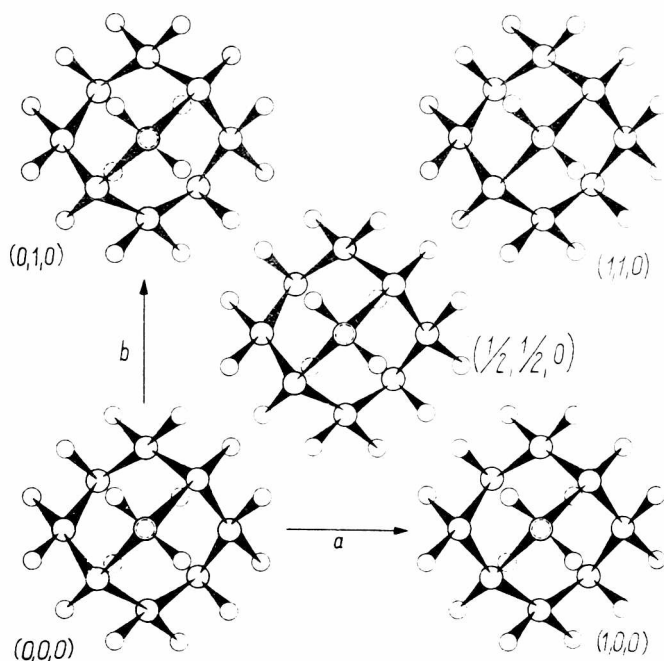
$$\begin{aligned} S(A, \bar{q}) &= \underline{D}(\bar{q}) \underline{S}(A, \bar{q}) \tilde{\underline{D}}(\bar{q}), \\ \underline{M}(\bar{q}) &= \underline{D}(\bar{q}) \underline{M}(\bar{q}) \tilde{\underline{D}}(\bar{q}). \end{aligned} \quad (25)$$

W celu znalezienia macierzy $D(\vec{q})$ należy utworzyć operatory rzutowe wg znanych wzorów [15, 16], a następnie korzystając z własności tych operatorów otrzymać wektory polaryzacji. Tak otrzymane wektory polaryzacji opisują ruchy cząsteczek w kryształach, związane z określonym typem drgania. Z fizycznego punktu widzenia wektory polaryzacji mają równie duże znaczenie jak częstości drgań sieciowych.

3. ADAMANTAN

3.1. Dynamika fazy regularnej

Adamantan ($C_{10}H_{16}$) ma dwie odmiany polimorficzne: regularną i tetragonalną. Według pomiarów kalorymetrycznych [17] temperatura przejścia fazowego wynosi 208,6 K. Struktura krystaliczna obu odmian badana była rentgenograficznie w pracach [18, 19].

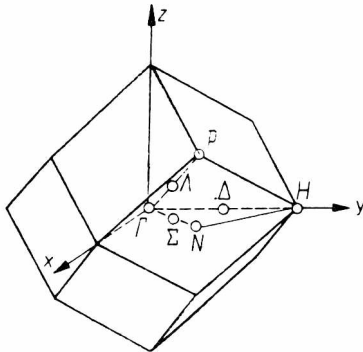


Rys. 1. Rzut struktury fazy regularnej adamantanu na płaszczyznę $[001]$

Fig. 1. Structure of cubic phase of adamantane as projected on $[001]$ plane

Cząsteczkę adamantanu można przedstawić jako oktaedr zbudowany z grup CH_2 z wbudowanym tetraedrem grup CH . W kryształach fazy regular-

nej, cząsteczki ułożone są w ten sposób, że wszystkie trzy osie główne oktaedru są równoległe do osi krystalograficznych. Rzut struktury na płaszczyznę (001) przedstawia rysunek 1. Grupą przestrzenną kryształu jest $Fm\bar{3}m (O_h^5)$, a w regularnej komórce elementarnej o stałej $a = 9,43 \text{ \AA}$ znajdują się cztery cząsteczki. Środki ciężkości cząsteczek tworzą sieć f.c.c. Rysunek 2 przedstawia strefę Brillouina dla tego



Rys. 2. Strefa Brillouina dla sieci typu f.c.c.

Fig. 2. Brillouin zone for f.c.c. lattice

go wzoru Londona:

$$A_{mn} = \frac{2}{2} \frac{a_m a_n J_m J_n}{J_m + J_n}, \quad (26)$$

gdzie a_m oraz a_n - polaryzowalności atomów m oraz n , J_m i J_n zaś potencjałami jonizacji atomów. Parametr α_{mn} znajdujący jest z wykresu zależności α_{mn} od liczby porządkowej atomu, który to wykres został otrzymany na podstawie danych o rozpraszaniu atomów gazów szlachetnych [21]. Stosując dalej warunek:

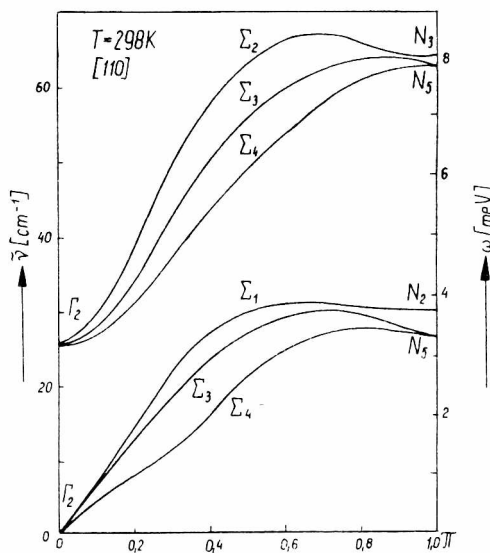
$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r_0} = 0 \quad (27)$$

określający minimum funkcji 6-exp otrzymamy parametr B_{mn} . Uzyskane tą drogą parametry dla kryształów węglowodorów podano w tabeli 1.

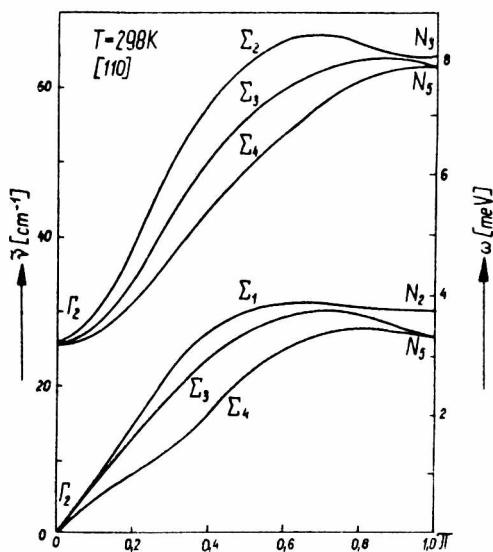
W przypadku fazy regularnej adamantanu obliczono tensory statycznych siłowych oddziaływań między cząsteczkami: $(0,0,0)$ i $(1/2,1/2,0)$ oraz $(0,0,0)$ i $(1,0,0)$. Stałe siłowe dla pozostałych par można uzys-

typu sieci. Na rysunku zaznaczono punkty (symbolika wg Kostera [20]), dla których przeprowadzono analizę drgań sieciowych. Ponieważ grupa O_h^5 jest symorficzną grupą przestrzenną, reprezentacje nieredukowalne grupy oraz odpowiednich podgrup otrzymamy z reprezentacji nieredukowalnych grup punktowych [20]. Wyniki klasyfikacji drgań za pomocą teorii grup przedstawiono na wykresach krzywych dyspersji.

Do opisu energii potencjalnej kryształu wykorzystano funkcję 6-exp z parametrami znalezionymi metodą podaną przez Połtiewa i Suchorukowa [5]. W celu znalezienia stałej oddziaływań dyspersyjnych korzysta się z przybliżone-

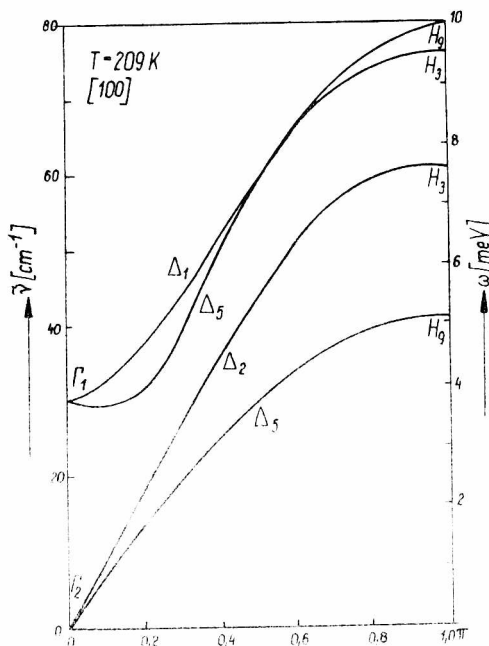


Rys. 3. Krzywe dyspersji dla kierunku [100] przy 298 K
 Fig. 3. Dispersion curves for [100] direction at 298 K



Rys. 4. Krzywe dyspersji dla kierunku [110] przy 298 K
 Fig. 4. Dispersion curves for [110] direction at 298 K

kać z tensorów $(1/2, 1/2, 0)$ i $(1,0,0)$ przy użyciu odpowiednich transformacji wynikających z symetrii kryształu.



Rys. 5. Krzywe dyspersji dla kierunku $[100]$ przy 209 K

Fig. 5. Dispersion curves for $[100]$ direction at 209 K

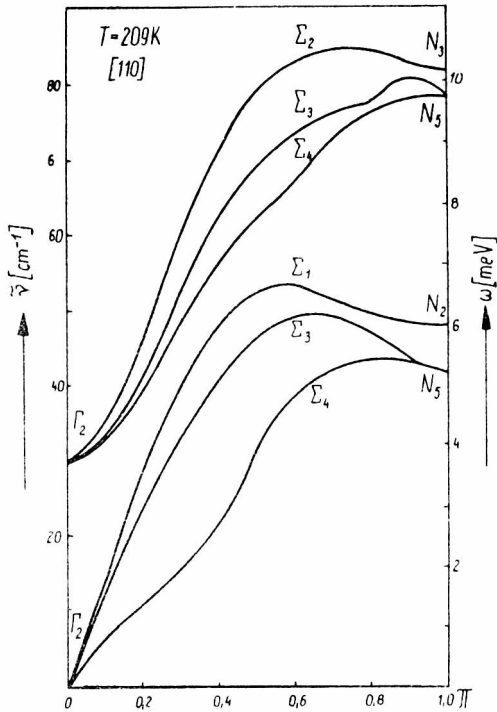
T a b e l a 1

Parametry funkcji 6-exp wg Połtiewa i Suchorukowa [5]

Oddziaływania między atomami	A [$J \cdot \text{\AA}^{-6}$]	B [J]	∞ [\AA^{-1}]
H ... H	$2,88 \cdot 10^{-19}$	$7,65 \cdot 10^{-17}$	4,54
C ... H	$8,85 \cdot 10^{-19}$	$75,51 \cdot 10^{-17}$	4,56
C ... C	$27,20 \cdot 10^{-19}$	$903,89 \cdot 10^{-17}$	4,58

Obliczenia drgań sieci wykonano dla dwóch temperatur: 298 K i 209 K. Wartości stałej sieciowej w temperaturze 209 K obliczono za pomocą znanej wartości współczynnika rozszerzalności termicznej:

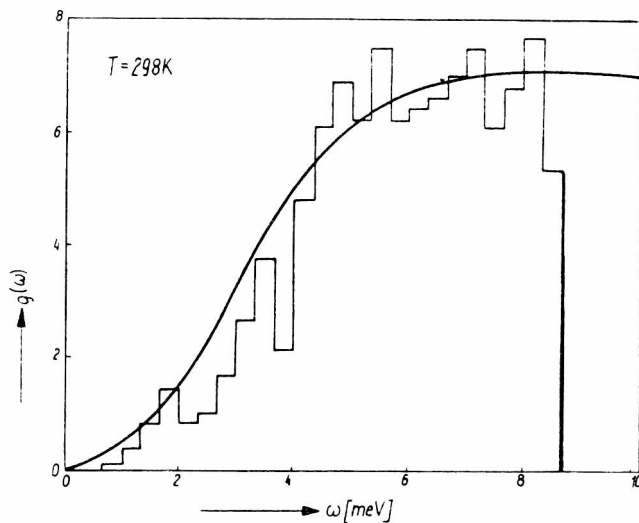
$4,4 \cdot 10^{-4} \text{ stop}^{-1}$ [22]. W każdej temperaturze obliczono relacje dyspersji dla trzech kierunków strefy Brillouina: [100], [110] i [111]. Wyniki obliczeń dla pierwszych dwóch kierunków przedstawiono na rysunkach 3-6. Kompletnie wyniki obliczeń opublikowano w pracy [23].



Rys. 6. Krzywe dyspersji dla kierunku [110] przy 209 K

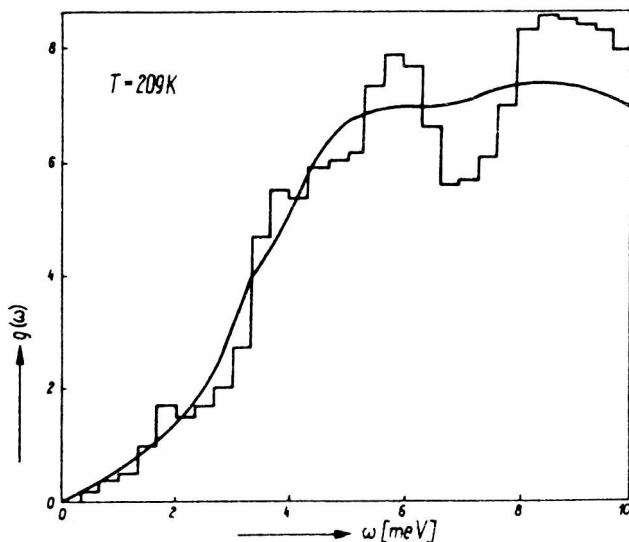
Fig. 6. Dispersion curves for [110] direction at 209 K

W literaturze niestety nie ma danych dotyczących wartości częstotliwości trzykrotnie zdegenerowanego drgania optycznego w punkcie $\vec{q} = 0$. Przeprowadzone obliczenia oparte na przyjętym modelu oddziaływań w kryształach, możemy porównać jedynie dla funkcji rozkładu częstości $g(\omega)$. Rysunku 7 i 8 przedstawiają funkcje $g(\omega)$ uzyskane eksperymentalnie oraz obliczone - w postaci histogramu. Teoretyczne funkcje $g(\omega)$ obliczono z 4000 punktów strefy Brillouina. Pomiarów wykonano metodą niespójnego, nieelastycznego rozpraszania neutronów przez Stockmeyera i Stillera [24]. Do porównania użyto zmierzonych funkcji $g(\omega)$ dla kąta rozpraszania neutronów 60° , w temperaturach 295 i 253 K.



Rys. 7. Funkcja $g(\omega)$: histogram - obliczenia dla 298 K, linia ciągła - eksperyment [24] dla 298 K

Fig. 7. $g(\omega)$ function, histogram - calculations for 298 K continuous line - experiment [24] for 298 K



Rys. 8. Funkcja $g(\omega)$, histogram - obliczenia dla 209 K, linia ciągła - eksperyment [24] dla 253 K

Fig. 8. $g(\omega)$ function: histogram - calculations for 209 K, continuous line - experiment [24] for 253 K

Dynamika sieci adamantanu w fazie regularnej była przedmiotem rozważań w trzech pracach [24-26]. W dyskusji ograniczymy się jedynie do prac eksperymentalnych, w których autorzy proponowali model dynamiki dopasowany do obserwowanych funkcji rozkładu częstotliwości. W obecnie proponowanym modelu przyjęto konkretny rodzaj oddziaływań między cząsteczkami, tj. oddziaływania Van der Waalsa i odpychające opisane funkcją 6-exp, a parametry tej funkcji traktowano jako charakterystyczne dla danej pary atomów. W modelu tym nie stosowano żadnego parametru dobieralnego. Dobra zgodność obliczeń z eksperymentem, widoczna na rysunkach 7 i 8, pozwala stwierdzić, że proponowany model jest poprawny. Znalezione wartości częstości trzykrotnie zdegenerowanego drgania optycznego przy $\vec{q} = 0$ są dość niskie: 26 cm^{-1} (298 K) i $29,5 \text{ cm}^{-1}$ (209 K) i zgadzają się z szacowanymi w [25] częstościami libracji cząsteczki adamantanu.

Wartość częstości libracji 26 cm^{-1} można porównać z częstością obliczoną według wzoru:

$$\tilde{\nu} = \sqrt{\frac{kT}{4\pi^2 J \Theta c^2}} \quad (28)$$

przy znajomości amplitudy Θ drgań termicznych cząsteczki. Wartość ta jest według [18] równa 8° . Obliczona według powyższego wzoru częstość drgania libracyjnego wynosi 29 cm^{-1} i dobrze się zgadza z częstością 26 cm^{-1} .

W zakończeniu można stwierdzić, że przyjęcie oddziaływań dyspersyjnych i odpychających, opisanych funkcją 6-exp z parametrami według Połtiewa, jako dominujących w kryształach adamantanu, jest poprawne. Stwierdzamy dalej, że założenie przybliżenia harmonicznego jest spełnione dla rozważanego kryształu. Quasiswobodne ruchy rotacyjne (ang. jumps), jakie cząsteczki adamantanu wykonują w fazie regularnej, tj. przeskoki od jednego położenia równowagi do drugiego, mają częstości bardzo niskie. Słuszność przybliżenia harmonicznego w odniesieniu do drgań sieci w fazie regularnej można zinterpretować jako brak sprzężenia pomiędzy drganiami sieci a przeskokami cząsteczek. W ten sposób model ciała sztywnego powiązany z przybliżeniem harmonicznym w kryształach molekularnych, zaniedbuje nie tylko drgania wewnątrzcząsteczkowe lecz również drgania o dużych amplitudach całych cząsteczek. Obliczenia przeprowadzone dla fazy regularnej adamantanu wskazują, że model taki daje dobre rezultaty.

3.2. Interpretacja przemiany fazowej

W fazie regularnej cząsteczki adamantanu wykonują więc quasiswobodne ruchy rotacyjne polegające na przeskokach (o kąt $\pi/2$) pomiędzy położeniami równowagowymi. Wskutek tych przeskoków, węzły sieci mają symetrię podwyższoną o centrum inwersji, a kryształ należy do grupy O_h^5 . W fazie niskotemperaturowej cząsteczki nie wykonują tych ruchów, kryształ należy do układu tetragonalnego, grupa przestrzenna D_{2d}^4 [18]. Niniejszy rozdział przedstawia próbę zastosowania teorii Landaua [27] do przejścia fazowego w kryształach adamantanu.

Na podstawie faktów doświadczalnych można przypuszczać, że czynnikiem decydującym o wystąpieniu przemiany fazowej są przeskoki cząsteczek, powodujące rotacyjny nieporządek w fazie regularnej, a znikające w fazie tetragonalnej. Zahamowanie quasiswobodnej rotacji cząsteczek powoduje jedynie zniesienie centrum symetrii i w konsekwencji zmianę symetrii kryształu w fazie nieuporządkowanej O_h^5 do uporządkowanej T_d^2 . W celu wyjaśnienia przemiany $O_h^5 \rightarrow D_{2d}^4$ przyjmujemy następującą hipotezę. W pobliżu temperatury przejścia fazowego (208,6 K) cząsteczki adamantanu przestają wykonywać quasiswobodne ruchy rotacyjne dookoła swego położenia równowagi, wskutek zbyt małej energii termicznej. Powoduje to uporządkowanie cząsteczek i zmianę symetrii kryształu do grupy T_d^2 . Przemiana $O_h^5 \rightarrow T_d^2$ jest przemianą pierwszego rodzaju, typu nieporządek-porządek i towarzyszy jej skokowa zmiana gęstości kryształu. Zmiana zaś symetrii $T_d^2 \rightarrow D_{2d}^4$ jest przemianą drugiego rodzaju, której towarzyszy liniowa zmiana gęstości i która musi być związana ze zmianą innego parametru. Parametr ten powinien transformować się zgodnie z reprezentacją nieredukowalną, z którą związana jest taka właśnie zmiana symetrii. Landau stwierdził, że zmiana symetrii kryształu przy przejściu fazowym może być związana jedynie z tymi nieprzywiedlnymi reprezentacjami rzeczywistymi $T = \tau$ i tymi fizycznie nieprzywiedlnymi reprezentacjami $T = \tau + \tau^*$, które czynią za-
dość dwóm warunkom [16]:

1. Antysymetryczny kwadrat reprezentacji T , $\{T\}^2$ - nie ma ani jednej reprezentacji wspólnej z reprezentacją wektorową,
2. Symetryczny sześciąt reprezentacji T , $[T]^3$ - nie zawiera reprezentacji jednostkowej.

Reprezentacje spełniające powyższe warunki nazywa się reprezentacjami aktywnymi.

Grupa przestrzenna T_d^2 należy do sieci typu f.c.c., której pierwsza strefa Brillouina została przedstawiona na rysunku 2. Wektorami podstawowymi są:

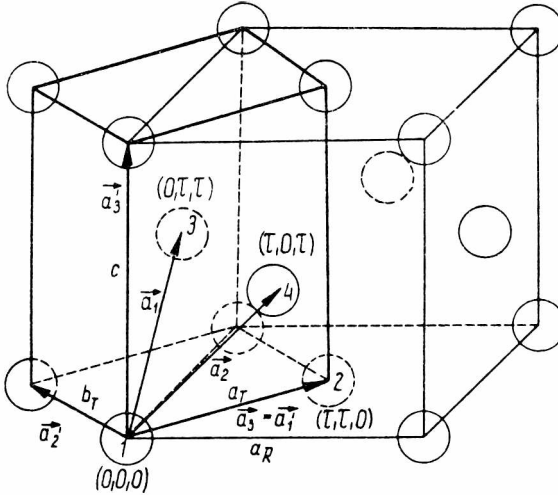
$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (0, \tau, \tau), \\ \vec{a}_2 &= (\tau, 0, \tau), \\ \vec{a}_3 &= (\tau, \tau, 0),\end{aligned}$$

gdzie 2τ - period komórki elementarnej.

Na podstawie badań rentgenograficznych [18] można znaleźć związki pomiędzy periodami komórek elementarnych fazy regularnej (a_G) i tetragonalnej (a_T, c_T):

$$\begin{aligned}a_T &= \frac{a_G}{\sqrt{2}}, \\ c_T &= a_G.\end{aligned}$$

Związki te ilustruje rysunek 9.



Rys. 9. Powstawanie komórki elementarnej fazy tetragonalnej adamantanu z fazy kubicznej

Fig. 9. A diagram illustrating the formation of the tetragonal unit cell of adamantane from the cubic cell

Z wzajemnych relacji między periodami komórek elementarnych można wnosić, że zmiana symetrii translacyjnej kryształu będzie możliwa, jeżeli parametr przejścia fazowego będzie transformował się zgodnie z którąś reprezentacją nieredukowalną grupy wektora falowego $\vec{q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$. Elementami grupy $G(\vec{q})$ będą wszystkie te elementy symetrii:

$$\{a_i | \vec{t}\}; \quad \vec{t} = m_1 \cdot \vec{a}_1 + m_2 \cdot \vec{a}_2 + m_3 \cdot \vec{a}_3$$

grupy T_d^2 , które spełniają warunek

$$\underline{a} \bar{q} = \bar{q} + \bar{b}, \quad (29)$$

gdzie \bar{b} - wektor sieci odwrotnej. Zgodnie z powyższym warunkiem do grupy $G(\bar{q})$ należą następujące elementy symetrii:

$$\begin{aligned} \{E | \bar{t}\}; & \quad \{S_4^2 | \bar{t}\}; \\ & \quad \{(S_4^2)^2 | \bar{t}\}; \\ & \quad \{(S_4^2)^{-1} | \bar{E}\}; \end{aligned}$$

$$\{\sigma_v(x+y) | \bar{t}\}; \quad \{\sigma_v(x-y) | \bar{t}\}; \quad \{c_2^x | \bar{t}\}; \quad \{c_2^y | \bar{t}\}.$$

Tabela 2 podaje reprezentacje nieredukowalne, τ_1 , grupy wektora falowego $G(\bar{q})$, izomorficznej z grupą punktową D_{2d} . Posługując się kryterium rzeczywistości reprezentacji [16] stwierdzamy, że wszystkie reprezentacje są rzeczywiste. Ponadto, wszystkie reprezentacje, prócz reprezentacji jednostkowej τ_1 , czynią zadość warunkom 1 i 2; są więc aktywne. Zbadamy teraz jakie zmiany symetrii kryształu mogą być związane z reprezentacjami $\tau_5, \tau_4, \tau_3, \tau_2$.

T a b e l a 2

Reprezentacje nieprzywiedlne grupy wektora falowego $\bar{q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$

Reprezentacje	$\{E 0\}$	$\{S_4^2 0\}$	$\{(S_4^2)^2 0\}$	$\{(S_4^2)^{-1} 0\}$	$\{\sigma_v(x+y) 0\}$	$\{c_2^x 0\}$	$\{\sigma_v(x-y) 0\}$	$\{c_2^y 0\}$
τ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
τ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
τ_3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
τ_4	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
τ_5	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

Na podstawie tabeli 2 stwierdzamy, że reprezentacje τ_5, τ_4, τ_3 powodują następujące zmiany symetrii:

$$\begin{aligned} \tau_5 &: T_d^2 \rightarrow C_{2v}^{12}, \\ \tau_4 &: T_d^2 \rightarrow D_2^1, \\ \tau_3 &: T_d^2 \rightarrow C_{2v}^1. \end{aligned}$$

Bardziej szczegółowo przeanalizujemy zmiany symetrii związane z reprezentacją τ_2 . Ponieważ jest ona jednowymiarowa, gęstość kryształu po przemianie fazowej wynosi

$$\varrho(\mathbf{r}) = \varrho_0(\mathbf{r}) + c \varphi(\mathbf{r}) , \quad (30)$$

gdzie $\varrho(\mathbf{r})$ - gęstość kryształu przed przemianą, funkcja $\varphi(\mathbf{r})$ powinna się transformować zgodnie z reprezentacją τ_2 . Grupa przestrzenna kryształu po przemianie będzie zawierała wszystkie te elementy symetrii, które nie zmieniają funkcji $\varphi(\mathbf{r})$. Przy translacjach

$$\vec{t} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$$

funkcja $\varphi(\mathbf{r})$ zostaje pomnożona przez

$$e^{i\vec{q}(m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3)} = (-1)^{(m_1 + m_2 + 2m_3)} .$$

Translacje podstawowe w nowej fazie muszą zatem aby funkcja $\varphi(\mathbf{r})$ nie uległa zmianie spełniać następujący warunek:

$$m_1 + m_2 + 2m_3 = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$$

Za wektory podstawowe $(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3)$ kryształu po przejściu fazowym można przyjąć:

$$\begin{aligned} \vec{a}'_1 &= \vec{a}_3 , \\ \vec{a}'_2 &= \vec{a}_1 - \vec{a}_2 , \\ \vec{a}'_3 &= \vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3 . \end{aligned}$$

Wektory \vec{a}'_i są ortogonalne, a ich długości odpowiadają periodom komórki tetragonalnej (rysunek 9).

Z pomocą tabeli 2 stwierdzamy dalej, że funkcja $\varphi(\mathbf{r})$ nie ulega zmianie pod wpływem następujących elementów symetrii:

$$\{E | 0\} ; \quad \{S_4^z | 0\} ; \quad \{(S_4^z)^2 | 0\} ; \quad \{(S_4^z)^{-1} | 0\}$$

oraz

$$\{G_v(x+y) | \vec{a}'_1\} ; \quad \{G_v(x-y) | \vec{a}'_1\} ; \quad \{c_2^x | \vec{a}'_1\} ; \quad \{c_2^y | \vec{a}'_1\} ,$$

ponieważ

$$\tau_2 \{c_2^y | \vec{a}'_1\} \varphi(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{a}'_1} = \varphi(\mathbf{r}) .$$

Reprezentacja τ_2 daje więc zmianę symetrii: $T_d^2 \rightarrow D_{2d}^4$. Kryształ nowej fazy tetragonalnej posiada cztery elementy symetrii niesymorficzne związane z translacjami

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a'_1}{2}, \frac{a'_2}{2}, \frac{a'_3}{2} \right).$$

Parametr przemiany fazowej w kryształach adamantanu powinien transformować się zgodnie z reprezentacją τ_2 grupy wektora falowego $\vec{q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$. Parametrem tym może być amplituda drgania sieciowego o symetrii τ_2 (wg symboliki przyjętej w poprzednim rozdziale - drganie N_2). Posługując się metodą operatorów rzutowych, znajdujemy wektory polaryzacji tego drgania, dla czterech cząsteczek w komórce elementarnej (oznaczonych na rysunku 9):

$$\begin{array}{cccc} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ +\theta_z \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\theta_z \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\theta_z \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ +\theta_z \end{bmatrix} \\ (0,0,0) & (0,\tau,\tau) & (\tau,0,\tau) & (\tau,\tau,0) \end{array}$$

Wynika stąd, że drganie N_2 jest drganiem torsyjnym, w czasie którego cząsteczki leżące w płaszczyźnie (001) wykonują ruchy obrotowe w stronę przeciwną niż pozostałe dwie. "Zamrożony" model tego drgania powinien odpowiadać strukturze kryształu po przejściu fazowym [28]. Tak jest w istocie, o czym świadczy porównanie powyższych wektorów polaryzacji ze strukturą fazy tetragonalnej, znaną z badań rentgenograficznych [18]. Kąt o jaki obróca się cząsteczki w porównaniu z położeniami w fazie regularnej, wynosi 9° .

Przemianę fazową w kryształach adamantanu, której towarzyszy skokowa zmiana gęstości i która jest przemianą pierwszego rodzaju, na co wskazuje eksperyment [17], zinterpretowaliśmy jako proces składający się z dwóch stadiów:

1. Przemiany pierwszego rodzaju z utworzeniem uporządkowanej, lecz niestabilnej struktury T_d^2 .

2. Przemianę drugiego rodzaju polegającą na przejściu struktury T_d^2 do fazy tetragonalnej o symetrii D_{2d}^4 .

Ten ostatni proces jest wynikiem niestabilności sieci T_d^2 względem drgania sieciowego o symetrii $\tau_2(N_2)$ w punkcie $q = (\pi/a, \pi/a, 0)$ (N). Częstość tego drgania powinna się dość silnie zmieniać z temperaturą w pobliżu temperatury przejścia. Dlatego obliczona w poprzednim rozdziale częstość drgania N_2 w temperaturze 209 K, w przybliżeniu harmonicznym, nie będzie odpowiadała rzeczywistości. Niestabilność struktury T_d^2 względem drgania N_2 należy rozumieć w ten sposób, że oddziaływania międzycząsteczkowe w tej strukturze są takie, iż częstość drgania N_2 w temperaturze przemiany fazowej staje się równa zero i przy dalszym obniżaniu temperatury przyjęłaby wartość urojoną. W tej sytuacji musi ulec zmianie symetria kryształu, aby wszystkie drgania sieciowe miały częstości rzeczywiste. Eksperymentalne potwierdzenie przedstawionej tutaj hipotezy wymagałoby bardzo trudnych pomiarów rozpraszania spójnego neutronów na monokryształe zdeuterowanego adamantanu w zależności od temperatury. Pomiaru takie miały być przeprowadzone w Chalk River Nuclear Laboratory [2, 29], lecz wyniki nie są jeszcze znane.

3.3. Dynamika fazy tetragonalnej

Na rysunku 10 przedstawiono strefę Brillouina dla fazy tetragonalnej adamantanu. Obliczenia przeprowadzono dla zaznaczonych punktów i linii (symbolika wg Kostera [20]). Szczegółową analizę drgań za pomocą teorii grup przeprowadzono w pracy [30]. Podano tam również wektory polaryzacji wybranych drgań sieciowych.

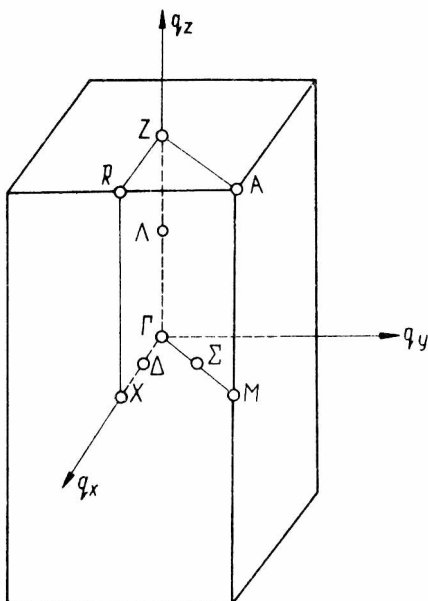
Podobnie jak w przypadku fazy regularnej, do obliczeń użyto funkcji 6-exp z parametrami Foitiewa [5]. Szczegółowy opis obliczeń oraz symetrie tensorów stałych siłowych zostały opublikowane w pracy [31].

Obliczenia krzywych dyspersji przeprowadzono dla następujących kierunków: [100], [001], [110], [011]. Wyniki przedstawiono na rysunkach 11-14.

Większość krzywych dyspersji jest płaska, w szczególności krzywe dyspersji drgań libracyjnych. Jedynie drganie translacyjne optyczne, o polaryzacji równoległej do osi c kryształu, ma silną dyspersję. Duża wartość częstości tego drgania (Γ_2) w punkcie $\bar{q} = 0$, świadczy o silnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych wzdłuż osi c . Do podobnego wniosku doszli autorzy pracy [15] badając strukturę fazy tetragonalnej.

Brak pomiarów optycznych drgań sieciowych w punkcie $\bar{q} = 0$ metodami spektroskopii optycznej uniemożliwia bezpośrednie porównanie wy-

ników obliczeń z doświadczeniem W literaturze brak również danych dotyczących wartości amplitud drgań termicznych cząsteczek.

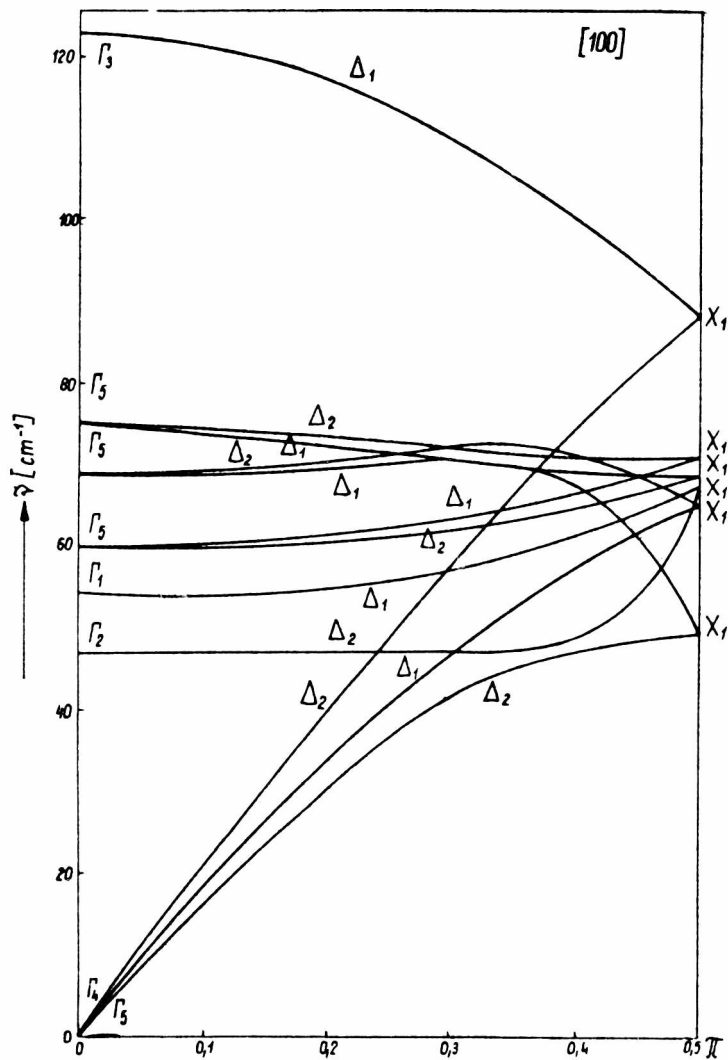


Rys. 10. Strefa Brillouina dla fazy tetragonalnej adamantanu

Fig. 10. Brillouin zone for the tetragonal phase of adamantane

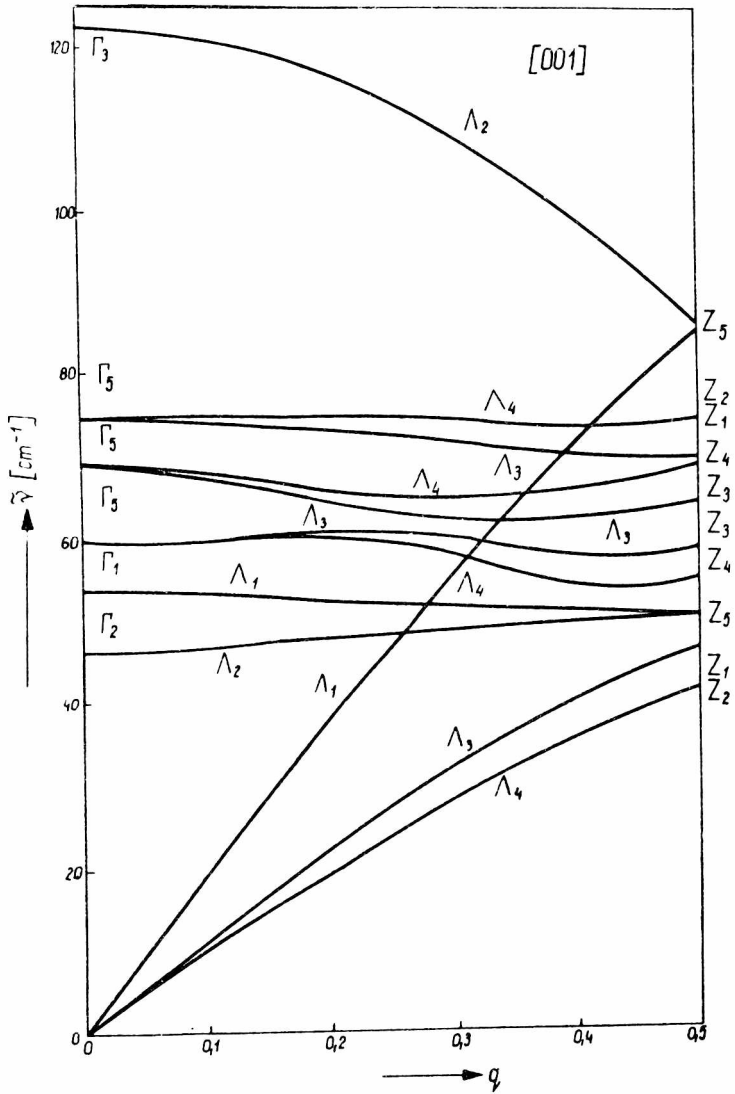
Zwiększone upakowanie cząsteczek w fazie tetragonalnej powoduje, że średnia częstość drgania libracyjnego dookoła osi c ($\Gamma_1 = 46,5$ i $\Gamma_2 = 54 \text{ cm}^{-1}$) jest znacznie wyższa niż w tej samej temperaturze dla fazy regularnej - $29,5 \text{ cm}^{-1}$.

Na podstawie znanych krzywych dyspersji obliczono funkcję rozkładu częstości. Rysunek 15 przedstawia porównanie obliczeń (histogram) dla temperatury 208 K z wynikami pomiaru Stockmeyera i Stillera [24] przeprowadzonego w 198 K. Duże natężenie centralnego pasma w widmie $g(\omega)$ jest spowodowane głównie słabą dyspersją drgań libracyjnych. Pasma to nie pochodzą jednak wyłącznie od drgań libracyjnych; pewien udział dają również drgania translacyjne (optyczne i akustyczne) z wyjątkiem translacji wzdłuż osi c kryształu. Drugie pasmo, obserwowane przy około 110 cm^{-1} , jest wynikiem optycznego drgania translacyjnego Γ_3 .



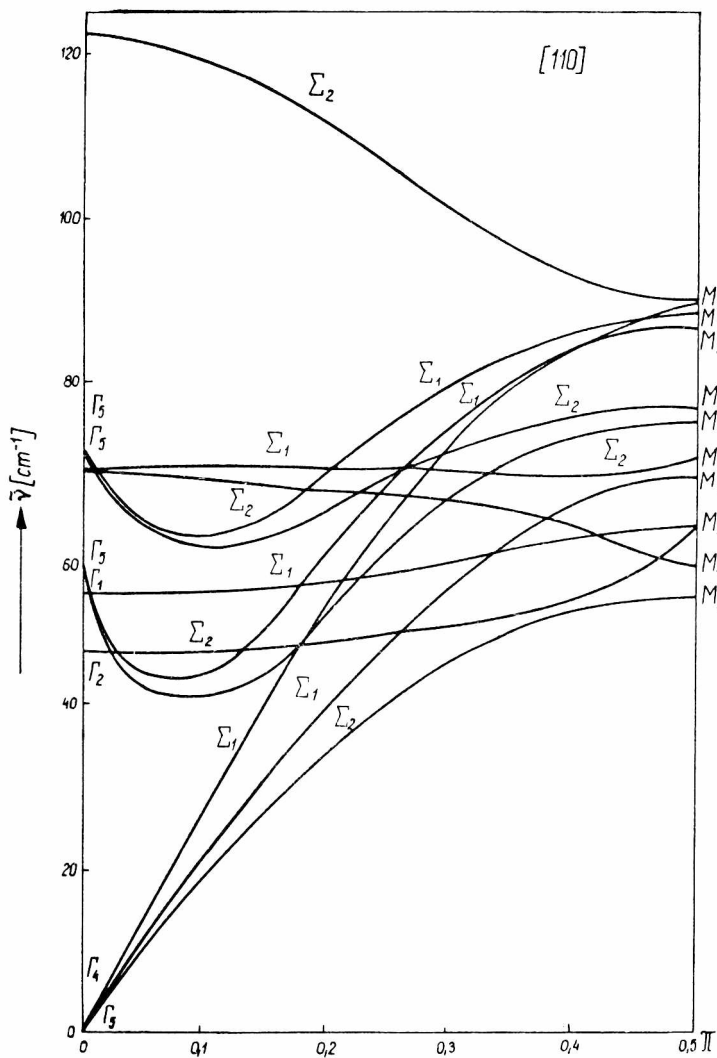
Rys. 11. Krzywe dyspersji dla kierunku [100]

Fig. 11. Dispersion curves for [100] direction



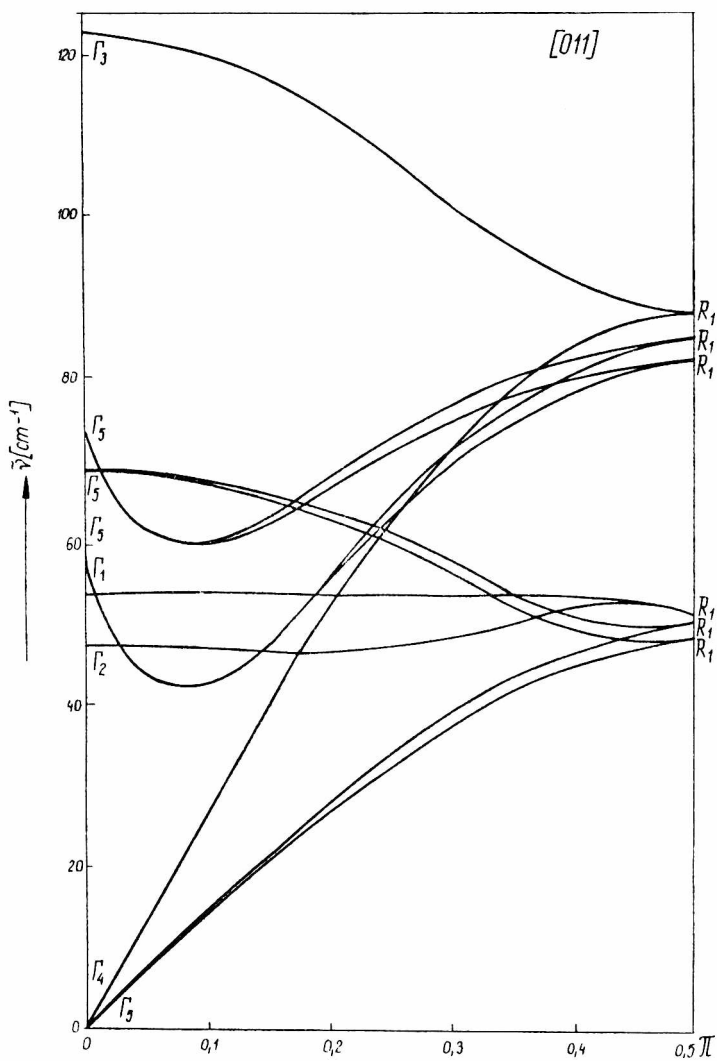
Rys. 12. Krzywe dyspersji dla kierunku [001]

Fig. 12. Dispersion curves for [001] direction



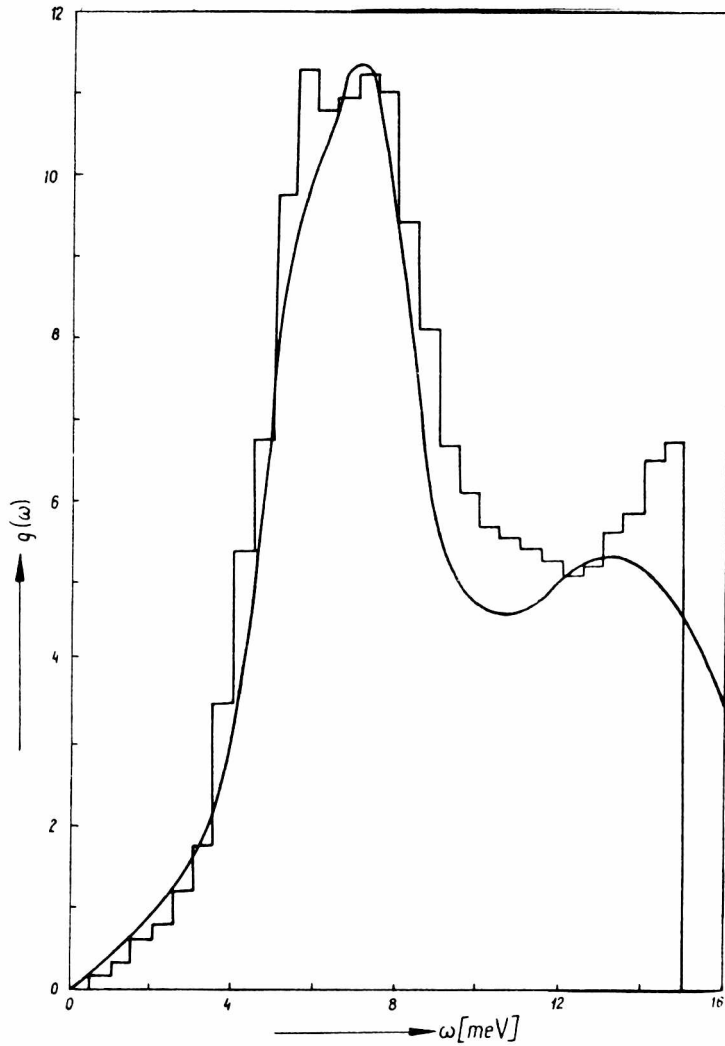
Rys. 13. Krzywe dyspersji dla kierunku [110]

Fig. 13. Dispersion curves for [110] direction



Rys. 14. Krzywe dyspersji dla kierunku [011]

Fig. 14. Dispersion curves for [011] direction



Rys. 15. Funkcja rozkładu częstości dla fazy tetragonalnej adamantanu, histogram - obliczenia, linia ciągła - eksperyment [24]

Fig. 15. Frequency distribution function for tetragonal phase of adamantane, histogram - calculations, continuous line - experiment [24]

Przyjęty model oddziaływań w kryształach adamantanu daje dobre rezultaty w problemie dynamiki sieci, przy czym w zakresie widma $g(\omega)$ otrzymuje się bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem. Pozwala to rokować pewne nadzieje na uzyskanie tą drogą dobrych wyników w zakresie pewnych wielkości termodynamicznych obu odmian polimorficznych.

3.4. Energia sieci i ciepło właściwe

Przy użyciu potencjału 6-exp obliczono energię sieci kryształu adamantanu w fazie regularnej i tetragonalnej. Energia sieci V jest związana z ciepłem sublimacji następującą relacją:

$$\Delta H_{\text{subl}} = -\frac{V}{2}. \quad (31)$$

Obliczone ciepło sublimacji dla fazy regularnej odpowiada strukturze uporządkowanej T_d^2 , ponieważ założono, że cząsteczki zajmują sztywne położenia. Otrzymano następujące wartości ciepła sublimacji dla struktur T_d^2 (w temperaturze 209 K) i D_{2d}^4 :

$$\Delta H_{\text{subl}}(T_d^2) = 4,74 \cdot 10^4 \text{ J/mol (11,3 kcal/mol)},$$

$$\Delta H_{\text{subl}}(D_{2d}^4) = 6,20 \cdot 10^4 \text{ J/mol (14,8 kcal/mol)}.$$

Eksperymentalna wartość ciepła sublimacji dla fazy wysokotemperaturowej wynosi $5,36 \cdot 10^4$ J/mol [32] i odnosi się do struktury O_h^5 , charakteryzującej się rotacyjnym nieuporządkowaniem. W celu porównania wartości eksperymentalnej z obliczoną, posłużymy się następującym związkiem:

$$\Delta H_{\text{subl}}(O_h^5) = \Delta H_{\text{subl}}(D_{2d}^4) + \Delta H(D_{2d}^4 \rightarrow T_d^2) + \Delta H(T_d^2 \rightarrow O_h^5), \quad (32)$$

gdzie $\Delta H(D_{2d}^4 \rightarrow T_d^2)$ - ciepło przemiany fazowej do stanu uporządkowanego w fazie regularnej i według naszych obliczeń wynosi $1,47 \cdot 10^4$ J/mol. $\Delta H(T_d^2 \rightarrow O_h^5)$ jest ciepłem potrzebnym do uruchomienia quasi-swobodnej rotacji cząsteczek, czyli efektem przemiany fazowej pierwszego rodzaju: porządek-nieporządek. Maksymalna wartość tego ciepła jest równa barierze rotacji cząsteczek adamantanu w fazie regularnej. Obliczona bariera rotacji wynosi $0,88 \cdot 10^4$ J/mol. Posługując się powyższym równaniem obliczymy ciepło sublimacji dla fazy regularnej O_h^5 :

$$\Delta H_{\text{subl}}(0_h^5) = 5,6 \cdot 10^4 \text{ J/mol (13,4 kcal/mol) ,}$$

które dobrze się zgadza z wartością eksperymentalną [3].

Zgodnie z hipotezą dotyczącą mechanizmu przemiany fazowej przedstawionej w punkcie 2 niniejszego rozdziału, ciepło przemiany fazowej w adamantanie składa się z dwóch efektów:

$$\Delta H_{p.f} = \Delta H(D_{2d}^4 \rightarrow T_d^2) + \Delta H(T_d^2 \rightarrow 0_h^5) = 0,59 \cdot 10^4 \text{ J/mol (1,4 kcal/mol).} \quad (33)$$

Obliczona wartość dobrze się zgadza z oszacowaną przez Westruma i współpracowników [17], na podstawie pomiarów kalorymetrycznych, minimalną wartością ciepła przemiany fazowej, równą $3,35 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$.

Ciepło właściwe C_V kryształu adamantanu obliczono według wzoru

$$C_V = \sum_{i=1}^{72} \frac{\hbar^2 \omega_i^2}{KT^2} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{KT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{KT}\right) - 1\right]^2} + \frac{1}{KT^2} \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega^2 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{KT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\hbar \omega}{KT}\right) - 1\right]^2} g(\omega) d\omega . \quad (34)$$

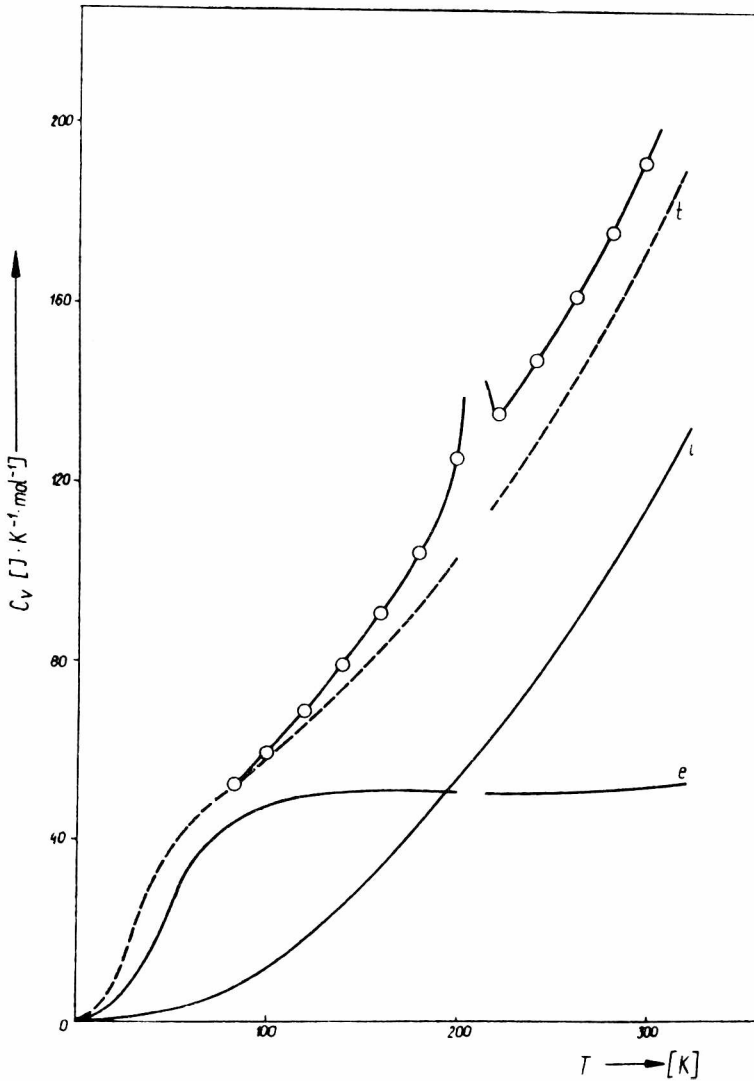
Pierwszy wyraz przedstawia wkład do C_V drgań wewnętrznych traktowanych jako oscylatory Einsteina, drugi - udział drgań sieci. Przy obliczeniach tego udziału podstawiano do wzoru funkcje $g(\omega)$ odpowiednio dla fazy regularnej i tetragonalnej. Wartości częstości 72 drgań wewnętrznych zaczerpnięto z pracy [3]. Rysunek 16 przedstawia zależność $C_V = f(T)$ z rozbiciem na część wewnątrzcząsteczkową i tzw. międzycząsteczkową. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami pomiarów C_p [17]. W zakresie trwałości fazy tetragonalnej, wartości C_p można obliczyć przy użyciu wzoru Lorda [34]:

$$C_p - C_V = a \cdot T \cdot C_V^2 . \quad (35)$$

Doskonałą zgodność z eksperymentem otrzymuje się dla wartości parametru $a = 6,35 \cdot 10^{-13} \text{ mol/J}$.

W zakresie występowania fazy regularnej obserwuje się stałą (niezależną od temperatury) różnicę $C_p - C_V$. Ponieważ obliczenia prowadzono dla sztywnej struktury typu T_d^2 , różnica $C_p - C_V$ wynosząca 18,4 J/K mol może być zinterpretowana jako wynik rotacyjnego nieuporządkowania cząsteczek w fazie wysokotemperaturowej.

Kryształ adamantanu był dotychczas trzykrotnie obiektem obliczeń za pomocą potencjału 6-exp. Williams [4] na podstawie danych do-



Rys. 16. Krzywe $C_v - T$ dla kryształu adamantanu, ilustrujące udział różnych drgań w C_v . Krzywa e - udział drgań wewnętrznych, t - obliczone C_v , —○— - oznacza funkcję eksperymentalną C_p wg [17]

Fig. 16. A set of $C_v - T$ curves for the adamantane crystal illustrating the contribution of various vibrations, to C_v . Curve e:- lattice modes only, curve i: - internal modes only, t: total —○— -indicate experimental function of C_p , according to Ref. [17]

tyczących struktury fazy tetragonalnej dobrał parametr funkcji dla oddziaływań C...C, C...H, H...H. Parametrów tych użył następnie Dows [32] do obliczenia rozszczepień pasm absorpcyjnych w podczerwieni oraz ciepła sublimacji obu odmian oraz ciepła przemiany fazowej. Otrzymane rezultaty są również bardzo bliskie danym eksperymentalnym. Wynika stąd, że obliczane wielkości dla kryształu adamantanu bardzo słabo zależą od parametrów funkcji 6-exp. Potwierdza to praca Liquori [35], w której obliczono parametry (kąt reorientacji cząsteczki i stałe sieciowe) równowagowej struktury fazy tetragonalnej, używając kilku zbiorów parametrów funkcji potencjalnej. Okazało się, że bez względu na wybór parametrów, kąt reorientacji, dla którego energia osiągała minimum, wynosił 8° . Być może jest to wynikiem bardzo wysokiej symetrii cząsteczki i kryształu adamantanu. W tej sytuacji wydaje się celowe sprawdzenie parametrów Połtiewa na kryształach o niższej symetrii. Obliczenia takie przeprowadzono dla kryształu dwufenylu i przedstawiono je w rozdziale V.

W rozdziale IV przedstawiono wyniki obliczeń dla kryształu acenaftenu, stosując funkcję 6-exp z parametrami Kitajgorodskiego [3]. Parametry te, choć otrzymane na drodze czysto empirycznej, dały jednak bardzo dobre rezultaty w obliczeniach dla kryształów naftalenu i antracenu [11].

4. ACENAFTEN

4.1. Struktura kryształu

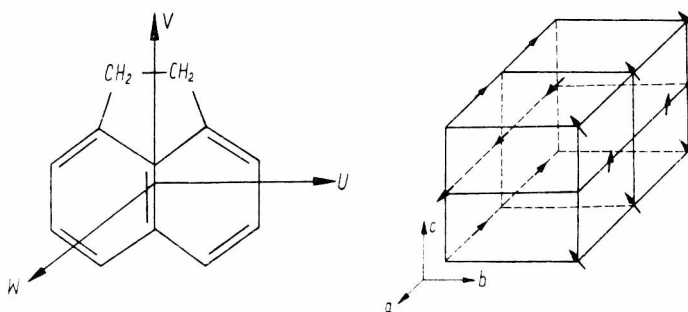
Acenaften ($C_{12}H_{10}$) krystalizuje w układzie ortorombowym - grupa przestrzenna C_{2v}^2 ($Pcm2_1$) [36]. Komórka elementarna, zawierająca cztery płaskie cząsteczki, ma następujące elementy symetrii: płaszczyzną zwierciadlaną $\sigma^{(ab)}$, dwukrotną oś śrubową $C_2^{(b)}$ oraz płaszczyzną poslizgu $\sigma^{(bc)}$. Rysunek 17 przedstawia cząsteczkę acenaftenu z zaznaczonym układem osi momentu bezwładności oraz strukturę kryształu ze schematycznie zaznaczonymi cząsteczkami. Jak widać z rysunku cząsteczki tworzą w kryształach dwie krystalograficznie niezależne podsieci.

Dla kryształu acenaftenu wykonano następujące obliczenia:

- zmiany energii sieci ze zmianą orientacji cząsteczek,
- dynamiki sieci dla kierunku [001].

4.2. Energia sieci

Energia sieci kryształu acenaftenu została obliczona przy użyciu parametrów Kitajgorodskiego [3] w funkcji 6-exp. Wartości parametrów zebrano w tabeli 3. Przeprowadzono obliczenia w celu sprawdzenia



Rys. 17. Układ głównych osi momentu bezwładności dla cząstki acenaftenu oraz schematyczne przedstawienie struktury kryształu

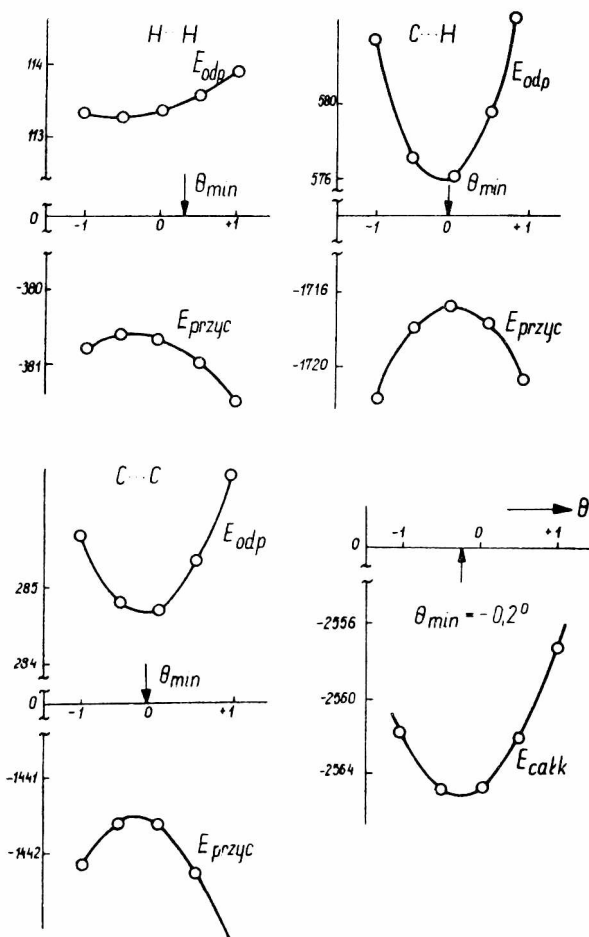
Fig. 17. The principal axes of inertia of the acenaphthene molecule and the crystal structure (schematic)

czy minimum obliczonej energii sieci odpowiada strukturze równowagowej (rzeczywistej) oraz stwierdzenie, jakiego typu oddziaływania decydują o orientacji cząsteczek w kryształach. Wychodząc ze znanej z analizy rentgenograficznej [36] orientacji cząsteczek, obliczono wartości energii odpychania i przyciągania, wychylając cząsteczki dookoła osi U o kąty od $-1,0^\circ$ do $+1,0^\circ$. Obroty cząsteczek były tak realizowane, aby komórka elementarna zachowała symetrię C_{2v}^2 . Na rysunku 18

T a b e l a 3

Parametry funkcji 6-exp wg Kitajgorodskiego 3

Oddziaływania między atomami	A [J·Å ⁻⁶]	B [J]	α [Å ⁻¹]
H···H	$3,89 \cdot 10^{-19}$	$28,78 \cdot 10^{-17}$	4,86
C···H	$10,46 \cdot 10^{-19}$	$28,78 \cdot 10^{-17}$	4,12
C···C	$24,44 \cdot 10^{-19}$	$28,78 \cdot 10^{-17}$	3,58



Rys. 18. Zmiany energii (10^{-22} J) różnych typów oddziaływań w kryształach acenaf-
tenu dla rotacji cząsteczek dookoła osi U

Fig. 18. Changes in energy (10^{-22} J) for different interaction types in acenaph-
thene crystal caused by rotations of molecules about U axis

przedstawiono wyniki obliczeń z roz biciem na oddziaływania H...H, C...H, C...C. Na skali energii zaznaczono wartości energii przyciągania i odpychania w jednostkach 10^{-22} J. Na podstawie przedstawionych wyników można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące oddziaływań w kryształach acenaftenu:

1. Najważniejszymi oddziaływaniami są oddziaływania pomiędzy atomami węgla i wodoru,

2. Oddziaływania H...H i C...C zmieniają się nieznacznie przy zmianie orientacji cząsteczek.

3. Bardzo silna zmiana energii odpychania dla oddziaływań C...H pozwala sądzić, że ta właśnie energia decyduje o orientacji i upakowaniu cząsteczek w kryształach.

Według dotychczasowych poglądów [6] rolę "kontrolującą" upakowanie cząsteczek miały odgrywać oddziaływania H...H. Istotną rolę tych oddziaływań stwierdzono w kryształach benzenu i naftalenu [6]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń dla kryształu acenaftenu [37] można natomiast stwierdzić, że oddziaływania H...H są dominujące jedynie w obrębie jednego zbioru cząsteczek; ułożenie zaś obu zbiorów względem siebie jest "kontrolowane" przez oddziaływania C...H.

Warto zwrócić uwagę, że (jak wynika z rysunku 18) minimum obliczonej energii sieci odpowiada niemal dokładnie strukturze równowagowej. Można to uznać za dowód trafności wyboru użytej do obliczeń funkcji i parametrów. Wartość energii w punkcie minimum, przeliczona na ciepło sublimacji, wynosi:

$$\Delta H_{\text{subl}} = 8,06 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

i zgadza się dobrze z wartością eksperymentalną $8,34 \cdot 10^4$ J/mol [38].

4.3. Drgania sieci

Problem dynamiki sieci kryształu acenaftenu jest dość skomplikowany ze względu na istnienie czterech cząsteczek w komórce elementarnej, należących do dwóch różnych zbiorów krystalograficznie niezależnych. Powoduje to, że tensory stałych siłowych oddziaływań pomiędzy niezależnymi cząsteczkami nie podlegają żadnym ograniczeniom symetrii. Szczegóły dotyczące obliczania i symetrii tensorów stałych siłowych przedstawiono w pracy [39].

Macierz dynamiczna dla tego kryształu jest macierzą hermitowską 24 stopnia. W celu uproszczenia obliczeń przyjęto brak sprzężenia pomiędzy drganiami translacyjnymi i libracyjnymi. Spowodowało to, że roz-

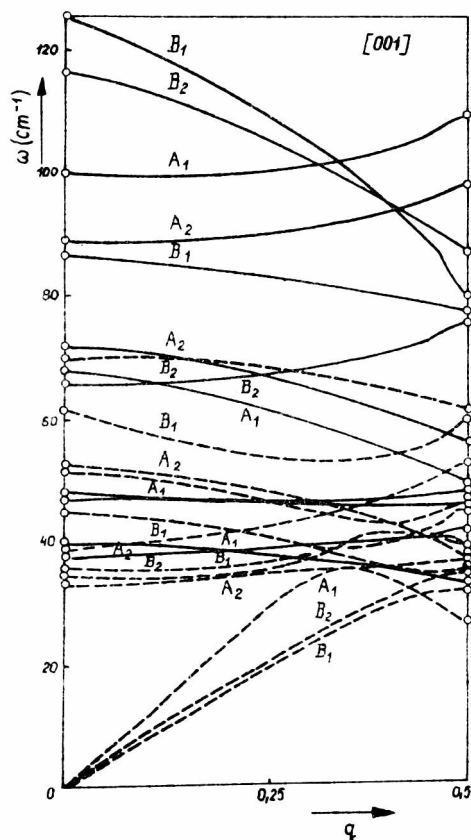
wiązywano macierze rzeczywiste 24 stopnia, oddzielnie translacyjną i libracyjną. Wartości częstości drgań w punkcie $\bar{q} = 0$ podano w tabeli 4, gdzie dla porównania przedstawiono również najnowsze wyniki eksperymentalne. Zgodność częstości obliczonych z eksperymentalnymi jest zadowalająca, pomimo przyjętych założeń upraszczających.

T a b e l a 4

Porównanie obliczonych i eksperymentalnych wartości częstości (cm^{-1}) drgań sieciowych w punkcie $\bar{q} = 0$ dla kryształu acenaftenu

Typ drgania	Obliczenia	Eksperyment			
		Raman		IR	
		wg [40]	wg [41]	wg [40]	wg [41]
A ₁	34	-	-	-	33
	39	44	45	-	48
	51	73	72	71	73
	68	-	-	88	85
	100	96	97	102	98
B ₁	35	38	37	-	38
	45	52	51	54	51
	61	73	72	70	74
	87	95	93	99	94
	127	125	122	-	-
A ₂	34	29	27	-	-
	40	-	35	-	-
	48	-	50	-	-
	52	53	-	-	-
	72	79	78	-	-
89	128	124	-	-	
B ₂	38	34	34	-	34
	47	-	-	-	-
	64	62	61	-	-
	70	106	105	-	-
	117	126	126	-	-

Na rysunku 19 przedstawiono krzywe dyspersji dla kierunku $[001]$. Liniami kreskowanymi zaznaczono drgania translacyjne, ciągłymi - drgania libracyjne. Przecinanie się krzywych dyspersji drgań translacyj-

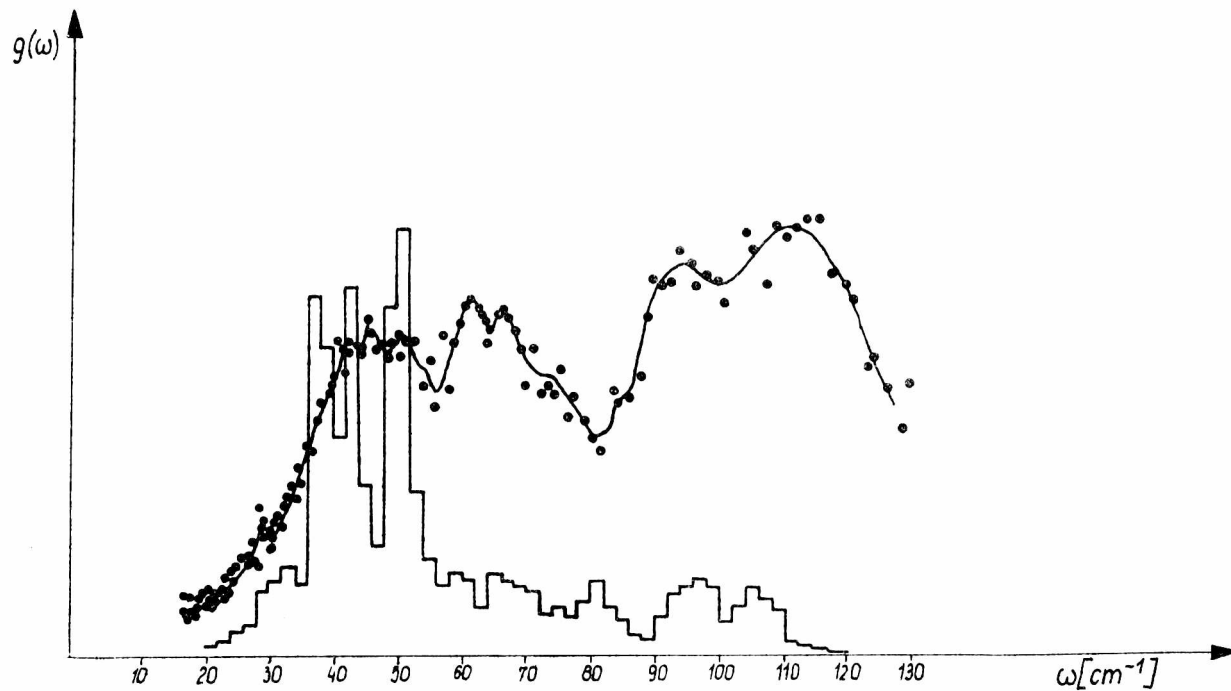


Rys. 19. Krzywe dyspersji dla kierunku $[001]$ w kryształe acenaftenu

Fig. 19. Dispersion relations for the $[001]$ direction in the acenaphthene crystal

nych i libracyjnych o tej samej symetrii jest wynikiem zaniedbania w obliczeniach sprzężeń translacyjno-libracyjnych.

Na podstawie rysunku 19 obliczono następnie funkcję rozkładu częstości $g(\omega)$. W celu porównania tej funkcji z eksperymentem zostały wykonane przez grupę eksperymentalną prof. Janika pomiary widma nie-



Rys. 20. Funkcja rozkładu częstości dla kryształu acenaftenu: histogram - obliczenia, linia ciągła - eksperyment

Fig. 20. Frequency distribution function for the acenaphthene crystal: histogram - calculations, continuous line - experiment

elastycznie, niespójnie rozproszonych neutronów na polikrystalicznej próbce acenaftenu; w badaniach tych współuczestniczył autor niniejszej pracy. Pomiary widma IINS wykonano na spektrometrze [42] zainstalowanym przy reaktorze impulsowym IBR-1 w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej. Zdolność rozdzielcza aparatury wynosiła około 6% w zakresie energii 20–120 cm^{-1} . Polikrystaliczna próbka acenaftenu była umieszczona w kriostacie, w którym utrzymywano temperaturę 80 K. Otrzymana z pomiarów, po odjęciu tła, funkcja liczby rozproszonych neutronów w zależności od numeru kanału analizatora, posłużyła do obliczenia funkcji $g(\omega)$ w tzw. przybliżeniu jednofononowym [43]. Porównanie eksperymentalnej funkcji $g(\omega)$ z funkcją obliczoną (histogram) na podstawie krzywych dyspersji, przedstawiono na rysunku 20. Zgodność w zakresie niskich częstości (do 60 cm^{-1}) jest dość dobra, natomiast w obszarze wyższych energii raczej zła. Składać się na to może szereg przyczyn, z których ważniejsze to:

1. Zbyt uproszczony model teoretyczny, w którym przyjęto szereg założeń upraszczających oraz to, że obliczenia przeprowadzono jedynie dla kierunku [001].

2. Fakt, że widmo IINS jest w rzeczywistości iloczynem funkcji $g(\omega)$ i wyrażenia zależnego od wektorów polaryzacji drgań sieciowych. Z tego też powodu możliwe jest jedynie porównywanie położenia maksimum na rysunku 7, a nie ich intensywności [44].

W sumie jednak kryształ acenaftenu okazał się zbyt skomplikowany, jeżeli chodzi o zagadnienie dynamiki sieci. Przedstawione w tym rozdziale obliczenia były wykonywane w początkowym okresie prac dotyczących dynamiki kryształów molekularnych, kiedy trudno było przewidzieć trudności wynikające ze skomplikowanej struktury acenaftenu. Dlatego też postanowiono przeprowadzić dokładniejsze obliczenia dla prostszego kryształu - dwufenylu.

5. DWUFENYL

5.1. Struktura kryształu i analiza drgań za pomocą teorii grup

Struktura kryształu dwufenylu ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) jest dobrze znana z badań rentgenograficznych [45–47]. Kryształ jest jednoskośny (grupa przestrzenna $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/a$), a komórka elementarna zawiera dwie, ściśle płaskie, cząsteczki dwufenylu. Środki ciężkości cząsteczek zajmują węzły sieci o symetrii C_1 . Grupa przestrzenna $\text{P}2_1/a$ ma następujące elementy symetrii:

- identyczność $\{E|\vec{t}\}$,
- śrubowa oś dwukrotna $\{C_2^b|\vec{t} + \vec{R}\}$,
- płaszczyzna poślizgu $\{\sigma^{ac}|\vec{t} + \vec{R}\}$,
- centrum symetrii $\{I|\vec{t}\}$,

gdzie $\vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ (n_1, n_2, n_3 - liczby całkowite), $\vec{R} = (a/2, b/2, 0)$ jest wektorem translacji związanym z elementami niesymorficznymi grupy.

Na rysunku 21 pokazano strefę Brillouina dla grupy C_{2h}^5 , która należy do prostej sieci jednoskośnej oraz zaznaczono punkty i kierunki, dla których została wykonana analiza drgań i obliczone krzywe dyspersji. W kryształie dwufenylu występuje 12 drgań sieci dla każdej wartości wektora \vec{q} .

W punkcie $\vec{q} = 0$, grupa wektora falowego jest izomorficzna z grupą punktową C_{2h} , która ma cztery reprezentacje nieredukowalne A_g, B_g, A_u, B_u . W niniejszej pracy reprezentacje nieredukowalne danej grupy wektora falowego będą oznaczone symbolami pochodzącymi od symbolu danego punktu w strefie Brillouina. W centrum strefy kryształu dwufenylu występuje sześć drgań libracyjnych (torsyjnych) i sześć translacyjnych. Zatem, zgodnie z oznaczeniem na rysunku 21, drgania libracyjne mają symetrię:

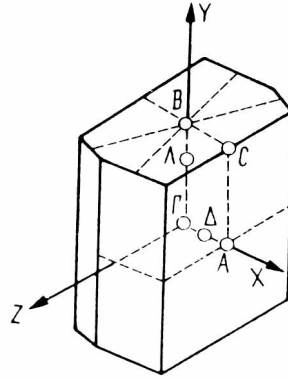
$$3\Gamma_1(A_g) + 2\Gamma_3(B_g),$$

drgania translacyjne zaś:

$$3\Gamma_2(A_u) + 3\Gamma_4(B_u).$$

W punktach $A(0, \xi \cdot \pi/b, 0)$ symetria jest obniżona a faktor - grupa zawiera dwa elementy symetrii: $\{E|\vec{t}\}$ oraz $\{C_2^b|\vec{t} + \vec{R}\}$ i jest izomorficzna z grupą C_2 . W punktach A strefy Brillouina możliwe są dwa typy drgań: symetryczne (A_1) oraz niesymetryczne (A_2) względem dwukrotnej osi śrubowej. Teoria grup dopuszcza możliwość przecinania się krzywych dyspersji o symetrii A_2 i A_1 w punktach A [48,49]. Natomiast nie będą się przecinały krzywe dyspersji o tej samej symetrii.

W punkcie $B(0, \pi/2b, 0)$ leżącym na powierzchni strefy Brillouina występują jedynie drgania podwójnie zdegenerowane typu B_1 [50].



Rys. 21. Strefa Brillouina dla grupy przestrzennej $C_{2h}^5 - P 2_1/a$

Fig. 21. Brillouin zone for the $C_{2h}^5 - P 2_1/a$ space group

W punktach $\Delta(\varrho, \pi/a, 0, 0)$ występują znowu dwa typy drgań: symetryczne (Δ_1) i niesymetryczne (Δ_2) względem płaszczyzny poślizgu. W punktach tych grupa faktor zawiera tylko dwa elementy: $\{E | \vec{t}\}$ oraz $\{G^{ac} | \vec{t} + \vec{R}\}$ i jest izomorficzna z grupą C_2 . Na powierzchni strefy w punkcie A ($\pi/2a, 0, 0$) 6 drgań typu Δ_1 łączy się z sześcioma drganiami typu Δ_2 dając w wyniku sześć drgań podwójnie zdegenerowanych [50].

Przeprowadzając analizę drgań dla punktu C ($\pi/2a, \pi/2b, 0$) otrzymujemy następujące typy symetrii 12 drgań sieciowych:

$$3C_1 + 3C_2 + 3C_3 + 3C_4 .$$

Drgania typu C_1 i C_3 są drganiami czysto libracyjnymi, zaś C_2 i C_4 - drganiami czysto translacyjnymi. Wektory polaryzacji drgań libracyjnych w punkcie C strefy Brillouina będą dyskutowane w dalszych częściach tego rozdziału.

5.2. Drgania sieci w punkcie $\vec{q} = 0$

Obliczenia dynamiki sieci kryształu dwufenylu wykonano za pomocą funkcji 6-exp przy użyciu następujących parametrów:

- Kitajgorodskiego [3] - jako parametrów najlepiej dotychczas opisujących własności takich kryształów jak naftalen, antracen i acenaf ten;

- parametrów wg Połtiewa i Suchorukowa [5] - z nadzieją, że ten sposób obliczania mógłby w przyszłości znaleźć szersze zastosowanie przy obliczaniu dynamiki sieci i własności kryształów, których cząsteczki zawierają heteroatomy.

Jak wynika z analizy drgań sieci w $\vec{q} = 0$, w punkcie tym występuje 6 drgań libracyjnych i 6 translacyjnych. Fakt, że cząsteczki dwufenylu zajmują w kryształach węzły o symetrii C_1 powoduje, że drgania libracyjne zachodzą niezależnie od drgań translacyjnych - oznacza to brak sprzężenia translacyjno-libracyjnego. Powoduje to znaczne uproszczenie obliczeń w punkcie $\vec{q} = 0$.

Drgania libracyjne. W celu znalezienia wartości częstości drgań libracyjnych należy rozwiązać macierz dynamiczną 6×6 , która jest rzeczywista i zawiera jedynie czynniki zależne od sprzężeń libracyjno-libracyjnych. Obliczenia przeprowadzono używając dwóch zbiorów parametrów funkcji energii potencjalnej dla struktury dwufenylu w temperaturze 290 K.

Przed przystąpieniem do obliczania drgań należy się upewnić, że minimum energii sieci obliczonej przy użyciu przyjętych funkcji odpowiada stanowi równowagi (strukturze rzeczywistej). W tym celu energia została wyrażona za pomocą parametrów komórki elementarnej: a , b , c , β oraz kątów Eulera ψ , φ , θ jako parametrów. Różnice pomiędzy wartościami tych parametrów, dla których energia sieci V osiąga minimum a parametrami znanymi z badań rentgenowskich wynosiły: $0,1-0,3 \text{ \AA}$ dla stałych sieci oraz $1-3^\circ$ dla kątów. Wartości te są porównywalne ze standardowymi odchyleniami w położeniach atomów wodoru (wg pracy [46] $\sigma = 0,12 \text{ \AA}$) i dlatego można przyjąć, że struktura kryształu dwufenylu odpowiada stanowi równowagi (minimum energii sieci).

Zwykle przyjmuje się, że libracje cząsteczek zachodzą dookoła osi momentu bezwładności. Założenie to jednak nie zawsze jest prawdziwe. Tak np. obliczenia przeprowadzone dla naftalenu [11, 51] wskazują, że antysymetryczne drgania libracyjne zachodzą dookoła osi różniącej się od osi momentu bezwładności nawet o 30° . Podobnie jest w kryształach dwufenylu. Wskazują na to wektory polaryzacji drgań w układzie osi momentu bezwładności U , V , W . Osie U , V , W odpowiadają kolejno najmniejszemu, średniemu i największemu momentowi bezwładności cząsteczki dwufenylu. Wektory polaryzacji drgań libracyjnych przedstawiono w tabeli 5 obok obliczonych wartości częstości. Wartości częstości uzyskane za pomocą dwóch zbiorów parametrów różnią się między sobą, przy czym parametry wg Połtiewa i Suchorukowa dają rezultaty gorsze. Dlatego też dalsze obliczenia przeprowadzono przy użyciu wyłącznie parametrów Kitajgorodskiego. W szczególności, obliczono częstości drgań dla $\bar{q} = 0$ w temperaturze 77 K przy założeniu, że orientacja cząsteczek w kryształach nie ulega zmianie przy obniżaniu temperatury kryształu. Założenie to jest dobrym przybliżeniem w kryształach węglowodorów. Badania struktur w niskich temperaturach [52, 53] wykazały, że na skutek obniżenia temperatury o około 200 K cząsteczki zmieniają swą orientację bardzo nieznacznie - w granicach $1-2^\circ$. Zmiany te mieszczą się w granicach różnic pomiędzy kątami obliczonymi przy użyciu funkcji 6-exp i rzeczywistymi kątami Eulera.

Znając parametry komórki elementarnej w temperaturze 77 K [54]:

$$a = 7,906,$$

$$b = 5,610,$$

$$c = 9,436 \text{ \AA},$$

$$\beta = 96,48^\circ \pm 10^\circ,$$

obliczono wartości częstości drgań libracyjnych w tej temperaturze. Wyniki obliczeń przedstawione w tabeli 5 wskazują, że drgania libracyjne

Obliczone wartości częstości (cm^{-1}) i odpowiadające im wektory polaryzacji drgań
libracyjnych w punkcie $\vec{q} = 0$ dla kryształu dwufenylu

Typ drga- nia	Według parametrów Kitajgorodskiego								Według parametrów Połtiewa			
	290 K				77 K				290 K			
	\vec{q}	U	V	W	\vec{q}	U	V	W	\vec{q}	U	V	W
$\Gamma_1(A_g)$	18,5	-0,4088	0,7803	0,4731	21,5	-0,3618	0,8534	0,3749	12,0	-0,4426	0,7754	0,4501
	44,5	0,0072	-0,5134	0,8575	50,0	-0,3368	-0,4152	0,9090	41,0	0,0401	-0,4840	0,8738
	72,0	0,9131	0,3542	0,2044	79,5	0,9314	0,3149	0,1820	63,5	0,8959	0,4050	0,1831
$\Gamma_3(B_g)$	19,0	-0,0124	-0,5079	0,8616	19,5	-0,0357	0,4762	-0,8783	13,0	0,1380	-0,4913	0,8602
	49,0	-0,9906	-0,1104	-0,0800	62,0	-0,9686	-0,2329	-0,0865	34,0	-0,9865	-0,1424	0,0769
	70,0	0,1357	-0,8551	-0,5000	83,0	-0,2459	0,8478	0,4697	59,0	0,0848	-0,8593	-0,5042

T a b e l a 6

Porównanie obliczonych przy użyciu parametrów Kitajgorodskiego i doświadczalnych wartości częstości (cm^{-1}) drgań libracyjnych w kryształach dwufenylu

290 K							Przypisanie drgań		77 K					
eksperyment [59]			obliczenia						eksperyment [59]			obliczenia		
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{12}\text{D}_{10}$	φ^a	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{12}\text{D}_{10}$	φ^a	$(I_P/I_H)^{1/2}$	[59]		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{12}\text{D}_{10}$	φ^a	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	φ^a
41,6	26,5	1,05	19,0	16,5	1,15	1,06	$\sim W^a_{B_g}$	$W^s_{A_g}$	43,5	31	1,06	19,5	18,0	1,08
	39,5		18,5	19,0	1,00	1,05	$\sim V^s_{A_g}$	$W^a_{B_g}$		41		21,5	20,0	1,07
			44,5	41,5	1,07	1,06	$\sim W^s_{A_g}$	$V^s_{A_g}$		65 ^b		62	1,05	50,0
53,5	51,5	1,04	49,0	44,5	1,10	1,10	$\sim U^a_{B_g}$	$V^a_{B_g}$	71 ^b	66,5	1,07	62,0	56,5	1,10
88,0	79,5	1,10 ^c	72,0	65,0	1,11	1,10	$\sim U^s_{A_g}$	$U^s_{A_g}$	105	96,5	1,09	79,5	73,0	1,09
	84,0	1,05 ^c	70,0	67,0	1,05	1,05	$\sim V^a_{B_g}$	$U^a_{B_g}$	115	108	1,06	83,0	79,0	1,05

Oznaczenia: a - $\varphi = \nu_H / \nu_D$; b - wartości częstości zaczerpnięte z pracy [58]
c - wartości otrzymane przy założeniu: $\nu_H = 88 \text{ cm}^{-1}$.

symetryczne Γ_1 zachodzą w niskiej temperaturze dookoła osi bardziej zbliżonych do osi momentu bezwładności, natomiast drgania antysymetryczne Γ_3 , dookoła osi bardziej odległych od osi cząsteczki. Ogólnie należy stwierdzić na podstawie wartości wektorów polaryzacji, że w kryształach dwufenylu występuje silne mieszanie drgań libracyjnych. Stosunkowo najmniej "zmieszane" są drgania libracyjne dookoła osi zbliżonej do długiej osi cząsteczki (U).

Częstości drgań libracyjnych w kryształach dwufenylu badane były metodą rozpraszania ramanowskiego w pracach [55-59]. Otrzymane dla temperatury 290 K częstości według literatury były następujące:

[55]: 42, 55, 85, 91 cm^{-1} ;

[56]: 24, 42,5, 55, 82, 91 cm^{-1} ;

[57]: 41, 53, 89 cm^{-1} ;

[58]: 42, 54, 88 cm^{-1} ;

[59]: 41,6, 53,5, 88 cm^{-1} .

Wyniki badań porównamy z wartościami eksperymentalnymi otrzymanymi w dwóch ostatnich pracach, ponieważ podano w nich przypisania obserwowanych częstości (tabela 6). Dyskusję tabeli 6 przeprowadzimy z dwóch punktów widzenia:

1. Zgodności pomiędzy obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami częstości.

2. Zgodności przypisań drgań, jakie proponują eksperymentatorzy, z przypisaniami przewidzianymi na podstawie obliczeń.

Ad 1. Z tabeli 6 wynika, że obliczone częstości najwyższe i najniższe są mniejsze od wartości eksperymentalnych. Wydaje się, iż jest to spowodowane faktem, że drgania libracyjne są silnie sprzężone z niskoenergetycznymi drganiami wewnętrznymi, które przedstawiono schematycznie na rysunku 27, a których częstości leżą w zakresie drgań sieciowych [59, 60]. Szczególnie silny wpływ powinny mieć drgania typu A_u o częstościach 63 i 74 cm^{-1} [61]. Uwzględnienie drgań wewnątrzcząsteczkowych w obliczeniach dynamiki sieci dwufenylu jest sprawą bardzo skomplikowaną. Wymagałoby to znajomości funkcji energii potencjalnej uwzględniającej zarówno oddziaływania między atomami wodoru w położeniach orto jak również oddziaływania elektronów π . Metoda obliczania tych oddziaływań dla cząsteczki swobodnej została co prawda zaproponowana, jednakże zastosowanie jej do obliczeń dynamiki sieci jest trudne. Fakt że cząsteczka ma inną konformację w kryształach (płaską) niż w gazie (niepłaską) dodatkowo komplikuje uwzględnienie drgań wewnętrznych w problemie dynamiki (dla przykładu metodą podaną przez Pawleya i Cyvina [63]).

Ad 2. W tabeli 6 przypisania drgań libracyjnych zaznaczono typami symetrii charakterystycznymi dla grupy punktowej C_{2h} oraz symbolami określającymi jakie drganie (antysymetryczne - a, symetryczne - s) zachodzi dookoła osi zbliżonej do jednej z osi U, V, W cząsteczki. Dla większości drgań zgodność przypisań jest dobra. Niezgodność dotyczy drgań o najwyższej częstotliwości. Fakt, że w temperaturze 290 K obserwuje się jedno pasmo przy 88 cm^{-1} (w większości eksperymentów) nie wynika z tego, jak to sugeruje Ito i współpracownicy [58], że istnieje bardzo małe rozszczepienie drgania symetrycznego i antysymetrycznego dookoła tej samej osi U, lecz z faktu, że drgania $\sim U^s$ i $\sim V^a$ leżą bardzo blisko siebie. W eksperymencie zdolność rozdzielcza jest zwykle $2-3 \text{ cm}^{-1}$, zatem obserwuje się jedno nieco poszerzone pasmo [58]. Nie są to więc drgania dookoła tej samej osi cząsteczki. Potwierdza to porównanie doświadczalnej i obliczeniowej wartości czynnika $\vartheta = \nu_H / \nu_D$ zarówno dla temperatury 290 jak i 77 K.

Częstotliwości drgań libracyjnych dla zdeuterowanego dwufenylu obliczono w ten sposób, że układano macierz dynamiczną przy wykorzystaniu tensorów stałych siłowych dla $C_{12}H_{10}$, podstawiając wartości momentów bezwładności dla $C_{12}D_{10}$ i przeprowadzano następnie diagonalizację macierzy dynamicznej. Również i w tym przypadku okazało się, że drgania libracyjne nie zachodzą dookoła osi cząsteczki. Dlatego też stosunek częstotliwości $\tilde{\nu}_i(H) / \tilde{\nu}_i(D)$ nie jest równy czynnikowi $\sqrt{I_i(D) / I_i(H)}$. Różnice pomiędzy tymi czynnikami są tym większe, im bardziej odchylna jest oś, dookoła której zachodzi libracja od osi momentu bezwładności. Stąd też stosunek $\tilde{\nu}_i(H) / \tilde{\nu}_i(D)$ nie powinien być traktowany jako kryterium przypisania drgań libracyjnych, jak to się powszechnie czyni w pracach eksperymentalnych.

Drgania translacyjne optyczne. Teoria grup przewiduje dla drgań translacyjnych optycznych dwufenylu następujące typy symetrii: $2 A_u + B_u$. Jeśli chodzi o wektory polaryzacji tych drgań, to teoria grup przewiduje jedynie kierunek drgań dla typu B_u (równoległe do osi b kryształu), natomiast wektory polaryzacji dwu drgań A_u powinny leżeć w płaszczyźnie (010), przy czym kierunek tych wektorów nie jest określony za pomocą teorii grup. Tabela 7 podaje wartości częstotliwości drgań translacyjnych optycznych obliczonych przy użyciu dwóch zbiorów parametrów oraz wektory polaryzacji obliczone w układzie osi kryształu a, b, c^x. Należy zwrócić uwagę na fakt, że obliczenia przy użyciu parametrów Połtiewa i Suchorukowa dają wartości podobne jak parametry Kitajgorodskiego. Ponadto, wektory polaryzacji obliczone za pomocą różnych parametrów różnią się bardzo nieznacznie. W tabeli 8 porównano

T a b e l a 7

Obliczone wartości częstości (cm^{-1}) i odpowiadające im wektory polaryzacji
 optycznych drgań translacyjnych w kryształach dwufenylu

Typ drga- nia	Według parametrów Kitajgorodskiego								Według parametrów Połtiewa			
	290 K				77 K				290 K			
	$\tilde{\nu}$	a	b	c^x	$\tilde{\nu}$	a	b	c^x	$\tilde{\nu}$	a	b	c^x
$\Gamma_2(A_u)$	26,0	0,3171	0	0,9480	23,0	0,3202	0	0,9470	25,0	0,3449	0	0,9385
$\Gamma_4(B_u)$	61,0	0	1	0	68,5	0	1	0	58,5	0	1	0
$\Gamma_2(A_u)$	96,5	0,9480	0	-0,3171	110,0	0,9470	0	-0,3202	88,5	0,9385	0	-0,3449

T a b e l a 8

Porównanie obliczonych i doświadczalnych częstości (parametry Kitajgorodskiego)
 (cm^{-1}) optycznych drgań translacyjnych w kryształach dwufenylu

Typ drga- nia	290 K					77 K			
	eksperyment			obliczenia		eksperyment		obliczenia	
	$C_{12}H_{10}$ [59]	$C_{12}H_{10}$ [64]	$C_{12}D_{10}$ [59]	$C_{12}H_{10}$	$C_{12}D_{10}$	$C_{12}H_{10}$ [59]	$C_{12}D_{10}$ [59]	$C_{12}H_{10}$	$C_{12}D_{10}$
A_u	38,0	31	-	26,0	25,0	39,0	-	29,0	28,0
B_u	-	37	-	61,0	60,0	-	-	68,5	66,5
A_u	91,0	90	88	96,5	94,0	103	99	110	106
		94							

wyniki obliczeń z wartościami eksperymentalnymi. Pomiar widma absorpcyjnego kryształu dwufenylu w zakresie dalekiej podczerwieni opublikowano w pracach 59,64. W pracy [64] obserwowano 4 pasma absorpcyjne, z których jedynie dwa prawdopodobnie 37 i 90 cm^{-1} pochodzą od drgań translacyjnych optycznych. W zakresie częstości 30-100 cm^{-1} obserwuje się ponadto dla $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ - jedno, dla $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$ - dwa pasma absorpcyjne pochodzące od składowych a_u oraz b_u rozszczepienia Davyдова drgania wewnętrzne A_u cząsteczki dwufenylu. Drgania te leżą w zakresie 60-70 cm^{-1} [59], co powoduje, że w eksperymentach nie obserwuje się osobnego pasma pochodzącego od drgania translacyjnego B_u , dla którego teoria przewiduje wartość częstości około 60 cm^{-1} (tabela 8).

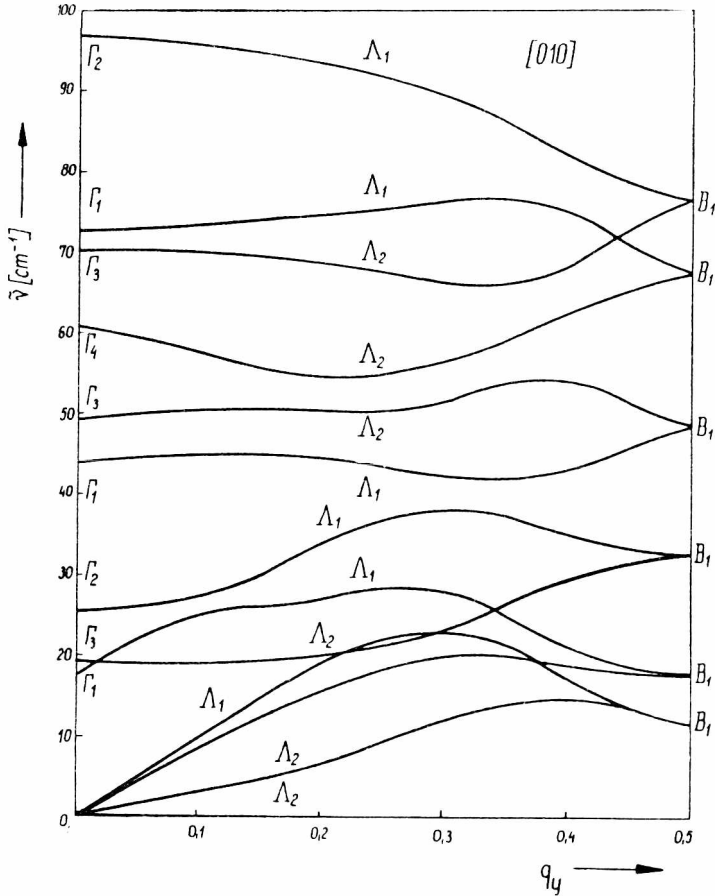
Można stwierdzić, że w zakresie drgań translacyjnych optycznych zgodność teorii z doświadczeniem jest zadowalająca i to dla obu używanych zbiorów parametrów funkcji energii potencjalnej kryształu. Dobra zgodność z eksperymentem uzasadniona jest tym, że niskoczęstotliwościowe drgania wewnętrzne cząsteczki dwufenylu nie sprzęgają się z drganiami translacyjnymi optycznymi. Znaczący to, że przybliżenie sztywnej cząsteczki przyjęte do obliczeń jest w zakresie drgań translacyjnych optycznych spełnione.

5.3. Krzywe dyspersji i widmo IINS

Obliczenia krzywych dyspersji przeprowadzono przy użyciu parametrów Kitajgorodskiego, dla trzech kierunków: [010], [100] i [110]. Rezultaty otrzymane z obliczeń przedstawiono na rysunkach 22-24. Dla wszystkich trzech kierunków występuje silne mieszanie drgań translacyjnych i libracyjnych, a charakter krzywych dyspersji w miarę wzrostu wektora falowego \vec{q} ulega zmianie. Również na powierzchni strefy Brillouina drgania zdegenerowane typu A_1 i B_1 mają charakter mieszany translacyjno-libracyjny. W punkcie $(\pi/2a, \pi/2b, 0)$ występują natomiast drgania czysto translacyjne i drgania libracyjne. Drgania libracyjne w tym punkcie różnią się jednak znacznie od drgań w centrum strefy Brillouina, jeżeli chodzi o udziały w nich obu nierównoważnych translacyjnie cząsteczek w korrecie elementarnej. Obrazuje to dobrze tabela 9, w której przedstawiono przykładowo wybrane wektory polaryzacji.

Najlepszym sprawdzianem obliczonych krzywych dyspersji byłoby przeprowadzenie badań nieelastycznego rozpraszania neutronów na monokryształach zdeuterowanego dwufenylu. Ze względu jednak na duże trudności w przeprowadzeniu takiego eksperymentu w chwili obecnej, musimy zadowolic się widmem nieelastycznie, niespójnie rozproszonych neutronów. Eksperyment taki został przeprowadzony w 1964 roku przez Krebsa i Sandroniego [61] w temperaturze 303 K.

Pomiary widma IINS dla dwufenylu zostały powtórzone przez grupę prof. Janika w ZIBJ Dubna. W pracach tych uczestniczył również autor

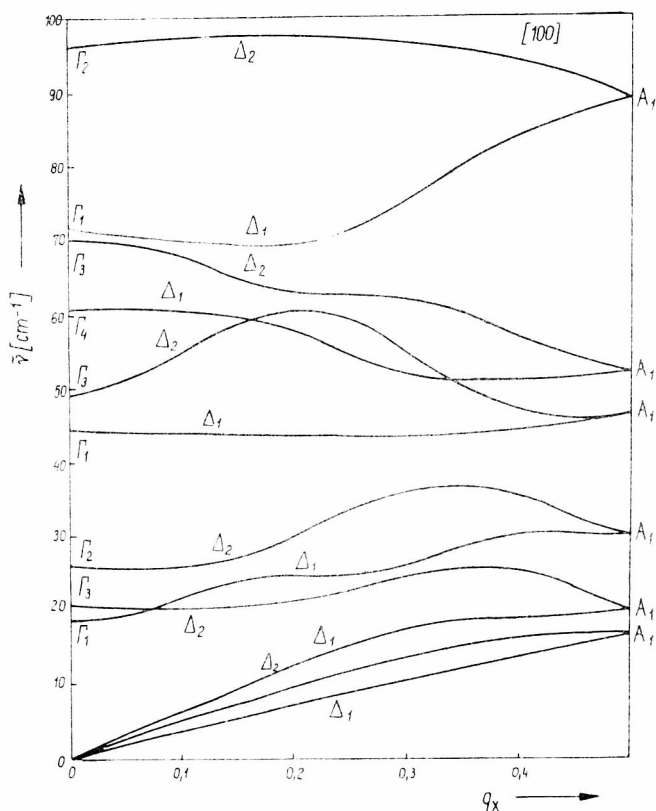


Rys. 22. Krzywe dyspersji dla kryształu dwufenylu w kierunku $[010]$

Fig. 22. Dispersion curves for biphenyl in the $[010]$ direction

niniejszej pracy. Szczegóły dotyczące techniki eksperymentu były przedstawione w pracy [42]. Widmo IINS w temperaturze 294 K wykonano z dobrą zdolnością rozdzielczą przy użyciu filtra Be i monokryształu Zn; przedstawiono je na rysunku 25. Zgodność obserwowanych częstości z wartościami znalezionymi przez Krebsa i Sandroniego [61] jest dobra jak widać z tabeli 10. W naszych widmach znaleźliśmy dodatkowo dwa słabe maksima w obszarze niskich częstości (20 i 25 cm^{-1}). Położenie tych maksimów jest zgodne z maksimami obliczonej funkcji $g(\omega)$. Rysunek 26

przedstawia obliczoną na podstawie krzywych dyspersji funkcję $g(\omega)$ w postaci histogramu z zaznaczonymi wartościami położenia maksimów w widmie neutronowym.

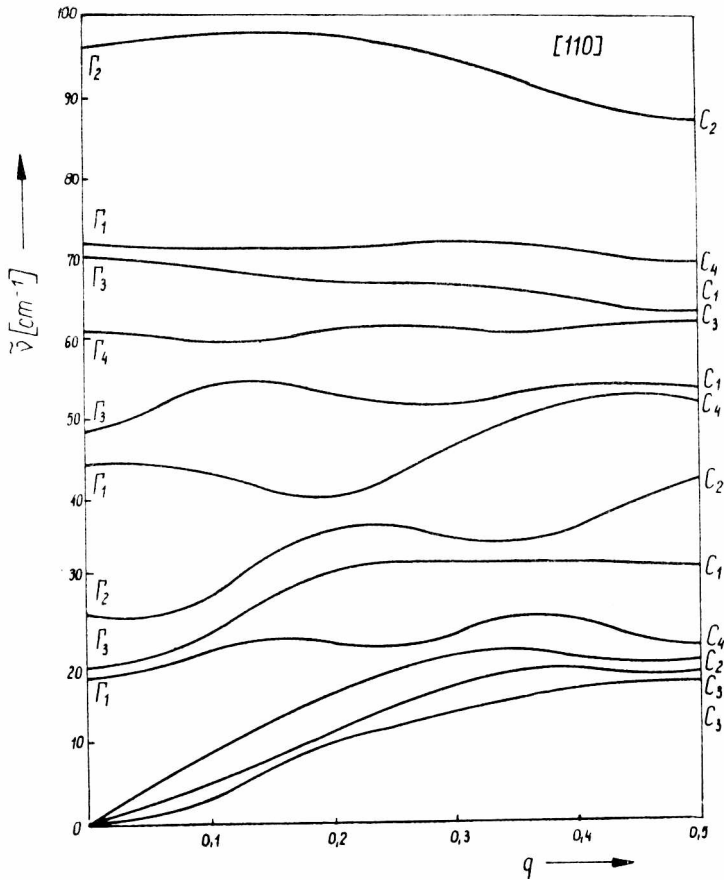


Rys. 23. Krzywe dyspersji dla kryształu dwufenylu w kierunku [100]

Fig. 23. Dispersion curves for biphenyl in the [100] direction

Obliczenia dynamiki sieci dwufenylu wskazują, że krzywe dyspersji drgań sieciowych mają raczej skomplikowany kształt, a odpowiednie drgania wewnątrz strefy Brillouina charakteryzują się zmiennym i mieszanym charakterem translacyjno-libracyjnym. Wynikające z relacji dyspersji widmo rozkładu częstości ma słabo zaznaczone maksima. Ze względu na wspomniany skomplikowany charakter krzywych dyspersji, żadne z maksimów funkcji $g(\omega)$ nie może być przypisane konkretnemu drganiu sieciowemu, jak to uczynili Krebs i Sandroni [61].

Z powodu wyżej wspomnianych przyczyn widmo IINS dwufenylu jest trudne do interpretacji z punktu widzenia drgań sieci. Jest ono jednak interesujące ze względu na możliwość obserwowania drgań wewnętrznych o niskiej częstotliwości. Drgania te i ich symetrie przedstawiono na rysunku 27. Zajmiemy się obecnie interpretacją widm IINS z punktu widzenia tych właśnie drgań wewnętrznych.



Rys. 24. Krzywe dyspersji dla kryształu dwufenylu w kierunku $[110]$

Fig. 24. Dispersion curves for biphenyl in the $[110]$ direction

Widma dla pięciu temperatur oraz stopionego dwufenylu przedstawiono na rysunku 28. Dla temperatur 201 i 338 K przedstawiono tylko tę część widma, którą będziemy interpretować. Drganie typu A_g , zgodnie

T a b e l a 9

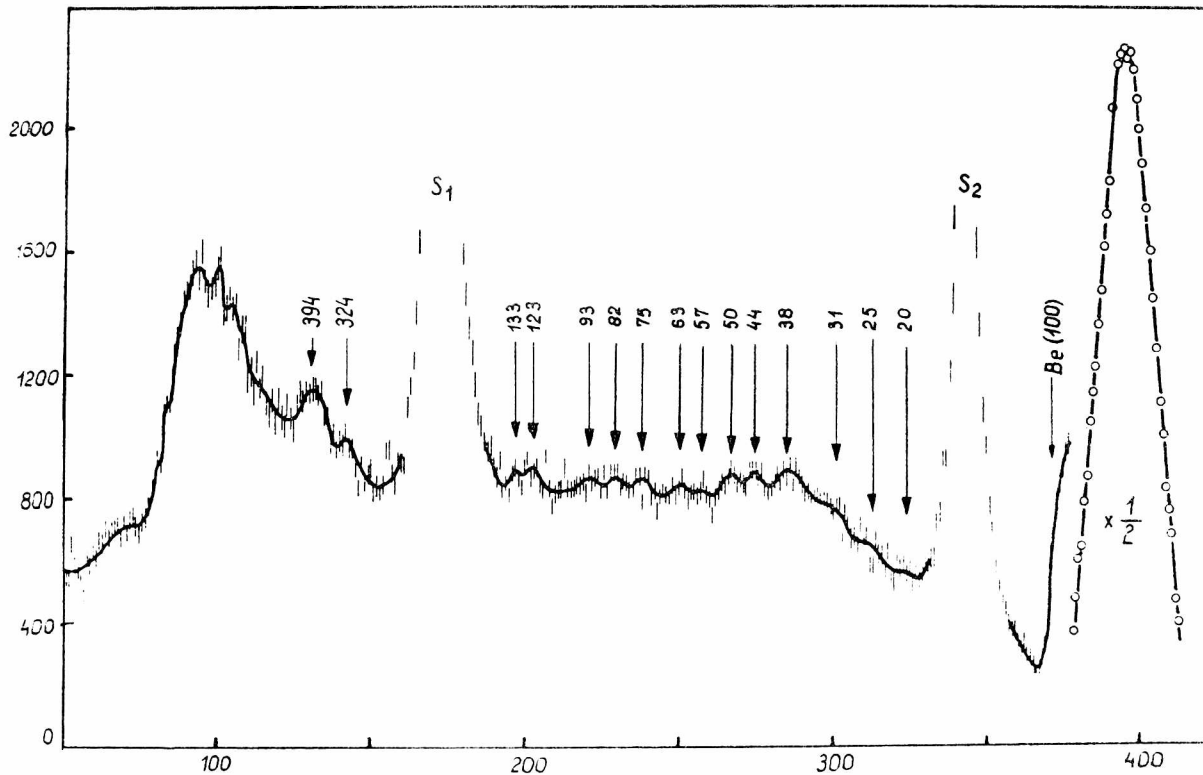
Porównanie wektorów polaryzacji drgań libracyjnych w punktach $(0, 0, 0)$ i $(\pi/2a, \pi/2b, 0)$ strefy Brillouina

Cząsteczka	Oś	$\vec{q} = (0, 0, 0)$		$\vec{q} = (\pi/2a, \pi/2b, 0)$	
		$\Gamma_1(A_g)$	$\Gamma_3(B_g)$	C_1	C_3
1	U	0,6452	-0,7005	0,1292	-0,7725
	V	0,2505	-0,0781	0,0307	0,2966
	W	0,1445	-0,0566	0,5425	0,0580
2	U	0,6452	0,7005	0,7725	0,1293
	V	0,2505	0,0781	-0,2966	0,0305
	W	0,1445	0,0566	-0,0582	0,5425

z pracami [59, 60], ma częstość około 1300 cm^{-1} i znajduje się w "zgrupowanym" obszarze drgań wewnętrznych w widmie IINS. Z badań spektroskopowych [60] można sądzić, że pozostałe interesujące nas częstości drgań wewnętrznych leżą poniżej 400 cm^{-1} . Maksimum obserwowane przy częstości 324 cm^{-1} pochodzi od drgania wewnętrznego, również o symetrii A_g , lecz jest innej natury niż drganie A_g przedstawione na rysunku 27. Drganie to, podobnie jak drgania $B_{1g} \approx 398 \text{ cm}^{-1}$ i $B_{2g} \approx 245 \text{ cm}^{-1}$ ma częstość identyczną jak w widmie Ramana.

W tabeli 11 zebrano wartości częstości drgań wewnętrznych obserwowanych poniżej 400 cm^{-1} metodą IINS i metodami optycznymi, dla temperatury 294 K.

W obszarze $120-130 \text{ cm}^{-1}$ w widmie IINS obserwuje się dwa pasma, pochodzące z pewnością od drgania typu B_{1u} . Maksima te nie mogą być jednak przypisane składowym a_u i b_u rozszczepienia Davydowa drgania B_{1u} , ponieważ występują one przy tej samej częstości w widmie stopionego dwufenylu. Z tego również powodu, żadne z tych pasm nie może być przypisane drganiu sieciowemu. Pasma te zinterpretowano w sposób następujący: w temperaturze 294 K pasmo 133 cm^{-1} odpowiada przejściu oscylacyjnemu z poziomu podstawowego na pierwszy poziom wzbudzony ($0 \rightarrow 1$), natomiast pasmo 123 cm^{-1} przejściu $1 \rightarrow 2$. Jak widać z tabeli 11, Wyncke i Hadni [64] obserwowali pasma, które mogą potwierdzać naszą interpretację. Stosunek intensywności przejść $1 \rightarrow 2$ do $0 \rightarrow 1$ jest równy



Rys. 25. Widmo neutronowe dwufenylu wykonane z dobrą zdolnością rozdzielczą (filtr B i monokryształ Zn) w temperaturze 294 K

Fig. 25. The IINS spectrum of biphenyl, with a good resolution capacity (Be -filter and Zn - single crystal) at the 294 K

T a b e l a 10

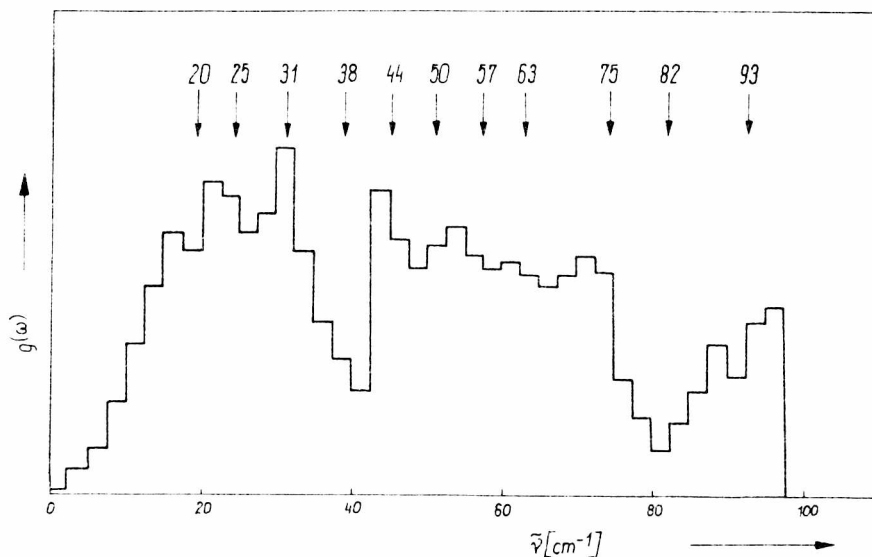
Obserwowane częstości (w cm^{-1}) maksimów w widmach IINS dwufenylu
w kilku temperaturach

123 K	201 K	294 K		335 K	348 K	Przypi- sanie
			wg 61			
22	-	20	-	-	-	drgania sieci
-	-	25	-	-	-	
33	-	31	30	-	-	
-	-	38	39	-	-	
44	-	44	46	-	-	
-	50	50	-	50	-	
-	-	-	53	-	-	A_u
57	57	57	-	57	54	
65	-	63	63	65	63	
75	75	75	74	74	74	
-	-	82	85	86	-	
90	90	93	-	-	-	
104	104	-	105	104	-	B_{1u}
120	120	122	-	119	120	
-	-	-	128	-	-	B_{2u}
132	133	133	-	139	136	
-	164	-	158	157	157	A_g B_{1g}
186	183	-	-	180	185	
240	-	-	-	-	247	
335	-	324	-	-	330	
399	-	394	-	-	394	

$$\frac{N}{N_0} = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (36)$$

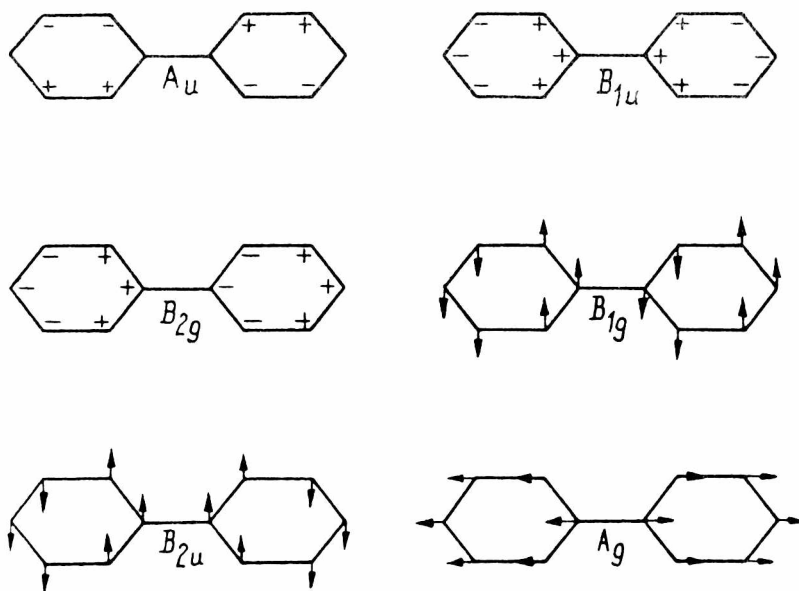
i dla drgania B_{1u} zmienia się od 0,3 w temperaturze 123 K do 1,3 w temperaturze 335 K. Skomplikowana natura widma IINS nie pozwala jednak na analizę intensywności pasm.

W podobny sposób jak drganie B_{1u} zinterpretowano dwa pasma w obszarze $160-180 \text{ cm}^{-1}$, które pochodzą od drgania B_{2u} . Fakt, że w temperaturze 123 K obserwuje się tylko jedno pasmo o częstości 186 cm^{-1} jest spowodowana - jak się wydaje - tym, że temperatura jest zbyt niska, aby przejście $1 \rightarrow 2$ było obserwowane. Ze wzrostem temperatury pojawia-



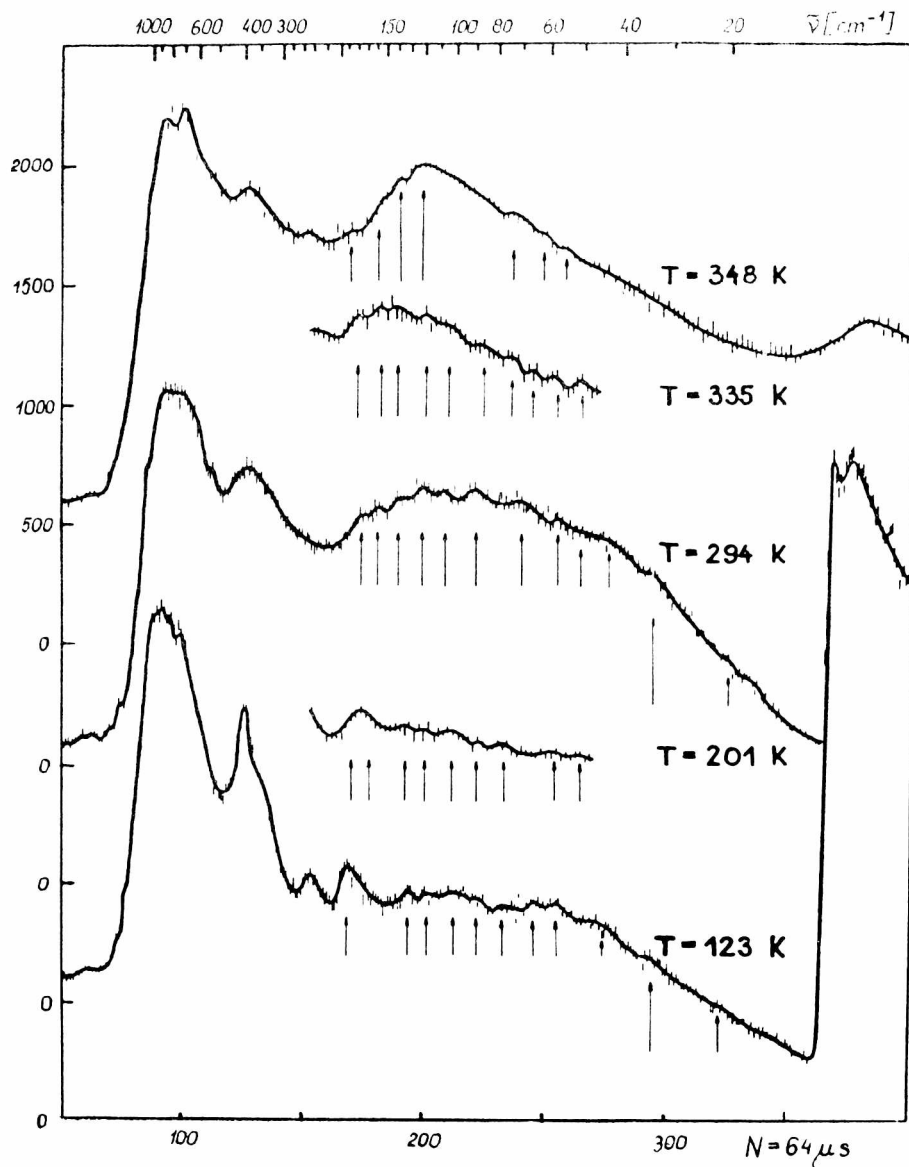
Rys. 26. Obliczona funkcja rozkładu częstości w postaci histogramu. Strzałki wskazują położenia maksimów w eksperymentalnej funkcji $g(\omega)$

Fig. 26. Calculated frequency distribution function in the form of a histogram. The arrows indicate the position of peaks in the experimental function $g(\omega)$



Rys. 27. Drgania wewnętrzne o niskiej częstości w cząsteczce dwufenylu

Fig. 27. The low - frequency intramolecular vibrations in a biphenyl molecule



Rys. 28. Widma neutronowe krystalicznego i stopionego (348 K) dwufenylu w kilku temperaturach

Fig. 28. The IINS spectra at five temperatures of crystalline and melted (348 K) biphenyl

ją się dwa pasma, przy czym częstość przejścia $0 \rightarrow 1$ nie ulega praktycznie zmianie, co jest charakterystyczne dla drgań wewnętrznych.

T a b e l a 11

Częstości (w cm^{-1}) drgań wewnętrznych dwufenylu poniżej 400 cm^{-1} obserwowane różnymi metodami

IINS		IR		RAMAN [59]	Przypisanie
Niniejsza praca	wg [61]	wg [59]	wg [64]		
57	-	-	-	-	-
63	63	68			A_u
75	74		116		
123	-	118	119	-	($1 \rightarrow 2$)
133	128	-	135	-	B_{1u} ($0 \rightarrow 1$)
157	158	174	145		($1 \rightarrow 2$)
175	-	-	185 187	-	($0 \rightarrow 1$)
240	-	-	-	243	B_{1g}
335	-	-	-	334	A_g
394	-	-	-	402	B_{2g}

W obszarze $60-70 \text{ cm}^{-1}$, gdzie jak wiadomo [59, 61] powinno wystąpić drganie A_u , występują trzy pasma. Dwa z nich, 63 i 75 cm^{-1} , zgadzają się z danymi Krebsa [61], który przypisał je składowym rozszczepienia Davydowa drgania A_u . Przypisanie to jest jednak sprzeczne z faktem, że występują one, jak również i trzecie drganie, 57 cm^{-1} , w widmie stopionego dwufenylu. Rozszczepienia drgania A_u nie obserwował również Pasquier [59] w widmie dalekiej podczerwieni. Duży udział drgań sieciowych w dyskutowanym obszarze uniemożliwia bardziej szczegółową interpretację obserwowanych trzech pasm w widmie IINS.

5.4. Tensory amplitud drgań termicznych i własności sprężyste

Znając wektory polaryzacji i częstotści drgań sieci można obliczyć kwadraty amplitud drgań translacyjnych (T_{ij}) i libracyjnych (L_{ij}) według wzorów podanych przez Pawleya [11]:

$$T_{ij} = \sum_{\substack{12 \text{ N} \\ \text{typach}}} \frac{\xi_i \xi_j + \xi_{i+6} \xi_{j+6}}{2Nm \omega^2} \varepsilon(\omega) \quad (37)$$

$$L_{ij} = \sum_{\substack{12 \text{ N} \\ \text{typach}}} \frac{\xi_{i+3} \xi_{j+3} + \xi_{i+9} \xi_{j+9}}{2N \sqrt{I_i \cdot I_j} \omega^2} \varepsilon(\omega) \quad (38)$$

ξ_i - jest i -tą składową wektora polaryzacji w układzie osi cząsteczki odpowiadającego częstotści ω , zaś $\varepsilon(\omega)$ jest energią drgania normalnego

$$\varepsilon(\omega) = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \left(\exp \left\{ \frac{\hbar \omega}{kT} \right\} - 1 \right)^{-1} \right]. \quad (39)$$

Otrzymane z obliczeń wartości tensorów w układzie osi cząsteczki:

$$T = \begin{bmatrix} 4,28 & 0,02 & 0,06 \\ & 3,86 & -0,32 \\ & & 3,16 \end{bmatrix} \times 10^{-2} \text{ \AA}^2,$$

$$L = \begin{bmatrix} 30,6 & 3,2 & 1,4 \\ & 12,5 & 5,3 \\ & & 21,3 \end{bmatrix} \text{ deg}^2.$$

Stosunkowo duże wartości elementów nieprzekątniowych tensora L : L_{12} oraz L_{23} są wynikiem tego, że drgania libracyjne nie zachodzą ściśle dookoła osi głównych momentów bezwładności. Niestety w literaturze brak jest danych dotyczących wartości amplitud drgań termicznych otrzymywanych zwykle metodami rentgenograficznymi. W tej sytuacji otrzymane wartości tensorów T i L nie mogą być porównane z wartościami doświadczalnymi.

Na podstawie znajomości przebiegu krzywych dyspersji drgań akustycznych w pobliżu $\bar{q} = 0$, obliczono szybkości rozchodzenia się fal akustycznych w kryształach dwufenylu. W tabeli 12 porównano wartości obliczone z danymi eksperymentalnymi [65]. Porównanie to przeprowadzono jedynie dla dziewięciu wartości, ponieważ obliczenia krzywych dyspersji wykonano dla trzech kierunków wektora falowego. Z tego też względu obliczono następnie dziewięć spośród trzynastu niezależnych składowych tensora sprężystości, przez rozwiązanie równania wielokowego [66].

T a b e l a 12

Szybkość rozchodzenia się fal akustycznych w kryształach dwufenylu
(10^3 cm/s)

Kierunek fali	[0 1 0]	[1 0 0]	[1 1 0]
Obliczenia	3,04 1,18 2,36	2,68 1,95 1,57	2,49 0,85 1,53
Eksperyment [65]	2,50 1,28 1,90	2,32 1,91 1,40	2,90 1,04 1,32

$$\begin{vmatrix} M_{11} - \rho v^2 & M_{12} & M_{13} \\ & M_{22} - \rho v^2 & M_{23} \\ & & M_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (40)$$

gdzie ρ - gęstość kryształu. Ponieważ dla wszystkich rozważanych w tej pracy kierunków wektora falowego składowa $\bar{q}_3 = 0$, elementy równania (40) są następujące:

$$\begin{aligned} M_{11} &= c_{11} q_1^2 + c_{66} q_2^2, \\ M_{12} &= (c_{66} + c_{12}) q_1 q_2, \\ M_{13} &= c_{15} q_1^2 + c_{46} q_2^2, \\ M_{22} &= c_{66} q_1^2 + c_{22} q_2^2, \\ M_{23} &= (c_{25} + c_{46}) q_1 q_2, \\ M_{33} &= c_{55} q_1^2 + c_{44} q_2^2. \end{aligned}$$

W tabeli 13 zestawiono obliczone i doświadczalne [65] wartości składowych tensora sprężystości. Biorąc jednak pod uwagę dobrą zgodność z doświadczeniem w zakresie prędkości fal akustycznych, można stwierdzić, że funkcja 6-exp z parametrami Kitajgorodskiego dobrze opisuje własności sprężyste kryształu dwufenylu.

T a b e l a 13

Porównanie obliczonych i zmierzonych stałych sprężystości
dla kryształu dwufenylu (10^9 N/m^2)

C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{25}	C_{15}	C_{46}
Obliczenia	7,42	10,20	3,06	5,05	4,18	3,12	1,80	1,56	0,54
Eksperyment [65]	5,95	6,97	1,83	2,26	4,11	4,05	0,94	0,40	-0,89

5.5. Energia sieci i ciepło właściwe

Używając do obliczeń dwóch zbiorów parametrów funkcji energii potencjalnej, znaleziono następujące wartości ciepła sublimacji kryształu dwufenylu:

według parametrów Kitajgorodskiego $6,4 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$,

według parametrów Połtiewa $6,6 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$.

Wartość ciepła sublimacji oznaczona eksperymentalnie dla temperatury 300 K jest równa $8,1 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ [67]. Porównanie tej wartości z obliczonym ciepłem sublimacji musi uwzględniać następujące fakty:

1. Cząsteczka dwufenylu jest płaska w kryształach, natomiast w fazie gazowej jest skręcona.

2. W fazie gazowej pierścienie benzenowe wykonują rotację dookoła wiązania C-C, na co wskazuje duża wartość zmiany entropii w procesie sublimacji [67].

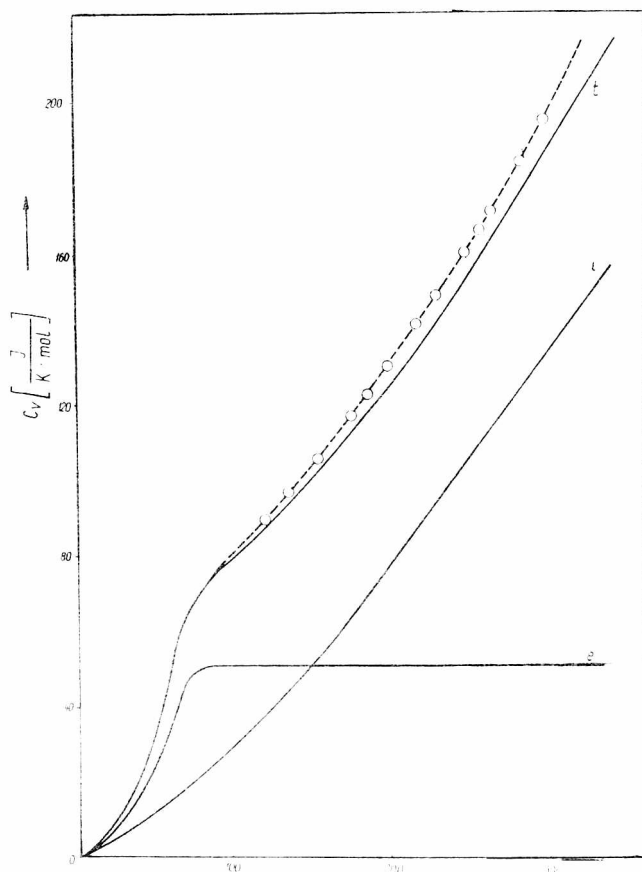
3. Obliczone za pomocą funkcji 6-exp ciepło sublimacji odnosi się do temperatury 0 K.

Biorąc powyższe pod uwagę, ciepło sublimacji w 300 K jest równe

$$\Delta H_{\text{subl.}}^{300 \text{ K}} = \Delta H_1 + \int_0^{300} (C_{p,g} - C_{p,s}) dT + \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (41)$$

gdzie ΔH_1 - ciepło potrzebne do sublimacji bez zmiany konformacji cząsteczki w 0 K i tylko ta wartość może być porównana wprost z obliczoną energią sieci; $C_{p,g}$ oraz $C_{p,s}$ - ciepła właściwe przy stałym ciśnieniu, gazu i kryształu; ΔH_2 - energia potrzebna do skręcenia cząsteczki; ΔH_3 - energia potrzebna do zainicjowania rotacji pierścieni benzenowych dookoła wiązania pojedynczego C-C. Ciepło właściwe gazu w za-

kresie temperatur 0-300 K jest jednak nieznanne, a wartości ΔH_2 i ΔH_3 znane jedynie na podstawie obliczeń, wynoszą:



Rys. 29. Krzywe $C_v - T$ dla kryształu dwufenylu, ilustrujące udział w C_v różnych drgań. Krzywa e - drganie sieci, krzywa i - drganie wewnętrzne, t - obliczone C_v , --o-- wskazuje funkcję eksperymentalną C_p wg [72]

Fig. 29. A set of specific heat - temperature curves for a biphenyl crystal illustrating the contribution of various vibrations to C_v . Curve e - lattice modes only, curve i - internal modes, t - total, --o-- dashed curve indicates experimental function of C_p , according to Ref. [72]

$$\Delta H_2 (10^4 \text{ J/mol}) = -0,17 [68], -1,55 [69], -0,84 [70], -2,09 [79],$$

$$\Delta H_3 (10^4 \text{ J/mol}) = +1,38 [70], +0,71 [70].$$

W tej sytuacji dalsza dyskusja obliczonej energii sieci jest niemożliwa ze względu na brak wartości eksperymentalnych ΔH_2 i ΔH_3 , których znajomość uczyniłaby taką dyskusję wiarygodną.

Ciepło właściwe C_v , obliczono podobnie jak dla kryształu adamantanu, posługując się wzorem (34). Wartości częstości 60 drgań wewnętrznych zaczerpnięto z pracy [71]. Rysunek 29 podaje temperaturową zależność C_v oraz wyniki eksperymentalne dla C_p [72]. W obszarze temperatur 80-340 K obliczone C_v dla kryształu dwufenylu jest następującą funkcją temperatury: $C_v = 41,0 + 3,22 \cdot 10^{-1} T + 5,68 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wartości ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, C_p , mogą być obliczone w dwojaki sposób [34]:

- z równania stanu ciała stałego

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 \cdot V_0}{\beta} T, \quad (42)$$

- z empirycznej relacji podanej przez Lorda

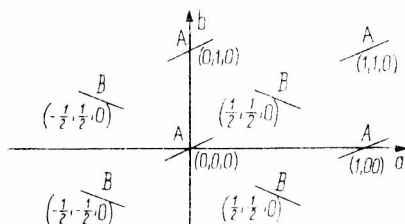
$$C_p - C_v = a \cdot T \cdot C_v^2. \quad (43)$$

Równanie stanu nie może być użyte, ponieważ nie znana jest zależność temperaturowa współczynnika ściśliwości β . Używając natomiast wzoru Lorda, uzyskuje się doskonałą zgodność z eksperymentem w zakresie 80-300 K dla wartości parametru $a = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki obliczeń wskazują, że większość własności fizycznych kryształu dwufenylu jest dobrze opisana potencjałem atom-atom. Okazało się, że parametry funkcji 6-exp podane przez Kitajgorodskiego dają lepszą zgodność z doświadczeniem niż parametry Połtiewa w zakresie częstości drgań libracyjnych. Ponieważ, jak w szeregu prac pokazano, orientacja cząsteczek w kryształach węglowodorów jest określona przede wszystkim oddziaływaniami H ... H oraz C ... H, o częstościach drgań libracyjnych decydować będą te właśnie oddziaływania. Można więc stwierdzić, że parametry Połtiewa źle opisują oddziaływania H ... H oraz C ... H w kryształach anizotropowych. Pewnym potwierdzeniem tego wniosku mógłby być fakt, że obliczenia parametrami Połtiewa dynamiki sieci adamantanu dały dobre rezultaty. Wydaje się więc celowe rozważenie przydatności proponowanych parametrów funkcji 6-exp z punktu widzenia anizotropii oddziaływań w kryształach molekularnych.

6. DICHROIZM DRGANIA SIECIOWEGO B_u W KRYSZTAŁACH JEDNOSKOŚNYCH

W kryształach związków organicznych najczęściej spotykanym układem krystalograficznym jest układ jednoskośny. Z kolei w układzie tym, najczęściej występującymi grupami przestrzennymi są $P2_1/a$ lub $P2_1/c$ (C_{2h}^5). Struktura w tych grupach może być zrealizowana między innymi przez dwie centrosymetryczne cząsteczki w komórce elementarnej. Zajmują one węzły sieci o symetrii C_1 . W kryształach takich występują trzy optyczne drgania translacyjne o symetrii $2A_u + B_u$. Spośród tych trzech drgań najbardziej interesujące jest drganie B_u , dla którego wektor zmiany momentu dipolowego nie ma określonego przez teorię grup kierunku. Wiadomo jedynie, że leży w płaszczyźnie (010). W roku 1969, interpretując pomiary widm kryształu naftalenu w dalekiej podczerwieni, Hadni i współpracownicy [73] podali hipotezę tłumaczącą mechanizm zmiany momentu dipolowego podczas optycznych translacyjnych drgań sieciowych. Hipoteza ta miała umożliwić obliczenie kierunku wektora momentu dipolowego dla drgania B_u . Jest ona jednak błędna w szczegółach, a celem niniejszego rozdziału jest podanie, jak się wydaje, poprawniejszej.



Rys. 30. Rozkład cząsteczek na płaszczyźnie $[001]$ w kryształach grupy przestrzennej $P 2_1/a$

Fig. 30. Distribution of molecules on $[001]$ in a crystal of the $P 2_1/a$ space group

Na rysunku 30 przedstawiono schematycznie rzut struktury kryształu klasy $P2_1/a$ na płaszczyznę (001). Nierównoważne translacyjne cząsteczki w komórce elementarnej oznaczmy literami A i B.

Przypisując, jak to czyni Hadni [73], każdemu atomowi cząsteczki pewien formalny ładunek tak, aby była ona elektrycznie obojętna, możemy napisać wyrażenia na składowe natężenia pola elektrycznego w punkcie (0, 0, 0), czyli w środku ciężkości cząsteczki A:

$$\vec{E}_A = \begin{pmatrix} E_{A,x} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^3 \sum_{i=1}^n q_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \\ E_{A,y} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^3 \sum_{i=0}^n q_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \\ E_{A,z} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^3 \sum_{i=1}^n q_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \end{pmatrix}, \quad (44)$$

gdzie r_{ij} - odległość i -tego atomu w j -tej cząsteczce od punktu $(0, 0, 0)$, n - liczba atomów cząsteczki, którym przypisaliśmy ładunek formalny. W naszych rozważaniach, podobnie jak to uczynił Hadni [73], ograniczymy się do czterech najbliższych sąsiadów.

W stanie równowagi jest oczywiście:

$$\vec{E}_A = 0.$$

Jeżeli cząsteczka A $(0, 0, 0)$ wykonuje translację $d\vec{R}_A(dx, dy, dz)$, wówczas wektor zmiany natężenia pola w punkcie $(0, 0, 0)$ jest równy sumie zmian natężenia pola, pochodzących kolejno od czterech najbliższych cząsteczek B

$$d\vec{E}_A = \sum_{j=0}^3 d\vec{E}_{A,j}, \quad (45)$$

gdzie

$$d\vec{E}_{A,j} = \underline{K}_{A,j} \cdot d\vec{R}_A, \quad (46)$$

$\underline{K}_{A,j}$ - tensor względem współrzędnych x, y, z ; składowe tego tensora są drugimi pochodnymi w punkcie A potencjału pochodzącego od j -tej cząsteczki B. W naszych obliczeniach jako układ odniesienia przyjmujemy układ osi kryształu: a, b, c^x . Możemy więc dalej napisać

$$d\vec{E}_A = \left(\sum_{j=0}^3 \underline{K}_{A,j} \right) \cdot d\vec{R}_A. \quad (47)$$

Wyrażenie w nawiasie oznacza tensor, który jest sumą czterech tensorów. Istotne jest, aby rozważać symetrie poszczególnych tensorów $\underline{K}_{A,j}$, nie

zaś tensora sumarycznego. Biorąc pod uwagę elementy symetrii komórki elementarnej: centrum symetrii, dwukrotną oś śrubową oraz płaszczyznę poślizgu, otrzymujemy tensory $\underline{K}_{A,j}$ o następującej symetrii:

$$\begin{array}{cc} \begin{bmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} + & - & + \\ - & + & - \\ + & - & + \end{bmatrix} \\ j = 0\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) & j = 1\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right) \\ \\ \begin{bmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} + & - & + \\ - & + & - \\ + & - & + \end{bmatrix} \\ j = 2\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right) & j = 3\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \end{array}$$

W ten sposób całkowita zmiana natężenia pola w punkcie A wynosi:

$$\bar{dE}_A = \begin{vmatrix} dE_{A,x} = \frac{\partial E_{A,x}}{\partial x} dx + \frac{\partial E_{A,x}}{\partial z} dz \\ dE_{A,y} = \frac{\partial E_{A,y}}{\partial y} dy \\ dE_{A,z} = \frac{\partial E_{A,z}}{\partial x} dx + \frac{\partial E_{A,z}}{\partial z} dz \end{vmatrix} \quad (48)$$

Postępując podobnie dla punktu B (środek ciężkości cząsteczki B) otrzymamy:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial E_{B,x}}{\partial x} = \frac{\partial E_{A,x}}{\partial x}; & \frac{\partial E_{B,x}}{\partial z} = \frac{\partial E_{A,x}}{\partial z}; \\ \frac{\partial E_{B,y}}{\partial y} = \frac{\partial E_{A,y}}{\partial y}; & \frac{\partial E_{B,z}}{\partial x} = \frac{\partial E_{A,z}}{\partial x}; \\ & \frac{\partial E_{B,z}}{\partial z} = \frac{\partial E_{A,z}}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (49)$$

i podobnie jak dla punktu A, pozostałe składowe równe zero. Zmiana natężenia pola w punkcie B przy translacji cząsteczki B o wektor \vec{dR}_B (dx_0, dy_0, dz_0) wynosi zatem:

$$\vec{dE}_B = \begin{pmatrix} dE_{B,x} = \frac{\partial E_{A,x}}{\partial x} dx_0 + \frac{\partial E_{A,x}}{\partial z} dz_0 \\ dE_{B,y} = \frac{\partial E_{A,y}}{\partial y} dy_0 \\ dE_{B,z} = \frac{\partial E_{A,z}}{\partial x} dx_0 + \frac{\partial E_{A,z}}{\partial z} dz_0 \end{pmatrix} \quad (50)$$

Wobec tego, że dla optycznych drgań translacyjnych obowiązuje warunek:

$$\vec{dR}_A = -\vec{dR}_B, \quad (51)$$

otrzymamy prosty związek pomiędzy polami indukowanymi w punktach A i B przez wzajemne translacje:

$$\vec{dE}_A = -\vec{dE}_B. \quad (52)$$

Ograniczając dalej nasze rozważania do drgania E_u , w którym $\vec{dR}_A = (0, dy, 0)$ i $\vec{dR}_B = (0, -dy, 0)$, obliczymy zmianę momentu dipolowego komórki elementarnej z relacji

$$d\vec{M} = d\vec{M}_A + d\vec{M}_B, \quad (53)$$

gdzie

$$\begin{pmatrix} d\vec{M}_A = [\alpha_A] d\vec{E}_A, \\ d\vec{M}_B = [\alpha_B] d\vec{E}_B, \end{pmatrix} \quad (54)$$

$[\alpha_A]$ i $[\alpha_B]$ są tensorami polaryzowalności odpowiednio cząsteczki A i B w układzie osi kryształu i są związane relacją:

$$[\alpha_B] = c_2^b [\alpha_A] \tilde{c}_2^b. \quad (55)$$

Ostatecznie otrzymujemy następujące wyrażenia na składowe momentu dipolowego komórki elementarnej w czasie drgania sieciowego B_u :

$$\vec{dM} = \begin{pmatrix} dM_x = 2 \alpha_{12} \cdot dE_{A,y} \\ dM_y = 0 \\ dM_z = 2 \alpha_{32} \cdot dE_{A,y} \end{pmatrix} . \quad (56)$$

Kąt θ jaki wektor \vec{dM} drgania B_u tworzy z osią $x = a$ możemy obliczyć z równania

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{dM_z}{dM_x} = \frac{\alpha_{32}}{\alpha_{12}} . \quad (57)$$

Otrzymaliśmy zatem prostą relację, świadczącą o tym, że orientacja wektora \vec{dM} drgania B_u zależy od tensora polaryzowalności oraz orientacji cząsteczek w komórce elementarnej. Obliczenia orientacji są proste i nie wymagają znajomości pochodnych np. $((\partial E_{A,x}) / (\partial x))$ itp. jak to sugerowała hipoteza Hadniego [73].

Otrzymany rezultat można porównać z doświadczeniem, pamiętając jednak o tym, że osie główne tensora stałej dielektrycznej $\underline{\epsilon}$ nie muszą i często nie pokrywają się z osiami kryształu a i c^x . Dowolny układ rozważanych wektorów przedstawia rysunek 31. Poprawny eksperyment powinien być zrobiony przy użyciu promieniowania spolaryzowanego przy czym widma należy zbadać dla $\vec{E} \parallel N_1$ oraz $\vec{E} \parallel N_3$. W tym miejscu wygodne będzie wprowadzenie pojęcia dichroizmu drgania B_u przez analogię do drgań wewnętrznych [74]. Stosunek intensywności pasma pochodzącego od drgania B_u , mierzonego dla $\vec{E} \parallel N_1$ do intensywności pasma dla $\vec{E} \parallel N_3$, czyli dichroizm drgania B_u jest równy

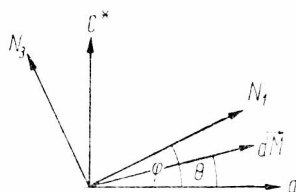
$$R_{1/3} = \left(\frac{dM_1}{dM_3} \right)^2 \left(\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (58)$$

gdzie dM_1 i dM_3 są składowymi momentu dipolowego \vec{dM} odpowiednio na osie N_1 i N_3 . Ponieważ:

$$\frac{dM_1}{dM_3} = \operatorname{tg}(\varphi - \theta) ; \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{\alpha_{32}}{\alpha_{12}}$$

więc ostateczny wzór na dichroizm drgania B_u ma postać:

$$R_{1/3} = \left[\frac{\operatorname{tg} \varphi - \left(\frac{\alpha_{32}}{\alpha_{12}} \right)}{1 + \operatorname{tg} \varphi \left(\frac{\alpha_{32}}{\alpha_{12}} \right)} \right]^2 \left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1} \right)^{1/2}. \quad (59)$$



Rys. 31. Orientacja osi głównych indyktrisy N_1 i N_3 względem osi krystalograficznych a i c^* w kryształach jednoskośnym

Fig. 31. Orientation of principal axes N_1 and N_3 of the indicatrix with respect to crystallographic a - and c^* - axes in a monoclinic crystal

Dichroizm drgania B_u zależy zatem od orientacji osi indyktrisy $\operatorname{tg} \varphi$, oraz od jej długości

$$\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1} \right)^{1/2} = \frac{N_3}{N_1},$$

gdzie N_1 - główne współczynniki załamania dla częstotliwości odpowiadającej częstotliwości pasma absorpcyjnego. Zwykle brak jest informacji dotyczącej współczynników załamania światła dla obszaru dalekiej podczerwieni i w takich sytuacjach można skorzystać z wartości dla bliskiej podczerwieni lub obszaru widzialnego, nie popełniając zbyt dużego błędu. Jednakże orientacja osi N_1 musi być ustalana dla obszaru badanego i dlatego zaleca się dokonywanie orientacji monokryształu w spektrofotometrze dalekiej podczerwieni.

7. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE I DRGANIA SIECI W KRYZSTAŁE CHLORU

Struktura kryształu chloru jest dobrze znana [75]. W komórce elementarnej o symetrii ortorombowej znajdują się dwie cząsteczki nierównoważne translacyjnie, a najkrótsza odległość między atomami sąsied-

nich cząsteczek wynosi 3,34 Å. Przyjmuje się, że jest ona spowodowana występowaniem w kryształach chloru oddziaływań specyficznych, typu charge-transfer [76, 77]. Wskazuje na to również analiza drgań przeprowadzona przez Suzuki i innych [78]. Interpretacja drgań sieci proponowana w niniejszej pracy różni się od podanej w pracy [78] i oparta jest na prostym modelu oddziaływań.

Dla kryształu chloru Nyburg [79] podał następujące wartości parametrów funkcji 6-12:

$$\left| \begin{array}{l} V_{(r)} = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \\ 4 \varepsilon = 1,181 \cdot 10^{-13} \text{ erg} , \\ \sigma = 3,375 \text{ Å} . \end{array} \right. \quad (60)$$

Buckingham [80] stwierdził, że energia odpychania między dwoma atomami jest lepiej opisana funkcją eksponencjalną, aniżeli zależnością r^{-12} . W celu przedstawienia potencjału dla kryształu chloru w postaci funkcji 6-exp założymy, że

$$V_{6-12} = V_{6-\text{exp}}$$

oraz

$$\frac{\partial V_{6-12}}{\partial r} = \frac{\partial V_{6-\text{exp}}}{\partial r} .$$

Z warunków tych otrzymujemy następujące związki pomiędzy parametrami funkcji 6-12 i funkcji 6-exp:

$$A = 4 \varepsilon \sigma^6; \quad B = 4 \varepsilon e^{12}; \quad \alpha = \frac{12}{\sigma} . \quad (61)$$

Warto w tym miejscu zauważyć, że można znaleźć teoretyczne uzasadnienie dla wartości parametru A. W szczególności parametr ten ($175 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) jest równy parametrowi oddziaływań dyspersyjnych obliczonemu na podstawie znanego wzoru Kirkwooda i Slatera [81].

Częstości drgań sieci w kryształach chloru dla $\vec{q} = 0$ obliczono przy użyciu kilku zbiorów parametrów funkcji 6-exp, znanych w literaturze. Z tabeli 14 widać, że niezależnie od przyjętego zbioru parametrów, funkcja 6-exp daje złą zgodność z eksperymentem. W szczególności otrzymuje się zawsze częstość urojoną dla drgania typu A_u . Fakt, że w

Części drgań sieciowych (cm^{-1}) w punkcie $\bar{q} = 0$ dla kryształu chloru

Typ drgania	Obliczenia przy użyciu funkcji 6-exp z parametrami			Eksperyment	Uwzględnienie oddziaływań change-transfer
	Hilla [84]	Masona [85]	Nyburga [79]		
A_u	urojona	urojona	urojona	-	14,0
F_{1u}	83,0	83,0	98,0	62 ^a	72,0
E_{2u}	91,0	93,0	111,0	88 ^b ; 90 ^a	82,0
A_g	86,5	94,0	104,0	113 ^c	120,0
B_{3g}	85,0	99,5	120,0	138 ^c	130,0
B_{1g}	63,0	73,0	88,0	77 ^c	80,0
B_{2g}	63,0	72,5	87,0	94 ^c	88,0
ΔH_{subl} [10 ⁴ J/mol]	2,36	1,39	2,77	3,24 ^d	

Oznaczenia: a - praca [86]; b - praca [87]; c - praca [78]; d - praca [79]; e - wartość ta stanowi połowę wartości publikowanej w pracy [88], której to wartości autorzy przypisują sens ciepła sublimacji, licząc energię przy użyciu parametrów Masona.

pracy [78] autorzy podali rzeczywistą wartość częstości dla tego drgania, należy uznać za pomyłkę.

Widzimy więc, że nie jest możliwe poprawne opisanie drgań sieci w kryształach chloru bez uwzględnienia oddziaływań charge-transfer. Mulliken [82] stwierdził, że energia tych oddziaływań jest proporcjonalna do kwadratu całki nakładania. Korzystając z tablic całek nakładania dla orbitali Slatera [83] oraz stosując przybliżenie dla odległości międzyatomowych większych od 3 Å, możemy energię oddziaływań charge-transfer w kryształach chloru zapisać jako

$$E_{c-r} = -C_{\text{exp}} (-2\alpha r) [A r^5 + B r^6]^2, \quad (62)$$

gdzie $\alpha = 3,84 \text{ \AA}^{-1}$, $A = 6,90 \text{ \AA}^{-5}$, $B = 6,30 \text{ \AA}^{-6}$. Stałe te obliczono na podstawie wzoru całki nakładania $S_{3p\sigma, 3p\sigma}$ [83]. Stała C była obliczona na podstawie przyrównania obliczonego i zmierzonego ciepła sublimacji dla kryształu chloru.

Biorąc pod uwagę oddziaływania charge-transfer, obliczono nowy zbiór wartości częstości drgań sieciowych, które przedstawiono w ostatniej kolumnie tabeli 14. Zgodność tych wartości z eksperymentem jest raczej dobra. Obliczono ponadto wielkość rozszczepienia Davydowa drgania wewnątrzcząsteczkowe według wzorów podanych przez Dowsa [89]. Otrzymano następujące wartości rozszczepienia: 1 i 3 cm^{-1} odpowiednio bez i z uwzględnieniem oddziaływań charge-transfer. W widmie Ramana dla chloru nie obserwuje się rozszczepienia drgania wewnętrznego, co byłoby zgodne z wynikami obliczeń, jeżeli wziąć pod uwagę zdolność rozdzielczą osiąganą doświadczalnie.

Przedstawione w niniejszym rozdziale obliczenia pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Zaniedbanie oddziaływań charge-transfer w kryształach chloru, prowadzi do niestabilnego stanu kryształu (urojona częstość drgania sieci A_u).

2. Oddziaływania charge-transfer można z pewnym przybliżeniem opisać funkcją potencjalną zależną jedynie od odległości między atomami różnych cząsteczek.

Udział oddziaływań C-T w kryształach chloru, obliczony w tej pracy wynosi około 10% całkowitej energii sieci. Według obliczeń Hilliera [76] i Nyburga [77] udział ten wynosi odpowiednio 25 i 5,4%.

8. ZASTOSOWANIE FUNKCJI 6-EXP DO OBLICZANIA WŁASNOŚCI KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

Zdecydowana większość własności fizycznych kryształów zależy od oddziaływań międzycząsteczkowych. Oddziaływania te decydują o strukturze, a więc o orientacji cząsteczek i ich wzajemnej odległości, a stąd również o anizotropii własności fizycznych. Do niedawna informacje na temat oddziaływań w kryształach uzyskiwano badając takie własności kryształów, jak drgania sieci, sprężystość, rozszerzalność termiczną itp. Na podstawie wielkości oraz anizotropii (sprężystość, rozszerzalność) tych własności wnioskowano o naturze sił działających w kryształach. Interpretacja zmierzonych krzywych dyspersji była oparta na modelu Borna, gdzie stałe siłowe oddziaływań między cząsteczkami były parametrami dobieranymi do wartości eksperymentalnych.

Niniejsza praca ilustruje problem odwrotny; jak przyjęty model oddziaływań wyrażonych funkcją 6-exp opisuje niektóre własności fizyczne w kryształach molekularnych. Przeprowadzono obliczenia krzywych dyspersji, tensora sprężystości, tensora amplitud drgań termicznych, ciepła sublimacji i ciepła właściwego dla trzech kryształów węglowodorów. Uzyskane zgodności z danymi eksperymentalnymi pozwalają stwierdzić, że parametry Kitajgorodskiego [3] dobrze opisują oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach węglowodorów, natomiast parametry Połtiewa [5] dają dobre rezultaty jedynie w kryształach o wysokiej symetrii. Można sądzić, że zgodnie z ideą Kitajgorodskiego, parametry te mogą być stosowane z powodzeniem do obliczania oddziaływań pomiędzy atomami węgla i wodoru w dowolnych związkach organicznych. Uzyskane ostatnio wyniki dla kryształu metanu w fazie niskotemperaturowej [90] oraz przeprowadzone w niniejszej pracy obliczenia dla kryształu adamantanu pozwalają na wyciągnięcie podobnego wniosku w odniesieniu do parametrów Połtiewa z ograniczeniem do kryształów o wysokiej symetrii. Ograniczenie to jest spowodowane prawdopodobnie tym, że funkcja 6-exp z parametrami Połtiewa ma bardziej płaskie minimum dla oddziaływań H...H oraz C...H niż otrzymuje się przy użyciu parametrów Kitajgorodskiego. Tym należy również wytłumaczyć fakt, że częstości drgań sieciowych w kryształach dwufenylnu, obliczone za pomocą parametrów Połtiewa były niższe od wartości uzyskanych przy użyciu parametrów Kitajgorodskiego.

Zastosowania funkcji 6-exp mogą być szersze niż przedstawione w niniejszej pracy. W szczególności na uwagę zasługują interesujące próby obliczenia nieznanych struktur związków organicznych [91, 92]. Należy oczekiwać ponadto, że zastosowanie funkcji 6-exp oraz przybliżenia pseudoharmonicznego, uwzględniającego wpływ temperatury, pozwoli

na obliczanie rozszerzalności termicznej oraz zmiany z temperaturą szeregu własności fizycznych, a w konsekwencji doprowadzić może do równania stanu organicznego ciała stałego. Uwzględnienie w obliczeniach anharmonicznych drgań sieciowych byłoby bardzo interesujące z punktu widzenia przemian fazowych w kryształach molekularnych.

LITERATURA

- [1] B o r n M., H u a n g K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954.
- [2] V e n k a t a r a m a n G., S a h n i V. C., Rev.Mod. Phys., 42, 409 (1970).
- [3] K i t a j g o r o d s k i j A.J., Acta Cryst. 18, 585 (1965). J. Chim. Phys., 2, 6 (1966).
- [4] W i l l i a m s D. E., J.Chem.Phys., 43, 4424 (1965); 45, 3770 (1966), 47, 4680 (1967).
- [5] P o ł t i e v W. I., S u c h o r u k o v B. J., Z.Strukt.Chim., 9, 298 (1968).
- [6] C r a i g D. P., M a s o n R., P a u l i n g P., S a n t r y D. P., Proc. Roy. Soc., A286, 98 (1965); C r a i g D. P., D o b o s h P. A., M a s o n R., S a n t r y D. P., Disc. Faraday Soc., 40, 110 (1965).
- [7] R a e A. J. M., M a s o n R., Proc.Roy.Soc., A 304, 487 (1968). M a s o n R., R a e A. J. M., Proc.Roy.Soc., A 304, 501 (1968).
- [8] S a l e m L., Mol.Phys., 3, 441 (1960), S a l e m L., J. Chem. Phys. 37, 2100 (1962); B a n n e r j e e K., S a l e m L., Mol. Phys., 11, 405 (1966).
- [9] L u t y T., Postępy fizyki (w druku).
- [10] H a h n H., B i e r n W., Phys. Stat. Solidi, 3, 1911 (1963).
- [11] F a w l e y G. S., Phys. Stat. Solidi, 20, 347 (1967).
- [12] O l i v e r D. A., W a l m s l e y S. H., Mol. Phys., 15, 141, (1968).
- [13] P a r l i Ń s k i K., Acta Phys. Polon., 35, 223 (1969).
- [14] C h e n S. H., D v o r a k V., J. Chem. Phys., 48, 4060 (1968).
- [15] H a m e r m e s h M., Group Theory and its Application to Physical Problems, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts 1962.
- [16] L u b a r s k i G. J., Teoria grup i jej zastosowania w fizyce, PWN, Warszawa 1961.

- [17] Shu-Sing Chang, Westrum E. F., J. Phys. Chem., 64, 1457 (1960).
- [18] Nordman G., Schmitkone D., Acta Cryst., 18, 764 (1965).
- [19] Donohue J., Goodman S. H., Acta Cryst., 22, 352 (1967).
- [20] Kostler G. F., Solid State Physics 5, 173 (1956).
- [21] Scott R. A., Scheraga A. A., J. Chem. Phys., 42, 2209 (1965).
- [22] Kitajgorodskij A. J., Koreškov B. D., Kulkin A. G., Fiz. Tverd. Tela, 7, 643 (1965).
- [23] Luty T., Acta Phys. Polon., A40, 37 (1971).
- [24] Stockmayer R., Stiller H., Phys. Stat. Solidi, 27, 269 (1968).
- [25] Stockmayer R., Stiller H., Phys. Stat. Solidi, 19, 781 (1967).
- [26] Biem W., Phys. Stat. Solidi, 3, 1927 (1963).
- [27] Landau L., Lifšic E., Statističeskaja fizika, Moskva 1951.
- [28] Petzelt J., Dvorak V., Phys. Stat. Solidi, 46, 413 (1971).
- [29] Dolling G., [w] Molecular Dynamics and Structure of Solids, p. 289, National Bureau of Standards, Special Publication 301, Washington 1969.
- [30] Luty T., Acta Phys. Polon. A40, 49 (1971).
- [31] Luty T., Acta Phys. Polon. A40, 63 (1971).
- [32] Poe-Ju Wu, Hsu L., Dows D. A., J. Chem. Phys., 54, 2714 (1971).
- [33] Snyder R. G., Schachtschneider J. H., Spectrochim. Acta, 21, 169 (1965).
- [34] Westrum E. F., McCullough J. P., Physics and Chemistry of the Organic Solid State, tom 1, p. 1, Interscience 1963.
- [35] Liquori A. M., Giglio E., Mazzarella L., Nuovo Cimento, 55, 476 (1968).
- [36] Ehrlich H. W. W., Acta Cryst., 10, 699 (1957).
- [37] Hawranek J. P., Luty T., Acta Phys. Polon., A37, 749 (1970).
- [38] Von Hoyer H., Peperle W., Z. Elektrochem. 62, 61 (1958).

- [39] Luty T., Janik J. A., Bajorek A., Natkani-
niec I., Domośławski J., Janik J. M., Insty-
tut Fizyki Jądrowej, Raport No 724/PL, Kraków 1970.
- [40] Bree A., informacja prywatna, 1971.
- [41] Colombo L., Mathieu J. P., Spectrochim. Acta, A27,
2101 (1971).
- [42] Parliński K., Sudnik-Hrynkiwicz M., Ba-
jorek A., Janik J. A., Olejarczyk W., Rese-
arch Applications of Nuclear Pulsed Systems Proc. IAEA, Vienna
(1967), 179.
- [43] Thermal Neutron Scattering, P.A. Egelstaff ed., Academic Press,
London-New York, 1965, p. 30.
- [44] Cochran W., Rept. Progr. Phys., 26, 1 (1963).
- [45] Robertson G. B., Nature, 191, 593 (1961).
- [46] Trotter J., Acta Cryst. 14, 1135 (1961).
- [47] Hargreaves A., Rizvi S. H., Acta Cryst. 15, 365
(1962).
- [48] Maradudin A. A., Vosko S. H., Rev. Mod. Phys., 40,
1 (1968).
- [49] Warren J. L., Rev. Mod. Phys., 40, 38 (1968).
- [50] Luty T., Mol. Cryst. and Liquid Crystals, (w druku), 17, 327, 1972.
- [51] Kitajgorodskij A. I., Muchtorov E. I., Kri-
stallografia 14, 784 (1969).
- [52] Mason R., Acta Cryst., 17, 547 (1964).
- [53] Kozin W.M., Kitajgorodskij A. I., Z. Fiz. Chim.,
29, 1897 (1955).
- [54] Kozin W. M., Mirskaja K. W., Krystallografija, 14,
1077 (1969).
- [55] Fröhling A., Ann. Phys. 6, 401 (1951).
- [56] Koršunov A. W., Bondarev A. F., Tustanov-
vskaja E. K., Spektroskopia, Metody i Primennja, Akad. Nauk
SSSR, Sibirsk, Otd. 135 (1964), C. A. 62, 8538 f (1965).
- [57] Bažulin P. A., Rakimov A. A., Fiz. Tverd. Tela, 7,
2088 (1965).
- [58] Ito M., Suzuki M., Yokoyama T., w Excitons,
Magnons and Phonons in Molecular Crystals, A. B. Zahlan ed., Uni-
versity Press, Cambridge (1968).
- [59] Pasquier B., Mol. Cryst. and Liquid Crystals, 11, 35
(1970).
- [60] Katon J. E., Lippincott E. R., Spectrochim. Acta
15, 627 (1959).

- [61] Krebs K., Sandroni S., Zerbi G., J. Chem. Phys. 40, 3502 (1964).
- [62] Gołębiewski A., Parczewski A., Theoret. Chim. Acta, 7, 171 (1967).
- [63] Pawley G. S., Cyvin S. J., J. Chem. Phys., 52, 4073 (1970).
- [64] Wyncke B., Hadni A., Chanal D., Decamps E., Ann. Phys. France, 2, 123 (1967).
- [65] Krupnyj A. I., Aleksandrov K. G., Belikova H. S., Krystallografija, 15, 589, (1970).
- [66] De Launay J., Solid State Physics, 2, 219 (1956).
- [67] Bradley R. S., Cleasby T. G., J. Chem. Soc., 1690 (1953).
- [68] Adrian F. J. J. Chem. Phys., 28, 608 (1958).
- [69] Miller K., Murrell J. N., Trans. Faraday Soc. 63, 806 (1967).
- [70] Fischer-Hjalmaris J., Tetrahedron, 19, 1805 (1963).
- [71] Zerbi G., Sandroni S., Spectrochim. Acta, A24, 483 (1968).
- [72] Huffman H. M., Parks G. S., Daniels A. C., J. Ann. Chem. Soc., 52, 1547 (1930).
- [73] Hadni A., Wyncke B., Morlot G., Gerbaux X., J. Chem. Phys. 51, 3514 (1969), Wyncke B., Hadni A. J. Phys. (France) 30, 943 (1969).
- [74] Rohleder J. W., Luty T., Mol. Cryst. 5, 145 (1968).
- [75] Collin R. L., Acta Cryst., 5, 431 (1952), Acta Cryst. 2, 537 (1956).
- [76] Hillier J. H., Rice S. A., J. Chem. Phys., 46, 3881 (1967).
- [77] Nyburg S. C., J. Chem. Phys., 48, 4890 (1968).
- [78] Suzuki M., Yokoyama T., M. Ito, J. Chem. Phys., 50 3392 (1969).
- [79] Nyburg S. C., J. Chem. Phys., 40, 2493 (1964).
- [80] Buckingham R. A., J. Corner, Proc. Roy. Soc. A189, 118 (1947).
- [81] Slater J. C., Kirkwood J. G., Phys. Rev. 37, 682 (1931).
- [82] Mulliken R. S., Rec. Trav. Chim. 75, 845 (1956).
- [83] Mulliken R. S., Rickel A. C., Orloff D., Orloff H., J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
- [84] Hill T., J. Chem. Phys. 16, 399 (1948).

- [85] M a s o n E. A., R i c e W. E., J. Chem. Phys., 22, 843 (1954).
[86] W a l m s l e y S. H., A n d e r s o n A., Mol. Phys., 7, 411, (1964).
[87] D a v i d J. G., P e r s o n W. B., J. Chem. Phys., 48, 510 (1968).
[88] W e y l a n d P., D i d e b e r g O., Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 38, 553 (1969).
[89] D o w s D. A., w "Fizika i chemia twierdого sostojanija organičeskich soedinenij", Izd. Mir, Moskva 1967, t. I, s. 573.
[90] W a s i u t y ŋ s k i T., praca doktorska, Kraków 1972.
[91] W i l l i a m s D. E., Acta Cryst. A25, 464 (1969).
[92] D i N o l a A., G i g l i o E., Acta Cryst. A26, 144 (1970).
G i a c o m e l l o P., G i g l i o E., Acta Cryst., A26, 324 (1970).

O d A u t o r a

Autor serdecznie dziękuje Profesorowi J.A. Janikowi za umożliwienie odbycia stażów naukowych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz w Laboratorium Fizyki Neutronowej Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej. Profesorowi J.W. Rohlederowi autor dziękuje serdecznie za stałe zainteresowanie pracą oraz owocne dyskusje.

Tadeusz Luty

LATTICE DYNAMICS OF MOLECULAR CRYSTALS

In Chapters 1 and 2 a short review of crystal energy descriptions and of methods of calculations in lattice dynamics are given.

Chapter 3. A model of the lattice dynamics of the cubic phase of adamantane crystal is presented. Intermolecular interactions are described by 6-exp function with parameters calculated theoretically. Results of computations are compared with the frequency distribution spectrum obtained by Strockmeyer and Stiller from inelastic neutron scattering (IINS) data. The good agreement received confirms the correctness of the proposed model of interactions and the adequacy of harmo-

nic approximation. It was noted that jumps of adamantane molecules in the cubic phase do not couple with lattice vibrations.

A possibility of application of the Landau's theory to explain the phase transition in adamantane crystal was considered. This transition was treated as a process occurring in two stages. At the first step, jumps of molecules are hindered what induces the change of crystal symmetry $O_h^5 \rightarrow T_d^2$ (order - disorder). At the second stage, a change of symmetry $T_d^2 \rightarrow D_{2d}^4$ occurs, as a consequence of a change of a parameter connected with phase transition. This parameter is an amplitude of the lattice vibration having τ_2 symmetry in $\vec{q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$ point. The frozen molecular pattern of this vibration is closely related to the structure of tetragonal phase.

Dispersion curves have been calculated for high-symmetry directions in the crystal of the tetragonal phase of adamantane with the use of 6-exp function. The computed frequency distribution function is compatible with the spectrum obtained experimentally by Stockmeyer and Stiller. The heat of phase transition and heat capacity C_v , were also calculated and compared with experimental values.

Chapter 4. The lattice energy of the acenaphthene crystal was described with the use 6-exp function with Kitaigorodskij's parameters. The following conclusions were drawn from calculations:

1. The C...H interactions are the most important.
2. The H...H and C...C interactions vary little with a change of molecular orientations.
3. The arrangement of the molecules in the acenaphthene crystal is determined mainly by the C...H interactions.

Calculated frequencies of 21 optical lattice vibrations were compared with recent experimental data. IINS spectrum for polycrystalline acenaphthene was measured. Results for low energy transfer region (0-140 cm^{-1}) were transformed into the $g(\omega)$ frequency distribution function. Dispersion curves for the direction of the highest symmetry were calculated as well as $g(\omega)$ function. Observed maxima in $g(\omega)$ agree reasonably well with theoretical positions of peaks. Calculated and observed intensities do not agree because of neglecting the polarization vectors in transformation formula from IINS to $g(\omega)$ spectrum.

Chapter 5. In this chapter calculations of the lattice dynamics of a biphenyl crystal are presented. It was noted that an "atom-atom" potential with Kitaigorodskij's parameters describes properties of the crystal better than the potential after Poltev and Sukhorukov parameters. Calculations of librational frequencies at the point $\vec{q} = 0$ prove the misinterpretation of observed bands in Raman spectrum. It was shown

that the ratio $\varrho = \tilde{\nu}_H / \tilde{\nu}_D$ for the given librational frequencies cannot be treated as a correct criterion for assignment of the observed bands. Agreement between calculated elastic constants of a biphenyl crystal with experimental values is fairly good. In this chapter also comparison is given of calculated $g(\omega)$ function with the measured IINS spectrum of biphenyl crystal. A change of IINS spectrum with temperature was interpreted from the view-point of low-frequency intramolecular vibrations. Splittings observed in the range $120\text{--}130\text{ cm}^{-1}$ and $160\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ were assigned to $0 \rightarrow 1$ and $1 \rightarrow 2$ transitions of B_{1u} and B_{2u} vibrations. Within the temperature range from 80 to 340 K the specific heat, C_V , for a biphenyl crystal is in a good agreement with experimental values.

Chapter 6. Following Hadni et al. [73] with the starting point in the theory of the transition moment of an B_u lattice vibration a correct use has been made of symmetry requirements imposed on tensors relating the vectors of molecular displacement with the electric field strength. This leads to a new formula for the orientation of the transition moment in a monoclinic crystal. An expression is also derived for the dichroic ratio of such bands which can be verified experimentally.

Chapter 7. Calculations of lattice vibrations in the point $\vec{q} = 0$ were performed for a chlorine crystal. These results indicate that the following conclusions can be drawn:

1. Neglecting of the charge-transfer interactions (6-exp potential only) leads to non-stable crystal state (one imaginary lattice vibration frequency).
2. The charge-transfer interactions can be described by the function of the interatomic distances only.
3. Contribution of C-T interactions in the chlorine crystal amounts to about 10% of the total lattice energy.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В главах 1-ой и 2-ой дан краткий обзор методов описания энергии кристаллической решётки и методов расчёта её динамики.

В 3-й главе предложена модель динамики решётки кубической фазы адамантана. Энергия взаимодействия молекул описывается потенциалом 6-экр; параметры его были рассчитаны теоретически. Полученные резуль-

таты сопоставлены с экспериментальной функцией спектра частот $g(\omega)$. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов свидетельствует о правильности принятой модели взаимодействия в гармоническом приближении.

Рассмотрена также возможность применения теории Ландауа к фазовому превращению в кристалле адамантана. Этот переход представлен как процесс, протекающий через две стадии. В первой происходит задержание вращательного движения молекул, что вызывает изменения симметрии кристалла: $O_h^5 \rightarrow T_d^2$. Во второй стадии изменение симметрии $T_d^2 \rightarrow D_{2d}^4$ происходит в связи с изменением параметра фазового перехода. Предполагается, что этот параметр может представлять амплитуду колебания решётки типа T_2 в точке $\vec{q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$.

Рассчитаны также дисперсионные ветви для направлений высокой симметрии в тетрагональной фазе адамантана. Функция спектра частот сопоставляется с экспериментальным спектром. Соответствие с экспериментом, получается и для энергии фазового превращения и теплоёмкости.

В 4-ой описывается потенциал 6-exp с параметрами Китайгородского энергии решётки кристалла аценафтена. На основании результатов вычислений были выведены следующие заключения: 1. Самыми важными являются в кристалле аценафтена взаимодействия $C \cdots H$. 2. Взаимодействия $C \cdots C$ и $H \cdots H$ меняются очень мало с изменением молекул. 3. Оказывается, что расположение и ориентация молекул в кристалле определены главным образом взаимодействиями $C \cdots H$. Приведен расчёт $2I$ частоты колебаний решётки, которые были сопоставлены с экспериментальными данными. Был измерен спектр неупругого некогерентного рассеяния нейтронов на поликристаллах аценафтена. Для низкоэнергетической области ($0 - 140 \text{ cm}^{-1}$) результаты представлены в виде функции спектра частот $g(\omega)$. Получены теоретическим путем дисперсионные ветви для направления высшей симметрии и рассчитана функция $g(\omega)$. Максимумы полученной экспериментально функции $g(\omega)$ близки рассчитанным. Однако теоретические и экспериментальные амплитуды не совпадают, что связано с пренебрежением в трансформации нейтронного спектра к функции $g(\omega)$ векторами поляризации и участия двухфононных процессов.

В 5-ой главе представлены расчёты динамики решётки для кристалла дифенила. Доказано, что потенциал атом-атом с параметрами Китайгородского описывает свойства кристаллов лучше, чем параметры Полтева и Сухорукова. Рассчитанные частоты либрационных колебаний в точке $\vec{q} = 0$ указывают на ошибочную интерпретацию, наблюдаемых в спектре комбинационного рассеяния. Доказано, что фактор $\varphi = \nu_H / \nu_D$ не может быть верным критерием идентификации полос поглощения. Получено хорошее соответст-

вие между рассчитанными и экспериментальными коэффициентами упругости. Наблюдаемые изменения нейтронных спектров с температурой интерпретируются с точки зрения низкочастотных внутренних колебаний дифенила. Расщепление полос в области 120–130 и 160–180 см^{-1} приписано переходам 0—1 и 1—2 для колебаний V_{14} и V_{2n} . В интервале температур 80–340 К вычисленная теплоёмкость очень хорошо совпадает с экспериментом.

В 6-ой главе представлено более последовательное, чем в работе Гадьи [73], применение условий симметрии кристалла к тензорам, которые связывают векторы смещения молекул с изменением напряжения электрического поля. Это приводит к новому уравнению, описывающему ориентацию момента перехода оптического колебания решетки V_n в кристаллах моноклинной сингонии.

В 7-ой главе приведен расчет колебаний решетки при нулевом значении волнового вектора для кристалла хлора. Полученные результаты приводят к следующим выводам: 1. Пренебрежение взаимодействиями типа переноса заряда (применение только потенциала $\delta\text{-exp}$) приводит к неустойчивому состоянию кристалла (одна из частот — мнимая). Взаимодействия типа переноса заряда могут быть представлены атом-атомным потенциалом. 3. Рассчитанное участие этих взаимодействий составляет 10% полной энергии решетки (теплоты сублимации).

WSKAZÓWKI DLA AUTORÓW

W celu ułatwienia i przyspieszenia prac redakcyjnych związanych z przygotowaniem materiału do druku oraz drukowaniem poszczególnych zeszytów, redakcja prosi Autorów o przestrzeganie podanych niżej wskazówek:

1. Poszczególne artykuły powinny omawiać problemy (lub ich fragmenty), nad którymi Instytut zakończył badania.

2. Układ artykułów powinien być przejrzysty, zwarty i podzielony logicznie na ustępy.

3. Styl artykułów powinien być jasny i zwięzły, pisownia zaś i interpunkcja zgodne z zasadami Polskiej Akademii Nauk z 20 I 1956 r.

4. Objętość artykułów głównych nie powinna w zasadzie przekraczać 20 stron maszynopisu.

5. Słownictwo techniczne, jednostki miar, skroty najważniejszych oznaczeń, wielkości we wzorach, znaki matematyczne itp. powinny być zgodne z terminologią przyjętą przez Polskie Normy, Międzynarodowy Układ Jednostek Miar SI oraz z innymi obowiązującymi przepisami.

6. Artykuły powinny być napisane pismem maszynowym na pojedynczych arkuszach formatu A4, jedностronnie, z interlinią (co drugi wiersz) z marginesem 3,5 cm z lewej strony. Wszystkie strony maszynopisu powinny być numerowane.

7. Na marginesie tekstu należy zaznaczyć miejsca, w których powinny być umieszczone rysunki i tabele.

8. Wszystkie tabele i zestawienia (unikać zbyt dużych) należy wykonywać osobno (nie w maszynopisie całego artykułu) w 3 egzemplarzach na oddzielnych arkuszach i numerować kolejno. U góry każdej tabeli podać tytuł (napis) objaśniający. Wszelkie zestawienia należy nazywać tabelami, a nie tablicami.

9. Oznaczenia należy wpisywać ręcznie, używając jedynie liter łacińskich i greckich. Szczególnie dokładnie i wyraźnie należy pisać wskaźniki niżej liter i wykładniki potęg (np. Hk, P_b, N²).

10. Po zakończeniu artykułu należy podać wykaz literatury, wymieniając w kolejności: nazwisko autora i pierwsze litery imion, pełny tytuł dzieła lub artykułu, tytuł czasopisma, miejsce wydania i rok, tom, numer zeszytu, ewent. numer strony. Pozyccje wykazu literatury powinny być ponumerowane w kolejności alfabetycznej autorów, w tekście — powołania na numer pozycji w nawiasie kwadratowym, np. [5].

11. Artykuły należy nadsyłać w 3 egzemplarzach, z czego 1 na papierze maszynowym.

12. Maszynopis powinien być bezwarunkowo przejrzany i czytelnie poprawiony przez Autora.

13. Rysunki i wykresy należy wykonywać zgodnie z PN czarnym tuszem na białym, gładkim papierze rysunkowym lub na przezroczystej kalce kreślarskiej. Wszelkie napisy na rysunkach powinny być wykonane czytelnie miękkim ołówkiem do wyciągnięcia tuszem przez rysownika redakcji. Wielkość rysunków i wykresów, grubość i gęstość poszczególnych linii oraz gęstość i wielkość napisów powinny uwzględniać 1,4-krotne zmniejszenie przy wykonywaniu klisz kreskowych. Zaleca się normalizację szerokości rysunków (85 mm lub 180 mm).

14. Fotografie przeznaczone do wykonania klisz siatkowych powinny być ostre i wykonane na białym, gładkim i błyszczącym papierze fotograficznym. Fotografie należy przysyłać w kopertach, a nie przypinać spinaczami.

15. Wszelkie rysunki, wykresy i fotografie należy nazywać rysunkami (skrót rys.) i nie używać określeń takich jak: figura, szkic, fotografia, rycina itp. Numerować należy bieżąco, liczbami arabskimi.

16. U samego dołu rysunków (a przy fotografiach na odwrocie) należy wpisywać czytelnie ołówkiem numer rysunku.

17. Spisy rysunków, zawierające napisy pod nimi, należy sporządzać niezależnie od tekstu artykułu w 3 egzemplarzach w języku polskim i angielskim.

18. Rysunki powinny być nadsyłane w jednym egzemplarzu, nie wklejone do tekstu, lecz załączone oddzielnie w usztywnionej kopercie.

19. Do każdego głównego artykułu należy dodać w 3 egz. krótkie omówienie pracy (zasadnicze tezy wyjaśniające istotę tematu itp.), streszczenie w języku angielskim i rosyjskim.

20. Prace, które mają szczególne znaczenie dla międzynarodowej dokumentacji i informacji naukowej mogą być w całości napisane w języku obcym.

21. Redakcji przysługuje prawo przeprowadzenia drobnych zmian redakcyjnych, nie naruszających jednak zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótoń, korekty stylistycznej oraz dostosowania oznaczeń i układu artykułów do przyjętych norm.

22. W celu szybkiego przekazywania honorariów autorskich, redakcja prosi Autorów o podawanie imienia i nazwiska w pełnym brzmieniu, dokładnego adresu pocztowego, oraz ewent. numeru i tytułu konta bankowego.

REDAKCJA

Cena zł 12,—

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU CHEMII ORGANICZNEJ I FIZYCZNEJ

- Nr 1, Monografie nr 1, H. Chojnacki, *Przewodnictwo elektryczne a struktura elektronowa połączeń molekularnych z wiązaniem wodorowym*, Wrocław 1969 6,—
- Nr 2, Studia i Materiały nr 1, *Stereochemia przemian epoksyzwiązków terpenowych*, Wrocław 1970 8,—
- Nr 3, Studia i Materiały nr 2, A. Zabża, *Badanie struktury i konformacji oksymów i laktamów terpenowych*, Wrocław 1972 10,—

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
ma stale na składzie

Wojewódzka Księgarnia Techniczna
ul. Świdnicka 8, 50-064 Wrocław

oraz

Księgarnia Wr 49

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław