

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ I FIZYCZNEJ
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Raport Serii PREPRINT Nr 2

Dynamika sieci kryształów
molekularnych z uwzględnieniem
anharmoniczności

Bogdan Kuchta

Słowa kluczowe:

kryształy molekularne, dynamika kryształu,
anharmonizm

Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechnika Wrocławska

Bogdan Kuchta

DYNAMIKA SIECI KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH Z UWZGLĘDNIENIEM
ANHARMONICZNOŚCI

Praca doktorska wykonana
w zespole Fizykochemii Ciała
Stałego pod kierunkiem
Profesora Tadeusza Lutego

Wrocław 1982

Składam serdeczne podziękowania
Panu Profesorowi Tadeuszowi Lutemu
za stałą opiekę i owocne dyskusje
w czasie powstawania pracy.

Spis treści

I. Cel pracy	3
II. Wstęp	6
III. Anharmoniczność kryształów molekularnych w modelach pseudoharmonicznych	11
1. Przybliżenie fononów samouzgodnionych	11
2. Pseudoharmoniczny model uwzględniający wpływ kubicznego członu rozwinięcia energii potencjalnej ..	15
3. Opis wzbudzeń fononowych poprzez dynamiczne czynniki strukturalne	21
4. Podsumowanie	24
IV. Metody uwzględniania anharmoniczności w kryształach molekularnych	25
1. Analiza przy pomocy teorii grup	25
2. Anharmoniczny rachunek zaburzeń	31
3. Model "stanów kieszeniowych"	34
V. Anharmoniczne wzbudzenia libracyjne w kryształach azotu i tlenu	36
1. Wzbudzenia libracyjne w kryształach α -N ₂	36
2. Wzbudzenia libracyjne w kryształach γ -N ₂	56
3. Porównanie modelu hamowanego rotatora w fazach α -N ₂ i γ -N ₂	59
4. Uwagi dotyczące przejść fazowych α - γ i α - β w kryształach azotu	63
5. Wzbudzenia libracyjne w fazach α i β kryształu tlenu	72
6. Podsumowanie	86
VI. Granice stosowania przybliżenia harmonicznego do interpretacji wzbudzeń libracyjnych	89
VII. Wnioski	92
VIII. Uzupełnienia	98
IX. Literatura	109

Zmienność jest prawem Natury
i dlatego dziwi tylko niezmienność

Hrabia Rochester

I. Cel pracy

Przedstawiona praca ma na celu rozważenie wpływu anharmoniczności kryształów molekularnych na energię i charakter wzbudzeń fononowych. Teoretyczne podstawy przybliżenia harmonicznego są opisane w książce Borna i Huanga [1]. Stosowalność tego przybliżenia jest ograniczona do kryształów, w których spekulowane jest przybliżenie Borna-Oppenheimera (Born i Huang pokazali, że nieadibaticzność energii potencjalnej jest tego samego rzędu, co człon rozwinięcia w szereg Taylora, zawierające iloczyny pięciu lub więcej zmiennych charakteryzujących wychylenia atomów). Aby idee te zastosować do kryształów molekularnych, trzeba przyjąć dodatkowe założenia. Mianowicie, ponieważ siły wiążące atomy w cząsteczkę są znacznie silniejsze aniżeli siły oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach, cząsteczkę traktuje się najczęściej jako ciało sztywne o sześciu stopniach swobody. Drgania cząsteczek związane z tymi stopniami swobody są z fizycznego punktu widzenia najbardziej interesujące i mogą być wyznaczone w przybliżeniu harmonicznym [2].

Mimo powszechnego stosowania tego przybliżenia i jego użyteczności przy opisie niektórych własności kryształów, istnieją sytuacje, gdzie przybliżenie harmoniczne nie daje rezultatów zbliżonych do wyników eksperymentalnych. Przykładami zjawisk nie dających się opisać w ramach przybliżenia harmonicznego są: rozszerzalność termiczna kryształów, zależność temperaturowa stałych elastycznych lub stałej dielektrycznej. Również energie wzbudzeń fononowych, obliczane w przybliżeniu harmonicznym, często

nie są zgodne z wartościami eksperymentalnymi, a w przypadku niektórych kryształów molekularnych, różnice bywają bardzo duże (przykłady w dalszych częściach pracy). Toteż istnieje konieczność znalezienia efektywnej metody uwzględniania anharmoniczności oraz zrozumienia jej wpływu nie tylko na widmo wzbudzeń fononowych, ale także na wszystkie własności fizyczne kryształów.

W pracy nie rozważano kryształów, w których nie jest spełnione przybliżenie sztywnej cząsteczki (np. antracen, dwufenyl, czterocyjanoetylen). Uzasadnieniem takiego wyboru jest duża ilość przykładów, w których cząsteczki można traktować jako sztywne. Równocześnie, nawet dla tej węższej klasy kryształów, problem anharmoniczności nie jest jednoznacznie rozwiązany.

Układ pracy i treść poszczególnych rozdziałów są następujące. We wstępie określono zakres zjawisk rozważanych w niniejszej rozprawie oraz ich miejsce na tle ogólnego problemu wzbudzeń i ruchów rotacyjnych w dowolnym potencjale orientacyjnym. W treści rozdziałów starano się ograniczyć podawanie informacji (literaturowych oraz długich wzorów i przekształceń algebraicznych) nie związanych bezpośrednio z tezami rozprawy. W związku z tym część z nich umieszczono w Uzupełnieniach, znajdujących się na końcu rozprawy, co w intencji autora powinno zapewnić większą przejrzystość dowodzenia i dyskusji tez rozprawy. W rozdziale III przeprowadzono dyskusję przybliżeń pseudoharmonicznych i ich stosowalności w przypadku kryształów molekularnych, opierając się na rozważaniach teoretycznych i informacjach zawartych w literaturze. Rozdział IV omawia krótko metody oparte głównie na rachunku zaburzeń i teorii grup, wykorzystane następnie w rozdziale V do obliczeń i interpretacji wzbudzeń w fazach α i γ kryształu azotu oraz α i β kryształu tlenu. W rozdziale VI przedyskutowano wpływ dużych amplitud libracyjnych na interpretację ruchu orientacyjnego cząsteczek

w kryształach. Rozdział VII poświęcony jest dyskusji i wnioskowi wynikającemu z całej pracy. Wskazano w nim na dalsze kierunki badań nad wzbudzeniami związanymi z orientacyjnymi stopniami swobody w kryształach molekularnych.

Ponieważ w pracy posługiwano się różnymi, często zwyczajowo przyjętymi jednostkami, poniżej podano niektóre wzajemne zależności:

$$1 \text{ THz} = 0.095 \text{ kcal/mol} = 3.33333 \text{ cm}^{-1},$$

$$kT = 1/530 \cdot T \text{ kcal/mol},$$

$$1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J},$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2.$$

Powinniśmy sobie zdać sprawę, że języka można tu używać tylko w sposób podobny do poezji, gdzie też przecież nie o to chodzi, by precyzyjnie przedstawić, jak się rzecz ma, lecz o to, by w świadomości słuchacza wytworzyć obrazy i ustanowić powiązania myślowe

Niels Bohr

II. Wstęp

Problem anharmoniczności w kryształach molekularnych istotnie różni się od analogicznego zagadnienia w kryształach atomowych. Jest to konsekwencją istnienia dodatkowych, orientacyjnych stopni swobody cząsteczek. Prawie wszystkie znane metody uwzględniania anharmoniczności (np. [3, 4, 5, 6] i prace tam cytowane) nie uwzględniają w sposób jawny tych jakościowo innych, zmiennych. Tym bardziej, że kształt jamy potencjału, w której znajduje się cząsteczka w kryształce oraz charakter ruchu może być bardziej skomplikowany niż w przypadku translacyjnych stopni swobody. Można wyróżnić dwa skrajne przypadki ruchu rotacyjnego. Jeżeli energia potencjalna jest mniejsza od stałej rotacyjnej B ($B = h^2/2I$, I jest momentem bezwładności), cząsteczka zachowuje się jak swobodny lub prawie swobodny rotator. Z drugiej strony, gdy energia potencjalna jest dużo większa od stałej B , cząsteczki wykonują małe oscylacje katowe dookoła położenia równowagi, zwane libracjami. W obu przypadkach (rotacji i libracji) wzbudzenia mogą być zlokalizowane w kryształce, o bardzo słabej dyspersji w funkcji wektora falowego q lub mieć charakter wzbudzeń kolektywnych. W trzecim, pośrednim zakresie stany libracyjne są rozszczerzone przez efekt tunelowania pomie-

dzy różnymi, równowagowymi orientacjami cząsteczki.

Rotacyjne poziomy energetyczne można stosunkowo łatwo wyliczyć dla słabego oraz silnego potencjału. W przypadku pierwszym obliczenia zazwyczaj opierają się na bazie funkcji własnych swobodnego rotatora, traktując energię potencjalną jako zaburzenie. Energie wzbudzeń otrzymuje się jako różnice wartości własnych odpowiedniej macierzy energii. Im mniejsze zaburzenie, tym bardziej ograniczona może być baza funkcji w obliczeniach. Gdy potencjał staje się silniejszy, należy uwzględnić coraz więcej funkcji i ograniczanie ich ilości do rozsądnych rozmiarów (ze względów rachunkowych) prowadzi do mocno przybliżonych rezultatów. Dla silnego potencjału dobrą bazą są funkcje własne oscylatora harmonicznego.

Charakter potencjału rotacyjnego może być bardzo różnorodny. Praktycznie dla każdego z jego rodzajów istnieją przykłady kryształów molekularnych, w których występuje dany typ oddziaływań. Na przykład, w kryształach wodoru występują kolektywne wzbudzenia rotacyjne (np. [7]), natomiast większość dużych cząsteczek organicznych (np. benzen, naftalen) tworzy kryształy, w których wzbudzeniami są libracje wokół położenia równowagi. Najciekawszym obszarem do badań jest zakres energii, gdzie libracjonalny ruch cząsteczek występować może równocześnie z tunelowaniem pomiędzy różnymi orientacyjnymi położeniami równowagowymi. W niniejszej pracy jako modelowe przykłady rozważone będą dwa kryształy: azotu i tlenu. Prostota cząsteczek ułatwia rozważania, a jednocześnie stosunkowo mały moment bezwładności oraz kształt powierzchni energii potencjalnej pozwalają je zaliczyć do kryształów, w których energia oddziaływań cząsteczek jest anharmoniczna. Również znane z literatury obliczenia energii wzbudzeń libracyjnych w przybliżeniu harmonicznym dają rezultaty zasadniczo różne od eksperymentalnych ([8, 9, 10, 11] i prace tam cytowane).

Na podstawie przedstawionego podziału oddziaływań w kryształach molekularnych można wstępnie określić zakres zjawisk rozważanych w niniejszej pracy. Są nimi wzbudzenia libracyjne w zakresie: od energii potencjalnej w przybliżeniu harmonicznym, poprzez anharmonizm, aż do sytuacji, gdzie efekty tunelowania pomiędzy minimami energii potencjalnej zaczynają być prawdopodobne. Oprócz tego - wzbudzenia związane z translacyjnymi stopniami swobody, potraktowane dużo skromniej, ponieważ ich własności są podobne w kryształach molekularnych i atomowych. W skrócie można powiedzieć, że w zakres zainteresowań niniejszej pracy wchodzi kryształy lub ich fazy, które charakteryzują się uporządkowaniem orientacyjnym. Fazy orientacyjnie nieuporządkowane (plastyczne) nie będą rozważane.

Dla kryształów atomowych istnieje kilka metod, pozwalających na obliczenie poprawek anharmonicznych do energii wzbudzeń fononowych:

- (i) metody pseudoharmoniczne,
- (ii) metody bazujące na rachunku zaburzeń.

Pierwsze z nich sprowadzają energię potencjalną do efektywnych, kwadratowych członów względem wychyleń atomów, dzięki czemu pozwalają na budowę efektywnej macierzy dynamicznej i korzystanie ze znanego, dobrze opracowanego formalizmu harmonicznego. Przykładem jest przybliżenie fononów samouzgodnionych (SCP) [3, 5], ostatnio również stosowane w przypadku kryształów molekularnych [12, 13]. Drugą grupę metod reprezentują: rachunek zaburzeń dla układu oddziaływujących fononów (HP) [3, 4], metoda termodynamicznych funkcji Greena [6], czy też przybliżenie przypadkowych faz (RPA) [14]. D.C. Wallace pokazał, że metoda HP daje identyczne wyniki jak pozoszałe dwie, a jednocześnie taki sposób "...traktowania zaburzenia układu wielu cząstek jest polecany, z uwagi na prostotę oraz możliwości uzyskiwania więcej informacji niż w przypadku pozostałych metod ..." [4].

Nie przeprowadzono dotychczas dokładniejszej analizy powyższych metod w przypadku kryształu molekularnego, natomiast stosowano je w kontekście anharmoniczności (np. [8, 10, 11, 13, 15]). Niniejsza rozprawa jest, między innymi, próbą krytycznego spojrzenia na możliwości opisanie wzbudzeń libracyjnych z pomocą wymienionych metod. Konieczność dokonania takiej analizy jest oczywista. Natomiast jej realność wynika z istnienia, w przypadku azotu, dokładnego potencjału opisującego oddziaływanie cząsteczek N_2 , obliczonego metodami kwantomechanicznymi (tzw. potencjał "ab initio") [16].

Należy pamiętać, że większość metod została wprowadzona dla kryształów, w których anharmoniczne oddziaływania między elementarnymi wzbudzeniami są słabe. Najczęściej przyjmuje się, że sytuacja taka jest charakterystyczna dla temperatur poniżej połowy temperatury topnienia. W przypadku orientacyjnych stopni swobody, kryteria "słabości" anharmonicznego oddziaływania nie mogą być określone analogicznie, z powodu omawianego już, jakościowo innego zachowania się orientacyjnej energii potencjalnej. Poza tym często sama temperatura topnienia jest bardzo niska (np. N_2 , O_2 , CO_2) i dodatkowo poprzedzona istnieniem orientacyjnie nieuporządkowanych faz. W związku z tym zwiększa się prawdopodobieństwo, że standardowe wykorzystanie tylko pierwszych dwóch członów rachunku zaburzeń będzie niewystarczające. Problem ten jest ilustrowany w niniejszej pracy na przykładzie kryształów azotu i tlenu.

Dla celów numerycznych, energię oddziaływania cząsteczek w kryształach przedstawiono w postaci,

$$V = 1/2 \cdot \sum_{\substack{l, l' \\ k, k'}} V(l, l', k, k'),$$

gdzie l są indeksami komórek elementarnych, k numerują cząsteczki,

$$V^{lk,l'k'} = \sum_{jj'} V_{jj'}^{lk,l'k'} ,$$

$$V_{jj'}^{lk,l'k'} = -A_{jj'} r_{jj'}^{-6} + B_{jj'} \exp(-r_{jj'} C_{jj'}) + D_{jj'} r_{jj'}^{-1} ,$$

gdzie j, j' są indeksami atomów w cząsteczkach k, k' . Jest to potencjał typu "atom-atom", charakteryzowany poprzez stałe oddziaływania A, B, C, D . Wybór takiej postaci jest uzasadniony z następujących powodów:

- (i) szerokie zastosowanie potencjału w kryształach molekularnych potwierdziły jego przydatność w tego rodzaju związkach,
- (ii) znane są parametry A, B, C, D dla wielu kryształów,
- (iii) istnieją efektywne metody znajdowania stałych A, B, C, D ,
- (iv) postać typu "atom-atom" jest wygodna w zastosowaniach numerycznych (np. [13]),
- (v) potencjał typu "cząsteczka-cząsteczka" można w wielu przypadkach dobrze przybliżyć potencjałem "atom-atom" (np. [16]).

Dokładniejsze informacje na temat metod otrzymywania stałych określających potencjały używane w niniejszej rozprawie, umieszczono w dalszych częściach pracy. Generalnie można je podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą metody czysto teoretyczne. W drugiej grupie korzysta się z danych doświadczalnych, najczęściej-eksperymentalnej struktury kryształu oraz ciepła sublimacji (czasami również z energii wzbudzeń fononowych, stałych sprężystości). Ważnym warunkiem jest odtwarzanie struktury kryształu przez energię potencjalną w jej minimum. Jest to warunek konieczny, ponieważ zapewnia znikanie liniowego członu rozwinięcia energii potencjalnej w szereg Taylora względem wychyleń cząstek. Jest on bezwzględnie przestrzegany w niniejszej pracy i wszystkie używane potencjały posiadają powyższą własność.

Przez owe właśnie dobrze uporządkowane ruchy i tempa regularne, które aczkolwiek dla ucha żadnego nie wydają dźwięku, to dla umysłu brzmią nutą pełną harmonii

Sir Thomas Browne

III. Anharmoniczność kryształów molekularnych w modelach pseudoharmonicznych

1. Przybliżenie fononów samouzgodnionych (SCP)

Przybliżenie fononów samouzgodnionych jest rozszerzeniem opisu harmonicznego dynamiki sieci krystalicznej, uwzględniającym anharmoniczność energii potencjalnej. W najczęściej spotykanej postaci, w I rzędowym przybliżeniu, jest równoważne uwzględnieniu wszystkich parzystych potęg rozwinięcia energii potencjalnej w szereg Taylora (np. [3, 5, 17, 18]). Przybliżenie to zostało oryginalnie zastosowane do kryształów atomowych. Uogólnienie na kryształy molekularne, w których energia oddziaływania wyrażona jest poprzez funkcję typu "atom-atom", oraz przykłady obliczeń przedstawione są w pracach [12, 13, 19, 20].

W przypadku kryształów atomowych, zasadniczą wadą metody SCP jest nieuwzględnianie nieparzystych członów rozwinięcia energii. W kryształach molekularnych nie jest ona jedyną i, jak się wydaje, nie najważniejszą. Niniejszy rozdział zawiera dyskusję i uzasadnienie powyższego stwierdzenia.

W modelu SCP przedstawionym w pracy [12], istotną rolę odgrywają funkcje korelacyjne typu;

$$\Lambda_{\alpha\beta}^{tt'} = \langle (u^t - u^t')_{\alpha} (u^t - u^t')_{\beta} \rangle_h, \quad (1)$$

gdzie u_{α}^t jest składową α wychylenia atomu t w cząsteczce, natomiast $\langle \dots \rangle_h$ oznacza uśrednianie z gaussowskim (kwaziharmonicznym) rozkładem prawdopodobieństwa. Funkcje $\Lambda_{\alpha\beta}^{tt'}$ decydują o szerokości połówkowej funkcji gęstości prawdopodobieństwa, która z kolei bezpośrednio wpływa na wartość efektywnych stałych siłowych. Stał też dokładne ich obliczenie jest sprawą zasadniczą. Ponieważ należy je znaleźć dla każdego kontaktu atom-atom, mogą być obciążone błędem, gdyż założono że [12],

$$u_i^t = \sum_{jk} e_{ijk} \cdot \theta_j \cdot r_k^t, \quad (2)$$

gdzie e_{ijk} jest antysymetrycznym tensorem Levi-Civita (równym 1 dla parzystych permutacji i, j, k ; -1 dla nieparzystych, 0 gdy wskaźniki powtarzają się), r_k^t jest współrzędną k atomu t w cząsteczce, θ_j składową j wektora,

$$\underline{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \theta \cdot (l_1, l_2, l_3),$$

gdzie θ jest amplitudą obrotu wokół osi o kosinusach kierunkowych l_1, l_2, l_3 . Wzór (2) jest dobrym przybliżeniem tylko dla małych kątów θ . Zależność dokładną należy zapisać w postaci [21] (Uzupełnienie I),

$$u_i^t = \sum_{jk} e_{ijk} \theta_j \cdot r_k^t \cdot \frac{\sin \theta}{\theta} + \sum_j (\theta_i \theta_j - \delta_{ij} \theta^2) \cdot r_j^t \cdot \frac{1 - \cos \theta}{\theta^2}. \quad (3)$$

W przypadku dużych amplitud (w niektórych kryształach mogą one dochodzić do $15^\circ - 20^\circ$) drugi, pominięty człon odgrywać może istotną rolę.

Drugim źródłem błędów jest sam formalizm harmoniczny. Ruch libracyjny może być tutaj interpretowany w granicy infinitesimalnych, a w praktyce bardzo małych kątów libracji. Dowolny

obrót jest rozkładany na trzy składowe, komutujące ze sobą, względem trzech osi pewnego ortogonalnego układu współrzędnych. Również równania ruchu zapisuje się dla każdej ze składowych osobno. Innymi słowy, w formalizmie tym obie zmienne, translacyjne i libracyjne, traktowane są równorzędnie i reprezentowane są przez wektory z pewnej przestrzeni liniowej. Jedyna różnica polega na tym, że translacja jest wektorem polarnym, natomiast libracja-osiowym [22]. Dla odpowiednio dużych amplitud libracji, nie jest to opis prawdziwy.

Decydując się na stosowanie metody SCP, nie jesteśmy w stanie uniknąć ograniczeń wynikających z formalizmu harmonicznego, co, moim zdaniem, ogranicza klasę kryształów, dla których przybliżenie SCP daje dobre rezultaty. Natomiast błędy wynikające ze sposobu liczenia funkcji korelacyjnych, w oparciu o wzór (2), można usunąć. W tym celu należy wykorzystać równanie (3), zauważając, że

$$\frac{\sin x}{x} \approx 1 ,$$

$$\frac{1 - \cos x}{x^2} \approx \frac{1}{2} ,$$

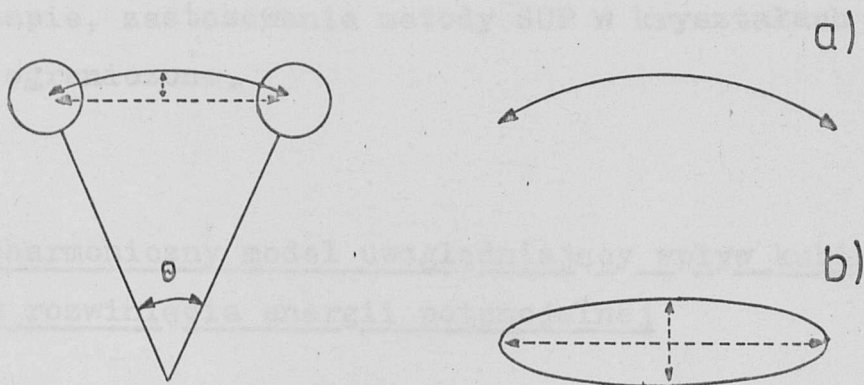
z dokładnością większą niż 5% w zakresie kątów od 0° do 30° . Jednocześnie przy uśrednianiu gaussowskim prawdziwe są tożsamości [23],

$$\langle \theta_i \theta_j \theta_k \rangle_h = 0 ,$$

$$\langle \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \rangle_h = \langle \theta_i \theta_j \rangle_h \langle \theta_k \theta_l \rangle_h + \langle \theta_i \theta_k \rangle_h \langle \theta_j \theta_l \rangle_h + \langle \theta_i \theta_l \rangle_h \langle \theta_j \theta_k \rangle_h .$$

Własność ta pozwala wyrazić nowe funkcje korelacyjne poprzez średnie kwadraty amplitud. W porozumieniu z drem T. Wundulynskim, autorem programu liczącego częstości w przybliżeniu SCP, wpro-

wadzano opisane zmiany. Okazało się, że ich wpływ na energie wzbudzeń był minimalny [24]. Oznacza to, że prawidłowe uwzględnienie wielkości amplitudy ruchu atomu w cząsteczce nie jest wystarczające, ponieważ ruch ten jest traktowany jako prostoliniowy, gdy w rzeczywistości odbywa się po łuku. Ilustruje tę sytuację rysunek 1. Ponieważ $\Lambda_{\alpha\beta}^{tt}$ jest tensorem drugiego rzędu,



Rysunek 1. Opis w tekście.

nie można poprzez jego składowe opisać rzeczywistego (krzywoliniowego) ruchu (a) atomu. Jest on przybliżony przez złożenie ruchów prostoliniowych, które, mimo poprawnych amplitud (strzałki przerywane, (b)), nie opisują jego rzeczywistego kształtu przestrzennego. Wydaje się, że ominięcie tej przeszkody będzie możliwe dopiero przy opisie oddziaływań międzycząsteczkowych za pomocą potencjałów typu cząsteczka-cząsteczka.

W celu dodatkowego uzasadnienia, że wymienione wady mogą mieć istotny wpływ na energie wzbudzeń libracyjnych, posłużono się przykładem kryształu azotu (na podstawie pracy [19]).

Wyniki obliczeń dla dwóch faz, α i γ , pokazują jednoznacznie, że przybliżenie SCP dobrze odtwarza częstości drgań translacyjnych, natomiast wszystkie obliczenia energii wzbudzeń libracyjnych są dalekie od eksperymentalnych wartości. Ważne jest przy tym to, że w obliczeniach posłużono się dokładnym potencjałem "ab initio" [16] i tym samym w dużym stopniu wykluczono możli-

wość błędów wynikających z przybliżonego opisu oddziaływań międzycząsteczkowych. Jak wynika z obliczeń przedstawionych w dalszych częściach pracy, powyższe niezgodności nie są również efektem nieuwzględniania nieparzystych członów energii. Podobne uwagi i argumenty można również podać na podstawie obliczeń dla kryształu etylenu [20]. Ostatecznie należy stwierdzić, że, na obecnym etapie, zastosowanie metody SCP w kryształach molekularnych jest ograniczone.

2. Pseudoharmoniczny model uwzględniający wpływ kubicznego członu rozwinięcia energii potencjalnej

Ze względu na istnienie w kryształach molekularnych dwóch rodzajów stopni swobody, translacyjnych i rotacyjnych, każda zmiana w odległościach międzycząsteczkowych (np. rozszerzalność termiczne, przejścia fazowe) może być związana ze zmianą orientacji cząsteczek. Czyli ogólnie może się zdarzyć,

$$\langle u \rangle \neq 0, \quad \langle \theta \rangle \neq 0, \quad (4)$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią, makroskopową wartość wychylenia translacyjnego lub libracyjnego. Jak wspomniano, przybliżenie SCP w pierwszym rzędzie rozwinięcia kumulantnego sprowadza się do uśredniania z gaussowskim rozkładem prawdopodobieństwa i średnie typu (4) równają się zeru [23].

Celem niniejszego rozdziału jest wprowadzenie pseudoharmonicznego modelu, który uwzględni kubiczny człon rozwinięcia energii potencjalnej w szereg Taylora względem wychyleń libracyjnych i translacyjnych cząsteczek. Ponieważ formalizm harmoniczny będzie zachowany, w związku z tym niezerowe średnie (4) wprowadzono jako parametry wariacyjne, od których zależeć będą

efektywne, pseudoharmoniczne stałe siłowe. Otrzymane wyniki porównano z przybliżeniem SCP.

Wprowadźmy oznaczenia,

$$\langle u \rangle = \eta, \quad \langle \theta \rangle = \varphi.$$

Zakładając, że η i φ charakteryzują małe zmiany w strukturze sieci krystalicznej, rozłóżmy efektywne stałe siłowe w szereg względem η i φ ,

$$\begin{aligned} \phi_{ps}^{lk'l'k''}(\eta, \varphi) = & \phi_{ps}^{lk'l'k''} + \sum_{l''k''} \left[\sum_i \phi_{psi}^{lk'l'k''l''k''} \eta_i^{l''k''} + \right. \\ & \left. \sum_{\gamma} \phi_{ps\gamma}^{lk'l'k''l''k''} \varphi_{\gamma}^{l''k''} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l''k''} \left[\sum_{ij} \phi_{psij}^{lk'l'k''l''k''l''k''} \eta_i^{l''k''} \eta_j^{l''k''} + \right. \\ & \left. 2 \sum_{i\gamma} \phi_{psi\gamma}^{lk'l'k''l''k''l''k''} \eta_i^{l''k''} \varphi_{\gamma}^{l''k''} + \sum_{\gamma\delta} \phi_{ps\gamma\delta}^{lk'l'k''l''k''l''k''} \varphi_{\gamma}^{l''k''} \varphi_{\delta}^{l''k''} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie współczynniki $\phi_{psi}^{lk'l'k''l''k''}$, ... definiowane są analogicznie do harmonicznych stałych siłowych $\phi_{ps}^{lk'l'k''}$ [1, 22]. Zakładając, że symetria kryształu nie zmienia się, zmienne katowe φ nie zależą od indeksu komórki elementarnej l , a tylko od rodzaju cząsteczki k w komórce elementarnej. γ oznacza składową obrotu wokół osi γ wybranego, ortogonalnego układu współrzędnych. Zmienne η_i^{lk} , charakteryzujące przesunięcia cząsteczek, nie są wygodne, przede wszystkim ze względu na dużą ich ilość. W związku z tym skorzystano ze składowych tensora odkształcenia, η_{ij} , [1, 3],

$$\eta_i^{lk} = \sum_{ij} \eta_{ij} R_j^{lk}, \quad (6)$$

gdzie R jest współrzędną środka ciężkości cząsteczek dla struktury z η i φ równym zero. Wprowadzając (6) do (5) ograniczono liczbę niezależnych parametrów do $6 \cdot 3 \cdot n$, gdzie n jest ilością cząsteczek w komórce prymitywnej. W wielu konkretnych zastososo-

waniach będzie ich jeszcze mniej ze względu na symetrię kryształu.

W celu znalezienia zależności η_{ij} i φ_{γ}^k od temperatury skorzystano z warunku minimum energii swobodnej,

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} = 0 \quad , \quad \frac{\partial F}{\partial \varphi_{\gamma}^k} = 0 \quad , \quad (7)$$

gdzie F jest pseudoharmoniczną energią swobodną [3],

$$F = V_0 + kT \sum_{qs} (\hbar \Omega_{qs}/kT + \ln(1 - \exp(-\hbar \Omega_{qs}/kT))) \quad , \quad (8)$$

Ω_{qs} są pseudoharmonicznymi częstościami wzbudzeń fononowych (qs numerują wektor falowy i polaryzacje wzbudzeń). Aby skorzystać z warunku (7), należy wyznaczyć zależność Ω_{qs} od parametrów wariacyjnych. Dokonano tego standardowo, diagonalizując macierz dynamiczną (definiowaną w tradycyjny sposób [1, 3]), zapisaną poprzez stałe siłowe [5], w postaci,

$$D_{ij}^q(kk') = D_{ij}^0(kk') + \delta D_{ij}^q(kk') \quad ,$$

gdzie D^0 nie zależy od parametrów wariacyjnych η_{ij} oraz φ_{γ}^k . Człon δD zaburza częstości harmoniczne, odpowiadające macierzy D^0 .

Niech $\underline{E}(k,qs)$ oraz $\underline{e}(k,qs)$ będą odpowiednio wektorami własnymi macierzy $\underline{D}$ oraz $\underline{D}^0$. Ponieważ oba zbiory określone są w tej samej przestrzeni liniowej, w której mogą tworzyć bazy, można je wzajemnie wyrazić poprzez kombinacje liniowe,

$$\underline{E}(k,qs) = \sum_{s'} c_{ss'}^q \underline{e}(k,qs') \quad .$$

Wówczas,

$$\begin{aligned} \Omega_{qs}^2 &= \sum_{\substack{k, k' \\ p, r}} E_p(k, qs) \cdot D_{pr}(k, k') \cdot E_r(k', qs) = \\ &= \sum_{s'} |c_{ss'}^q|^2 \cdot \omega_{qs'}^2 + \sum_{\substack{k, k' \\ p, r}} \sum_{s, s'} c_{ss'} c_{ss'}^* e_p(k, qs) \delta D_{pr}(k, k') e_r(k', qs') \end{aligned} \quad (9)$$

Ponieważ założono, że zaburzenie jest małe, to z dokładnością do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń można przyjąć, że $|c_{ss}| \approx 1$, $|c_{ss}| \approx 0$ dla $s \neq s'$. Wówczas,

$$\Omega_{qs}^2 = \omega_{qs}^2 + \sum_{k, k'} \sum_{p, r} e_p(k, qs) \delta D_{pr}(k, k') e_r(k', qs)$$

Stąd, już bez żadnych przybliżeń, z warunków minimum (7), wykorzystując zależność δD od φ_γ^k oraz η_{ij} poprzez stałe siłowe (5), otrzymuje się układ równań liniowych na η_{ij} i φ_γ^k . Wprowadzając oznaczenia ($\underline{\eta}$ jest wektorem o sześciu składowych, $\underline{\varphi}$ o 3n składowych),

$$\begin{aligned} \underline{X} &= \begin{bmatrix} \underline{\eta} \\ \underline{\varphi} \end{bmatrix}, \\ \underline{\omega}^{(3)}(T) &= \begin{bmatrix} \underline{\omega}_T^{(3)}(T) \\ \underline{\omega}_R^{(3)}(T) \end{bmatrix}, \\ \underline{A}(T) &= \begin{bmatrix} V_{0TT} + \omega_{TT}^{(4)}(T) & V_{0TR} + \omega_{TR}^{(4)}(T) \\ V_{0TR} + \omega_{TR}^{(4)}(T) & V_{0RR} + \omega_{RR}^{(4)}(T) \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

otrzymano rozwiązanie na η_{ij} i φ_γ^k , w zależności od temperatury T , w postaci,

$$\underline{X} = -\underline{A}^{-1}(T) \cdot \underline{\omega}^{(3)}(T) , \quad (10)$$

gdzie V_{OTT} , V_{ORR} , V_{ORT} są współczynnikami rozwinięcia statycznej energii sieci V_o (8) względem η_{ij} oraz ϕ_x^k ,

$$\begin{aligned} \omega_x^{(n)}(T) &= \sum_{qs} \omega_{x,qs}^{(n)} \cdot \frac{\hbar}{2} \cdot \left(\frac{1 + \exp(-\hbar \Omega_{qs}/kT)}{1 - \exp(-\hbar \Omega_{qs}/kT)} \right) , \\ \omega_{x,qs}^{(n)} &= \frac{1}{2\omega_{qs}} \sum_{\substack{k,k' \\ p,r}} e_p(k,qs) e_r(k',qs) \sum_{l'} \left[\phi_x^{(n)} \right]_{pr}^{k,l',k'} \cdot \exp[iq(R^{l'} - R^k)] . \end{aligned} \quad (11)$$

Występujące we wzorach wielkości $\left[\phi_x^{(n)} \right]^{k,l',k'}$ są wektorami ($n=3$) lub macierzami ($n=4$) utworzonymi ze stałych siłowych trzeciego lub czwartego rzędu. Ich jawne postacie przedstawiono w Uzupełnieniu II. Widać, że w omawianym modelu warunkiem istnienia niezerowych rozwiązań η_{ij} lub ϕ_x^k jest istnienie niezerowych stałych siłowych trzeciego rzędu.

Nie wykonano żadnych obliczeń, które ilustrowałyby zastosowanie modelu. Zasadniczą tego przyczyną jest ich samouzgodniony charakter. Wartości $\omega_x^{(n)}(T)$ zależą od częstości Ω_{qs} (11), które odnoszą się już do struktury odkształconej. Równocześnie każdy krok obliczeń wymaga wykonywania sum po całej strefie Brillouina (11). W związku z tym metoda ta, z numerycznego punktu widzenia, nie jest prostsza niż przybliżenie SCP i uznano, że nie warto, przy braku szybkich maszyn cyfrowych, rozwijać jej numerycznie.

Interesującym jest porównanie modelu pseudoharmonicznego i SCP. Różnice łatwo zauważyć w stałych siłowych zaburzających harmoniczne częstości. W przybliżeniu SCP, jeżeli założymy, że energia potencjalna jest dokładna przy rozwinięciu do czwartego rzędu włącznie, otrzymujemy następujący wzór na samouzgodnione

stałe siłowe $\theta^{lk, l' k'}$,

$$\begin{aligned} \theta_{ij}^{lk, l' k'} &= \left\langle d^2 V / d v_i^{lk} d v_j^{l' k'} \right\rangle_h = (d^2 V / d v_i^{lk} d v_j^{l' k'})_{v=0} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \sum_{p, r} (d^4 V / d v_i^{lk} d v_j^{l' k'} d v_p^{l'' k''} d v_r^{l''' k'''})_{v=0} \langle v_p^{l'' k''} v_r^{l''' k'''} \rangle_h \end{aligned} \quad (12)$$

gdzie $v^{lk} = (u^{lk}, \theta^{lk})$ jest wektorem z sześciowymiarowej przestrzeni. Korzystając z (5), pseudoharmoniczne stałe siłowe można zapisać,

$$\begin{aligned} \phi_{ij}^{lk, l' k'}(\eta, \varphi) &= (d^2 V / d v_i^{lk} d v_j^{l' k'})_{v=0} + \\ &+ \sum_{l'' k'' p} (d^3 V / d v_i^{lk} d v_j^{l' k'} d v_p^{l'' k''})_{v=0} \langle v_p^{l'' k''} \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'' k'' \\ l''' k'''}} \sum_{p, r} (d^4 V / d v_i^{lk} d v_j^{l' k'} d v_p^{l'' k''} d v_r^{l''' k'''})_{v=0} \cdot \langle v_p^{l'' k''} \rangle \cdot \langle v_r^{l''' k'''} \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

Pierwsza różnica to całkowity brak członów trzeciego rzędu w rozwinięciu (12), co jest wynikiem uśrednienia z gaussowskim rozkładem prawdopodobieństwa. Druga - to występowanie średnich typu $\langle vv \rangle_h$ w (12) oraz $\langle v \rangle \langle v \rangle$ w (13). Jest to pośrednio związane z zależnością obu modeli od temperatury. W przybliżeniu SCP jest ona wyrażona poprzez średnią liczbę obsadzeń (statystykę Bosego-Einsteina) i wpływa na wartość średniego kwadratu amplitudy. Nie zmienia się natomiast średnie położenie cząsteczek, ponieważ $\langle v \rangle_h = 0$. Model pseudoharmoniczny nie zależy wprost od średniej liczby obsadzeń stanów fononowych, przy jednoczesnym uwzględnieniu wpływu niezerowej wartości $\langle v \rangle$ (wprowadzonej jako parametr wariacyjny) na częstości wzbudzeń fononowych. Tak więc obie metody uzupełniają się do pewnego stopnia.

3. Opis wzbudzeń fononowych poprzez dynamiczne czynniki strukturalne [25]

Jak podkreślano w poprzednich częściach pracy, przybliżenie SCP, mimo swoich wad i ograniczeń, znajduje zastosowania przy interpretacji wzbudzeń libracyjnych i translacyjnych w wielu kryształach molekularnych. Niemniej, mankamentem metody pozostaje nadal sposób wykonywania obliczeń, tzn. długie, iteracyjne procedury numeryczne, które praktycznie wykonywalne są na szybkich maszynach liczących. Procedura taka symuluje pewną fizyczną sytuację w kryształach. Zastępuje ona mianowicie statyczny potencjał "widziany" przez cząsteczki nieruchome, znajdujące się w swoich położeniach równowagi, przez efektywny, uśredniony potencjał "widziany" przez cząsteczki drgające. Znajomość takiego efektywnego oddziaływania pozwoliłaby uniknąć iteracyjnych obliczeń.

Celem prezentowanego rozdziału jest przedyskutowanie możliwości wyznaczenia uśrednionej energii oddziaływania, a następnie energii stanów fononowych, z wykorzystaniem pomiarów dyfrakcji promieni roentgenowskich na kryształach. Wielkością, która może być zmierzona w tego rodzaju eksperymencie, jest efektywny, dynamiczny rozkład ładunku $\varrho_d(\mathbf{x})$ w kryształach, a dokładniej współczynniki Fouriera $F_d(\mathbf{h})$ tego rozkładu [26, 27],

$$\varrho_d(\mathbf{x}) = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{h}} F_d(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{x}) \quad (14)$$

gdzie v jest objętością komórki elementarnej, natomiast $\mathbf{h}$ są wektorami sieci odwrotnej kryształu. W dalszych rozważaniach posłużono się modelem dynamicznych multipoli, który został

wprowadzony w przybliżeniu harmonicznym [28] i traktuje kryształ jako zbiór efektywnych, cząsteczkowych rozkładów ładunku. Energia kryształu opisana jest poprzez oddziaływania pomiędzy efektywnymi, dynamicznymi multipolami.

Korzystając z rozwinięcia (14) i definicji modelu dynamicznych multipoli, w przybliżeniu SCP otrzymuje się następującą postać macierzy dynamicznej (dokładniej, części translacyjno-translacyjnej, pozostałe opisane są zgodnie z definicją podaną w pracy [28]),

$$D_{kk'}^{(q)} = \frac{1}{v^2} \sum_{hh'} F_d(\underline{h}) \cdot F_d(\underline{h}') \cdot \underline{G}_0^h \cdot \underline{G}_0^{h'} \times \left[\underline{S}_{kk'}^{(q)} - \sum_{kk''} \underline{S}_{kk''}^{(q)} \cdot \underline{C}^{-1}(\underline{q}, \underline{k}'') \cdot \underline{S}_{kk''}^{(q)} \right] \quad (15)$$

gdzie $\underline{S}_{kk'}^{(q)}$ jest tensorem sum sieciowych [28], $\underline{C}^{(q)}_{kk'}$ podatnością dielektryczną kryształu, wyrażoną poprzez polaryzowalność cząsteczek oraz funkcję dielektryczną określoną poprzez współczynniki Coulomba [29]. $\underline{G}_0^h = \int \underline{x} \cdot \exp(-i\underline{h}\underline{x}) d^3x$, gdzie całkowanie przebiega po objętości cząsteczki w kryształ. Natomiast $F_d(\underline{h})$ wyraża się jako [27],

$$F_d(\underline{h}) = \int d^3u \cdot d^3\theta \cdot F(\underline{h}, \underline{K}(\theta)) \cdot \exp(i\underline{h}\underline{u}) \cdot f(u, \theta) \quad (16)$$

gdzie $F(\underline{h})$ są współczynnikami rozwinięcia w szereg Fouriera statycznego rozkładu ładunku $\varrho(\underline{x})$, $\underline{K}(\theta)$ jest macierza transformacji katowej (3), $f(u, \theta)$ gaussowska funkcją rozkładu prawdopodobieństwa i jej gaussowska postać jest konsekwencją zastosowanej pro-

cedury SCP. Wyliczenie wartości $F_d(\underline{h})$ (zwanymi dynamicznymi czynnikami strukturalnymi) wprost z (17) nie jest łatwe. Jednak właśnie $F_d(\underline{h})$ są wielkościami mierzalnymi w eksperymencie rozpraszania promieni X na kryształach i mogą być bezpośrednio podstawione do macierzy dynamicznej (16).

Warto zaznaczyć, że w zasadzie nie jest istotne, czy $f(u, \theta)$ jest rozkładem gaussowskim czy też nie. Wielkością mierzalną jest $F_d(\underline{h})$, toteż uśrednienie (17), wykonane, można powiedzieć, przez naturę, jest i tak z rzeczywistą funkcją rozkładu. Postać $f(u, \theta)$ jest istotna tylko z punktu widzenia analizy rentgenograficznej [25].

Przejście graniczne do przybliżenia harmonicznego można prześledzić pamiętając, że jest ono równoważne założeniu,

$$f(u, \theta) = d(u) \cdot d'(\theta)$$

Wówczas $F_d(\underline{h}) = F(\underline{h})$.

Wyrażenie (16) nie jest ścisłe nawet w ramach przybliżenia SCP. Podczas jego wyprowadzania zrobiono dodatkowe założenia, które umożliwiły posługiwanie się wielkościami definiowanymi w rentgenografii, $F_d(\underline{h})$ i $F(\underline{h})$. Wyraża się to przede wszystkim w zapisie funkcji rozkładu prawdopodobieństwa dla całego kryształu,

$$f(\{u_i\}, \{\theta_i\}) = \prod_i f_i(u_i, \theta_i)$$

gdzie i numeruje cząsteczki w kryształach. Oryginalnie, w metodzie SCP, rozbitcie takie nie jest możliwe, ponieważ pomija się wówczas korelacje międzycząsteczkowe. Modele rentgenograficzne, jak dotąd, nie uwzględniają tych korelacji.

Pomimo tych wad, wprowadzony model jest kolejną próbą

uwzględnienia anharmoniczności i, mimo dodatkowych założeń, zawierać może dużo informacji dzięki wykorzystaniu doświadczenia jako najbardziej wiarygodnego źródła informacji.

4. Podsumowanie

Pseudoharmoniczne metody uwzględniania anharmoniczności kryształów są pierwszym przybliżeniem przy opisie tego zjawiska. O ile stanowią one cenne narzędzie w przypadku kryształów atomowych i translacyjnych stopni swobody kryształów molekularnych, przy opisie ruchów orientacyjnych zawodzą. Powodem jest przede wszystkim sam formalizm harmoniczny, w którym każde drganie libracyjne traktowane jest jako trzy niezależne wychylenia względem trzech osi pewnego ortogonalnego układu współrzędnych. Ze względu na niekomutowanie ze sobą obrotów, w przypadku dużych amplitud libracji, procedura taka może być przyczyną błędów.

Dodatkową cechą formalizmu harmonicznego jest zawyżanie symetrii energii potencjalnej (harmonicznej) w stosunku do energii rzeczywistej. Fakt ten jest niezmiernie istotny przy interpretacji ruchów cząsteczki w kryształach i będzie dokładniej dyskutowany w rozdziale VI.

Drugim źródłem błędów, moim zdaniem najistotniejszym w przybliżeniu SCP, jest stosowanie potencjałów typu "atom-atom". Błędy spowodowane są faktem, że rzeczywisty ruch atomów odbywa się po łuku, czego nie odzwierciedlają tensory $\Lambda_{\alpha\beta}^{tt}$.

W związku z wymienionymi ograniczeniami, stosowanie przybliżeń pseudoharmonicznych w kryształach molekularnych ma ściśle określone granice, które wyznaczone są przez wartości amplitud drgań libracyjnych.

Za punkt wyjścia należy brać
obiektywną rzeczywistość, a nie
subiektywne pragnienia

Chińska mądrość ludowa

IV. Metody uwzględniania anharmoniczności w kryształach molekularnych

Celem niniejszego rozdziału jest wstępne omówienie metod, które w dalszej części pracy wykorzystane będą do obliczeń i interpretacji wzbudzeń libracyjnych w kryształach azotu i tlenu. Kolejno omówione zostaną: teoria grup, anharmoniczny rachunek zaburzeń, hamowany rotator oraz metoda wariacyjna stanowiąca bazę do tzw. przybliżenia "stanów kieszeniowych" (w literaturze anglosaskiej zwana "pocket states"). Wszystkie wymienione metody (oprócz teorii grup) nie są przybliżeniami pseudoharmonicznymi. Natomiast teoria grup zostanie omówiona tylko pod kątem jej zastosowań do analizy anharmoniczności przy pomocy tych właśnie metod, ponieważ jej rola i możliwości w modelach pseudoharmonicznych są dobrze znane i opracowane [30, 31, 32, 33].

1. Analiza wzbudzeń przy pomocy teorii grup

Analiza drgań sieciowych w przybliżeniu harmonicznym pozwala, za pomocą teorii grup, klasyfikować gałęzie dyspersji zgodnie z typami symetrii [30]. Zastosowanie teorii grup do analizy drgań w kryształach molekularnych zostało opisane przez Chena [31]. W przypadku anharmonicznym klasyfikacja nie jest równie jednoznaczna, ponieważ niezależne, harmoniczne fonony oddziałują ze sobą. Przy bardzo silnym anharmonizmie wektor falowy przestaje być wielkością charakteryzującą wzbudzenia i harmoniczny podział drgań przestaje mieć sens. Pomijając

jednak takie skrajne przypadki, wstępna analiza przy pomocy teorii grup może być pomocna przy obliczeniach i interpretacji anharmonicznych wzbudzeń libracyjnych w kryształach. Analiza przy pomocy teorii grup, oprócz klasyfikacji wzbudzeń, pozwala otrzymać wektory polaryzacji drgań sieciowych, które opisują ruch cząsteczek w kryształach, związany z określonym typem drgania. W celu wyznaczenia tych wektorów należy obliczyć operatory rzutowe [30], konstruując macierz transformacji dla każdego elementu A grupy $G(q)$ wektora falowego q oraz posługując się jej nieredukowalnymi reprezentacjami $D^S(q)$. Operator rzutowy dla polaryzacji (reprezentacji) s definiowany jest następująco,

$$P_{\lambda\mu}^{(s)}(q) = \sum_A D_{\lambda\mu}^S(q) S(A, q) \quad . \quad (17)$$

Operator ten, działając na dowolny wektor kolumnowy, rzutuje go na podprzestrzeń wektorów polaryzacji o symetrii s grupy wektora falowego q (tzn. transformujących się zgodnie z reprezentacją $D^S(q)$). W przypadku harmonicznym, dla wzbudzeń libracyjnych, wektor ten posiada sens osi libracji cząsteczki.

W celu wyznaczenia harmonicznego wektora polaryzacji niekoniecznie należy się posługiwać teorią grup. Ten sam cel można osiągnąć wykonując numeryczne obliczenia harmoniczne, tzn. diagonalizując macierze dynamiczne, o symetrii grup wektorów falowych kryształu. Wektory polaryzacji są ich funkcjami własnymi. Niemniej, analiza poprzez teorię grup jest bardziej interesująca i daje więcej informacji. Wynika to z faktu, że macierz skonstruowana z kolumnowych wektorów polaryzacji (numerycznych) diagonalizuje macierz dynamiczną dokładnie, natomiast wektory znalezione przy pomocy operatorów rzutowych (17) tworzą macierz diagonalizującą tylko blokowo. Wektory te tworzą równocześnie bazę podprzestrzeni liniowej niezmienniczej względem da-

nej reprezentacji nieredukowalnej. Natomiast obliczenia numeryczne dają konkretny wektor, który jest pewną kombinacją liniową wektorów bazy, charakterystyczną dla danego kryształu i potencjału używanego w obliczeniach. Fakt ten ma istotne znaczenie przy interpretacji wzbudzeń w anharmonicznym potencjale, gdyż ruch cząsteczek może być zupełnie inny niż w przybliżeniu harmonicznym i ważne jest posiadanie informacji o wszystkich możliwościach dozwolonych przez symetrię.

Nasuwa się pytanie: kiedy wektory polaryzacji, obliczone przy pomocy operatora rzutowego, wyznaczone są jednoznacznie, a kiedy nie, oraz co oznacza taka niejednoznaczność. Należy rozważyć trzy, wzajemnie uzupełniające się przypadki, dla każdego wektora falowego q :

- (i) reprezentacji jednowymiarowej, pojawiającej się w widmie jeden raz,
- (ii) reprezentacji dwu- lub trójwymiarowej, pojawiającej się jeden raz,
- (iii) reprezentacji o dowolnym wymiarze występującej więcej niż jeden raz.

Są to wszystkie możliwe przypadki. Tylko pierwszy z nich pozwala określić wektor polaryzacji jednoznacznie przy pomocy teorii grup. Wniosek taki wynika z jednowymiarowości przestrzeni wyznaczonej przez operator rzutowy. W przypadku drugim wektory polaryzacji mogą być wybrane dowolnie, tak aby stanowiły ortogonalną bazę odpowiedniej dwu- lub trójwymiarowej przestrzeni niezmienniczej względem danej reprezentacji nieredukowalnej. W przybliżeniu harmonicznym jest to równoważne jednoznacznemu wyborowi dwóch ortogonalnych wektorów polaryzacji z tej przestrzeni, ponieważ jest ona izotropowa względem kwadratowego (harmonicznego) członu energii potencjalnej. Uwzględniając anharmoniczne człony energii potencjalnej przestrzeń przestaje być izotropowa i anharmoniczne przekroje energii względem kierunków wyznaczo-

nych przez różne wektory polaryzacji (dla tej samej wielowymiarowej reprezentacji) mogą być zupełnie inne. W przypadku trzecim, gdy dana reprezentacja występuje więcej niż jeden raz, operator rzutowy pozwala wyznaczyć przestrzeń niezmienniczą względem symetrii danej reprezentacji nieredukowalnej, lecz o wymiarze różnym iloczynowi wymiaru reprezentacji i krotności jej występowania. Nie jest ona już izotropowa względem kwadratowych członów energii potencjalnej (ponieważ istnieją co najmniej dwie różne energie własne). Toteż w tym przypadku nawet w przybliżeniu harmonicznym kierunek wektorów polaryzacji może być jednoznacznie określony dopiero po diagonalizacji numerycznej macierzy dynamicznej.

Kolejnym zastosowaniem teorii grup jest przewidywanie, które człony rozwinięcia energii potencjalnej w szereg są równe zeru. W tym celu wygodnie jest przejść od rozwinięcia względem wychyleń cząsteczek $\underline{y}^{lk} = [u^{lk}, \theta^{lk}]$ do współrzędnych normalnych w_{qs} charakteryzujących ruch o symetrii grupy wektora falowego q i reprezentacji nieredukowalnej s , korzystając z transformacji,

$$w_{qs} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{lk} \sum_i v_i^{lk} \cdot e_i(k, qs) \cdot \exp(-iqR(lk)) \quad , \quad (18)$$

gdzie $e_i(k, qs)$ są składowymi wektora polaryzacji, $R(lk)$ współrzędną środka ciężkości cząsteczki k w komórce elementarnej l , N liczbą komórek elementarnych kryształu.

Harmoniczny człon energii potencjalnej wyrażony poprzez współrzędne normalne w_{qs} można zapisać w dobrze znanej, diagonalnej formie,

$$V_h = \frac{1}{2} \sum_{qs} \omega_{qs}^2 \cdot w_{qs} \cdot w_{-qs} \quad , \quad (19)$$

gdzie ω_{qs} są częstościami harmonicznymi drgań sieciowych i wartościami własnymi macierzy dynamicznej $D(q)$,

$$\omega_{qs}^2 = \sum_{ij} \sum_{kk'} D_{ij}(kk', q) e_i(k, qs) e_j(k', -qs) \quad . \quad (20)$$

W pracy przyjęto konwencję, w której wektory polaryzacji $\underline{e}(k, qs)$ są podzielone przez masę lub składową tensora momentu bezwładności cząsteczek (tzw. zredukowane wektory polaryzacji). Wówczas,

$$D_{ij}(kk', q) = \sum_l \phi_{ij}(0k, l'k') \cdot \exp(iq(R^{lk'} - R^k)) \quad , \quad (21)$$

gdzie ϕ jest tensorem harmonicznym stałych siłowych [1, 3].

W celu wyrażenia rozwinięcia anharmonicznej energii potencjalnej (do czwartej potęgi względem wychyleń cząsteczek włącznie) poprzez współrzędne normalne w_{qs} , wprowadzono analogiczne definicje dla macierzy dynamicznych: trzeciego i czwartego rzędu, D_{ijm} , D_{ijmn} (Uzupełnienie III). Anharmoniczną energię potencjalną można zapisać jako,

$$\begin{aligned} V = V_0 + \sum_{qs} a_{qs}^{(2)} |w_{qs}|^2 + \sum_{\substack{qq'q'' \\ ss's''}} a_{s,q's,q''s''}^{(3)} w_{qs} w_{q's} w_{q''s''} d'(q+q'+q'') \\ + \sum_{\substack{qq'q''q''' \\ ss's's''s'''}} a_{s,q's,q''s''q'''}^{(4)} w_{qs} w_{q's} w_{q''s''} w_{q'''s'''} d'(q+q'+q''+q''') \quad , \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie V_0 jest energią statyczną kryształu, natomiast współczynniki $a^{(i)}$ zdefiniowano w Uzupełnieniu III.

Anharmoniczne rozwinięcie energii potencjalnej (22) jest wygodne do wstępnej analizy teoriogrupowej. Współczynniki $a^{(i)}$

określone są poprzez wektory polaryzacji $\underline{e}(q_s)$, które transformują się zgodnie z nieredukowalnymi reprezentacjami $D^S(q)$ grupy wektora falowego q . Stąd też $a_{s, q_s}^{(i)} \neq 0$ tylko wówczas, gdy iloczyn prosty reprezentacji $D^S(q) \otimes D^S(q) \otimes \dots$ zawiera reprezentację pełnosymetryczną [33]. Fakt ten pozwala wyeliminować z rozwinięcia (22) zbędne wyrazy, a także z góry przewidzieć, które harmoniczne fonony będą się sprzęgać w anharmonicznym potencjale.

Przytoczymy jeszcze kilka zależności charakteryzujących reguły transformacji wektorów tworzących bazy w przestrzeniach niezmienniczych względem nieredukowalnych reprezentacji grup wektora falowego. W szczególności, reguły te należy stosować w przypadku współrzędnych normalnych w_{q_s} , które tworzą takie bazy [33]. Niech zbiór wektorów v_i^S , $i = 1, \dots, p$, rozpina przestrzeń niezmienniczą względem reprezentacji nieredukowalnej $D^S(q)$ o wymiarze p . $\hat{O}_A$ jest operatorem odpowiadającym elementowi $A \in G(q)$. Oznaczając przez $[D^S(q)]^A$ macierz reprezentacji $D^S(q)$ dla elementu symetrii A oraz,

$$\underline{v}^S = (v_1^S, v_2^S, \dots, v_p^S) \quad ,$$

otrzymujemy zależność [33],

$$\hat{O}_A \underline{v}^S = \underline{v}^S [D^S(q)]^A \quad ,$$

lub inaczej,

$$\hat{O}_A v_\alpha^S = \sum_{\beta=1}^p [D^S(q)]_{\alpha\beta}^A v_\beta^S \quad .$$

Czyli łatwo zauważyć, że transformacje wektorów bazy określone są przez kolejne kolumny macierzy reprezentacji nieredukowalnej.

2. Anharmoniczny rachunek zaburzeń

Zastosowanie anharmonicznego rachunku zaburzeń do kryształów [3, 4] pozwala na wyznaczenie anharmonicznych poprawek do energii harmoniczných oscylatorów (Uzupełnienie IV). Dokładne obliczenia wymagają wykonywania sumowania po całej strefie Brillouina oraz polaryzacjach drgań. Na bazie ogólnych wzorów, zaproponować można uproszczone modele, które pozwolą analizować wzbudzenia libracyjne w centrum strefy Brillouina, bez bardzo długich obliczeń numerycznych. Pomimo tych uproszczeń, można będzie z nich otrzymać nowe, jakościowe i ilościowe informacje (w stosunku do przybliżenia harmonicznego) na temat natury wzbudzeń związanych z obrotowymi stopniami swobody cząsteczek w kryształach molekularnych.

W dalszych częściach niniejszej pracy rozwinięcie (22) jest ograniczone tylko do centrum strefy Brillouina. Poza tym, ze względu na zajmowanie przez cząsteczki w kryształach azotu i tlenu węzłów o symetrii centrum inwersji, drgania libracyjne i translacyjne nie mieszają się ze sobą w centrum strefy Brillouina, toteż w szeregu (22) pozostawiono tylko zmienne odpowiadające orientacyjnej części energii potencjalnej $V(\theta)$, oznaczając współrzędne normalne przez θ_s ,

$$V(\theta) = V_0 + \sum_s q_s^{(2)} \theta_s^2 + \sum_{ss's''} q_{ss's''}^{(3)} \theta_s \theta_{s'} \theta_{s''} + \sum_{ss's''s'''} q_{ss's''s'''}^{(4)} \theta_s \theta_{s'} \theta_{s''} \theta_{s'''} \quad (23)$$

Ogólne wzory na poprawkę anharmoniczną Δ_{qs} (Uzupełnienie IV) wyrażają się następująco poprzez współczynniki rozwinięcia (22) (na podstawie Uzupełnienia III oraz Uzupełnienia V),

$$\Delta_{qs} = \frac{3}{I^2} \sum_{q's'} \frac{\hbar}{\omega_{qs} \omega_{q's'}} \cdot a_{s,qs,q's',q's'}^{(4)} \cdot (2n_{qs} + 1) -$$

$$\frac{2.25}{I^3} \cdot \hbar \sum_{q'q''s''} \left\{ \frac{|a_{s,q's,q''s''}^{(3)}|^2}{\omega_{qs} \omega_{q's'} \omega_{q''s''}} \left[\frac{(n_{qs} + n_{q's'} + 1)}{(\omega_{qs} + \omega_{q's'} + \omega_{q''s''})_p} + \right.$$

$$\frac{(n_{q's''} - n_{q's'})}{(\omega_{qs} + \omega_{q's'} - \omega_{q''s''})_p} + \frac{(n_{q's'} - n_{q''s''})}{(\omega_{qs} - \omega_{q's'} + \omega_{q''s''})_p} -$$

$$\left. \frac{(n_{qs} + n_{q''s''} + 1)}{(\omega_{qs} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''})_p} \right] +$$

$$2 \cdot \frac{a_{s,q's,q''s''}^{(3)} \cdot a_{s,q's,q's'}^{(3)}}{\omega_{qs} \omega_{q's'} \omega_{q''s''}} \cdot \frac{(2n_{qs} + 1)}{(\omega_{q's''})_p} \Bigg\} .$$

W najprostszym modelu oszacowania poprawek anharmonicznych energii wzbudzeń libracyjnych można dokonać, traktując drgania jako jednowymiarowe oscylatory anharmoniczne, tak jak zaproponowali Raich i Gillis [15]. Poprawki anharmoniczne dla takich niezależnych oscylatorów Einsteina, których częstotści odpowiadają optycznym wzbudzeniom w centrum strefy Brillouina, wyrażają się następująco:

$$\Delta_s^{(3)} = -7.5 \cdot \hbar [a_{sss}^{(3)}]^2 / I^3 \omega_s^4 , \quad (24)$$

$$\Delta_s^{(4)} = 3.0 \cdot \hbar \cdot a_{ssss}^{(4)} / (I \cdot \omega)^2 , \quad (25)$$

gdzie ω_s są harmonicznymi energiami wzbudzeń, I momentem bezwładności cząsteczki. Wówczas anharmoniczna częstotaść libracji Ω_s , jest równa,

$$\Omega_s = \omega_s + \Delta_s^{(3)} + \Delta_s^{(4)} . \quad (26)$$

Przybliżenie takie zaniedbuje sprzężenia między oscylatorami, ponieważ uwzględnia tylko anharmoniczne człony rozwinięcia (23) typu $a_{sss}^{(3)}$ oraz $a_{ssss}^{(4)}$. Dokładne uwzględnienie wszystkich sprzężeń bardzo istotnie komplikuje procedurę obliczania poprawek. W dalszych częściach pracy zaproponowano kilka prostych sposobów uwzględniania ich wpływu na energie wzbudzeń libracyjnych.

3. Hamowany rotator

Rotator swobodny jest jednym z zagadnień fizyki, dla którego znane są ścisłe rozwiązania. Rotator hamowany wymaga już rozwiązań, które mogą być wyznaczone przy pomocy teorii zaburzeń lub przez numeryczną diagonalizację macierzy energii. W przypadku jednowymiarowym wygodnie jest przedstawić energię potencjalną $V(\theta)$ w postaci szeregu Fouriera:

$$V(\theta) = \sum_l v_l \cdot \exp(il\theta) . \quad (27)$$

Wówczas operator Hamiltona

$$H = -(\hbar^2/2I) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta) , \quad (28)$$

gdzie I jest momentem bezwładności cząsteczki względem osi obrotu. Wykorzystując funkcje własne swobodnego rotatora,

$$|m\rangle = (2\pi)^{-1/2} \cdot \exp(-i \cdot m \cdot \theta) ; m \text{ całkowite} ,$$

jako ortonormalną bazę, macierz energii wyraża się następująco:

$$\langle m | H | m \rangle = (\hbar^2 / 2I) \cdot m^2 \cdot d_{m,m}^2 + \sum_l V_l \cdot d_{m,m-1}^2 \quad (29)$$

W przypadkach wielowymiarowych sposób traktowania problemu jest identyczny. Inny jest tylko hamiltonian oraz funkcje własne rotatora swobodnego. W niniejszej pracy wykorzystywane będą tylko rozwiązania rotatora jednowymiarowego.

4. Model "stanów kieszeniowych"

Przybliżenie "stanów kieszeniowych" jest metodą wariacyjną obliczania wartości własnych operatora Hamiltona H (np. [34]). Polega ono na wyznaczeniu próbných funkcji ψ_i zależnych od parametrów wariacyjnych, które już zawierają pewne informacje o symetrii układu oraz kształcie energii potencjalnej. Po raz pierwszy zastosowano je do obliczeń energii tunelowania w przypadku energii potencjalnej o wielu równoważnych minimach, oddzielonych niskimi (rzędu stałej rotacyjnej B) barierami. Nazwa "stanów kieszeniowych" pochodzi stąd, że funkcje ψ_i zakładano w postaci kombinacji liniowych funkcji φ_k , które opisywały stan cząsteczki w każdym z minimów (kieszeni). Energie tunelowania, czyli różnice energii stanów odpowiadających rozszczepionemu stanowi podstawowemu, można znaleźć z diagonalizacji macierzy $\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$, przy jednoczesnej ich minimalizacji względem parametrów wariacyjnych [34]. Dla ilustracji rozpatrzmy przykład jednowymiarowej energii potencjalnej o trzech minimach, $V(\theta) = \cos(3\theta)$. Wówczas,

$$\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \sim \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & 1 & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon & 1 \end{vmatrix} ,$$

natomiast funkcje własne są następującymi kombinacjami liniowymi,

$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 ,$$

$$\psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2 ,$$

$$\psi_3 = \varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 .$$

Energie tunelowania można obliczyć jako różnice:

$$E_i - E_j = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle - \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle .$$

Powyższy przykład ilustruje bardzo ważną cechę metody. Mianowicie, diagonalizację macierzy energii można wykonać w wielu przypadkach analitycznie, posługując się tylko informacjami o symetrii układu.

Modyfikacja powyższej metody w przypadku, gdy należy znaleźć nie tylko energie rozszczepionego stanu podstawowego, ale także energie stanów wzbudzonych, polega na zwiększeniu bazy funkcji odpowiadających każdemu z minimów. Możliwe jest również zastosowanie powyższych idei do obliczeń energii wzbudzeń libracyjnych w pojedynczych, anharmonicznych minimach energii. Przykład takich obliczeń przedstawiony zostanie przy omawianiu wzbudzeń w kryształach tlenu.

Wszystko zaczęło się od porządku
i tak się skończy i tak się znów
zacznie, zgodnie z prawodawcą
porządku i mistyczną matematyką
niebios

Sir Thomas Browne

V. Anharmoniczne wzbudzenia libracyjne w kryształach azotu i tlenu

1. Wzbudzenia libracyjne w kryształach α -N₂ [35]

Podstawowe informacje na temat struktur krystalicznych stałego azotu oraz znanych z literatury wartości energii wzbudzeń w centrum strefy Brillouina, teoretycznych i eksperymentalnych, zebrano w Uzupełnieniu VI.

Kryształ azotu jest interesujący z dwóch powodów: jako prosty, modelowy układ, służący do opisu międzycząsteczkowego oddziaływania oraz obliczeń dynamiki kryształów molekularnych. Ostatnio opublikowano pierwsze obliczenia dynamiki sieci dla faz α i γ , w których energię potencjalną kryształu opisano przy pomocy anizotropowego, międzycząsteczkowego potencjału "ab initio" [19, 36]. Zawiera on długi zasięgowe oddziaływanie elektrostatyczne (człony z R^{-5} , R^{-7} oraz R^{-9}), oddziaływanie dyspersyjne (człony z R^{-6} , R^{-8} oraz R^{-10}) oraz krótkozasięgowe (całki nakładania), wynikające ze wzajemnego przenikania rozkładów cząsteczkowego ładunku elektronowego oraz zakazu Pauliego. Oddziaływania indukcyjne zostały pominięte, ponieważ ich wielkość jest mała dla dwóch oddziaływujących cząsteczek, a, jako nieaddytywna część energii kryształu, nie były oszacowane. Z dwóch możliwych

opisów tego potencjału: przy pomocy rozwinięcia w szereg harmonik sferycznych oraz funkcji typu "atom-atom", ze względów numerycznych wybrano drugi z nich (parametry w Uzupełnieniu VI). Jak wykazano w pracy [36], potencjał "atom-atom" odtwarza bardzo dobrze orientacyjną zależność międzycząsteczkowego oddziaływania.

Obliczenia dynamiki w pracy [19] wykonano w przybliżeniach harmonicznym oraz SCP. Porównanie z danymi eksperymentalnymi pozwala stwierdzić: (i) eksperymentalne częstości fononów translacyjnych są dobrze odtworzone w przybliżeniu SCP, a nawet w przybliżeniu harmonicznym, (ii) niezgodności eksperymentalnych wartości energii drgań libracyjnych z obliczonymi (również drgań mieszanych w punktach strefy Brillouina $q \neq 0$) pozostają w modelu SCP nadal duże.

Warto zauważyć, że powyższe wnioski są także aktualne w stosunku do różnych, empirycznych potencjałów, używanych do obliczeń harmonicznym lub kwaziharmonicznych, gdyż potwierdzają je wyniki prac [15, 37], w których wykonano obliczenia i porównania dla szeregu postaci energii oddziaływania w kryształach azotu. Opisana sytuacja skłania do wniosku, że, z powodu dużych amplitud libracyjnych, metody kwaziharmoniczne nie dają dobrych energii wzbudzeń. Jednocześnie Harris i Coll [10] pokazali, że amplitudy te są na tyle małe, iż pozwalają na zastosowanie rachunku zaburzeń.

Najprostszy sposób oszacowania wpływu anharmoniczności energii potencjalnej, wspomniany w poprzednich rozdziałach (rozdział IV, p.2), polega na wyznaczeniu jej jednowymiarowych przekrojów wzdłuż współrzędnych normalnych w q_s . W przypadku fazy α kryształu azotu, w centrum strefy Brillouina, istnieje 8 takich współrzędnych, z których dwie odpowiadają wzbudzeniu E_g , oraz 6 o symetrii T_g . W przybliżeniu tym wzbudzenia libracyjne cząsteczek traktowane są jako jednowymiarowe oscylatory drgają-

ce niezależnie w ośmiu efektywnych potencjałach,

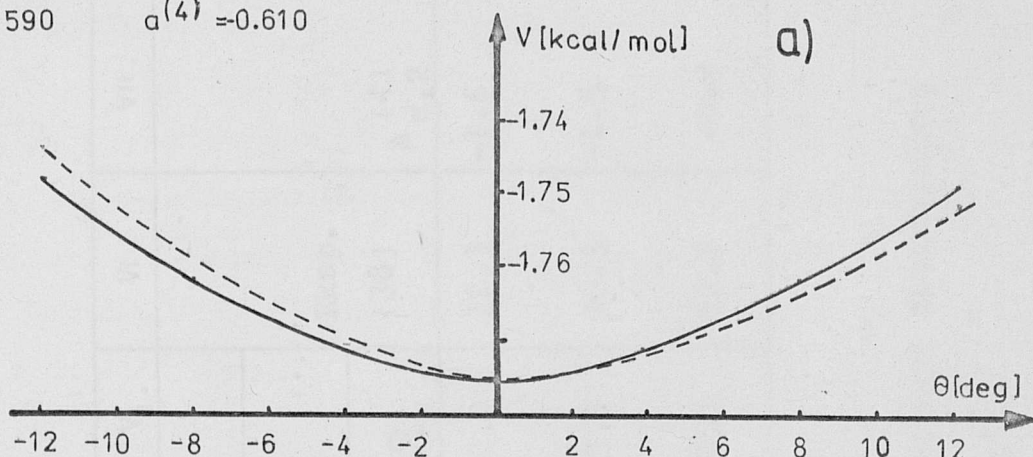
$$V(\theta_s) = V_0 + a_s^{(2)} \cdot \theta_s^2 + a_s^{(3)} \cdot \theta_s^3 + a_s^{(4)} \cdot \theta_s^4 \quad (30)$$

z których każdy odpowiada kolektywnemu ruchowi cząsteczek w kryształach, zgodnie ze współrzędną normalną θ_s ($s = 1, 2, \dots, 8$). Energii $V(\theta_s)$ obliczono numerycznie, symulując ruch wszystkich cząsteczek w kryształach (w obliczeniach uwzględniono 54 najbliższe cząsteczki) w taki sposób, jak na to wskazywały harmoniczne wektory polaryzacji. Następnie obliczoną energię przybliżano wielomianem (30), wyznaczając współczynniki $a^{(i)}$ metodą najmniejszych kwadratów. Błędy można było pominąć, ponieważ ich wielkości są mniejsze niż setne części promila⁺). W ten sposób otrzymano 8 krzywych (30) takich, że dla każdego ze wzbudzeń T_g odpowiadające mu trzy krzywe były identyczne, natomiast obie odpowiadające wzbudzeniu E_g różniły się między sobą (Rysunek 2).

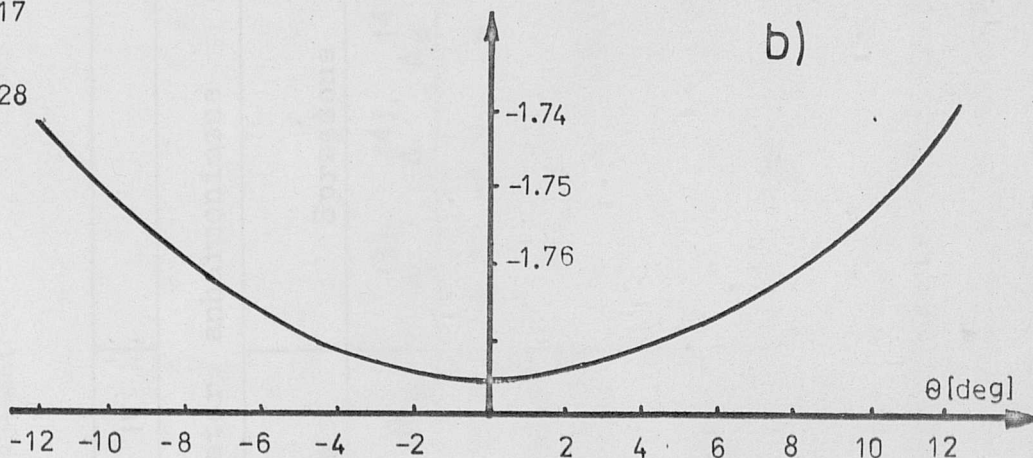
W tabeli I zebrane są wyniki obliczeń. Dwie częstotliwości E_g odpowiadają drganiom wzdłuż obu współrzędnych normalnych wzbudzenia E_g . Częstotliwości Ω_s (kolumna IV), obliczone z zależności (26), (24), (25), zestawione są razem z wartościami eksperymentalnymi, harmonicznymi i SCP. Łatwo zauważyć, że nasz prosty model daje ilościowo dobrą zgodność dla drgania E_g , oraz poprawia znacznie rezultaty dla obu drgań T_g . Niefizyczne jest natomiast rozszczepienie wzbudzenia E_g , które powinno być podwójnie zdegenerowane (wynika to z symetrii kryształu i nie zależy od stosowanych przybliżeń). Ten brak degeneracji spowodowany jest

⁺) Obliczenia zajmowały około 5 minut pracy procesora maszyny Odra 1305, dla każdego drgania s . Wykonano je w Centrum Obliczeniowym Politechniki Wrocławskiej.

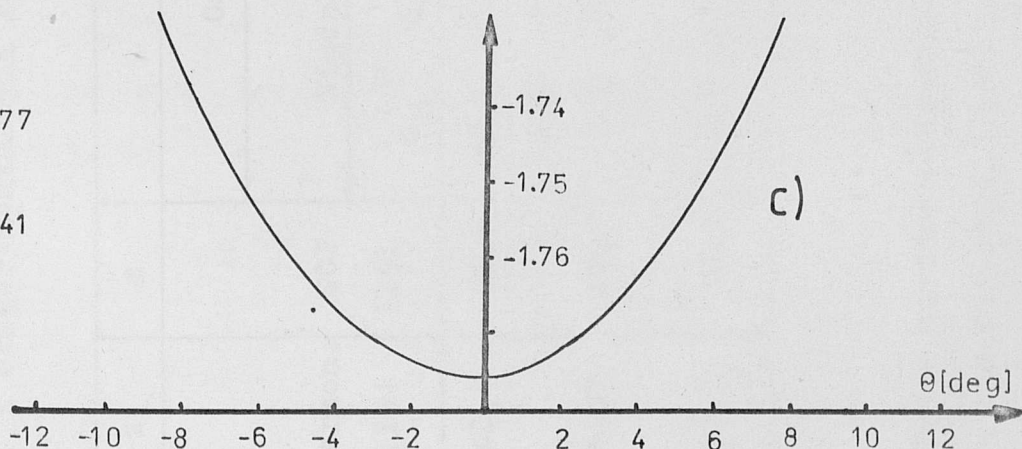
$$\begin{array}{ll} a^{(2)} = 0.610 & a^{(2)} = 0.610 \\ a^{(3)} = -0.099 & a^{(3)} = -0.432 \\ a^{(4)} = -0.590 & a^{(4)} = -0.610 \end{array}$$



$$\begin{array}{l} a^{(2)} = 0.917 \\ a^{(3)} = 0.0 \\ a^{(4)} = -0.928 \end{array}$$



$$\begin{array}{l} a^{(2)} = 1.977 \\ a^{(3)} = 0.0 \\ a^{(4)} = -1.941 \end{array}$$



Rysunek 2. Efektywne, anharmoniczne energie potencjalne w funkcji współrzędnych normalnych wzbudzeń E_g (a), $T_{g(2)}^{(b)}$, $T_{g(1)}^{(c)}$ (równanie (30))

Tabela I. Częstości anharmonicznych wzbudzeń libracyjnych (w cm^{-1}) dla wektora falowego $q=0$ w kryształach $\alpha\text{-N}_2$ w porównaniu z harmonicznymi, SCP i eksperymentalnymi rezultatami

I	II	III	IV			V	VI	VII			
Typ wzbudz.	Harmon. [19]	SCP [19]	Oscylatory anharmoniczne							Eksp. [38]	$\Delta_{s,2}^{(4)}$
			Niezależne			Sprzężone					
			$\Delta_s^{(3)}$	$\Delta_s^{(4)}$	Ω_s	$\Delta^{(3)}$	$\Delta^{(4)}$	$\Delta_c^{(4)}$	Ω_s		
E_g	40.8	39.5	-0.2	-5.6	35.8 ⁺⁾	-2.9	-5.9	-	32.0	32.3	-1.6
			-4.1	-5.9	30.0 ⁺⁾						
$T_{g\ 1}$	50.7	48.5	0.0	-6.1	44.2	-	-	-7.1 ⁺⁺⁾	37.5	36.3	-1.5
$T_{g\ 2}$	74.3	70.3	0.0	-5.9	68.4	-	-	-7.1 ⁺⁺⁾	61.3	59.7	-0.9

+) dwa zbiory wartości odpowiadają nierównoważnym przekrojom energii potencjalnej wzdłuż harmonicznych współrzędnych normalnych wzbudzenia E_g ,
 ++) wartości wyznaczone z dokładnością $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$.

złamaniem harmonicznej symetrii wzbudzenia E_g , gdy traktujemy go jako dwa niezależne oscylatory anharmoniczne. W celu uzyskania jakościowo dobrego rezultatu należy uwzględnić wpływ członów sprzęgających obie współrzędne normalne wzbudzenia E_g . Również w celu dalszego poprawienia częstości drgań T_g należy przeanalizować oddziaływania między tymi drganiami.

Rozważmy sprzężenie dwóch anharmonicznych libracyjnych oscylatorów. W przypadku symetrii fazy α kryształu azotu, teoria grup pozwala przewidzieć, że

$$a^{(3)}_{T_g, E_g, E_g} = 0$$

$$a^{(4)}_{E_g, T_g, T_g} \neq 0$$

$$a^{(4)}_{T_g, E_g, E_g, E_g} = 0$$

$$a^{(4)}_{E_g, T_g, T_g, T_g} \neq 0$$

$$a^{(4)}_{E_g, E_g, T_g, T_g} \neq 0$$

Przykładowo, $a^{(3)}_{E_g, E_g, T_g} = 0$ wynika z następującej równości,

$$\sum_A \chi^A_{E_g \otimes E_g \otimes T_g} \cdot \chi^A_{A_g} = \sum_A \chi^A_{E_g \otimes E_g \otimes T_g} = 0$$

gdzie $A \in G(q)$ oraz $\chi^A_S = \text{Tr}[D^S(q)]^A$. Korzystając z charakterów reprezentacji E_g i T_g ,

	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3C_2$	$6C_4$
E_g	1	ϵ	ϵ^*	1	1	ϵ	ϵ^*	1	1
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	-1
$E_g \otimes E_g \otimes T_g$	12	0	0	-4	12	0	0	-4	-4

otrzymujemy,

$$\sum_A \chi_{E_g \otimes E_g \otimes T_g} = 12 + 3 \cdot (-4) + 12 + 3 \cdot (-4) = 0$$

Zastosowanie wprost ogólnych wzorów w celu obliczenia wpływu sprzężeń na częstości wzbudzeń (Uzupełnienie IV), prowadziłoby do żmudnych rozważań algebraicznych i numerycznych. Wygodniej jest skorzystać dodatkowo z uproszczeń, które można otrzymać przy pomocy teorii grup.

Rozważmy anharmoniczne częstości E_g (Tabela I, kolumna IV), które są zbliżone do wartości eksperymentalnej, ale nie są zdegenerowane. Aby wyjaśnić tę sprzeczność, należy analizować pełną część energii potencjalnej, która posiada symetrię E_g . Jest to równoważne uwzględnieniu sprzężeń między dwoma drganiami normalnymi. W tym celu skonstruowano operator rzutowy o symetrii E_g , następnie otrzymano ogólny wektor polaryzacji i przy jego pomocy analizowano całą powierzchnię energii potencjalnej o symetrii E_g .

Korzystając z ogólnych reguł [30, 31], operator rzutowy o symetrii E_g , dla grupy wektora falowego $q=0$, przy czterech cząsteczkach w komórce prymitywnej, można wyrazić następująco,

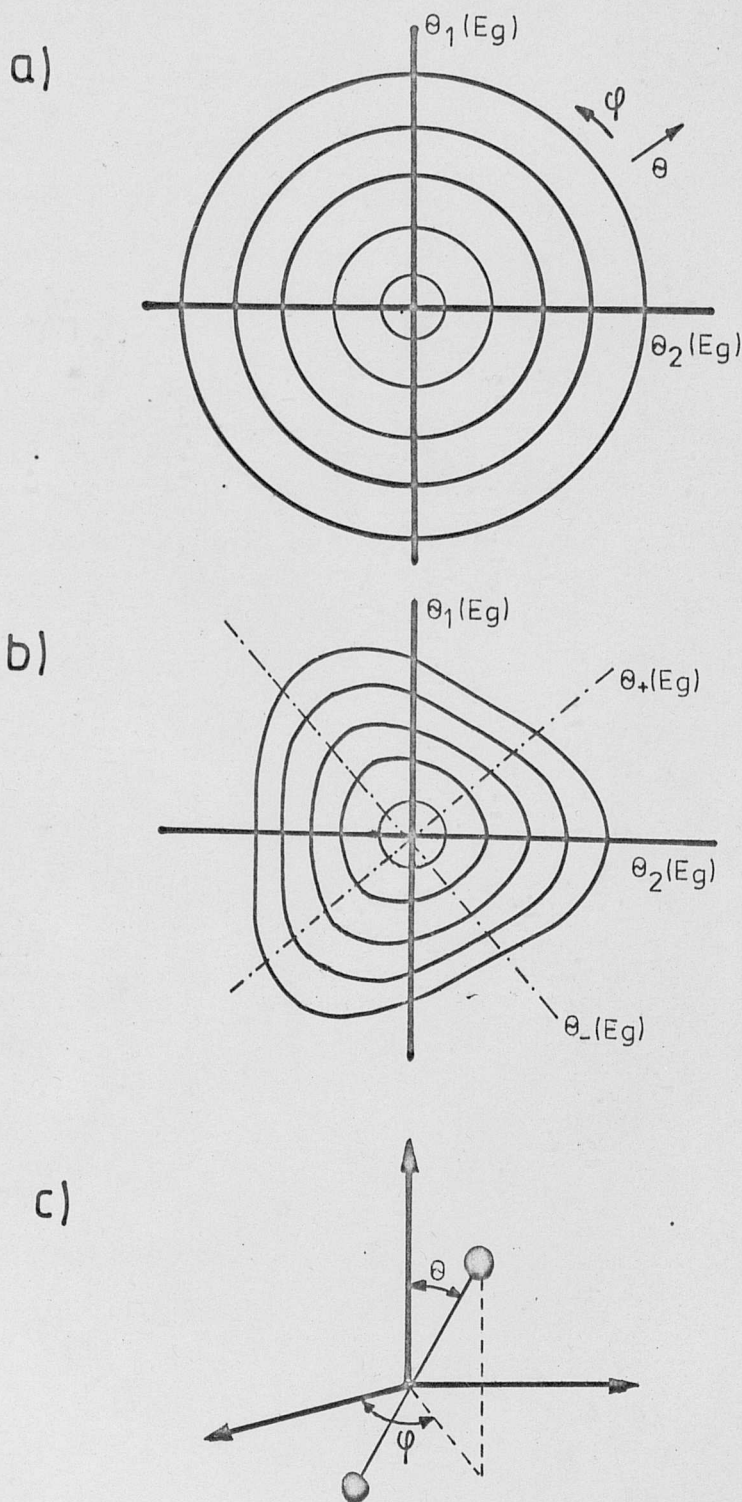
$\begin{matrix} 1ab \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1a-b \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$
$\begin{matrix} 1ab \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1a-b \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$
$\begin{matrix} 1ab \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1a-b \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$
$\begin{matrix} 1ab \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1a-b \\ b1a \\ ab1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1qb \\ b1q \\ qb1 \end{matrix}$

$$= \hat{P}(E_g)$$

gdzie zaznaczono tylko niezerowe elementy macierzy. $b = a^* = \exp(i \cdot 2\pi/3)$. Działając operatorem $\hat{P}(E_g)$ na wektor kolumnowy, otrzymujemy,

$$\hat{P}(E_g) = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ \theta_1 \\ \varphi_1 \\ \psi_1 \\ \hline x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \theta_2 \\ \varphi_2 \\ \psi_2 \\ \hline x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ \theta_3 \\ \varphi_3 \\ \psi_3 \\ \hline x_4 \\ y_4 \\ z_4 \\ \theta_4 \\ \varphi_4 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (31)$$

gdzie θ, φ, ψ wyrażają się poprzez odpowiednie kombinacje liniowe $\theta_i, \varphi_i, \psi_i$. Ponieważ każde sześć współrzędnych wektora (31) charakteryzuje ruch jednej z cząsteczek w komórce prymitywnej (pierwsze trzy ruch translacyjny, drugie trzy libracyjny), widać, że kolektywny ruch o symetrii E_g odbywa się w kryształach następująco: cząsteczka nie wykonuje ruchów translacyjnych, natomiast może przyjmować dowolną orientację (bo istnieje dowolność w wyborze wartości θ, φ, ψ), z tym, że w każdym momencie orientacje cząsteczek nierównoważnych translacyjnie związane są ze sobą odpowiednimi osiami dwukrotnymi wokół trzech osi kryształu. Ponieważ jest to grupa wektora falowego $q=0$, wychylenia cząsteczek translacyjnie równoważnych we wszystkich komórkach elementarnych są identyczne. Innymi słowy, zadając chwilowe położenie (orientację) dowolnie wybranej cząsteczki, znamy orientację każdej innej w kryształach. W ten sposób, dwie zmienne katowe, θ i φ (Rysunek 3c), mogą jednoznacznie określać tę część



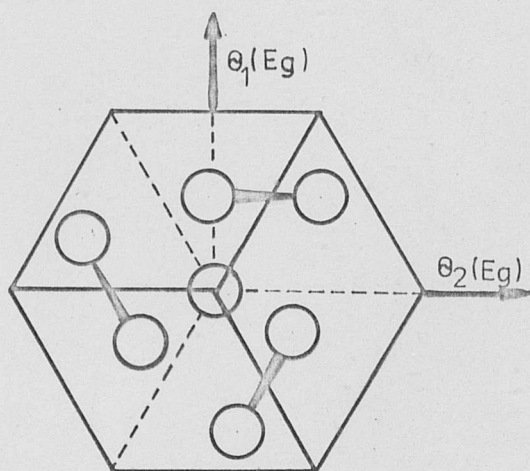
Rysunek 3. Kontury harmonicznej (a) oraz rzeczywistej (b) powierzchni energii potencjalnej o symetrii E_g w fazie $\alpha-N_2$. Zaznaczono przekroje odpowiadające współrzędnym normalnym (θ_1 i θ_2) oraz efektywnym osiom libracji (θ_+ i θ_-). Rysunek (c) ilustruje interpretację kątów θ i φ , określających orientację cząsteczek N_2 w kryształach.

orientacyjnej energii kryształu fazy α azotu, która posiada symetrię nieredukowalnej reprezentacji E_g .

Rysunek 3 przedstawia dwuwymiarową powierzchnię energii potencjalnej, rozpiętą na współrzędnych normalnych o symetrii E_g , w przybliżeniu harmonicznym oraz jej kształt rzeczywisty. Zaznaczono osie, $\theta_1(E_g)$ i $\theta_2(E_g)$, odpowiadają harmonicznym wektorom własnym $e_1^1(E_g)$ i $e_2^2(E_g)$. Kształt energii przedstawiony na rysunku 3 jest bezpośrednią konsekwencją symetrii kryształu α -N₂ i własności reprezentacji E_g . Na rysunku 4 przedstawiono rzut sześcienniej komórki elementarnej kryształu α -N₂ (Uzupełnienie VI) na płaszczyznę (111),

Rysunek 4.

Opis w tekście.



Ze względu na symetrię względem osi trójkrotnej, prostopadłej do płaszczyzny rysunku, można napisać następujący warunek,

$$V(\theta_1, \theta_2) = V(\theta'_1, \theta'_2),$$

gdzie

$$\begin{bmatrix} \theta'_1 \\ \theta'_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(2\pi/3) & \sin(2\pi/3) \\ -\sin(2\pi/3) & \cos(2\pi/3) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{bmatrix},$$

natomiast (θ_1, θ_2) jest ortonormalną bazą w dwuwymiarowej przestrzeni niezmienniczej względem reprezentacji E_g . Wybierając tę bazę w sposób zaznaczony na rysunku 4, odpowiadającą numery-

cznym wektorom polaryzacji obliczonym w przybliżeniu harmonicznym, można zapisać ogólną i szczególną postać (dzięki warunkom symetrii) energii potencjalnej w funkcji θ_1 i θ_2 ,

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2) = & V_0 + a_1^{(2)} \cdot \theta_1^2 + a_2^{(2)} \cdot \theta_2^2 + a_1^{(3)} \cdot \theta_1^3 + a_2^{(3)} \cdot \theta_2^3 \\ & + a_{12}^{(3)} \cdot \theta_1^2 \cdot \theta_2 + a_{21}^{(3)} \cdot \theta_1 \cdot \theta_2^2 + a_1^{(4)} \cdot \theta_1^4 + a_2^{(4)} \cdot \theta_2^4 \\ & + a_{22}^{(4)} \cdot \theta_2^2 \cdot \theta_1^2 + a_{12}^{(4)} \cdot \theta_1^3 \cdot \theta_2 + a_{21}^{(4)} \cdot \theta_1 \cdot \theta_2^3 \end{aligned} \quad (32)$$

$$V^{Eg}(\theta_1, \theta_2) = V_0 + a \cdot (\theta_1^2 + \theta_2^2) + b \cdot (\theta_2^3 - 3 \cdot \theta_1^2 \cdot \theta_2) + c \cdot (\theta_1^2 + \theta_2^2)^2$$

dzięki otrzymanym warunkom na współczynniki $a^{(n)}$ (różnym od zera),

$$a_1^{(2)} = a_2^{(2)} = a$$

$$a^{(3)} = -\frac{a_{12}^{(3)}}{3} = b$$

$$a_1^{(4)} = a_2^{(4)} = \frac{a_{22}^{(4)}}{2} = c$$

Wielomian $V^{Eg}(\theta_1, \theta_2)$ opisuje numerycznie otrzymaną energię przedstawioną na rysunku 3b, a jego część harmoniczną-energię na rysunku 3a. Widać, że anharmoniczna energia kryształu odzwierciedla symetrię kryształu, podczas gdy w przybliżeniu harmonicznym jest ona dużo wyższa. Stąd też bierze się rozszczepienie anharmonicznych, niezależnych częstości E_g . Łatwo również zauważyć, że θ_1 i θ_2 odpowiadają najbardziej stromemu i najbardziej łagodnemu przekrojowi energii (Rysunek 3b). W związku z tym wpływ sprzężeń musi odzwierciedlić się poprzez obniżenie wyższej częstości i podwyższenie niższej tak, aby obie miały tę

samą wartość (bo E_g jest wzbudzeniem podwójnie zdegenerowanym). Toteż można zaproponować następującą procedurę obliczania tej częstości. Należy wybrać dwa nowe, ortogonalne kierunki, dla których odpowiednie przekroje będą identyczne. Łatwo przekonać się (Rysunek 3b), że będą one odpowiadać wektorom polaryzacji określonym jako następujące kombinacje liniowe,

$$\underline{e}^{\pm}(E_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\underline{e}^1(E_g) \pm \underline{e}^2(E_g)) .$$

Można także inaczej uzasadnić wybór osi $\underline{e}^{\pm}(E_g)$. W anharmonicznym potencjale ruch cząsteczek nie może być reprezentowany jako złożenie dwóch niezależnych drgań, ponieważ mogą się one ze sobą sprzęgać. W związku z tym należy założyć, że obserwowany ruch (tzn. mierzona energia wzbudzenia) jest wypadkową wszystkich możliwych, dozwolonych przez symetrię, libracji cząsteczek. Wówczas wypadkowa częstość jest średnią z energii odpowiadających każdemu z drgań osobno. Do dalszej analizy wygodnie jest przedstawić $V^{Eg}(\theta_1, \theta_2)$ w funkcji zmiennych θ, φ (Rysunek 3c), przy pomocy transformacji,

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \theta \cdot \sin \varphi , \\ \theta_2 &= \theta \cdot \cos \varphi , \end{aligned}$$

wówczas,

$$V^{Eg}(\theta, \varphi) = V_0 + a\theta^2 + b\theta^3(\cos^3\varphi - 3\cos\varphi \cdot \sin^2\varphi) + c\theta^4 \quad (32)$$

Z powyższej postaci $V^{Eg}(\theta, \varphi)$ wynikają następujące wnioski:

- (i) człon harmoniczny nie zależy od zmiennej φ , toteż średnia energia harmoniczna pozostanie niezmienną,
- (ii) uśrednienie musi być dokonane tylko dla poprawek trzeciego rzędu.

Ponieważ poprawka trzeciego rzędu jest proporcjonalna do kwadra-

tu współczynników $a^{(3)}$, obliczono następującą całkę,

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi (\cos^3 \varphi - 3 \cos \varphi \cdot \sin^2 \varphi)^2 = (\cos^3 \frac{\pi}{4} - 3 \cos \frac{\pi}{4} \sin^2 \frac{\pi}{4})^2$$

Powyższa równość dowodzi, że poprawka anharmoniczna charakterystyczna dla jednowymiarowych przekrojów energii, odpowiadających wektorom $e^{\pm}(E_g)$, jest równa uśrednionej wartości po wszystkich kątach $\varphi \in [0, 2\pi]$. W tym sensie proponowany wybór osi pozwala obliczyć częstości wzbudzenia, nie dając jednak informacji o rzeczywistym ruchu cząsteczek.

Częstości odpowiadające nowym przekrojom energii w kierunkach $\Theta_+(E_g)$ i $\Theta_-(E_g)$ (Rysunek 3b) dobrze zgadzają się z wartością eksperymentalną (Tabela I, kolumna V).

Macierze reprezentacji T_g

E, i	$(C_2, h)_1$	$(C_2, h)_2$	$(C_2, h)_3$
$\begin{vmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{vmatrix}$
$(C_3, S_6)_1$	$(C_3, S_6)_2$	$(C_3, S_6)_3$	$(C_3, S_6)_4$
$\begin{vmatrix} 1 & & \\ & & 1 \\ 1 & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & & \\ & & -1 \\ -1 & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ -1 & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & & \\ & & -1 \\ 1 & & \end{vmatrix}$
$(C_3^2, S_6^5)_1$	$(C_3^2, S_6^5)_2$	$(C_3^2, S_6^5)_3$	$(C_3^2, S_6^5)_4$
$\begin{vmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & 1 & \\ -1 & & \\ & & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & -1 & \\ 1 & & \\ -1 & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & -1 & \\ -1 & & \\ & & 1 \end{vmatrix}$

W przypadku wzbudzeń T_g sytuacja jest nieco inna. W obu przypadkach, $T_{g(1)}$ i $T_{g(2)}$, nie występuje rozszczepienie niezależnych anharmonicznych częstości. Poniżej rozpatrzono wpływ sprzężeń dwustopniowo: między trzema współrzędnymi normalnymi każdego wzbudzenia osobno, a następnie między współrzędnymi normalnymi odpowiadającym różnym drganiom T_g .

Na podstawie charakterów reprezentacji T_g łatwo sprawdzić, że $a_{T_g, T_g, T_g}^{(3)} \neq 0$ oraz $a_{T_g, T_g, T_g, T_g}^{(4)} \neq 0$. Można jednak wykazać, że nie wszystkie współczynniki $a_{T_g, T_g, T_g}^{(3)}$ są różne od zera. W tym celu należy się posłużyć pełnymi reprezentacjami T_g , a nie tylko jej charakterami.

Zgodnie z regułami przytoczonymi wcześniej (rozdział IV, p.1), każda z trzech współrzędnych normalnych T_g , transformuje się następująco,

$$\theta_{s'} = \hat{O}_A \theta_s = \sum_{s''} D_{ss''}^A \theta_{s''}, \quad s, s' = 1, 2, 3$$

gdzie $\hat{O}_A$ jest operatorem odpowiadającym elementowi $A \in G$, a $D_{ss'}^A$ są elementami macierzowymi reprezentacji T_g . Korzystając z niezmienniczości tensorów stałych siłowych względem operacji grupy punktowej kryształu, otrzymujemy zbiór następujących równań określających związki między iloczynami współrzędnych normalnych θ_s [33],

$$a_{ss's''}^{(3)} \theta_s \theta_{s'} \theta_{s''} = a_{s's's''}^{(3)} \theta_{s'} \theta_s \theta_{s''} = a_{s's's''}^{(3)} \sum_{pp''} D_{ps}^A D_{p's'}^A D_{p''s''}^A \theta_p \theta_{p'} \theta_{p''} \quad (33)$$

W dyskutowanej analizie interesujące są dwa rodzaje rozwiązań:

$$1^0 \text{ istnieje } A \in G, \text{ że } \theta_s \theta_{s'} \theta_{s''} \neq \sum_{ps} D_{ps}^A D_{p's'}^A D_{p''s''}^A \theta_p \theta_{p'} \theta_{p''} = \theta_s \theta_{s'} \theta_{s''},$$

$$\text{wówczas: } a_{s's's''}^{(3)} = 0,$$

$$2^0 \text{ dla dowolnego } A \in G \quad \theta_s \theta_{s'} \theta_{s''} = \sum_{ps} D_{ps}^A D_{p's'}^A D_{p''s''}^A \theta_p \theta_{p'} \theta_{p''}$$

Posługując się reprezentacjami T_g , łatwo sprawdzić, że rozwiązania typu 2° występują tylko wówczas, gdy $s \neq s' \neq s''$. Natomiast we wszystkich pozostałych przypadkach prawdziwe jest rozwiązanie typu 1°, np.

$$1) s=s'=s'', A=(C_2)_2, a_s^{(3)}\theta_s^3 = -a_s^{(3)}\theta_s^3 \Rightarrow a_s^{(3)}=0,$$

$$2) s=s'=1, s''=2, A=(C_2)_1, a_{12}^{(3)}\theta_1^2\theta_2 = -a_{12}^{(3)}\theta_1^2\theta_2 \Rightarrow a_{12}^{(3)}=0.$$

Wielomian opisujący energię potencjalną w funkcji trzech współrzędnych normalnych każdego ze wzbudzeń T_g posiada więc następującą postać,

$$\begin{aligned} V^{T_g}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = & V_0 + a \cdot (\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2) + b \cdot \theta_1 \theta_2 \theta_3 + \\ & + c \cdot (\theta_1^4 + \theta_2^4 + \theta_3^4) + d \cdot (\theta_1^2 \theta_2^2 + \theta_1^2 \theta_3^2 + \theta_2^2 \theta_3^2). \end{aligned} \quad (34)$$

W celu oszacowania wpływu członów sprzęgających postąpiono analogicznie, jak w przypadku wzbudzenia E_g . Wprowadzono zmienne sferyczne,

$$\theta_1 = \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin \psi$$

$$\theta_2 = \theta \cdot \cos \varphi \cdot \sin \psi$$

$$\theta_3 = \theta \cdot \cos \psi$$

i znaleziono poprawki anharmoniczne poprzez uśrednienie po sferze ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $0 \leq \psi \leq \pi$). Obliczone wartości różnią się bardzo mało od niezależnych anharmonicznych częstości (różnica rzędu 0.5 cm^{-1}). W związku z tym przyjęto, że członów sprzęgające, b i d , są tak małe, że nie wpływają na częstości wzbudzeń T_g . Następnie rozważono sprzęganie się drgań $T_{g(1)}$ i $T_{g(2)}$. Dokładne obliczenia wymagałyby analizowania sześciowymiarowej powierzchni

energii potencjalnej. W niniejszej pracy analizowano tylko najprostszy przypadek sprzęgania się drgań normalnych, po jednym $T_{g(1)}$ i $T_{g(2)}$. Wówczas dla każdej pary współrzędnych normalnych istnieje jeden człon sprzęgający,

$$a_c^{(4)} \theta_{Tg(1)}^2 \cdot \theta_{Tg(2)}^2.$$

Jego wpływ na częstości można obliczyć na podstawie rachunku zaburzeń, który daje dodatkowe przesunięcie częstości (Tabela I),

$$\Delta_c^{(4)} = 3 \cdot \hbar \cdot a_c^{(4)} / I^2 \omega_{Tg(1)} \cdot \omega_{Tg(2)}, \quad (35)$$

identyczne dla obu wzbudzeń T_g . Warto zauważyć, że wynik ten do pewnego stopnia zgadza się z poprzednimi obliczeniami anharmonicznych częstości, gdyż dla obu niezależnych częstości T_g różnica między wartością eksperymentalną a obliczoną jest zbliżona. Zatem, dla drgań T_g , częstości Ω_{Tg} wynoszą,

$$\Omega_{Tg} = \omega_{Tg} + \Delta_{Tg}^{(4)} + \Delta_c^{(4)} \quad (36)$$

i bardzo dobrze odtwarzają wartości eksperymentalne (Tabela I, kolumna V). Wartości $\Delta_c^{(4)}$ podane w tabeli I obliczono z dokładnością $+1.5 \text{ cm}^{-1}$, ponieważ z taką dokładnością można było wyznaczyć $a_c^{(4)}$. Prawdopodobnie jest to konsekwencją faktu, że energia została opisana jako wielomian czwartego rzędu. Numeryczna dokładność wyznaczania współczynników $a^{(n)}$ byłaby lepsza, gdyby stosować dalsze człony rozwinięcia energii. Problem dokładności wyznaczania współczynników sprzęgających występował już wcześniej przy wyznaczaniu stałych b i d wyrażenia (34), a także stałej c w $V^{Eg}(\theta, \varphi)$. Z opisu rysunku 2a widać, że współczynniki $a_{Eg}^{(4)}$ są różne dla obu kierunków normalnych, mimo że powinny być stałe i równe c dla dowolnego kierunku (32').

Warto także zauważyć, że wpływ poprawek anharmonicznych wyższych rzędów jest istotny, mimo że ich wartości są mniejsze niż poprawki pierwszego i drugiego rzędu. Na przykład, dla jednowymiarowych oscylatorów anharmonicznych, poprawka proporcjonalna do $[a_s^{(4)}]^2$ jest równa,

$$\Delta_{s,2}^{(4)} = -18.0 \cdot \hbar^2 [a_s^{(4)}]^2 / (11^4 \cdot \omega^5) \quad (37)$$

W tabeli I podano jej wartości w kolumnie VII. Podsumowując, należy stwierdzić, że mimo dobrych zgodności proponowanych obliczeń i modeli z doświadczeniem, problem anharmoniczności orientacyjnych stopni swobody kryształów molekularnych wymaga dalszych badań, a w szczególności,

- (i) przy posługiwaniu się rachunkiem zaburzeń - dłuższych rozwinięć perturbacyjnych niż w przypadku translacyjnych stopni swobody,
- (ii) opisu energii potencjalnej przez wielomiany wyższych niż czwartego rzędu,
- (iii) opisu energii potencjalnej przez inny typ funkcji, np. funkcje trygonometryczne, harmoniki sferyczne.

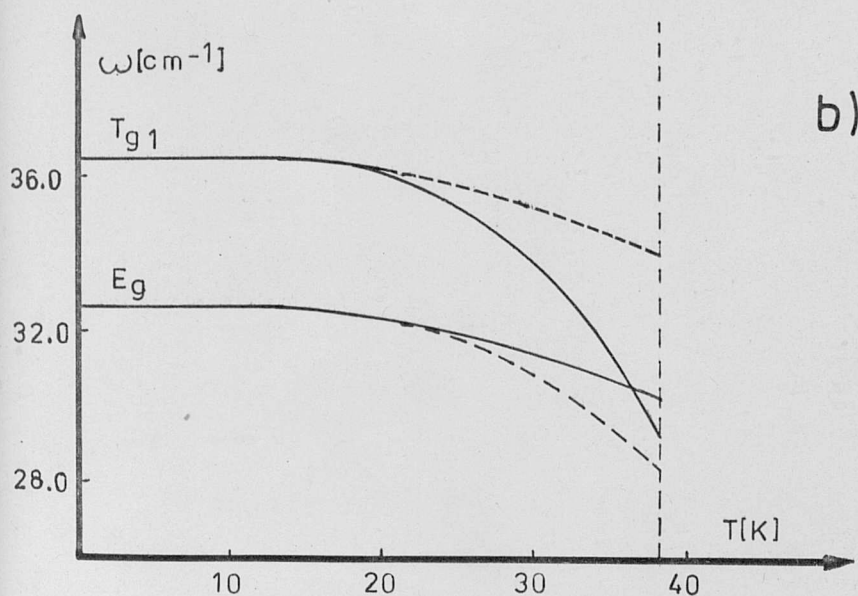
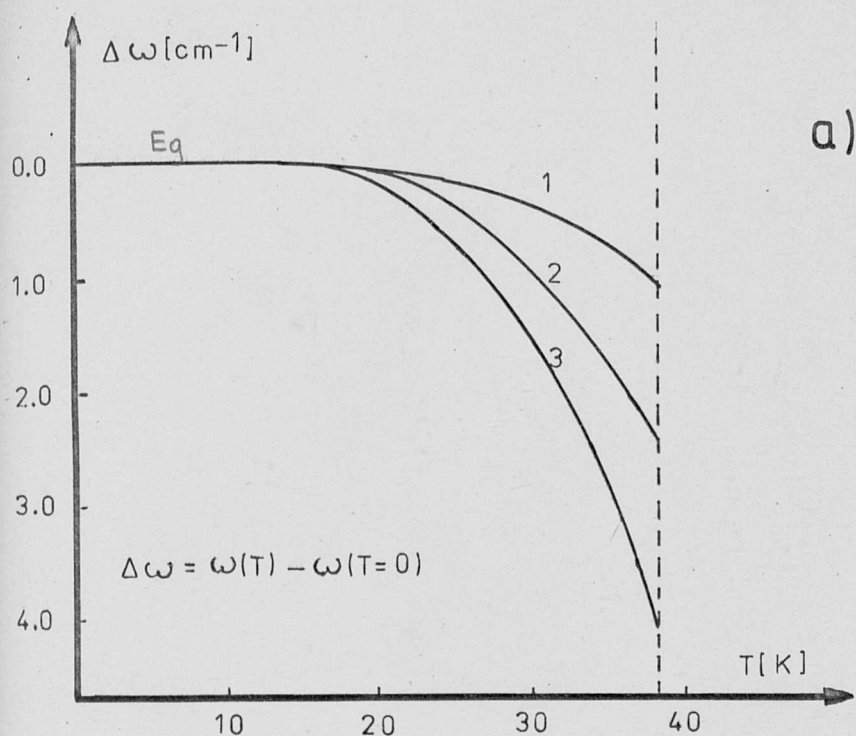
Należy jednak pamiętać, że uwzględnienie wyższych członów rozwinięć energii potencjalnej powoduje wyjście poza obszar stosowalności przybliżenia adiabatycznego, co może powodować dodatkowe komplikacje i efekty.

Prosty model obliczeń opierających się na zastosowaniu rachunku zaburzeń pozwala również przewidzieć wpływ temperatury na częstości drgań. Wszystkie dotychczasowe obliczenia wykonywano przy założeniu średniej liczby obsadzeń $n_s = 0$, co odpowiada temperaturze $T = 0$. Dla temperatur różnych od zera wzory (26), (36) można przepisać w postaci,

$$\Omega_s(T) = \omega_s + (\Delta_s^{(3)} + \Delta_s^{(4)})(2n_s + 1) + \Delta_c^{(4)}(2n_s + 1) \quad (38)$$

gdzie s numeruje polaryzację drgania sprzężonego z s . Wprowadzona w ten sposób zależność Ω_s od temperatury odzwierciedla wpływ zmiany średniej liczby obsadzeń na częstości i nie uwzględnia efektu rozszerzalności termicznej kryształu. W fazie α -N₂ jest ona jednak bardzo mała [39] i praktycznie nie wpływa na częstości drgań. Porównanie zależności temperaturowych (38) z danymi eksperymentalnymi [38] i obliczeniami metodą SCP [19] przedstawiono na rysunku 5 dla wzbudzeń E_g i $T_{g(1)}$. Wyraźnie widać, że zależność (38) gorzej opisuje wpływ wyższych temperatur (z błędem mniejszym niż 5% dla E_g i 15% dla $T_{g(1)}$), dla których sprzężenia między drganiami są silniejsze i prawdopodobnie nie są uwzględnione w naszym prostym modelu. Dodatkowo, w miarę zbliżania się do temperatury przejścia fazowego do fazy β , libracyjny ruch cząsteczek azotu może być zakłócany przez skokowe zmiany orientacji między równoważnymi orientacjami cząsteczek azotu. Na możliwość takich przeskoków wskazuje kształt krzywych energii potencjalnej w funkcji współrzędnych normalnych E_g (jedną z nich przedstawiono na rysunku 6). Wysokość barier energetycznych jest bardzo mała i można oczekiwać, że w okolicach przejścia fazowego $\alpha - \beta$ ruch cząsteczek ma charakter libracyjno - orientacyjny. Metoda rachunku zaburzeń [3] nie uwzględnia takiego zjawiska. Także opis energii potencjalnej poprzez wielomian czwartego rzędu nie odtwarza rzeczywistej zależności w całym zakresie kątów, a tylko w zakresie amplitud libracji.

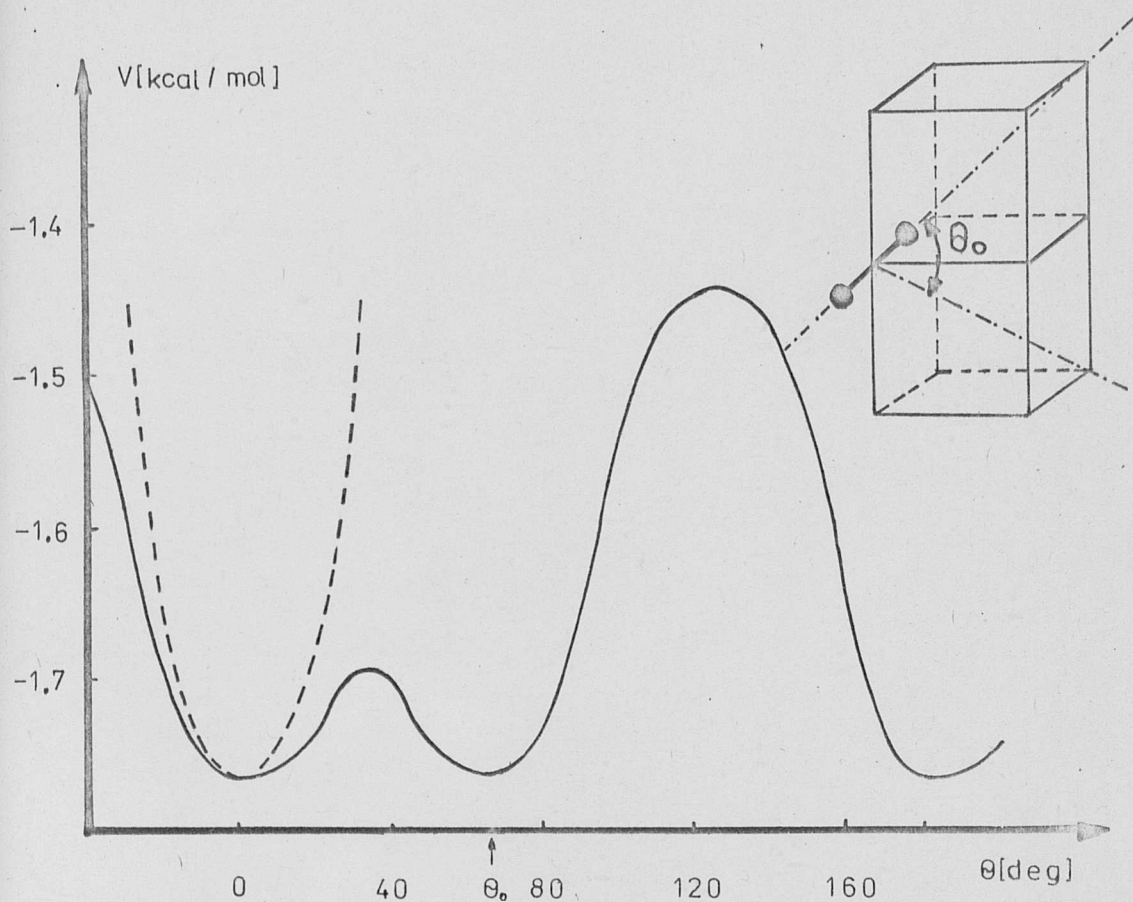
Końcowy fragment wzbudzeń w kryształach α -N₂ warto poświęcić drganiom translacyjnym w centrum strefy Brillouina. Jak już wspomniano, ich częstości są dobrze odtwarzane przy pomocy metody SCP, a nawet w przybliżeniu harmonicznym (Uzupełnienie VI). Natomiast obliczenia wykonane metodą rachunku zaburzeń (jako niezależne oscylatory anharmoniczne) przez autora niniejszej pracy, dały gorsze wyniki. Drgania okazały się albo prawie harmoniczne (wzbudzenie A_u) albo poprawki anharmoniczne były



Rysunek 5. Temperaturowa zależność częstości wzbudzeń E_g oraz $T_{g(1)}$ w kryształach $\alpha\text{-N}_2$:

a) 1 - przybliżenie SCP [19], 2 - eksperyment [38],
3 - niniejsza praca,

b) eksperyment (krzywa ciągła) [38], niniejsza praca (krzywa przerywana).



Rysunek 6. Przekrój harmonicznej (krzywa przerywana) oraz rzeczywistej (krzywa ciągła) powierzchni energii potencjalnej w $\alpha\text{-N}_2$ wzdłuż współrzędnej normalnej θ_{Eg} w szerokim zakresie kątów θ . Dodatkowy rysunek podaje interpretację kąta θ_0 .

dotądnie (wzbudzenie T_u). Wydaje się, że powodem takich wyników jest fakt, iż drgań translacyjnych, pomimo ich małej anharmoniczności, nie można przybliżyć przy pomocy niezależnych oscylatorów. Sprzężenia z innymi polaryzacjami i drganiami wewnątrz strefy Brillouina odgrywają tutaj najprawdopodobniej większą rolę niż w przypadku wzbudzeń libracyjnych.

2. Wzbudzenia libracyjne w kryształach $\gamma\text{-N}_2$

Strukturę kryształu $\gamma\text{-N}_2$ zilustrowano w Uzupełnieniu VI. W tabeli II przedstawiono wyniki obliczeń częstości drgań libracyjnych w fazie γ , wykonanych metodą anharmoniczną, niezależnych oscylatorów Einsteina, opisaną w poprzednich rozdziałach pracy (rozdział II, p.2) i wykorzystaną przy analizie wzbudzeń libracyjnych w fazie α .

Tabela II. Częstości wzbudzeń libracyjnych w centrum strefy Brillouina dla $\gamma\text{-N}_2$

Wzbudzenie	Harmoniczna [19]	$\Delta_s^{(4)}$	Ω_s	SCP [19]	Eksperymentalne [40]
E_g	58.1	2.6	60.7	56.5	55.0
A_{2g}	109.9	-2.7	107.2	107.1	-
B_{1g}	86.7	-0.1	86.6	85.2	98.1

Wszystkie poprawki $\Delta_s^{(3)}$ są równe zeru wobec $a_s^{(3)} = 0$. Jest to wynik otrzymany numerycznie, a także przewidywany na podstawie analizy przy pomocy teorii grup, ponieważ wszystkie potrójne iloczyny reprezentacji E_g , A_{2g} , B_{1g} dla grupy wektora falowego $q=0$ w fazie $\gamma\text{-N}_2$ nie zawierają reprezentacji pełnosymetrycznej. Wartości Ω_s nie zmieniają się istotnie nawet przy uwzględnieniu sprzężeń między niezależnymi drganiami. Poza tym wzbudzenie E_g prawie nie zależy od temperatury [11], co sugerowałoby, że wzbudzenie jest harmoniczne lub poprawki anharmoniczne są różnych znaków i kompensują się.

Na podstawie wyników prezentowanych w tabeli II trudno wskazać, która z metod: SCP lub rachunek zaburzeń w wersji stosowanej w niniejszej pracy, lepiej opisuje wzbudzenia libracyjne

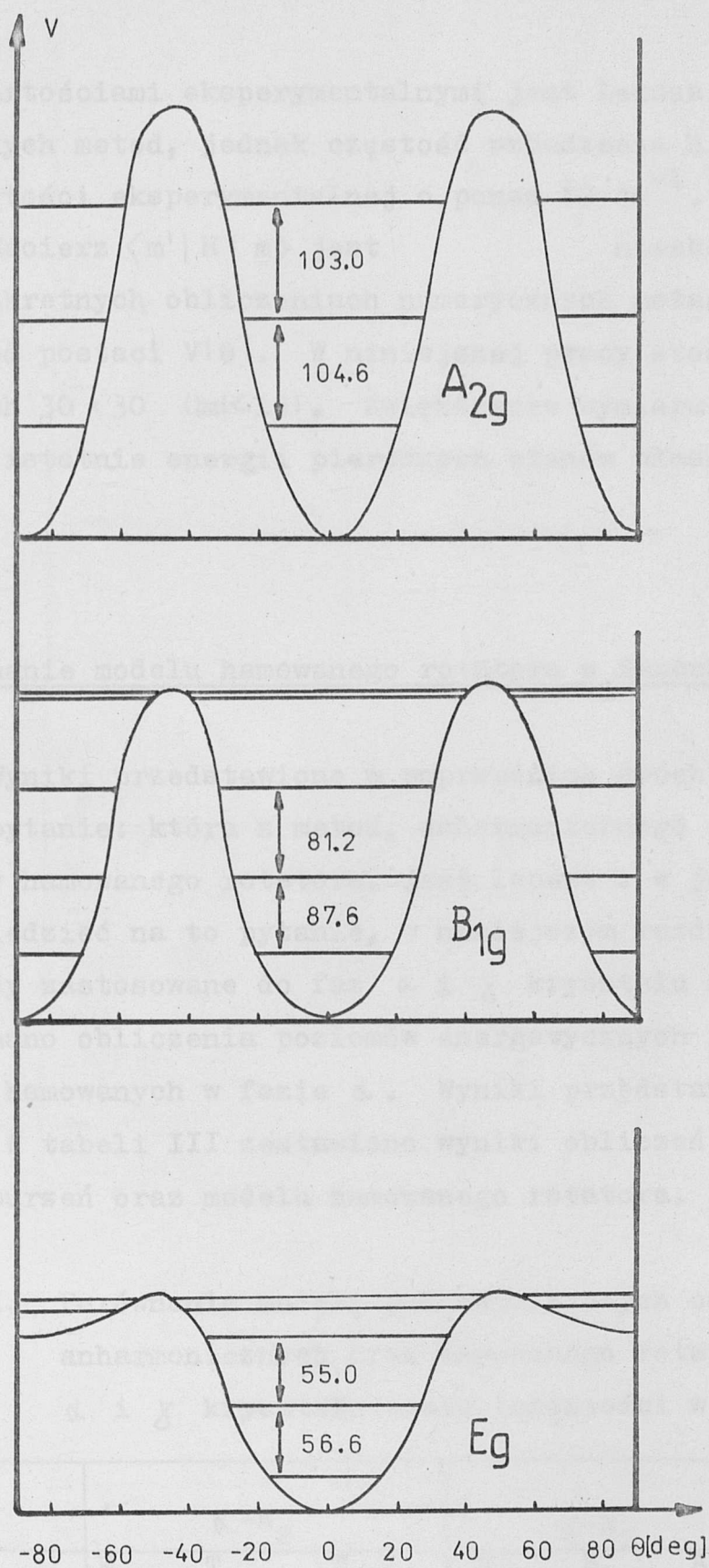
w fazie γ . Żadna nie daje zadowalającej zgodności z eksperymentem. Można wymienić kilka możliwych przyczyn tego stanu rzeczy. Pierwsza, to potencjał, dla którego minimum statycznej energii fazy γ nie przypada dla wartości periodów komórki elementarnej otrzymanych eksperymentalnie. Druga-to traktowanie drgań w $q=0$ niezależnie od całej strefy Brillouina, co nie zawsze musi być uzasadnione. Trzecia, to przybliżenie energii potencjalnej poprzez wielomian, przez co nie uwzględnia się skończonej wysokości bariery energetycznej oraz jej kształtu.

Wpływ ostatniej z wymienionych przyczyn można ocenić, traktując wzbudzenia libracyjne w $q=0$ w modelu hamowanego rotatora jednowymiarowego [41], omawianego w jednym z poprzednich rozdziałów pracy (rozdział IV, p.3), gdzie potencjał hamujący $V(\theta)$ opisany byłby szeregiem Fouriera:

$$V(\theta_s) = \sum_l V_l \cdot \exp(il\theta_s) \quad ,$$

gdzie θ_s oznacz współrzędną normalną wzbudzenia o polaryzacji s. Energia $V(\theta_s)$ wyznaczona została w ten sposób jak w przypadku rozwinięcia w szereg wielomianów (rozdział V, p.1). Istotną różnicę stanowi fakt, że $V(\theta_s)$ wyrażona poprzez szereg Fouriera opisuje dokładnie energię potencjalną dla dowolnej wartości współrzędnej θ_s , natomiast w przypadku wielomianu-tylko w zakresie amplitud libracyjnych. Czyli-oba rozwinięcia pokrywają się tylko w tych granicach.

Rysunek 7 przedstawia $V(\theta_s)$ oraz pierwsze poziomy energetyczne, odpowiadające najniższym energiom własnym drgań B_{1g} , A_{2g} , E_g . Ponieważ kryształ γ - N_2 istnieje w temperaturach bliskich $T = 0$, można przyjąć, że tylko stan podstawowy jest obsadzony i mierzone energie wzbudzeń odpowiadają przejściom między pierwszymi dwoma poziomami. Łatwo zauważyć, że ich zgo-



Rysunek 7. Jednowymiarowe energie potencjalne i poziomy energetyczne rotatorów hamowanych (γ - N_2 , $q=0$, odległości między poziomami w cm^{-1})

dność z wartościami eksperymentalnymi jest lepsza niż w każdej z pozostałych metod, jednak częstość wzbudzenia B_{1g} dalej różni się od wartości eksperymentalnej o ponad 10 cm^{-1} .

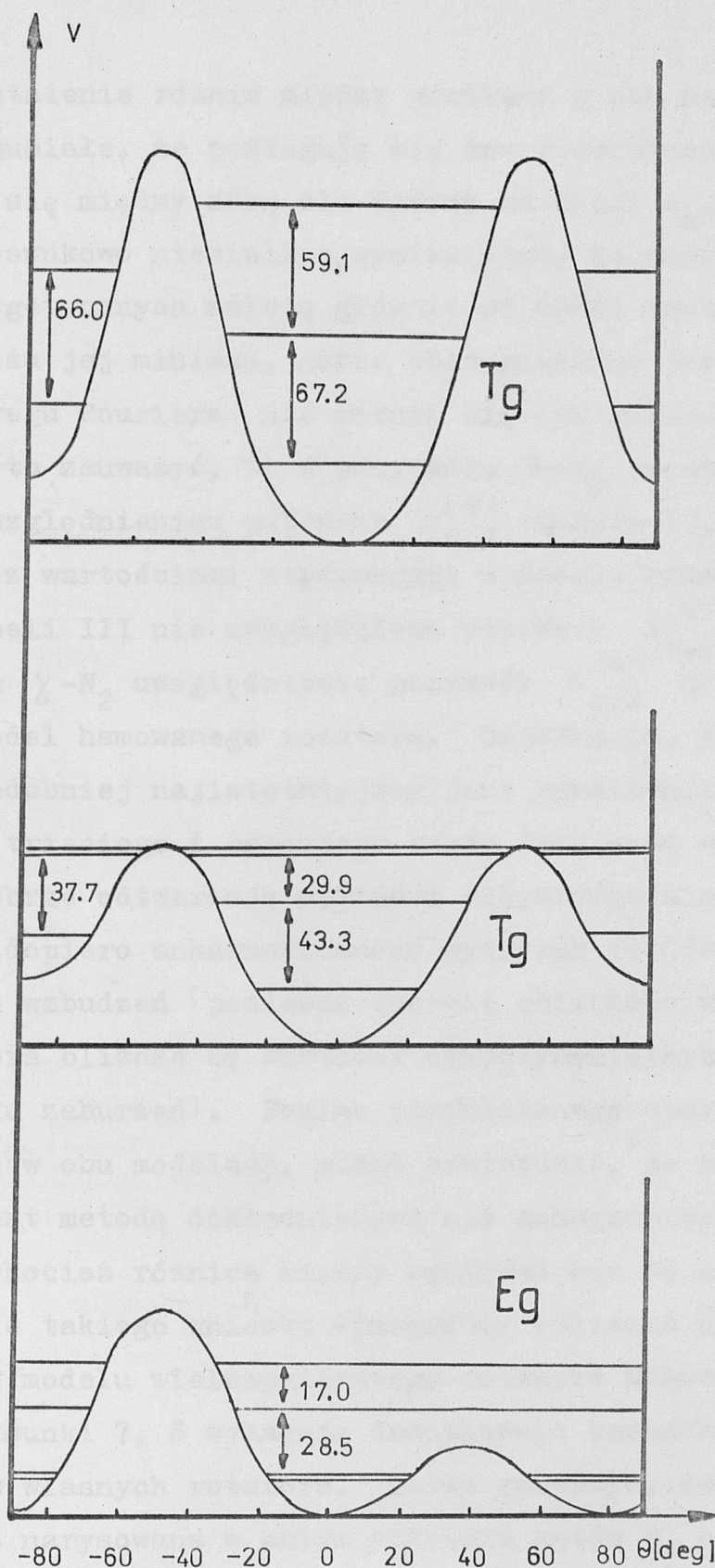
Macierz $\langle m' | H | m \rangle$ jest nieskończonego wymiaru. W konkretnych obliczeniach numerycznych można ją ograniczyć, zależnie od postaci $V(\theta)$. W niniejszej pracy stosowano macierze o wymiarach 30×30 ($|m| < 15$). Zwiększenie wymiaru macierzy nie zmieniało istotnie energii pierwszych stanów własnych hamowanego rotatora.

3. Porównanie modelu hamowanego rotatora w fazach $\alpha\text{-N}_2$ i $\gamma\text{-N}_2$

Wyniki przedstawione w poprzednich dwóch rozdziałach nasuwają pytanie: która z metod, anharmonicznego rachunku zaburzeń czy hamowanego rotatora, jest lepsza i w jakich sytuacjach. Aby odpowiedzieć na to pytanie, w niniejszym rozdziale porównano obie metody zastosowane do faz α i γ kryształu azotu. W tym celu wykonano obliczenia poziomów energetycznych jednowymiarowych rotatorów hamowanych w fazie α . Wyniki przedstawiono na rysunku 8. W tabeli III zestawiono wyniki obliczeń na podstawie rachunku zaburzeń oraz modelu hamowanego rotatora.

Tabela III. Porównanie modeli jednowymiarowych oscylatorów anharmonicznych oraz hamowanego rotatora w fazach α i γ kryształu azotu (częstości w cm^{-1})

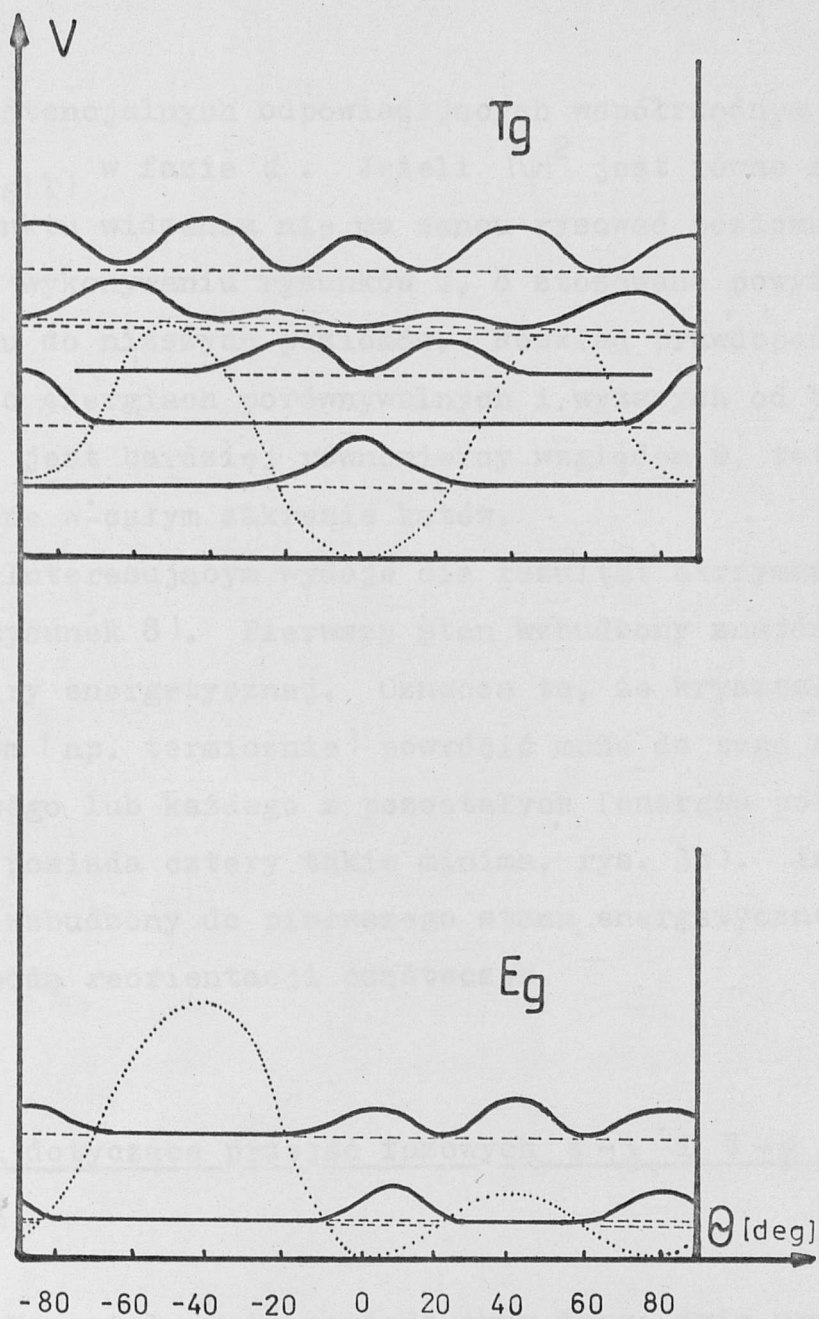
Faza	$\alpha\text{-N}_2$			$\gamma\text{-N}_2$		
	E_g	T_{g1}	T_{g2}	E_g	B_{1g}	A_{2g}
Rach. zaburzeń	30.0	44.2	68.4	60.7	86.6	107.2
Ham. rotator	28.5	43.3	67.2	56.6	87.5	104.6



Rysunek 8. Jenowymiarowe energie potencjalne i poziomy energetyczne rotatorów hamowanych ($\alpha\text{-N}_2$, $q = 0$, odległości między poziomami w cm^{-1})

Istnienie różnic między wynikami w obu modelach jest o tyle zrozumiałe, że posługują się one rozwinięciami energii różniącymi się między sobą dla dużych wartości θ_s . Fakt, że różnice są stosunkowo niewielkie, wynika stąd, że energie najniższych stanów energetycznych zależą głównie od opisu energii potencjalnej w pobliżu jej minimum, gdzie obie postacie (szeregu potęgowego i szeregu Fouriera) nie różnią się lub różnią się nieznacznie. Warto zauważyć, że w przypadku α -N₂ częstości anharmoniczne z uwzględnieniem poprawek $\Delta_{s,2}^{(4)}$ (Tabela I), są praktycznie identyczne z wartościami otrzymanymi w modelu hamowanego rotatora (w tabeli III nie uwzględniono poprawek $\Delta_{s,2}^{(4)}$). Natomiast w przypadku γ -N₂ uwzględnienie poprawek $\Delta_{s,2}^{(4)}$ daje gorsze wyniki niż model hamowanego rotatora. Oznacza to, że w fazie α najprawdopodobniej najistotniejszy jest anharmonizm energii potencjalnej trzeciego i czwartego rzędu (ponieważ częstości anharmoniczne dobrze odtwarzają wartości eksperymentalne), natomiast w fazie γ dopiero anharmoniczność wyższych rzędów decyduje o energiach wzbudzeń (ponieważ energie obliczone w modelu hamowanego rotatora bliższe są wartości eksperymentalnych niż w przypadku rachunku zaburzeń). Pomimo przybliżonego charakteru metod stosowanych w obu modelach, można stwierdzić, że model hamowanego rotatora jest metodą dokładniejszą niż anharmoniczny rachunek zaburzeń, chociaż różnice między wynikami nie są duże. Dokładne uzasadnienie takiego wniosku wymagałoby obliczeń numerycznych przy pomocy modelu wielowymiarowego rotatora hamowanego.

Rysunki 7, 8 wymagają dodatkowego komentarza dotyczącego stanów własnych rotatora. Łatwo zauważyć, że część poziomów została narysowana w całym zakresie kątów θ , a część tylko w ograniczonym obszarze. Informacji o tym, jak przestrzennie (w funkcji kąta θ) interpretować stany własne, dostarczają funkcje własne hamiltonianu rotatora hamowanego, a dokładniej kwadrat modułu $|\psi|^2$. Rysunek 9 ilustruje ten fakt na przykładzie



Rysunek 9. Kwadrat modułu funkcji własnych rotatora hamowanego

energii potencjalnych odpowiadających współrzędnym normalnym E_g oraz $T_{g(1)}$ w fazie α . Jeżeli $|\psi|^2$ jest równe zeru, z fizycznego punktu widzenia nie ma sensu rysować poziomu energetycznego. Przy wykonywaniu rysunków 7, 8 stosowano powyższą zasadę w stosunku do niższych poziomów. Rozkład prawdopodobieństw dla poziomów o energiach porównywalnych i wyższych od bariery energetycznej jest bardziej równomierny względem θ , toteż zaznaczone zostały one w całym zakresie kątów.

Interesującym wydaje się rezultat otrzymany dla wzbudzenia E_g (Rysunek 8). Pierwszy stan wzbudzony znajduje się powyżej bariery energetycznej. Oznacza to, że kryształ wzbudzony na ten poziom (np. termicznie) powrócić może do tego samego stanu podstawowego lub każdego z pozostałych (energia potencjalna w α -N₂ posiada cztery takie minima, rys. 3b). Innymi słowy, kryształ wzbudzony do pierwszego stanu energetycznego posiada dużą swobodę reorientacji cząsteczek.

4. Uwagi dotyczące przejść fazowych α - γ i α - β w kryształach azotu

Kryształ azotu posiada trzy fazy: dwie uporządkowane, α i γ oraz nieuporządkowaną- β . Wykres fazowy, symetrię oraz struktury faz α i γ przedstawiono w Uzupełnieniu VII.

Przemiana α - γ jest przemianą I rodzaju, ze skokową zmianą symetrii. Grupy punktowe obu faz (T_h i D_{4h}) posiadają wspólne elementy symetrii, a jednocześnie takie, które nie wchodzi w skład drugiej z nich. Transformacja α - γ nie jest ani dokładnie przemianą typu przesunięcia, gdyż różnica w orientacji cząsteczek w obu fazach jest znaczna, ani też typowym przejściem porządek - nieporządek, ponieważ obie fazy są uporządkowane.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę energii potencjalnej kryształu azotu w funkcji parametrów przejścia fazowego: orientacji cząsteczek i deformacji komórki elementarnej, dla różnych ciśnień w temperaturze zera bezwzględnego. Porównano także energię swobodną Gibbsa,

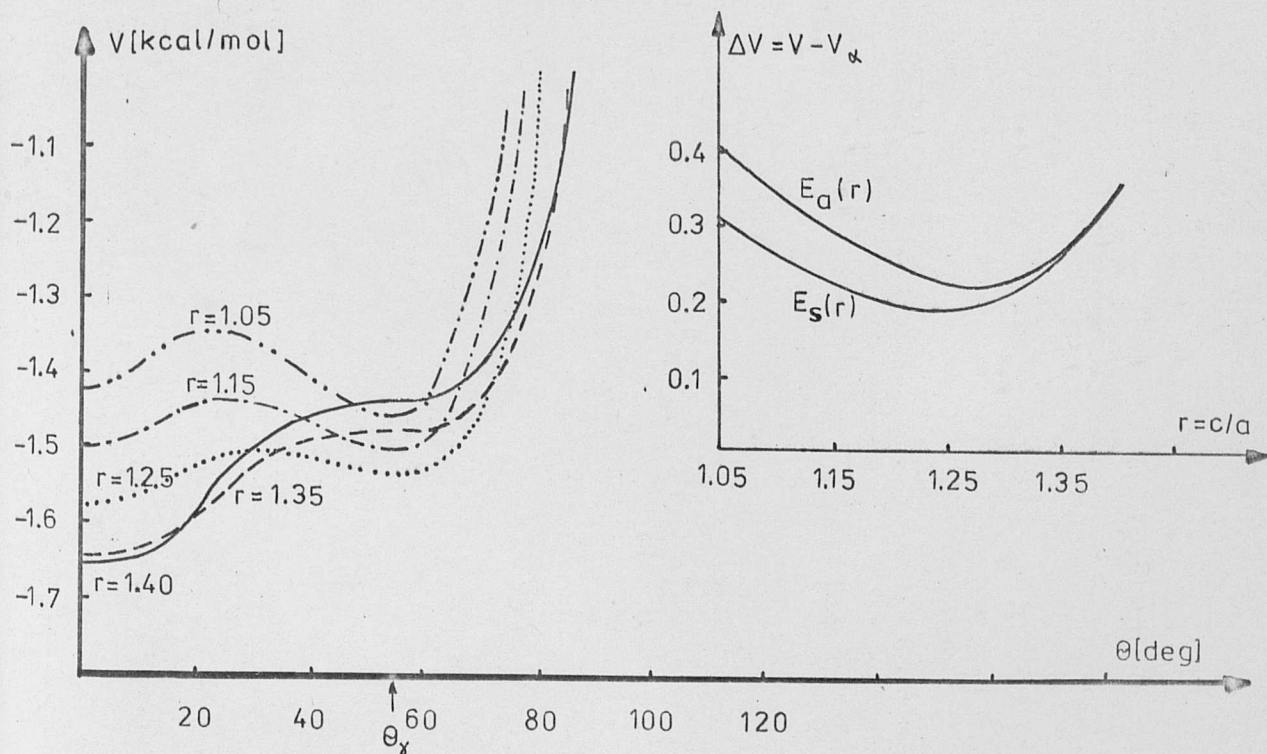
$$G = F + pV$$

(F energia swobodna, p - ciśnienie, V - objętość w obu fazach) [8, 13, 42, 43].

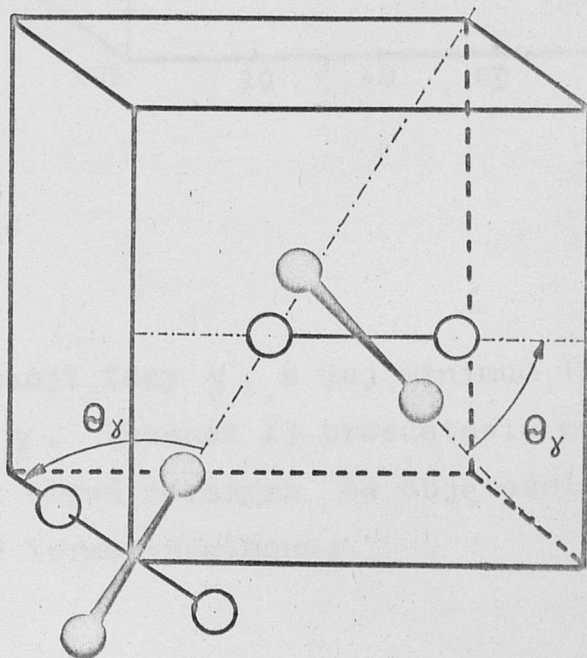
Bezpośrednim efektem przyłożenia do kryształu ciśnienia p i wykonania nad nim pracy jest deformacja komórki elementarnej, która zmniejsza swoją objętość. Jednocześnie cząsteczki zaczynają się coraz silniej odpychać, co doprowadzić musi do zmiany ich orientacji. Każda zmiana orientacji cząsteczek odzwierciedli się deformacją komórki elementarnej w tetragonalną, ponieważ struktura, w której komórka elementarna pozostaje regularna, natomiast cząsteczki zmieniają swoją orientację, jest niestabilna. Jednocześnie orientacja cząsteczek w strukturze tetragonalnej również nie może być zupełnie dowolna. W związku z tym muszą się one przeorientować tak, aby ustabilizować nową strukturę. Geometryczna analiza obu faz pozwala wyznaczyć osie obrotu oraz kąty, o jakie powinny być obrócone cztery cząsteczki w komórce elementarnej fazy α , tak aby otrzymać orientację cząsteczek w fazie γ (Tabela IV). Pozwalają one analizować ilościowo zaproponowany powyżej model przejścia fazowego, posługując się opisem oddziaływania międzycząsteczkowego przy pomocy omawianego potencjału typu "ab initio". W tym celu wykonano następujące obliczenia numeryczne, ilustrowane rysunkiem 10. Zmieniało się objętość komórki elementarnej o wartość ΔV , odpowiadającą pewnemu ciśnieniu p , a następnie deformowano ją do komórki tetragonalnej o różnych wartościach ilorazu $r = c/a$ (a - długość periodów

Tabela IV. Osie obrotu cząsteczek fazy d , pozwalające przeorientować je do fazy γ (w układzie współrzędnych osi kryształu)

współrzędne środka ciężkości cząsteczek			współrzędne osi obrotu (kosinusy kierunkowe)		
0.0	0.0	0.0	0.707	0.000	-0.707
0.5	0.5	0.0	0.707	0.000	0.707
0.0	0.5	0.5	0.000	-0.707	-0.707
0.5	0.0	0.5	0.000	0.707	0.707



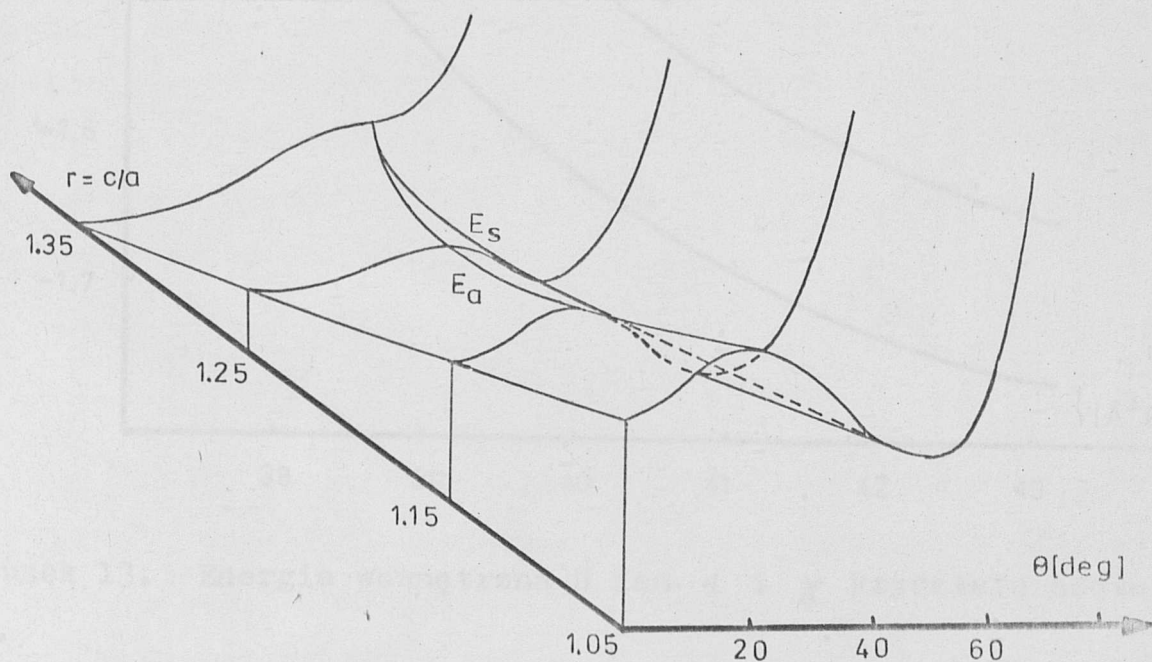
podstawy, c wysokość komórki tetragonalnej), obliczając jednocześnie energię sieci kryształu w funkcji kąta θ (obróć wokół osi z tabeli IV), tak aby przeorientować cząsteczki fazy α do fazy γ . Kształt otrzymanych krzywych wyraźnie wskazuje na istnienie minimum dla θ_γ , odpowiadającego orientacji w fazie γ . Wybór parametrów, r i θ , wynika z następujących powodów. Iloraz r jednoznacznie opisuje deformację komórki elementarnej (w stałej objętości) i jest wielkością zmieniającą się przy przejściu fazowym $\alpha - \gamma$. Wybór θ jako zmiennej charakteryzującej orientację nie jest równie jednoznaczny. Jednak obrót wokół wskazanych osi (Tabela IV) jest najprostszym ruchem pozwalającym na przejście od orientacji fazy α do γ . Geometrycznie oznacza on "położenie" każdej z cząsteczek fazy α (gdzie osie cząsteczek są równoległe do przekątnych sześcianu) na jedną z krawędzi podstawy sześcianu (Rysunek 11).



Rysunek 11.

Interpretacja kąta θ_γ

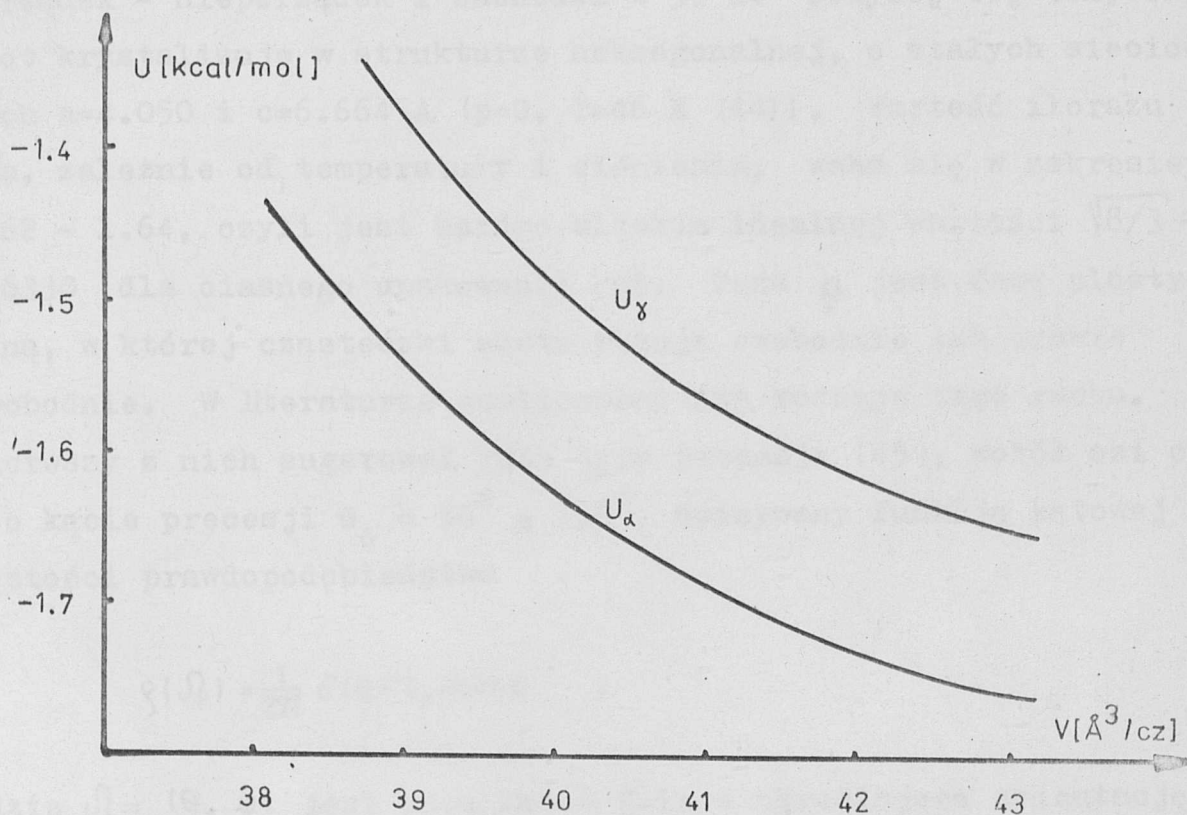
Obok rysunku 10 umieszczono zależność E_a od r (zwana krzywą aktywacji, E_a jest wartości bariery energetycznej między $\theta = 0$ a $\theta = \theta_\gamma$) oraz E_s od r (zwana krzywą stabilizacji, E_s jest wartością energii dla θ_γ). Rysunek 12 ilustruje w trzech wymiarach kształt powierzchni energii w funkcji θ i r $p=\text{const.}$.



Rysunek 12. Opis w tekście

Krzywa E_s odpowiada orientacji fazy γ , a jej minimum ($r \approx 1.26$) stabilnej strukturze fazy γ . Rysunek 13 przedstawia zależność energii wewnętrznej U bez drgań zerowych od objętości kryształu. Wykorzystując równość termodynamiczną:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$



Rysunek 13. Energia wewnętrzna U faz α i γ kryształu azotu

W temperaturze zera stopni Kelvina można wyrazić ciśnienie p wprost poprzez pochodną energii wewnętrznej względem objętości. Pozwala to na obliczenie energii Gibbsa ($T=0$ K),

$$G = F + pV = U + pV$$

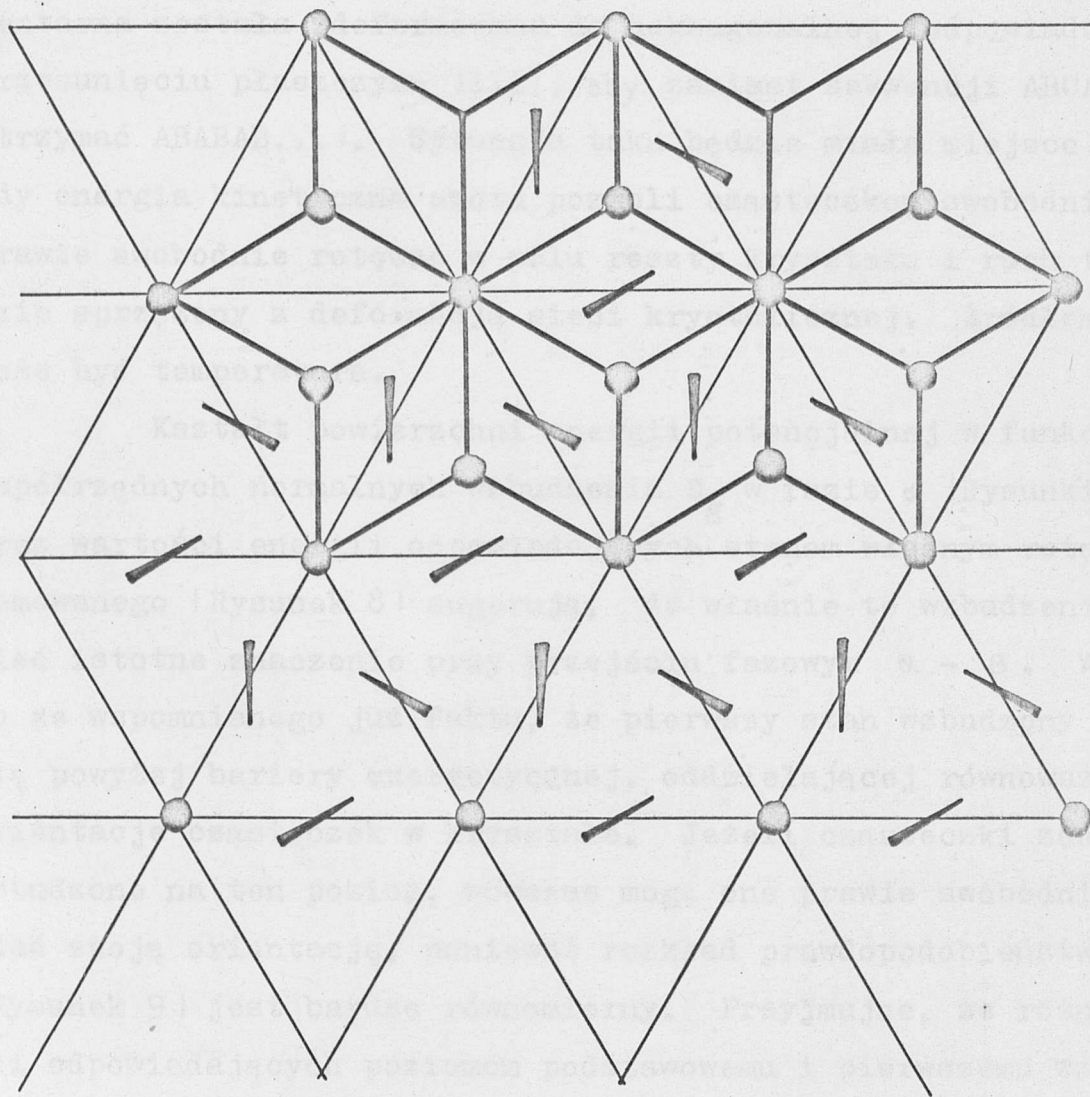
dla obu faz. Obliczono, że różnica energii $\Delta G = G^\gamma - G^\alpha > 0$, co wskazywałoby, że faza α powinna być stabilna w całym zakresie ciśnień, podczas gdy w rzeczywistości występuje przejście fazowe dla $p = 3.6$ kbar. Toteż dokładne zrozumienie jego natury wymaga dalszych badań.

Przejście fazowe z fazy α do β jest przemianą typu porządek - nieporządek i zachodzi w 35 K. Powyżej tej temperatury azot krystalizuje w strukturze heksagonalnej, o stałych sieciowych $a=4.050$ i $c=6.664$ Å ($p=0$, $T=46$ K [44]), Wartość ilorazu c/a , zależnie od temperatury i ciśnienia, waha się w zakresie 1.62 - 1.64, czyli jest bardzo bliskie idealnej wartości $\sqrt{8/3} \approx 1.6330$ dla ciasnego upakowania kul. Faza β jest fazą plastyczną, w której cząsteczki azotu rotują swobodnie lub prawie swobodnie. W literaturze analizowano dwa rodzaje tego ruchu. Pierwszy z nich sugerował ruch typu precesji [45], wokół osi c i o kącie precesji $\theta_0 = 56^\circ \pm 2.5^\circ$, opisywany funkcją katowej gęstości prawdopodobieństwa

$$\zeta(\Omega) = \frac{1}{2\pi} d(\theta - \theta_0)/\sin\theta \quad ,$$

gdzie $\Omega = (\theta, \varphi)$ jest parą kątów Eulera określającą orientację cząsteczki liniowej. Jednak analiza dokonana przez Pressa i Hullera [46] wykazała, że po rozwinięciu $\zeta(\Omega)$ w szereg harmonik sferycznych najistotniejszy wkład posiada funkcja Y_{00} , co oznacza rozkład prawdopodobieństwa zbliżony do sferycznego, czyli zupełny nieporządek orientacyjny cząsteczek. Wynik ten zgadza się z faktem, że iloraz c/a odpowiada upakowaniu kul.

Aby zrozumieć zjawiska zachodzące przy przejściu fazowym $\alpha - \beta$, należy przede wszystkim zwrócić uwagę na pewne fakty związane ze strukturą faz oraz kształtem powierzchni energii potencjalnej. Pomimo że faza α posiada strukturę regularną, natomiast β heksagonalną, zauważyć można pewne analogie między nimi. Wystarczy w tym celu spojrzeć na komórkę elementarną fazy α w kierunku (111) (Rysunek 14). W rzucie tym, środki ciężkości cząsteczek znajdują się w płaszczyznach równoległych do [111] o symetrii heksagonalnej. Tak więc przejście do fazy β



Rysunek 14. Rzut struktury $\alpha\text{-N}_2$ na płaszczyznę [111]

nie wymaga dużych zmian strukturalnych. Wystarczy tylko, aby kryształ utracił uporządkowanie orientacyjne oraz komórka elementarna została zdeformowana do heksagonalnej (odpowiada to przesunięciu płaszczyzn [111], aby zamiast sekwencji ABCABC..., otrzymać ABABAB...). Sytuacja taka będzie miała miejsce wtedy, gdy energia kinetyczna azotu pozwoli cząsteczkom swobodnie lub prawie swobodnie rotować w polu reszty kryształu i ruch ten będzie sprzężony z deformacją sieci krystalicznej. Źródłem energii może być temperatura.

Kształt powierzchni energii potencjalnej w funkcji współrzędnych normalnych wzbudzenia E_g w fazie α (Rysunki 3, 6) oraz wartości energii odpowiadających stanom własnym rotatora hamowanego (Rysunek 8) sugerują, że właśnie to wzbudzenie może mieć istotne znaczenie przy przejściu fazowym $\alpha - \beta$. Wynika to ze wspomnianego już faktu, że pierwszy stan wzbudzony znajduje się powyżej bariery energetycznej, oddzielającej równoważne orientacje cząsteczek w kryształach. Jeżeli cząsteczki zostaną wzbudzone na ten poziom, wówczas mogą one prawie swobodnie zmieniać swoją orientację, ponieważ rozkład prawdopodobieństwa (Rysunek 9) jest bardzo równomierny. Przyjmując, że różnica energii odpowiadających poziomom podstawowemu i pierwszemu wzbudzonemu zależy od temperatury tak, jak w przybliżeniu anharmonicznego rachunku zaburzeń (Rysunek 5), oraz, że w temperaturze T średnia energia ruchu cząsteczek, przypadająca na każdy stopień swobody kryształu, wynosi kT , w tabeli V porównano obie wartości energii, a także wartości eksperymentalne. W okolicach 40 K, $kT \approx \omega_{Eg}$, co przy niskiej barierze energii potencjalnej doprowadzić może do przejścia fazowego $\alpha - \beta$. W powyższym modelu wzbudzenie E_g jest jakby analogiem tradycyjnego "miękkiego drgania" (Rysunek 5). Jego częstość maleje wraz ze zbliżaniem się do temperatury przejścia fazowego, jednak nie osiąga wartości bliskiej zeru, ponieważ parametrem przejścia fazowego nie jest współrzędna

normalna. Jest nim raczej stopień uporządkowania cząsteczek sprzężony z translacyjnym odkształceniem komórki elementarnej.

Tabela V. Porównanie energii kT oraz ω_{Eg} [cm^{-1}]. Przy wartościach eksperymentalnych umieszczono szerokości połówkowe pików

Temp. [K]	kT	ω_{Eg} (teoria)	ω_{Eg} (eksperyment [39])
4	2.6	32.0	32.3 (0.1)
8	5.3	32.0	32.0 (0.2)
12	7.9	31.8	32.0 (0.4)
16	10.6	31.5	31.5 (0.8)
20	13.2	31.0	31.5 (1.8)
24	15.8	30.3	31.5 (2.7)
28	18.5	29.5	31.1 (4.0)
32	21.1	28.5	30.7 (6.5)
36	23.8	27.7	30.1 (8.5)
40	26.4	26.7	29.5 (10.0)

Przedstawione w niniejszej pracy rozważania i koncepcje dotyczące dynamiki i przejść fazowych kryształu azotu są jeszcze fragmentaryczne i wymagają dalszych uogólnień. Jednocześnie pozwalają one lepiej zrozumieć naturę tych zjawisk i sądzę, że będą dobrą bazą do zaproponowania jednego, konsystentnego opisu dynamiki wszystkich trzech faz oraz przejść strukturalnych w stałym azocie.

5. Wzbudzenia libracyjne w fazach α i β kryształu tlenu [47]

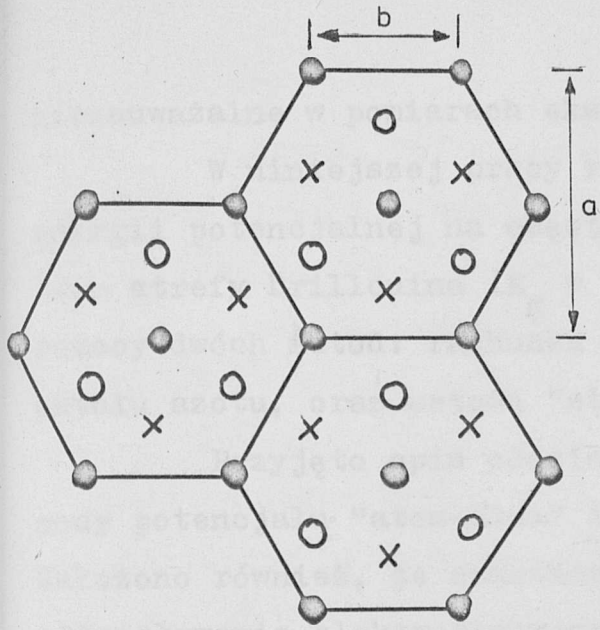
Tlen w stanie stałym występuje w trzech odmianach fazowych: α , β , γ (Uzupełnienie VII). W niniejszej pracy rozważono dwie niskotemperaturowe, uporządkowane fazy, α i β . Faza γ jest fazą plastyczną i nie będzie omawiana. Transformacja

$\alpha - \beta$ ($T_{pf} = 23.9$ K) jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju. Pomimo że faza α jest jednoskośna, a β romboedryczna, obie struktury można przedstawić poprzez jednoskośne komórki elementarne [48], z tym że w fazie β jednoskośny kąt β musi odtwarzać periodyczność co trzeciej płaszczyzny krystalograficznej ab , (każda posiada symetrię heksagonalną). Oba te warunki nie są spełnione w fazie α (Rysunek 15). Porównując parametry sieciowe obu faz Tabela VI można zauważyć, że ich struktury są bardzo zbliżone, ponieważ deformacja przy przejściu $\alpha - \beta$ jest mała.

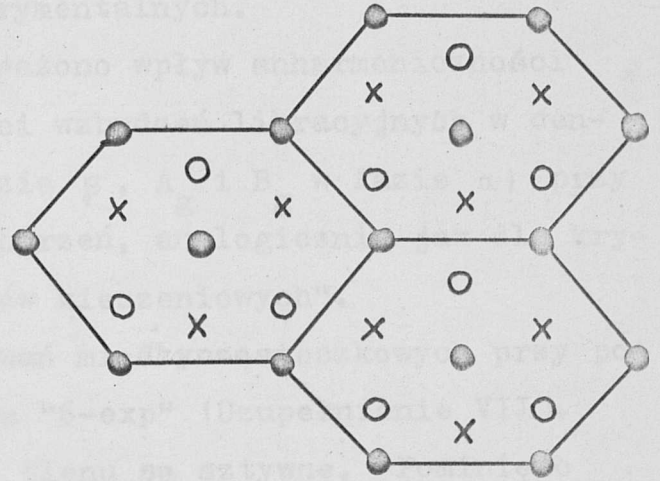
Tabela VI. Parametry jednoskośnej komórki elementarnej $\alpha-O_2$ oraz pseudojednoskośnej $\beta-O_2$

Faza	a Å	b Å	c Å	β deg
$\alpha-O_2$	5.403	3.429	5.086	132.53
$\beta-O_2$	5.667	3.272	5.330	135.15

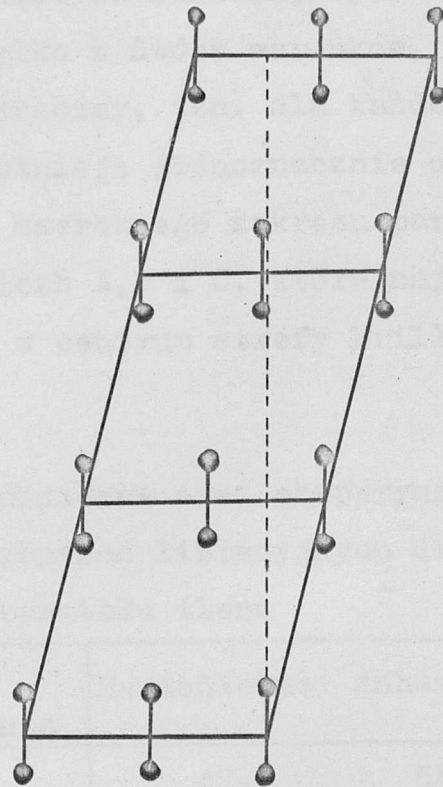
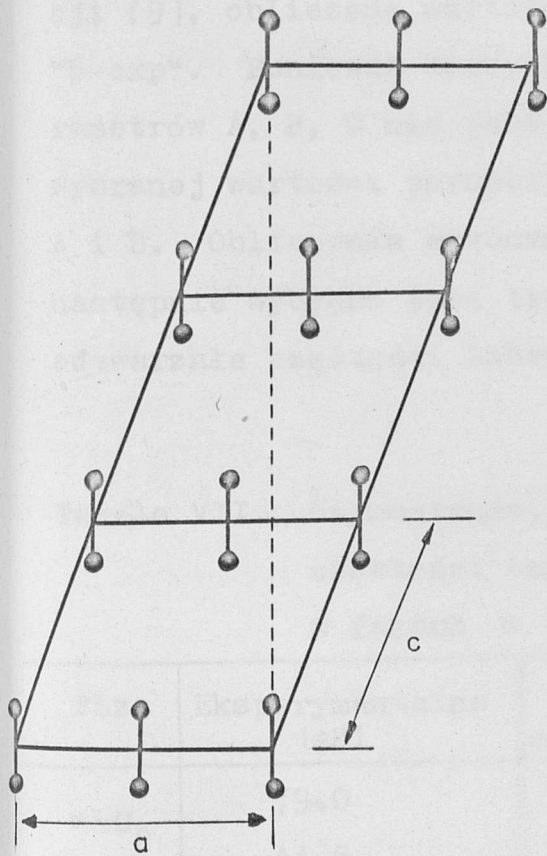
Obliczenia dynamiki w przybliżeniu harmonicznym w fazach α i β kryształu O_2 przedstawił Kobashi i in. w pracy [9] oraz porównał z wcześniejszymi rezultatami. Stwierdzono, między innymi, że żaden z modeli nie odtwarzał eksperymentalnej częstości w okolicach 80 cm^{-1} w $\alpha-O_2$ (Uzupełnienie VII) [49, 50]. W związku z tym wysunięto przypuszczenie, że pasmo ramanowskie o energii 80 cm^{-1} odpowiada wzbudzeniu dwufononowemu (nadtonowi), natomiast pasmo o energii 44 cm^{-1} odpowiada wzbudzeniom A_g i B_g , przypadkowo zdegenerowanym w wyniku dużego podobieństwa struktur α i β [9]. Należy przez to rozumieć, że deformacja komórki elementarnej fazy β , przy przejściu do fazy α , jest na tyle mała, że rozszczepienie podwójnie zdegenerowanego wzbudzenia E_g fazy β na dwa niezdegenerowane, A_g i B_g , w fazie α może być



a)



b)



Rysunek 15. Schemat struktur kryształów $\beta\text{-O}_2$ (a) i $\alpha\text{-O}_2$ (b)

niezauważalne w pomiarach eksperymentalnych.

W niniejszej pracy rozważono wpływ anharmoniczności energii potencjalnej na częstości wzbudzeń libracyjnych w centrum strefy Brillouina (E_g w fazie β , A_g i B_g w fazie α) przy pomocy dwóch metod: rachunku zaburzeń, analogicznie jak dla kryształu azotu, oraz metodą "stanów kieszeniowych".

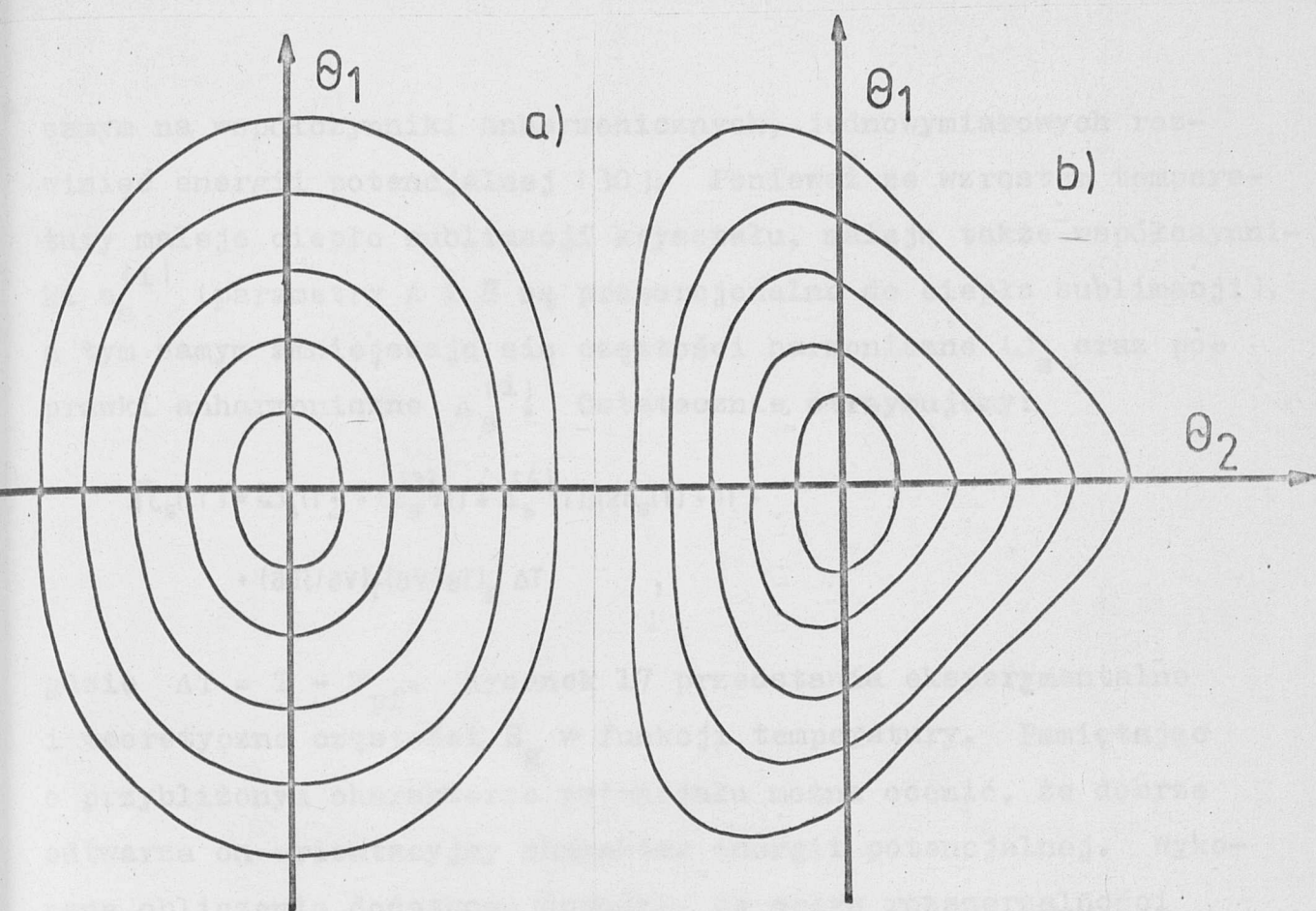
Przyjęto opis oddziaływań międzycząsteczkowych przy pomocy potencjału "atom-atom" typu "6-exp" (Uzupełnienie VII). Założono również, że cząsteczki tlenu są sztywne. Pominięto oddziaływania elektrostatyczne, ponieważ są one w kryształach tlenu bardzo słabe [48], oraz oddziaływania magnetyczne. Korzystając z eksperymentalnej struktury kryształu oraz jego ciepła sublimacji [9], obliczono wartości parametrów określających funkcję "6-exp". Ponieważ korzystano tylko z dwóch warunków, zbiór parametrów A, B, C nie jest jednoznaczny, tzn. dla każdej, dowolnie wybranej wartości parametru C istnieją jednoznacznie określone A i B. Obliczenia wykonano dla szerokiego zakresu parametrów C, następnie wybrano taką trójkę liczb A, B i C, która najlepiej odtwarzała częstości libracyjne w centrum strefy Brillouina.

Tabela VII. Harmoniczne, anharmoniczne oraz eksperymentalne częstości [cm^{-1}] wzbudzeń libracyjnych dla $q = 0$ w fazach α i β kryształu tlenu

Faza	Eksperymentalne [48]	Typ wzbudzenia	Harmoniczne	Anharmoniczne
$\alpha\text{-O}_2$	79.0	A_g	47.6	54.9
	44.5	B_g	42.8	44.8
$\beta\text{-O}_2$	51.0	E_g	44.2	51.3

W tabeli VII przedstawiono harmoniczne i anharmoniczne częstości drgań libracyjnych w α -O₂ i β -O₂. W przypadku drgania E_g postępowano identycznie, jak przy wzbudzeniu E_g w kryształach α -N₂, jako że symetria odpowiedniej powierzchni energii potencjalnej w funkcji współrzędnych normalnych Θ_{E_g} jest identyczna w obu przypadkach (Rysunek 3b). Natomiast w fazie α , ze względu na jednoskośną strukturę, kształt odpowiedniej powierzchni energetycznej nie posiada symetrii osi trójkrotnej (Rysunek 16). Częstość B_g oscylatora w jednowymiarowym potencjale w funkcji współrzędnej normalnej Θ_2 (Rysunek 16) jest prawie równa wartości otrzymanej w przybliżeniu harmonicznym. Natomiast częstość obliczona dla oscylatora o energii potencjalnej w funkcji współrzędnej Θ_1 jest znacznie przesunięta w stosunku do harmonicznej, lecz nie na tyle, aby osiągnąć wartość około 80 cm⁻¹. Obliczenia wykonano dla wielu zbiorów parametrów A, B, C, jednak maksymalne rozszczepienie częstości A_g i B_g wyniosło około 12 cm⁻¹ (eksperymentalnie 35 cm⁻¹). Z kształtu energii potencjalnej (Rysunek 16b) można zorientować się, że uwzględnienie sprzężeń między Θ_1 i Θ_2 nie zwiększy, a zmniejszy tę różnicę, ponieważ kierunki Θ_1 i Θ_2 odpowiadają najbardziej stromemu i najłagodniejszemu przekrojowi energii potencjalnej. Toteż w celu oszacowania rzeczywistej różnicy posłużono się w dalszych częściach pracy modelem "stanów kieszeniowych", który umożliwia interpretację ruchu cząsteczek zgodnie z symetrią energii potencjalnej.

W celu dodatkowego zweryfikowania zgodności dyskusowanego modelu drgań z danymi doświadczalnymi, przeprowadzono analizę temperaturowej zależności częstości E_g w fazie β . Według pomiarów eksperymentalnych, częstość ta maleje wraz ze wzrostem temperatury od około 51 cm⁻¹ (28 K) do 46 cm⁻¹ (43 K) [48, 49]. Teoretycznie przewidywane zmiany, zgodnie ze wzorem (38), są diametralnie różne, tzn. częstość wzrasta wraz z temperaturą. W związku z tym uwzględniono wpływ dwóch dodatkowych czynników,



Rysunek 16. Kontury harmonicznej (a) oraz rzeczywistej (b) powierzchni orientacyjnej części energii potencjalnej o symetrii grupy wektora falowego $q = 0$ w kryształach $\beta\text{-O}_2$

(i) Rozszerzalności termicznej kryształu tlenu, na podstawie znanych, eksperymentalnych współczynników rozszerzalności [51]. Wówczas,

$$(\partial \Omega(T) / \partial T)_P = (\partial \Omega / \partial T)_V + (\partial \Omega / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P$$

Ponieważ $(\partial \Omega / \partial V)_T < 0$ oraz $(\partial V / \partial T)_P > 0$, dodatkowa poprawka do częstości będzie ujemna. Zależność częstości Ω od objętości w stałej temperaturze obliczono numerycznie i praktycznie zmienia się liniowo z temperaturą.

(ii) Zmiany ciepła sublimacji z temperaturą [52].

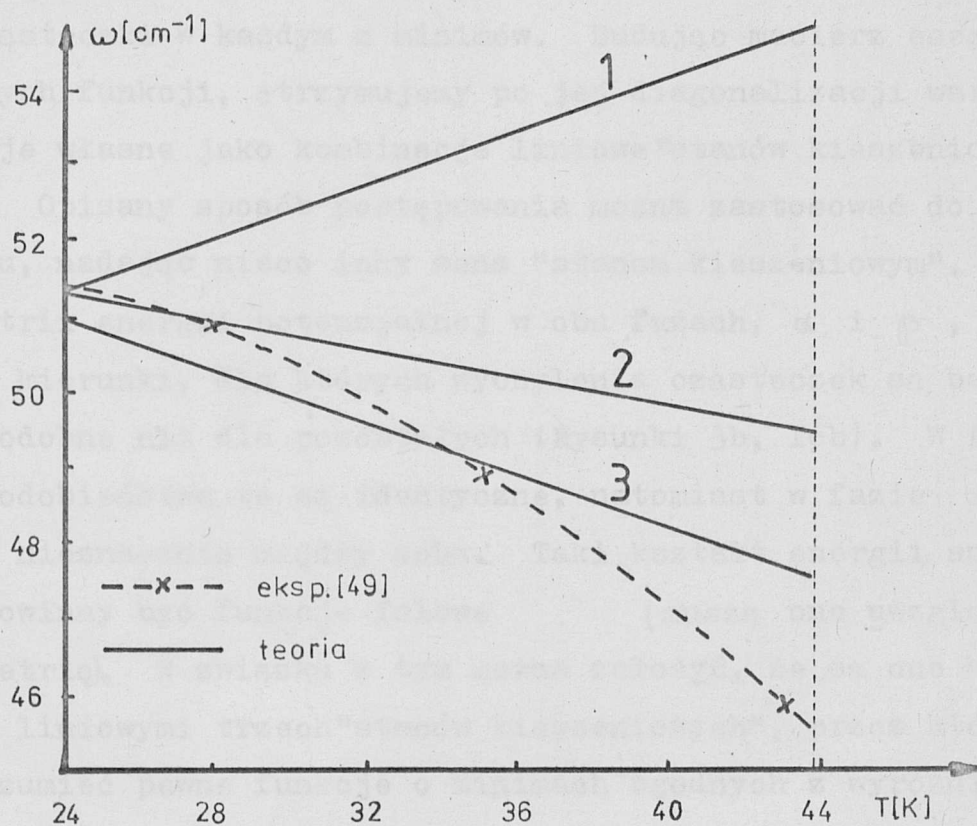
Jego wartość wpływa na parametry A, B funkcji "6-exp", a tym

samym na współczynniki anharmonicznych, jednowymiarowych rozwinięć energii potencjalnej (30). Ponieważ ze wzrostem temperatury maleje ciepło sublimacji kryształu, maleją także współczynniki $a_s^{(i)}$ (parametry A i B są proporcjonalne do ciepła sublimacji), a tym samym zmniejszają się częstości harmoniczne ω_s oraz poprawki anharmoniczne $\Delta_s^{(i)}$. Ostatecznie otrzymujemy:

$$\Omega_s(T) = \omega_s(T) + [\Delta_s^{(3)}(T) + \Delta_s^{(4)}(T)](2n_s(T) + 1) + \\ + (a\Omega/aV)_T (aV/aT)_p \Delta T,$$

gdzie $\Delta T = T - T_{pf}$. Rysunek 17 przedstawia eksperymentalne i teoretyczne częstości E_g w funkcji temperatury. Pamiętając o przybliżonym charakterze potencjału można ocenić, że dobrze odzwierciedla on orientacyjny charakter energii potencjalnej. Wykonane obliczenia dodatkowo dowodzą, że wpływ rozszerzalności kryształu może być w pewnych przypadkach dominującym nad zmianą liczby obsadzeń stanów fononowych.

Należy zwrócić uwagę, że poprzez wprowadzenie zależności parametrów A, B funkcji "6-exp", a tym samym energii potencjalnej, od ciepła sublimacji, wyniki obliczeń harmonicznych zależą od temperatury. Toteż, ściśle mówiąc, są to obliczenia pseudoharmoniczne (ponieważ w przybliżeniu harmonicznym brak zależności od temperatury), w których energia potencjalna opisana jest efektywną, kwadratową formą energii, o stałych siłowych zależnych od temperatury. Zależność ta zawiera część informacji o anharmoniczności energii potencjalnej, chociaż trudno dokładnie sprecyzować, jakie są to informacje. Jednak na pewno nie wszystkie, toteż uwzględnienie wyższych potęg rozwinięcia efektywnej energii potencjalnej jest nadal niezbędne.



Rysunek 17. Zależność temperaturowa częstości wzbudzenia E_g w fazie β - O_2 :

- 1 - wpływ tylko średniej liczby obsadzeń stanów fononowych,
- 2 - wpływ średniej liczby obsadzeń i rozszerzalności termicznej,
- 3 - wpływ średniej liczby obsadzeń, rozszerzalności termicznej i ciepła sublimacji

W fazie δ - O_2 istnieją dwie, niezdegenerowane częstości. Nie wykonano szacowania różnicy $\Delta\omega = \omega_{Ag} - \omega_{Bg}$ w ramach rachunku zaburzeń. Przeprowadzono je natomiast stosując idee modelu "stanów kieszeniowych" [34, 53, 54, 55]. W poprzednich rozdziałach (rozdział IV, p.4) wspomniano, że polega ona na wybraniu pewnej bazy funkcji wariacyjnych, opisujących stan podsta-

wowy cząsteczki w każdym z minimów. Budując macierz energii na bazie tych funkcji, otrzymujemy po jej diagonalizacji wartości i funkcje własne jako kombinacje liniowe "stanów kieszeniowych".

Opisany sposób postępowania można zastosować do kryształu tlenu, nadając nieco inny sens "stanom kieszeniowym". Dzięki symetrii energii potencjalnej w obu fazach, α i β , istnieją trzy kierunki, dla których wychylenia cząsteczek są bardziej prawdopodobne niż dla pozostałych (Rysunki 3b, 16b). W fazie β prawdopodobieństwa te są identyczne, natomiast w fazie α różnią się nieznacznie między sobą. Taki kształt energii sugeruje jakie powinny być funkcje falowe (muszą one uwzględniać jej symetrię). W związku z tym można założyć, że są one kombinacjami liniowymi trzech "stanów kieszeniowych", przez które należy rozumieć pewne funkcje o minimach zgodnych z wyróżnionymi kierunkami.

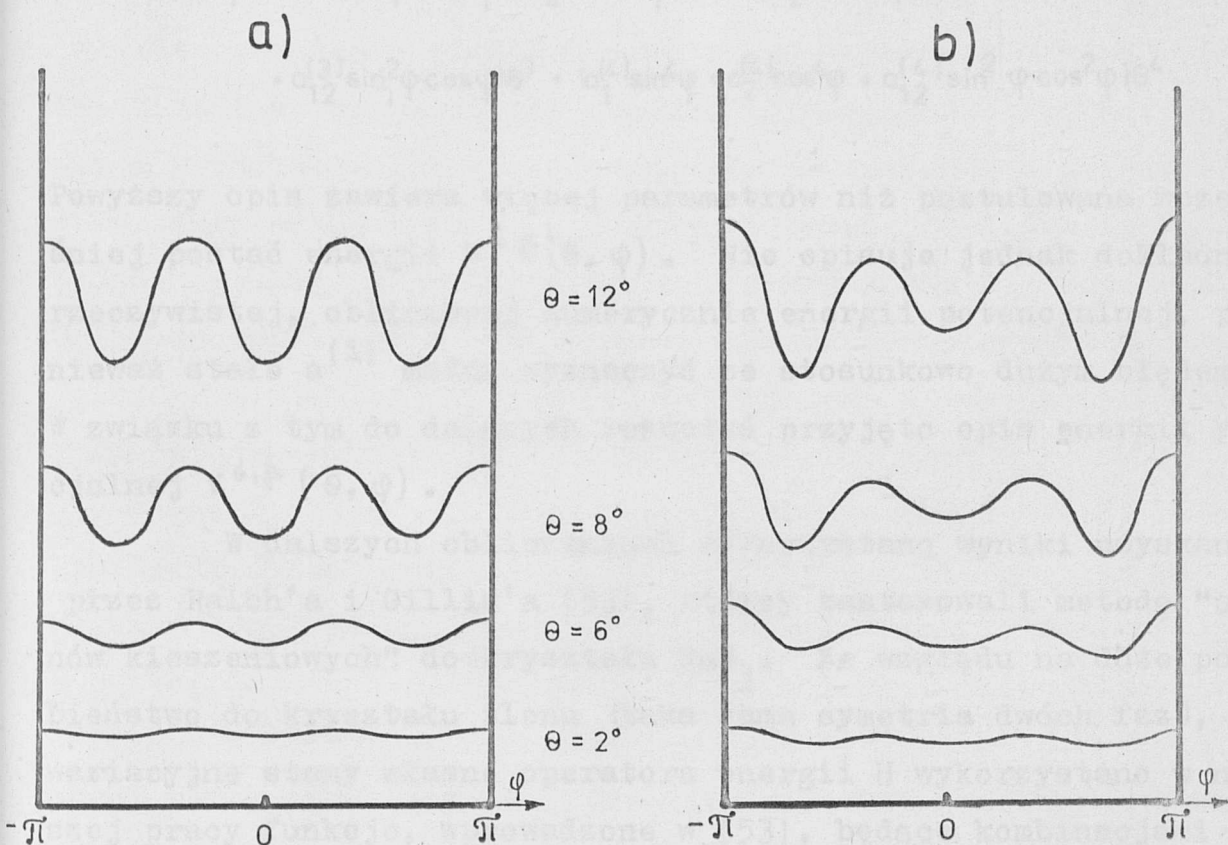
Postulujemy następującą postać operatora energii rotacyjnej, którego energia potencjalna posiada kształt zgodny z rysunkami 3 i 16:

$$H = T(\theta, \varphi) + V(\theta, \varphi)$$

gdzie $T(\theta, \varphi)$ jest rotacyjną energią kinetyczną [34], oraz

$$V^{\alpha\beta}(\theta, \varphi) = (a_2\theta^2 + a_4\theta^4)(1 + a \cdot \cos 3\varphi)(1 + b(T) \cdot \cos 2\varphi) \quad (39)$$

gdzie $b(T)$ jest parametrem przejścia fazowego ($b(T) = 0$ w fazie β , natomiast $b(T) \neq 0$ w fazie α). Ponieważ człon $b(T)\cos(2\varphi)$ powoduje obniżenie symetrii (brak osi trójkrotnej w fazie α), więc odpowiada on za rozszczepienie drgania E_g fazy β na wzbudzenia A_g i B_g fazy α . Stała a charakteryzuje modulację energii potencjalnej w funkcji kąta φ (Rysunek 18) i przyjęto jej nie-



Rysunek 18. Energia potencjalna kryształu tlenu w fazie β (a) oraz α (b)

zależność od temperatury, a_2 oraz $a_4(T)$ określają izotropową część energii potencjalnej.

Energię $V(\theta, \varphi)$ można przedstawić inaczej, korzystając z rozwinięcia względem współrzędnych normalnych θ_1 i θ_2 , jako wielomian,

$$V(\theta_1, \theta_2) = V_0 + a_1^{(2)} \theta_1^2 + a_2^{(2)} \theta_2^2 + a_2^{(3)} \theta_2^3 + a_{12}^{(3)} \theta_1^2 \theta_2 + a_1^{(4)} \theta_1^4 + a_2^{(4)} \theta_2^4 + a_{12}^{(4)} \theta_1^2 \theta_2^2$$

następnie przechodząc do zmiennych sferycznych (θ, φ)

$$V(\theta, \varphi) = V_0 + (a_1^{(2)} \sin^2 \varphi + a_2^{(2)} \cos^2 \varphi) \cdot \theta^2 + (a_2^{(3)} \cos^3 \varphi + \\ + a_{12}^{(3)} \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi) \theta^3 + (a_1^{(4)} \sin^4 \varphi + a_2^{(4)} \cos^4 \varphi + a_{12}^{(4)} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi) \theta^4$$

Powyższy opis zawiera więcej parametrów niż postulowana wcześniej postać energii $V^{d,p}(\theta, \varphi)$. Nie opisuje jednak dokładnie rzeczywistej, obliczonej numerycznie energii potencjalnej, ponieważ stałe $a^{(i)}$ można wyznaczyć ze stosunkowo dużym błędem. W związku z tym do dalszych rozważań przyjęto opis energii potencjalnej $V^{d,p}(\theta, \varphi)$.

W dalszych obliczeniach wykorzystano wyniki uzyskane przez Raich'a i Gillis'a [53], którzy zastosowali metodę "stanów kieszeniowych" do kryształu NaN_3 . Ze względu na duże podobieństwo do kryształu tlenu (taka sama symetria dwóch faz), jako wariacyjne stany własne operatora energii H wykorzystano w niniejszej pracy funkcje, wprowadzone w [53], będące kombinacjami liniowymi trzech "stanów kieszeniowych" φ_i , $i = 1, 2, 3$. Stan podstawowy oraz dwa pierwsze stany wzbudzone mogą być wówczas wyznaczone przez diagonalizację macierzy $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$ czyli obliczając wartości $E_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$, gdzie

$$\psi_0 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = N_0(\chi) \cdot \exp(\chi \cos \theta) ,$$

$$\psi_1 = \varphi_1 - \varphi_2 = N(\chi) \cdot \exp(\chi \cos \theta) \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi ,$$

$$\psi_2 = \varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 = N(\chi) \cdot \exp(\chi \cos \theta) \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi ,$$

a χ jest parametrem wariacyjnym, $N_0(\chi)$, $N(\chi)$ stałymi normalizującymi funkcje ψ_i .

Jak łatwo zauważyć, funkcje ψ_i nie zależą od zmiennych

które charakteryzowałyby trzy wyróżnione orientacje. Funkcje te opisują stany cząsteczek drgających wokół położenia równowagowego (oś cząsteczki prostopadła do płaszczyzny ab kryształu), w studni potencjału przedstawionej na rysunkach 3 lub 16. Początkowe założenia o charakterze ruchu (wybranie trzech "kieszeni") odpowiadałyby sytuacji, gdy studnia potencjału byłaby bardzo płaska i kryształ mógłby przejawiać nieuporządkowanie orientacyjne (tzn. istniałyby trzy minima energii potencjalnej). Ponieważ jednak sytuacja taka nie występuje w kryształach O_2 , założono, że kąty odpowiadające hipotetycznym, równowagowym orientacjom są mniejsze niż amplitudy drgań libracyjnych i ich jawna zależność w funkcjach ψ_i może być pominięta, podobnie jak w pracy [53]. Otrzymane funkcje ψ_i , w wyniku przedstawionej sytuacji w kryształach tlenu, opisują wzbudzenia, które są typu libracji, a jednocześnie uwzględniają rzeczywistą symetrię energii potencjalnej. W przeciwieństwie do przypadku harmonicznego, ruch cząsteczek związany z każdym ze wzbudzeń nie może być charakteryzowany przez obrót wokół ustalonej osi libracji. Jest to konsekwencją anharmoniczności energii potencjalnej i jej rzeczywistej symetrii, która wymusza ruch cząsteczek najwygodniejszy energetycznie.

Energie wzbudzeń libracyjnych można obliczyć jako różnice między wartościami własnymi E_i ,

$$\hbar \cdot \omega_1 = E_1 - E_0 ,$$

$$\hbar \cdot \omega_2 = E_2 - E_0 ,$$

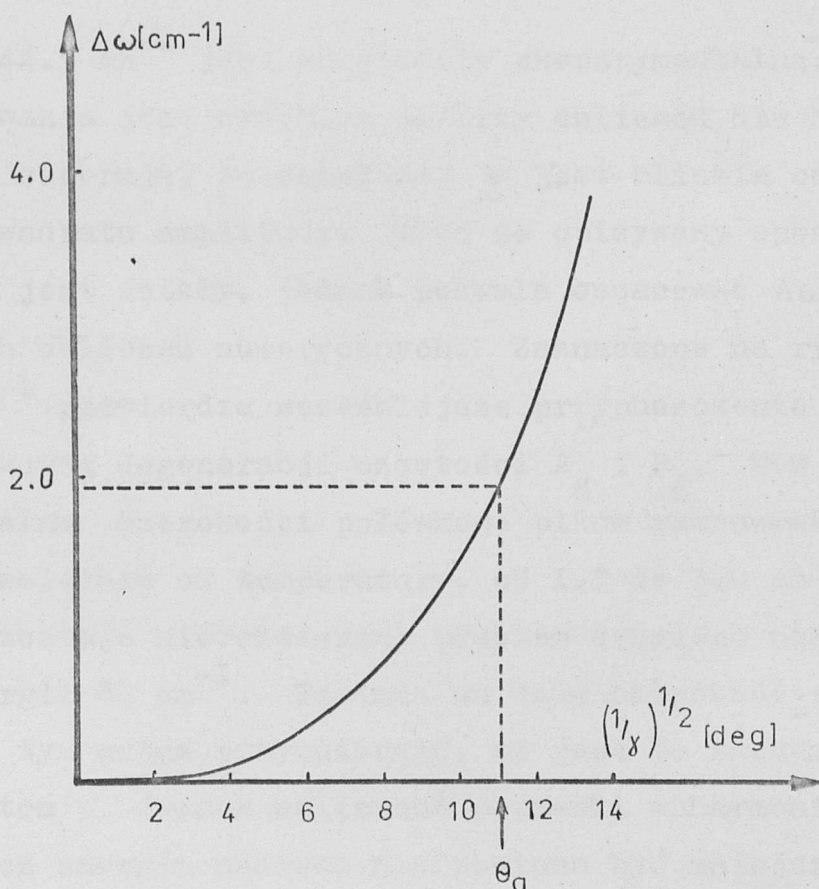
W fazie β ($b(T) = 0$) z powodu symetrii operatora energii H i postaci funkcji własnych ψ_i , mamy

$$E_1 = E_2 , \text{ czyli } \omega_1 = \omega_2 = \omega_{Eg} ,$$

natomiast w fazie α ($b(T) \neq 0$),

$$\begin{aligned} \hbar \Delta \omega &= \hbar(\omega_2 - \omega_1) = \\ &= b(T) \cdot \pi \cdot N^2(\gamma) \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\theta (a_2 \theta^2 + a_4 \cdot \theta^4) \sin^2 \theta \exp(2\gamma \cos \theta). \end{aligned}$$

Czyli dla zadanych wartości parametrów b , a_2 , a_4 , $\Delta \omega$ jest funkcją parametru wariacyjnego γ . Obliczenia wykonano numerycznie dla szeregu wartości γ i przedstawiono na rysunku 19.



Rysunek 19. Różnica energii $\Delta \omega = \omega_{Ag} - \omega_{Bg}$ w funkcji parametru wariacyjnego γ

Parametry b , a_2 , a_4 wyznaczono w ten sposób, że przy pomocy omawianego potencjału "6-exp" obliczono energię kryształu w fazie , następnie przybliżono go rozwinięciem $V^{\alpha,\beta}(\theta, \varphi)$, wyznaczając współczynniki b , a_2 , a_4 . Obliczenia te wykonano dla struktury fazy α w temperaturze bliskiej temperaturze przejścia fazowego.

Szukaną wartość $\Delta\omega$ wyznaczono dla γ równego odwrotności średniego kwadratu amplitudy, obliczonego na podstawie zależności

$$\gamma^{-1} = \theta_a^2 = \frac{\hbar\omega(n+1/2)}{I\omega^2}$$

gdzie $\omega = 44.5 \text{ cm}^{-1}$ jest częstością eksperymentalną. Taki sposób postępowania jest wynikiem analizy obliczeń dla NaN_3 w pracy [54], które sugerują, że zazwyczaj γ jest bliskie odwrotności średniego kwadratu amplitudy. Mimo że opisywany sposób postępowania nie jest ścisły, jednak pozwala oszacować $\Delta\omega$ bez długich iteracyjnych obliczeń numerycznych. Zaznaczone na rysunku 19 $\Delta\omega = 2 \text{ cm}^{-1}$ potwierdza wcześniejsze przypuszczenia o możliwości przypadkowej degeneracji częstości A_g i B_g . Tym bardziej że eksperymentalne szerokości połówkowe pików ramanowskich zmieniają się, zależnie od temperatury, od 1.5 do 3.0 cm^{-1} [49, 50].

Pozostaje nierozwiązany problem drugiego obserwowanego pasma o energii 80 cm^{-1} . Posiada on dużą szerokość połówkową, w związku z tym można przypuszczać, że jest to wzbudzenie dwufononowe (nadton). Jednak obliczone poprawki anharmoniczne są dodatnie, toteż energia nadtonu nie powinna być mniejsza od 90 cm^{-1} . Nie poprawi tego wyniku także uwzględnienie sprzężeń ze wzbudzeniami o wektorze falowym $q \neq 0$, ponieważ krzywe dyspersji posiadają charakter rosnący i sprzężenia będą raczej podwyższać energię oscylatora o wektorze $q=0$. W pracy [56] próbowano przypisać wyższe pasmo wzbudzeniu mieszanemu, libracyjno - magnetycznemu.

Koncepcja taka została podważona w pracy [9], ponieważ przesunięcie izotopowe ($O_2^{16} - O_2^{18}$) powinno wówczas wynosić około 2 cm^{-1} , podczas gdy obserwowano 3.3 cm^{-1} [56]. Nie mając ambicji ostatecznego rozwiązania tego problemu, można przypuścić, że obserwowane pasmo jest wynikiem oddziaływania nadtonu libracyjnego ze wzbudzeniami magnetycznymi. Przesunięcie izotopowe powinno wówczas około 3.6 cm^{-1} . Jednak jedynym faktem pozwalającym na wysunięcie powyższego wniosku jest zbieżność liczbowa wartości eksperymentalnej z teoretyczną.

6. Podsumowanie

Modele pozwalające na uwzględnienie anharmoniczności kryształów molekularnych, omawiane w niniejszym rozdziale, charakteryzuje duża elementarność w stosunku do ogólnych, dokładnych wzorów i teorii. W przypadku rachunku zaburzeń zaniechano niektóre sprzężenia między polaryzacjami oraz ze wzbudzeniami wewnątrz strefy Brillouina. W modelu "stanów kieszeniowych" nie wykonano dokładnych obliczeń samouzgodnionych, tylko przybliżone szacowania. Jednak, mimo tych uproszczeń, opisane metody pozwalają na formułowanie jakościowo nowych, interesujących wniosków dotyczących anharmoniczności w kryształach molekularnych.

Przede wszystkim należy stwierdzić, że wiele dotychczasowych odbiegających od wartości eksperymentalnych wyników, tłumaczonych zwykle niewłaściwą postacią potencjału opisującego oddziaływania międzycząsteczkowe, należy przypisać anharmoniczności. Rozważanie dynamiki rotacyjnych stopni swobody w przybliżeniach, gdzie cząsteczki wykonują tylko małe libracje dookoła położenia równowagowych w dobrze zdefiniowanej, głębokiej jamie potencjalnej, jest często dalekie od rzeczywistej sytuacji w kryształach.

Drugi wniosek dotyczy przybliżenia SCP. Przeprowadzone obliczenia powierzchni energii potencjalnej dla kryształu fazy azotu w funkcji współrzędnych normalnych drgań T_g wykazały, że zależy ona praktycznie tylko od parzystych członów rozwinięcia w szereg Taylora. Stąd też mogłoby się wydawać, że częstości powinny być doskonale odtworzone w modelu SCP. Przeczą temu obliczenia w pracy [19]. Porównując wzory otrzymane w przybliżeniu SCP [3] ze wzorami rachunku zaburzeń (Uzupełnienie IV), łatwo zauważyć, że poprawki anharmoniczne są tej samej postaci. Jednak ich wartości są inne, ponieważ są inaczej liczone w obu modelach. W poprzednich rozdziałach uzasadniano, dlaczego otrzymuje się niedokładne wartości w przybliżeniu SCP (liniowe przybliżenie ruchu atomu po okręgu). Obliczenia prezentowane w niniejszej pracy nie zawierają natomiast uśrednienia po całej strefie Brillouina. Wydaje się jednak, że wpływ uśrednienia jest znacznie mniejszy (szczególnie dla drgań optycznych, nie wykazujących silnej dyspersji w całej strefie Brillouina) niż efekt omawianej procedury obliczeń w modelu SCP. Toteż należy stwierdzić, że nieuwzględnianie nieparzystych członów rozwinięcia energii nie jest jedyną wadą przybliżenia fononów samouzgodnionych.

Trzeci wniosek wiąże się z interpretacją drgań katowych we wszelkich przybliżeniach pseudoharmonicznych. Wydaje się, że w przypadku gdy różnice symetrii powierzchni energii potencjalnych harmonicznego (lub pseudoharmonicznego) i rzeczywistej są duże, interpretacja drgań w oparciu o wektor polaryzacji jako osi libracji będzie fałszywa. Problem ten dokładniej dyskutowany jest w następnym rozdziale. Z kształtem energii potencjalnej, a szczególnie wysokością barier energetycznych związana jest także możliwość wykonywania innych niż libracyjne ruchów cząstek w kryształach, np. reorientacji.

Konsekwencją powyższych uwag jest konieczność opisu energii potencjalnej w kryształach molekularnych nie tylko za pomocą członów anharmonicznych. W wielu przypadkach należałoby używać innych funkcji niż wielomianów.

Wyniki niniejszego rozdziału ilustrują różnorodność problemów, które można spotkać przy rozważaniu anharmoniczności. Stąd też omawiane modele nie mają charakteru uniwersalnego, tzn. nie podano ogólnej recepty postępowania. Praktycznie każdy przypadek należy traktować indywidualnie i z krytycyzmem interpretować otrzymane rezultaty w kontekście użytych przybliżeń.

Wskazywanie literatury

Niniejszy rozdział poświęcony jest dyskusji i podsumowaniu wyników rozprawy. Jednocześnie jego celem jest omówienie stosunku anharmoniczności do innych efektów fizycznych i chemicznych, które mogą być związane z anharmonicznością potencjału.

Traktowanie ruchów libracyjnych w analogii do ruchów harmonicznych jest w pewnych przypadkach błędne. Zwrócić uwagę należy na fakt, że w niektórych przypadkach anharmoniczność może być istotna dla zrozumienia właściwości fizycznych i chemicznych. Wskazywanie literatury jest konieczne, aby umożliwić czytelnikowi zapoznanie się z oryginalnymi źródłami informacji.

$$\xi = \frac{\langle \theta^2 \rangle^{1/2}}{r} \approx 0.1$$

gdzie $\langle \theta^2 \rangle$ jest średnią kwadratem amplitudy. Wówczas można

Nasza myśl uspokaja się, gdy rozpoznajemy, że jakaś szczególna, na pozór chaotyczna sytuacja jest tylko specjalnym przypadkiem czegoś ogólniejszego, co właśnie jako ogólniejsze może też być prościej sformułowane

Wolfgang Pauli

VI. Granice stosowania przybliżenia harmonicznego do interpretacji wzbudzeń libracyjnych

Niniejszy rozdział rozpoczyna dyskusję i podsumowanie wyników rozprawy. Jednocześnie jego celem jest omówienie stosowalności przybliżenia harmonicznego i pseudoharmonicznego oraz rachunku zaburzeń w przypadku kryształów molekularnych.

Traktowanie ruchów libracyjnych w analogii do translacyjnych jest w pewnych przypadkach błędne. Świadczy o tym jeden z nielicznych przykładów zastosowania teorii zaburzeń do wzbudzeń libracyjnych w kryształach α -N₂ [10]. Nie negując ostatecznej konkluzji (że, mimo dużych amplitud, rzędu 15° - 17°, można do kryształu azotu stosować metodę rachunku zaburzeń), nie można zgodzić się z jej uzasadnieniem. Polegało ono na stwierdzeniu, że parametr małości ξ , czyli parametr określający zbieżność szeregu perturbacyjnego, w analogii do ruchów translacyjnych może być określony jako,

$$\xi = \frac{\langle \theta^2 \rangle^{1/2}}{\pi} \approx 0.1 \quad ,$$

gdzie $\langle \theta^2 \rangle$ jest średnim kwadratem amplitudy. Wówczas jednak,

$$\Omega = \omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots = \omega_0(1 + \varepsilon + \varepsilon^2 + \dots) = \omega_0 \frac{1}{1-\varepsilon} \simeq \omega_0 + \frac{1}{9} \omega_0$$

czyli konsekwentnie do założeń rachunku zaburzeń i pracy [10], poprawka anharmoniczna byłaby maksymalnie rzędu 10 - 11% częstości harmonicznej. W rzeczywistości różnice dochodzą do 40%. W pracy [10] próbowano to wyjaśnić złą postacią potencjału. W świetle niniejszej rozprawy anharmonizm jest dużo większy i fakt ten dowodzi, że przenoszenie do problemów ruchów libracyjnych, poprzez analogię, pojęć charakterystycznych dla ruchów translacyjnych, może być błędne.

Metody rachunku zaburzeń zachowują wektor falowy q jako tzw. dobrą liczbę kwantową, czyli wielkość charakteryzującą wzbudzenia. Jednocześnie oczywistym jest, że anharmonizm prowadzi do oddziaływań, a tym samym do mieszania się fononów. Czyli wzbudzenia rozchodzące się w kryształach nie są w rzeczywistości falami płaskimi, tylko całymi paczkami falowymi. W przypadku bardzo silnej anharmoniczności charakteryzowanie ich poprzez wektor falowy może być złym przybliżeniem. Tym bardziej, że już w drugim rzędzie rachunku zaburzeń fonony są tłumione (zespolone częstości wzbudzeń). W niniejszej pracy nie analizowano tłumienia fononów przede wszystkim dlatego, że obliczenia stałych tłumienia muszą być obliczane jako sumy po całej strefie Brillouina i nie mogą być znalezione w ramach przybliżeń stosowanych w pracy. Znajomość tych wielkości jest ważna, ponieważ są one miernikiem stosowalności rachunku zaburzeń (stała tłumienia musi być mała [6]).

Rysunki 3 i 16 przedstawiają przykładowe kształty powierzchni energii potencjalnej w kryształach molekularnych. Są one, moim zdaniem, dowodem, że we wszystkich przybliżeniach opartych na formalizmie harmonicznym, interpretacja ruchu cząstek jest błędna. Zaznaczone na obu rysunkach współrzędne normalne odpowiadają przekrojom i kierunkom, wzdłuż których powinny

drgać cząsteczki, gdyby przybliżenie harmoniczne było słuszne. Jednak ruch taki jest po prostu niewygodny dla cząsteczki. Należy się spodziewać bardziej skomplikowanych drgań, które będą zgodne z symetrią energii potencjalnej. Stąd też, między innymi, idee "stanów kieszeniowych", które stanowią przykład wybrnięcia z tej niejasnej sytuacji poprzez zapostulowanie ruchu zgodnego z symetrią. Oczywiście nie jest to równoznaczne z rozwiązaniem problemu, a jedynie innym przybliżeniem (nie opierającym się na obliczeniach harmonicznych), które może być pomocne w pewnych sytuacjach.

Można się zastanowić, dlaczego modele pseudoharmoniczne są dobrym przybliżeniem dla translacyjnych stopni swobody. Otóż amplitudy drgań translacyjnych są w większości przypadków tego rzędu, że rozwinięcie energii do członów kwadratowych jest wystarczające. Efektywne studnie potencjału, w których drgają translacyjnie cząsteczki lub atomy są bardziej strome w przeciwieństwie do rotacyjnych części energii potencjalnej. W przypadkach opisywanych w niniejszej pracy, tzn. dla kryształów azotu i tlenu, libracyjne drgania byłyby harmoniczne, gdyby ich amplitudy były nie większe niż $2^\circ - 3^\circ$. Wówczas na podstawie rysunku 18 można zaobserwować, że kształt rzeczywistej energii potencjalnej prawie nie zależy od kąta φ . Istnieją kryształy, w których takie warunki są spełnione. Na przykład w kryształach zbudowanych z ciężkich cząsteczek organicznych. Szacunkowe obliczenia wykonane przeze mnie dla kryształu HCNB ($C_{12}N_6$) potwierdzają, że w kryształach te amplitudy są rzędu $3^\circ - 4^\circ$, a poprawki anharmoniczne bardzo małe ($< 0.5 \text{ cm}^{-1}$).

Nauka staje się niebezpieczna
jedynie wtedy, gdy wyobraża
sobie, że osiągnęła swój cel
Bernard Shaw

VII. Wnioski

Każdy czytelnik niniejszej rozprawy zwróci uwagę na fakt, że anharmoniczność kryształów molekularnych nie była traktowana zupełnie ogólnie. Wprowadzono wiele uproszczeń, przybliżeń, tak aby dawały one więcej informacji niż przybliżenie harmoniczne i jednocześnie nie prowadziły do dużych komplikacji w formalizmie, jak i zastosowaniach numerycznych. Większą uwagę zwróćmy na obrazową, intuicyjną interpretację anharmoniczności niż na jej formalną, matematyczną stronę. Dzięki temu oraz przykładom ilustrującym rozważania, można było pokazać, jak różnorodne mogą być sytuacje w rzeczywistych przypadkach. Przykłady te odowodniły, że przybliżenia i modele z wyczuciem dobrane mogą dobrze opisywać realne, a nie tylko modelowe sytuacje.

Ważny jest wniosek, wyprowadzony z ogólnych rozważań oraz przykładów, że traktowanie wzbudzeń libracyjnych (lub ogólniej rotacyjnych) w analogii do translacyjnych stopni swobody może prowadzić i często prowadzi do błędnych wyników i interpretacji. Przykładem jest kryształ azotu, gdzie przybliżenie harmoniczne jest złe, niezależnie od użytej w obliczeniach energii potencjalnej. Natomiast w metodzie SCP istnieją istotne komplikacje, dyskutowane wcześniej, które ograniczają jej efektywne wykorzystanie. Jest to wprawdzie przykład dość ekstremalny, jednak należy pamiętać, że takie sytuacje mogą wystąpić w każdym kryształach, np. w okolicach przejścia fazowego oraz w fazach plastycznych, nie omawianych w niniejszej rozprawie.

Oczywiste jest, że opisane metody nie wyczerpują problemu anharmoniczności w kryształach molekularnych. Nie rozwiązują one nawet tego problemu w fazach uprządkowanych, tradycyjnie uważanych za obszary o wzbudzeniach typowo libracyjnych. W niektórych przypadkach jednoznaczne zdefiniowanie libracji nie jest możliwe, ponieważ symetria kryształu oraz kształt powierzchni energetycznej dopuszczają pewną dowolność. Dodatkowo, w niektórych sytuacjach, wysokość bariery energetycznej między równoważnymi orientacjami cząsteczek w kryształach może być na tyle niska, że efekt tunelowania staje się bardzo prawdopodobny. Sytuacja taka występuje w kryształach α -N₂, gdzie bariera dla kolektywnych ruchów reorientacji o symetrii E_g jest niewiele wyższa od energii zerowej kryształu. Jednocześnie, dla wzbudzeń o innych symetriach (np. T_g), wysokość bariery jest duża. Tak więc kryształ może mieć pewien uprzywilejowany przekrój energii potencjalnej, drastycznie różny od pozostałych. Jego istnienie będzie się odzwierciedlać w szeregu własności kryształu. Stąd też dokładny opis wzbudzeń związanych z orientacyjnymi stopniami swobody wymaga wyjścia poza przybliżenie harmoniczne, a także poza anharmoniczny rachunek zaburzeń. Tym bardziej, że w całej pracy przyjmowano, iż wektor falowy q jest wielkością dobrze charakteryzującą wzbudzenia. Tymczasem wiadomo, że dokładne traktowanie nieharmoniczności energii potencjalnej prowadzi do nieliniowych równań ruchu, których rozwiązaniami nie są fale płaskie. W skrajnych przypadkach będą one wyrażać się poprzez nieskończoną sumę fal płaskich jako wzbudzenia silnie zlokalizowane w kryształach. Sytuacja taka może wystąpić przy okazji przejście fazowego (reorientacji cząsteczek).

Dodatkowo nie należy zapominać o anharmoniczności energii kinetycznej, dotychczas prawie nigdy nie uwzględnianej. Jedynie w pracy Hullera i Kane'a [58] obliczono dodatkowe poprawki do energii własnych oscylatora anharmonicznego. Natomiast Goodings

i Henkelmann [59] zwrócili uwagę na istnienie anharmonicznego członu energii kinetycznej, jednak nie potrafili znaleźć rozwiązania tego problemu. Również w niniejszej pracy problem ten nie był poruszany. Wyjątek stanowią tylko rozwiązania dla hamowanych rotatorów, gdzie operator energii kinetycznej jest dokładny.

Wszystkie przedstawione uwagi skłaniają do jednego, generalnego wniosku. Na dynamikę rotacyjną (tzn. związaną z orientacyjnymi stopniami swobody) w kryształach molekularnych należy spojrzeć zupełnie inaczej niż dotychczas, ponieważ tradycyjne pojęcie anharmoniczności nie posiada tutaj odpowiednika. Przede wszystkim opis energii oddziaływania cząsteczek powinien dokładnie określać:

- (i) zależność od wzajemnej odległości cząsteczek,
- (ii) zależność od wzajemnej orientacji,
- (iii) symetrię kryształu.

Najwygodniejszymi wielkościami spełniającymi powyższe warunki są funkcje zwane w literaturze anglosaskiej "symmetry adapted functions" (SA). Są to takie kombinacje liniowe pewnego zupełnego zbioru funkcji, które tworzą bazy nieredukowalnych reprezentacji grupy symetrii. Jako zbiór zupełny najczęściej wybiera się funkcje Wignera $D_{mn}^l(\Omega)$. W przypadku cząsteczek liniowych zamiast funkcji D_{mn}^l wygodnie jest wziąć zbiór harmonik sferycznych $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ [np. [60, 61, 62, 63, 64]]. Korzyści z takiego opisu są następujące:

- (i) wyraźne wyodrębnienie w całej energii potencjalnej członów transformujących się zgodnie z nieredukowalnymi reprezentacjami danej grupy symetrii kryształu,
- (ii) dokładne wyrażenie energii potencjalnej i kinetycznej cząsteczek poprzez zależność od kątów Eulera,
- (iii) zapis pełnej energii (operatora energii) poprzez nowe, liniowe zmienne zwane kwaternionami, zdefiniowanymi następująco [34],

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \sin \beta / \sin \frac{\alpha - \gamma}{2}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{2} \sin \beta / \cos \frac{\alpha - \gamma}{2}$$

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \cos \beta / \sin \frac{\alpha + \gamma}{2}$$

$$\tau_4 = \frac{1}{2} \cos \beta / \cos \frac{\alpha + \gamma}{2}$$

natomiast w szczególnym przypadku cząsteczek liniowych

$$\tau_1 = \cos \theta$$

$$\tau_2 = \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

$$\tau_3 = \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

Operator energii kinetycznej wyraża się poprzez zmienne τ_i następująco:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2K1} \left[\sum_i \frac{\partial^2}{\partial \tau_i^2} - \gamma \sum_i \tau_i \frac{\partial}{\partial \tau_i} - \sum_{ij} \tau_i \tau_j \frac{\partial^2}{\partial \tau_i \partial \tau_j} \right]$$

gdzie K jest równe 4 (lub 1 dla cząsteczek liniowych), oraz $\gamma = 3$ (lub 2 dla cząsteczek liniowych), natomiast energia potencjalna jest wielomianem względem τ_i .

Wymienione zalety (i) - (iii) pozwalają na nowe podejście do dynamiki rotacyjnej w kryształach molekularnych. Jednak są to koncepcje dopiero rozwijające się, a nie standardowe metody postępowania, stąd dotychczas wykorzystywane były dość rzadko. Kwaterniony stosowano głównie w modelach "stanów kieszeniowych" do obliczenia energii tunelowania. Szerzej próbowano zapisać energię oddziaływania poprzez funkcje typu SA, na przykład w pracach [56, 57, 58], do obliczeń stanów rotacyjnych cząsteczek

w polu o zadanej symetrii. Istnieje również kilka prób obliczeń energii wzbudzeń kolektywnych w kryształach azotu. Jacobi i Schnepf [65] oraz Raich [66] wprowadzili teorię typu ekscytonowego, natomiast Dunmore [67] zaprezentował model analogiczny do fal spinowych w magnetyźmie. Na uwagę zasługują prace Mandell'a [68, 69], który zaproponował empiryczny, anizotropowy, międzycząsteczkowy potencjał, wyrażony poprzez kombinacje liniowe iloczynów harmonik sferycznych. Doskonale odtwarza on energie wzbudzeń libracyjnych w fazie α -N₂. Jedyną niedoskonałością tego modelu jest fakt, że potencjał wyznaczony został poprzez dopasowania współczynników rozwinięcia, tak aby odtwarzał on szereg wartości znanych z pomiarów eksperymentalnych.

Wszystkie powyższe modele posiadają wiele cech wspólnych. Generalnie, polegają one na znalezieniu widma wzbudzeń jednej cząsteczki znajdującej się w średnim polu całego kryształu. Idea taka jest dobrze znana w fizyce. Numerycznie wiąże się ona zazwyczaj z procedurą iteracyjną, pozwalającą wyznaczyć funkcję własną stanu podstawowego kryształu, dzięki której jednoznacznie określone jest średnie pole pochodzące od wszystkich otaczających cząsteczek. Wówczas obliczenie stanów własnych sprowadza się do podobnego zagadnienia, jak rozwiązywane w niniejszej pracy przykłady rotatorów hamowanych, tylko o większym wymiarze macierzy energii. Następnie, w omawianych pracach uwzględnia się oddziaływanie pojedynczych rotatorów ze sobą, znajdując w ten sposób energie wzbudzeń kolektywnych w kryształach. W tym celu korzysta się z różnych możliwości: przybliżenia ekscytonowego, przybliżenia Blocha, metod drugiego kwantowania. Zasadniczą zaletą tych metod jest właściwe uwzględnienie anharmoniczności kryształu. Charakterystycznym przykładem może być praca Mandell'a [68, 69], który otrzymał doskonałą zgodność teoretycznych energii wzbudzeń libracyjnych z eksperymentalnymi w centrum strefy Brillouina. Wydaje się, że metody te w przypadku orientacyjnych

stopni swobody dają znacznie lepsze rezultaty niż przybliżenie SCP. Jednak ostateczne potwierdzenie takiego wniosku wymaga dalszych badań. Zasadniczą wadą powyższych metod jest kompletne zaniedbywanie sprzężeń z ruchem translacyjnym. Jednocześnie wiadomo, że sprzężenia takie mają istotne znaczenie nawet w przybliżeniu harmonicznym. Interesujące pod tym względem są prace Michel'a i in. [70, 71, 72, 73], ponieważ próbowano w nich uwzględnić powyższy problem, a także opisać dynamikę faz uporządkowanych i plastycznych w ramach jednolitego formalizmu. Niemniej problem pozostaje nadal otwarty i, moim zdaniem, należy przeanalizować możliwość konstruowania modelu, który w ramach jednej teorii traktowałby ruch orientacyjny np. poprzez podejście Mandell'a i translacyjny w przybliżeniu SCP. Jest to uzasadnione, ponieważ model SCP dobrze opisuje ruch translacyjny cząsteczek.

Stworzenie takiej teorii jest niezbędne nie tylko z punktu widzenia samej dynamiki kryształów molekularnych, choć jest to istotny powód. Już na podstawie przykładów omawianych w niniejszej pracy widać, że przejścia fazowe w kryształach molekularnych wymagają bardzo dokładnego traktowania, przy pomocy dokładnej energii potencjalnej. W przybliżeniu harmonicznym wiele wniosków nie mogłoby być postawionych i uzasadnionych.

Czyj argument przeważa ?

Nie wiadomo, argumenty
wazy się zawsze razem
z argumentującymi

W. Brudziński

Uzupełnienie II. Macierze anharmonicznych stałych siłowych

$$\left(\left[\Phi_R^{(3)} \right]_{ps}^{k, l' k'} \right)_\gamma = \sum_{l''} \phi_{ps\gamma}^{0k l' k' l'' k''} \quad \text{-- wektor o wymiarze } (3n)$$

$$\left(\left[\Phi_T^{(3)} \right]_{ps}^{k, l' k'} \right)_{ij} = \sum_{k'' l''} \phi_{psi}^{0k l' k' l'' k''} \cdot R_j^{l'' k''} \quad \text{-- wektor o wymiarze } (9)$$

$$\left(\left[\Phi_{TT}^{(4)} \right]_{ps}^{k, l' k'} \right)_{ij, nl} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k'' l'' \\ k''' l'''}} \phi_{psij}^{0k l' k' l'' k'' l''' k''' l'''' k''''} \cdot R_i^{l'' k''} \cdot R_j^{l''' k'''} \quad \text{-- macierz o wymiarach } (9 \times 9)$$

$$\left(\left[\Phi_{TR}^{(4)} \right]_{ps}^{k, l' k'} \right)_{ij, \gamma} = \sum_{\substack{l'' l''' k''}} \phi_{psij\gamma}^{0k l' k' l'' k'' l''' k'''} R_i^{l'' k''} \quad \text{-- macierz o wymiarach } (9 \times 3n)$$

$$\left(\left[\Phi_{RR}^{(4)} \right]_{ps}^{k, l' k'} \right)_{\gamma\delta} = \frac{1}{2} \sum_{k'' k'''} \phi_{ps\gamma\delta}^{0k l' k' l'' k'' l''' k'''} \quad \text{-- macierz o wymiarach } (3n \times 3n)$$

Uzupełnienie III. Macierze dynamiczne D_{ijm} , D_{ijmn} oraz współczynniki $a_{qs}^{(2)}$, $a_{s,q's',q''s''}^{(3)}$, $a_{s,q's',q''s'',q''''s''''}^{(4)}$

$$D_{ijm}(k, k', k'', q', q'') = \frac{1}{3!} \sum_{l, l'} \phi_{ijm}(0, k, l, k', l', k'') \times \\ \times \exp[i q' (R^{l, k} - R^k) + i q'' (R^{l', k'} - R^{k'})] ,$$

$$D_{ijmn}(k, k', k'', k''', q', q'', q''') = \frac{1}{4!} \sum_{l, l', l''} \phi_{ijmn}(0, k, l, k', l', k'', l'', k''') \times \\ \times \exp[i q (R^{l, k} - R^k) + i q'' (R^{l', k'} - R^{k'}) + i q''' (R^{l'', k''} - R^{k''})] ,$$

$$a_{qs}^{(2)} = \frac{1}{2} \omega_{qs}^2 ,$$

$$a_{s,q's',q''s''}^{(3)} = N^{-1/2} \sum_{\substack{ijm \\ k k' k''}} D_{ijm}(k, k', k'', q', q'') \cdot e_i(k, q' - q'', s) \cdot e_j(k', q'') e_m(k'', q's'') ,$$

$$a_{s,q's',q''s'',q''''s''''}^{(4)} = N^{-1} \sum_{\substack{ijmn \\ k k' k'' k'''}} D_{ijmn}(k, k', k'', k''', q', q'', q''') \cdot e_i(k, q' - q'' - q''', s) \times \\ \times e_j(k', q'') e_m(k'', q's'') e_n(k''', q''''s''') .$$

Uzupełnienie IV. Poprawki anharmoniczne do harmoniczych czę-
stości fononów w kryształach

$$\begin{aligned} \hbar \Delta_k &= 12 \sum_{k'} \Phi_{k-k, k', k} (2n_{k'} + 1) - \\ &- \frac{18}{\hbar} \sum_{k, k'} \left[|\Phi_{k, k', k}|^2 \left[\frac{n_{k'} + n_{k''} + 1}{(\omega_k + \omega_{k'} + \omega_{k''})_p} + \frac{n_{k''} - n_{k'}}{(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{k''})_p} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{n_{k'} - n_{k''}}{(\omega_k - \omega_{k'} + \omega_{k''})_p} - \frac{n_{k'} + n_{k''} + 1}{(\omega_k - \omega_{k'} - \omega_{k''})_p} \right] + \right. \\ &\quad \left. + 2 \Phi_{k-k, k'} \Phi_{k', k, k''} \frac{2n_{k'} + 1}{(\omega_{k''})_p} \right] , \end{aligned}$$

gdzie: $k \equiv qs$,

$\Phi_{kk'k''}, \Phi_{kk'k''k''}$ zdefiniowano w Uzupełnieniu V,
 n_k jest średnią liczbą obsadzeń statystyka Bosego-Ein-
steina, $\sum_k \frac{1}{(\omega_k)_p}$ oznacza sumowanie całkowanie w sensie
wartości głównej.

Uzupełnienie V. Anharmoniczny hamiltonian w reprezentacji operatorów kreacji i anihilacji

$$H = H_2 + H_3 + H_4 \quad ,$$

$$H_2 = \sum_k \hbar \omega_k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) \quad ,$$

gdzie $a_k^\dagger, a_k$ są operatorami kreacji i anihilacji, ω_k częstościami harmonicznymi, $k \equiv qs$,

$$H_3 = \sum_{k k' k''} \Phi_{k, k', k''} (a_k + a_{-k}^\dagger) (a_{k'} + a_{-k'}^\dagger) (a_{k''} + a_{-k''}^\dagger) \quad ,$$

$$H_4 = \sum_{k k' k'' k'''} \Phi_{k, k', k'', k'''} (a_k + a_{-k}^\dagger) (a_{k'} + a_{-k'}^\dagger) (a_{k''} + a_{-k''}^\dagger) (a_{k'''} + a_{-k'''}^\dagger) \quad ,$$

$$\Phi_{k, k', k''} \equiv \Phi_{qs, q's', q''s''} = \frac{1}{3!} (\hbar/2N_0)^{3/2} (\omega_{qs} \omega_{q's'} \omega_{q''s''})^{-1/2} \sum_{\substack{l, l', l'' \\ k, k', k'' \\ ij m}} \phi_{ijm}(l, k, l', k', l'', k'') \times$$

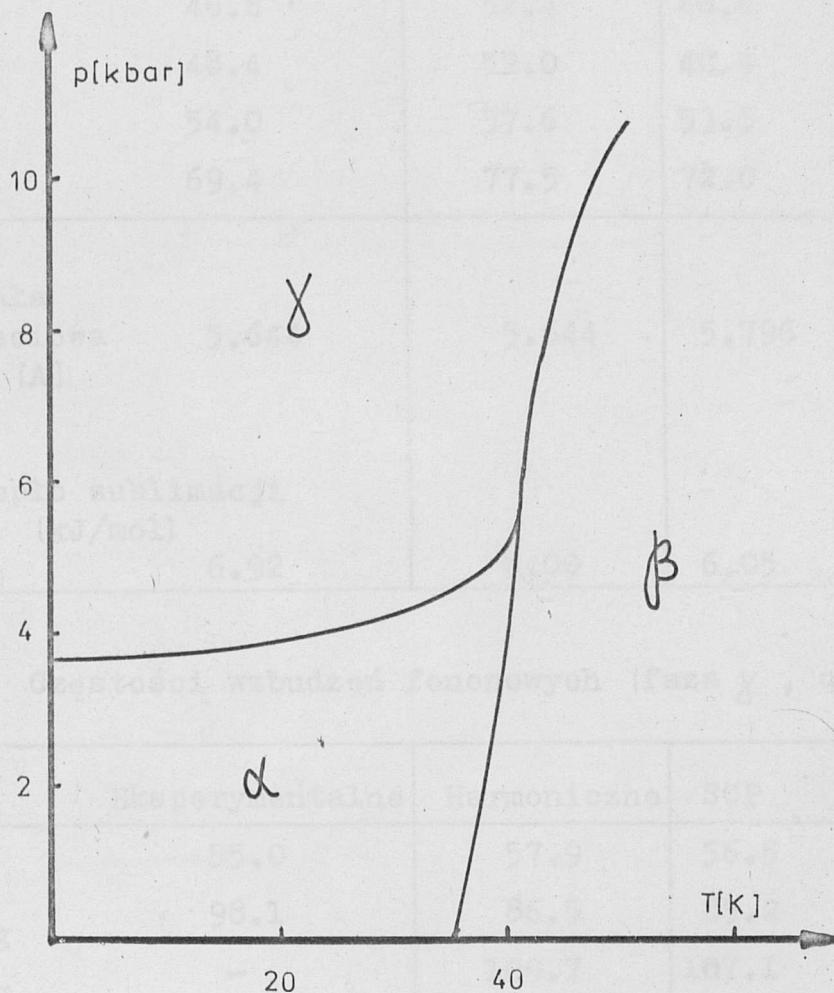
$$(M_k M_{k'} M_{k''})^{-1/2} e_i(k, qs) e_j(k', q's') e_m(k'', q''s'') \cdot \exp(iqR^{lk} + iq'R^{l'k'} + iq''R^{l''k''}) \quad ,$$

$$\phi_{ijm}(l, k, l', k', l'', k'') = \left(\frac{\partial^3 v}{\partial v_i^{lk} \partial v_j^{l'k'} \partial v_m^{l''k''}} \right)_{y=0} \quad ,$$

$\Phi_{k, k', k'', k'''}$ - analogicznie do $\Phi_{k, k', k''}$ [3] .

Uzupełnienie VI. Podstawowe informacje o kryształach azotu [8, 16, 19, 38, 39, 40]

1. Wykres fazowy



2. Symetria faz, grupa przestrzenna

α - $Pa3$ (T_h^6) ,

γ - $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}) ,

β - $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) ,

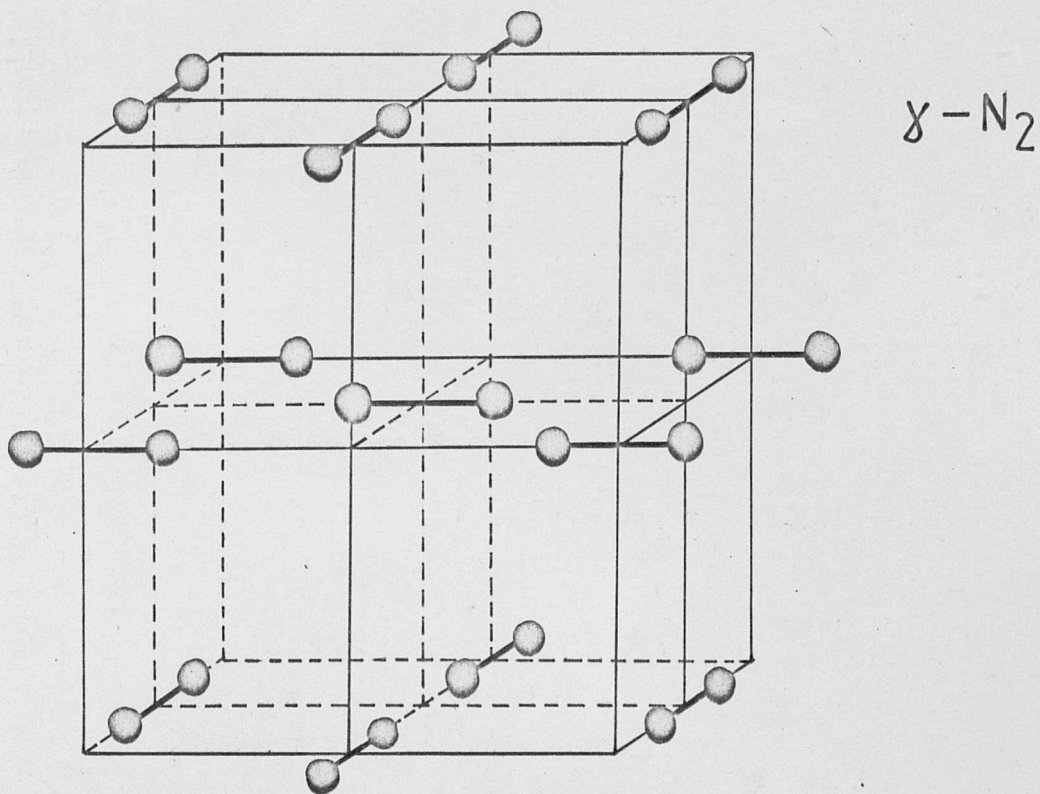
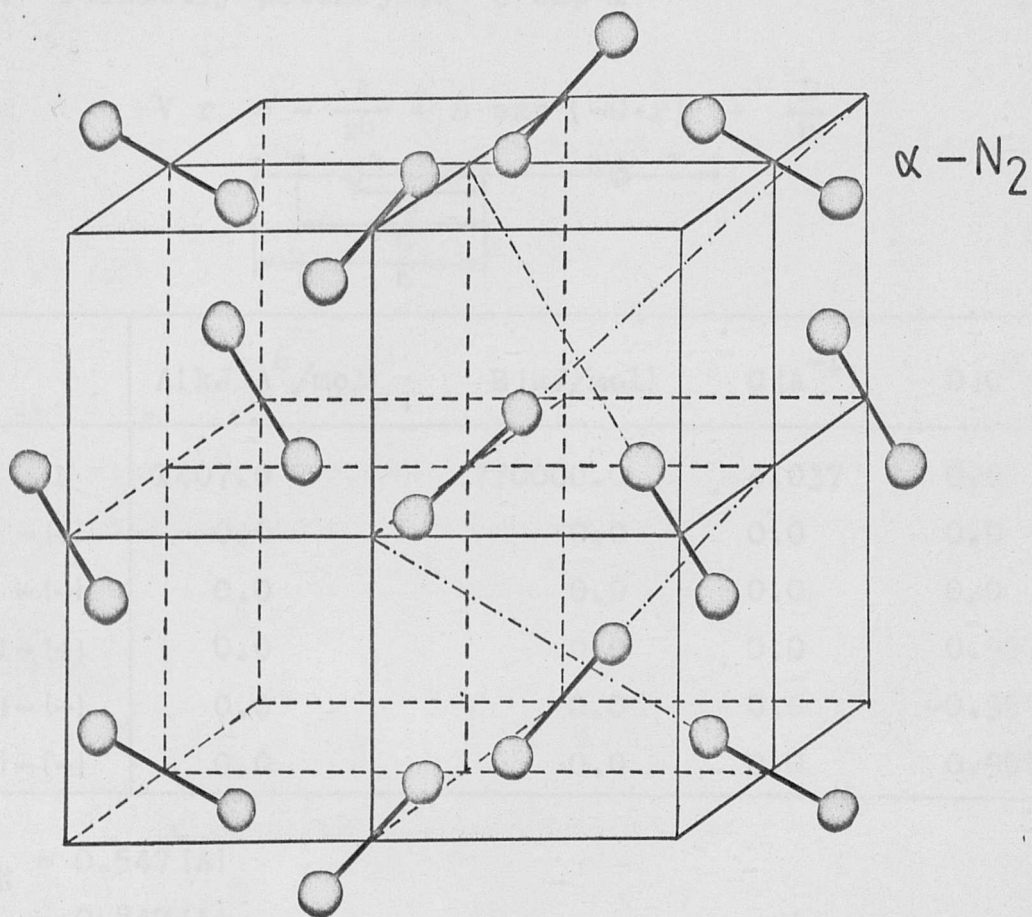
3. Częstości wzbudzeń fononowych (faza α , $q = 0$, w cm^{-1})

	Eksperymentalne	Harmoniczne	SCP
E_g	32.3	40.8	39.5
T_g	36.3	50.7	48.5
T_g	59.7	74.3	70.3
A_u	46.8	52.4	48.8
T_u	48.4	52.0	48.4
E_u	54.0	57.6	53.5
T_u	69.4	77.5	72.0
stała sieciowa [A]	5.644	5.644	5.796
ciepło sublimacji [kJ/mol]	6.92	6.00	6.05

4. Częstości wzbudzeń fononowych (faza γ , $q = 0$, w cm^{-1})

	Eksperymentalne	Harmoniczne	SCP
E_g	55.0	57.9	56.5
B_{lg}	98.1	86.5	85.2
A_{2g}	-	109.7	107.1
E_u	-	72.0	69.3
B_{lu}	-	110.3	107.4
stałe sieciowe [A]	a 3.957 c 5.103	4.052 5.029	4.100 5.188

5. Struktura krystaliczna



6. Parametry potencjaku "6-exp-1"

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} + B \cdot \exp(-C \cdot r) + \frac{D}{r}$$

	A [kJ · Å ⁶ /mol]	B [kJ/mol]	C [Å ⁻¹]	D [C ² · 10 ³⁸]
N - N	1407.0	770000.0	4.037	0.0
N - (+)	0.0	0.0	0.0	0.0
N - (-)	0.0	0.0	0.0	0.0
(+) - (+)	0.0	0.0	0.0	0.9573
(+) - (-)	0.0	0.0	0.0	-0.9573
(-) - (-)	0.0	0.0	0.0	0.9573

$$r_N = 0.547 \text{ [Å]}$$

$$r_+ = 0.847 \text{ [Å]}$$

$$r_- = 1.044 \text{ [Å]}$$

Para

alkal

A [kJ · Å⁶/mol]

B [kJ/mol]

C [Å⁻¹]

D [C² · 10³⁸]

Al - O₂

355.276

1.3812.056

3.40

0.0

Al - O₂

180.558

1.4154.888

3.42

0.0

Uzupełnienie VII. Podstawowe informacje o kryształach tlenu [9, 48, 51]

1. Symetria faz grupa przestrzenna i zakres trwałości

α - $C2/m$ (O_h^3) , ($T < 23.9$ K) ,
 β - $R\bar{3}/m$ (D_{3d}^5) , (23.9 K $< T < 43.8$ K) ,
 γ - $Pm3n$ (O_h^3) , (43.8 K $< T < 54.4$ K) ,

2. Częstości wzbudzeń libracyjnych ($q = 0$, w cm^{-1})

	Eksperymentalne	Harmoniczne	
$\alpha - O_2$	44.5	42.7	43.6
	79.0	43.6	52.8
$\beta - O_2$	51.0	40.7	45.9

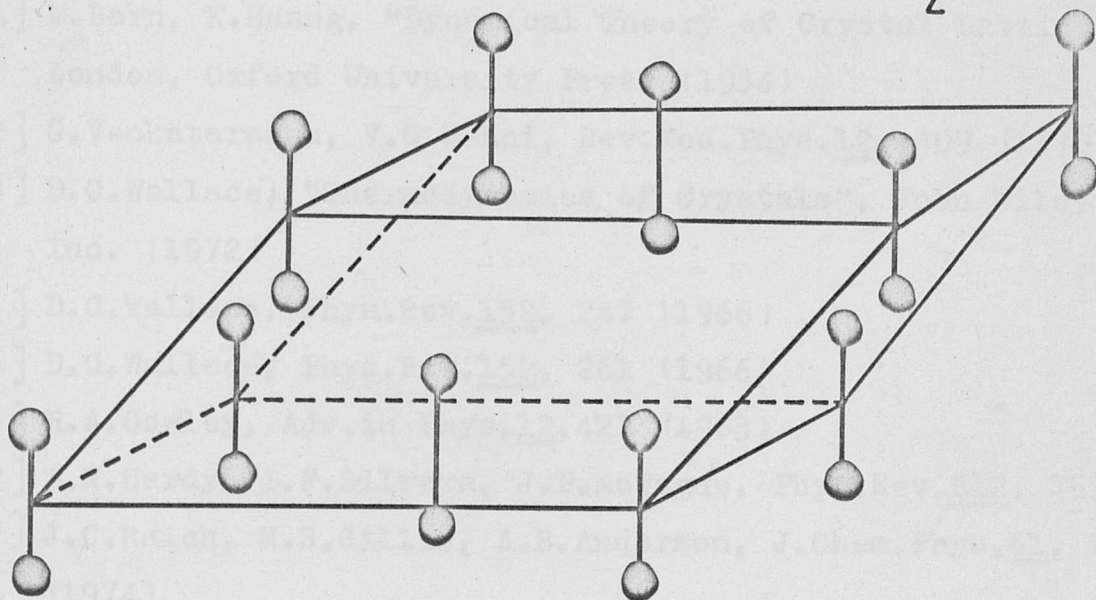
ciepło sublimacji: [8.677 kJ/mol]

3. Parametry potencjału "6-exp"

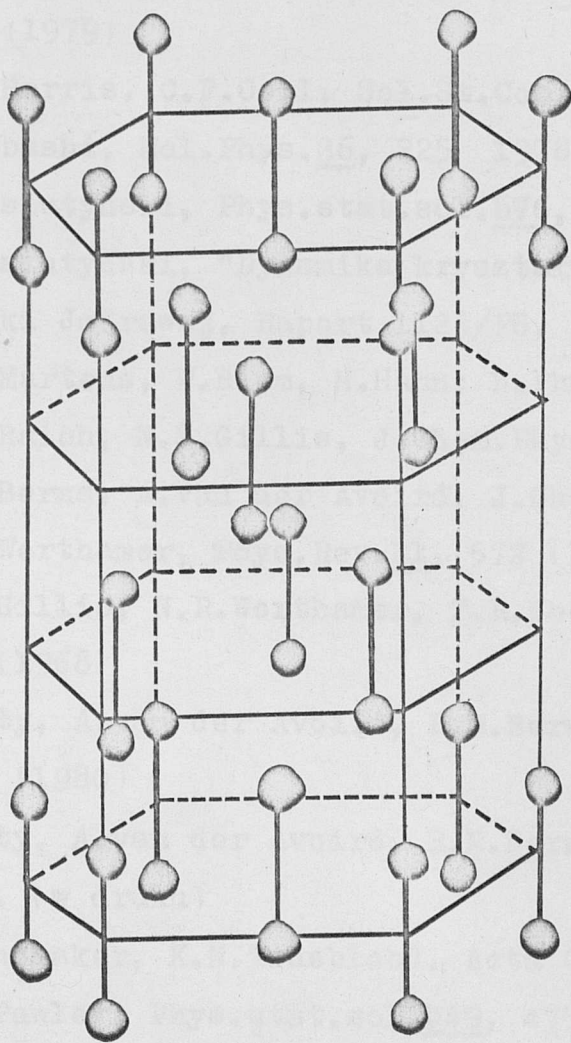
Faza	A[kcal · Å ⁶ /mol]	B[kcal/mol]	C[Å ⁻¹]	D[Å ²]
$\alpha - O_2$	385.276	13822.056	3.40	0.0
$\beta - O_2$	388.668	14154.888	3.40	0.0

4. Struktura krystaliczna

$\alpha\text{-O}_2$



$\beta\text{-O}_2$



IX. Literatura

- [1] M.Born, K.Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattice", London, Oxford University Press (1954)
- [2] G.Venkataraman, V.C.Sahni, Rev.Mod.Phys.12, 409 (1970)
- [3] D.C.Wallace, "Thermodynamics of Crystals", John Wiley Sons, Inc. (1972)
- [4] D.C.Wallace, Phys.Rev.152, 247 (1966)
- [5] D.C.Wallace, Phys.Rev.152, 261 (1966)
- [6] R.A.Cowley, Adv.in Phys.12, 421 (1963)
- [7] W.N.Hardy, I.F.Silvera, J.P.McTague, Phys.Rev.B12, 753 (1975)
- [8] J.C.Raich, N.S.Gillis, A.B.Anderson, J.Chem.Phys.61, 1399 (1974)
- [9] K.Kobashi, M.L.Klein, V.Chandrasekharan, J.Chem.Phys.71, 843 (1979)
- [10] A.B.Harris, C.F.Coll, Sol.St.Com.10, 1029 (1972)
- [11] K.Kobashi, Mol.Phys.36, 225 1978 , 36, 1645 (1978)
- [12] T.Wasiutyński, Phys.stat.sol.b76, 178 (1976)
- [13] T.Wasiutyński, "Dynamika kryształów molekularnych", Instytut Fizyki Jądrowej, Raport 1123/PS, Kraków(1981)
- [14] F.G.Martens, W.Biem, H.Hahn, Z.Phys.220, 1 (1969)
- [15] J.C.Raich, N.S.Gillis, J.Chem.Phys.66, 846 (1977)
- [16] R.M.Berns, A.van der Avoird, J.Chem.Phys.72, 6107 (1980)
- [17] N.R.Werthamer, Phys.Rev.B1, 572 (1970)
- [18] N.S.Gillis, N.R.Werthamer, T.R.Koehler, Phys.Rev.165, 951 (1968)
- [19] T.Luty, A.van der Avoird, R.M.Berns, J.Chem.Phys.73, 5305 (1980)
- [20] T.Luty, A.van der Avoird, R.M.Berns, T.Wasiutyński, J.Chem. Phys. (w druku)
- [21] V.Schomaker, K.N.Trueblood, Acta Cryst.B24, 63 (1968)
- [22] G.S.Pawley, Phys.stat.sol.b49, 475 (1972)

- [23] R.Kubo, J.Phys.Soc.Jap.17, 1100 (1962)
- [24] T.Wasiutyński, informacja prywatna (1980)
- [25] B.Kuchta, T.Luty, Materiały Konferencyjne "Kryształy Molekularne" Gustrow, NRD (1980)
- [26] C.Scheringer, Acta Cryst.A33, 426 (1977)
- [27] C.Scheringer, Acta Cryst.A34, 905 (1978)
- [28] T.Luty, J.Chem.Phys.66, 1231 (1977)
- [29] T.Luty, R.W.Munn, Chem. Phys.43, 295 (1979)
- [30] S.H.Chen, Phys.Rev.163, 532 (1967)
- [31] S.H.Chen, V.Dvorak, J.Chem.Phys.48, 4080 (1968)
- [32] T.Luty, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej, Politechnika Wrocławska, Nr 5 (1973)
- [33] I.L.Birman "Theory of Crystal Space Group and Infra-red and Raman Lattice Processes of Insulating Crystals", Springer-Verlag (1974) (tłumaczenie rosyjskie, Mir, Moskwa (1978))
- [34] A.Huller, D.M.Kroll, J.Chem.Phys.63, 4495 (1975)
- [35] B.Kuchta, T.Luty, J.Chem.Phys. (w druku)
- [36] R.M.Berns, A.van der Avoird, J.Chem.Phys.72, 6107 (1980)
- [37] C.S.Murthy, K.Singer, M.L.Klein, I.R.McDonald, (maszynopis)
- [38] J.K.Kjems, G.Dolling, Phys.Rev.B11, 1639 (1975)
- [39] F.D.Medina, W.B.Daniels, J.Chem.Phys.64, 150 (1976)
- [40] M.M.Thiery, D.Fabre, Mol.Phys.32, 257 (1976)
- [41] H.Takeuchi, M.Tasumi, Chem.Phys. 47, 395 (1980)
- [42] G.Filippini, C.M.Gramaciolli, M.Simonetta, G.B.Suffritti, Chem.Phys.Lett.40, 210 (1978)
- [43] G.Filippini, C.M.Gramaciolli, M.Simonetta, Mol.Phys.35, 1659 (1978)
- [44] F.Schuh, R.L.Mills, J.Chem.Phys.52, 6000 (1970)
- [45] T.H.Jordan, H.W.Smith, W.E.Streib, W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 41, 756 (1964)
- [46] W.Press, A.Huller, J.Chem.Phys.68, 4465 (1978)

- [47] B.Kuchta, T.Luty, Materiały Konferencyjne "Kryształy Molekularne", Gdańsk (1981)
- [48] C.A.English, J.A.Venables, D.R.Salahub, Proc.R.Soc.London A340, 81 (1974)
- [49] J.E.Cahill, G.E.Leroi, J.Chem.Phys.51, 97 (1969)
- [50] P.A.Mathai, E.J.Allin, Can.J.Phys.49, 1973 (1971)
- [51] C.S.Barret, L.Meyer, J.Wasserman, Phys.Rev.163, 851 (1967)
- [52] M.P.Orlova, Sov.J.Phys.Chem.12, 1603 (1966)
- [53] J.C.Raich, N.S.Gillis, J.Chem.Phys.65, 2088 (1976)
- [54] A.Huller, J.C.Raich, J.Chem.Phys.71, 3851 (1979)
- [55] J.C.Raich, A.Huller, J.Chem.Phys.70, 3669 (1979)
- [56] I.A.Burakhovitz, I.N.Krupskii, A.I.Prokhvatilov, Yu.A.Freiman, E.I.Erenburg, JETP Lett.25, 32 (1977)
- [57] B.Kuchta, T.Luty, J.Phys.42, C6-587 (1981)
- [58] A.Huller, J.W.Kane, J.Chem.Phys.61, 3599 (1974)
- [59] D.A.Goodings, M.Henkelmann, Can.J.Phys.49, 2898 (1971)
- [60] W.Briels, J.Chem.Phys.73, 1850 (1980)
- [61] L.D.Landau, E.M.Lifszyc, "Mechanika Kwantowa", PWN, Warszawa (1979)
- [62] D.Smith, J.Chem.Phys.68, 3222 (1978)
- [63] H.F.King, D.F.Hornig, J.Chem.Phys.44, 4520 (1966)
- [64] S.C.Jain, V.K.Tewary, J.Phys.C6, 1999 (1973)
- [65] N.Jakobi, O.Schnepp, Chem.Phys.Lett.13, 344 (1972)
- [66] J.C.Raich, J.Chem.Phys.56, 2395 (1972)
- [67] P.V.Dunmore, J.Chem.Phys.57, 3348 (1972)
- [68] M.J.Mandell, J.Low Temp.Phys.17, 169 (1975)
- [69] M.J.Mandell, J.Low Temp.Phys.18, 273 (1975)
- [70] K.H.Michel, D.M.Kroll, J.Chem.Phys.64, 1300 (1976)
- [71] K.H.Michel, H.De Raedt, J.Chem.Phys.65, 977 (1976)
- [72] K.H.Michel, J.Naudts, J.Chem.Phys.67, 547 (1977)
- [73] D.M.Kroll, K.H.Michel, Phys.Rev.B15, 1136 (1977)

An anharmonic lattice dynamics of molecular crystals

Bogdan KUCHTA

/dissertation abstract/

An influence of the anharmonicity of the potential energy on phonon energies in molecular crystals is discussed. A particular attention has been given to phonons related to the orientational degrees of freedom of molecules in the crystal. It has been shown that the self-consistent phonon /SCP/ approximation does not describe correctly an effect of anharmonicity, mostly because rotational motion of a molecule is approximated by a linear motion of the atoms in the molecules. This gives incorrect values of the effective force constants. However, SCP approximation is still a convenient method for translational degrees of freedom and for molecular librations in crystals with heavy, organic molecules, where the librational amplitudes are not too large.

The anharmonicity of the potential energy in α -N₂, γ -N₂, α -O₂, β -O₂ crystals and its influence on the librational excitations in the center of the Brillouin zone has been considered based on examples. The following methods have been used: the group theory, the anharmonic perturbation theory, the "pocket states" model, and the one-dimensional hindered rotator model. The results show that in all the cases considered the anharmonicity is significant. This is very important for an interpretation of librational excitations because it suggests that the librations can not be treated as librational oscillators characterized by a fixed librational axis /polarization vector/.

The surfaces of orientational potential energies in the nitrogen and oxygen crystals, as functions of librational normal coordinates and parameters of phase transitions have been calculated numerically. The shape of surfaces proves again that crystals

can not be considered as harmonic ones. Some of the surfaces /e.g. for normal coordinate of E_g symmetry in α - N_2 phase/ show low energy barriers between different minimums of potential energy. The height of barriers suggests that they are very important in the phase transition mechanism.

The methods presented in the thesis, although they are simplified, show a significance of the anharmonicity in molecular crystals and prove that the problem of anharmonic excitations in molecular crystals requires new methods and can not be treated in the same way as excitations in atomic crystals.

