

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ I TEORETYCZNEJ
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PREPRINTY Nr 1

MODELOWANIE NIEPORZĄDKU
W KRYSTALACH MOLEKULARNYCH

Krzysztof ROHLER

Praca doktorska

Słowa kluczowe:

nieporządek orientacyjny
kryształ CT, energia swi-
obodna, model pseudospin
dynamika fononowa, meto-
Monte Carlo, kryształ
azotu.

W r o c ł a w 1 9 9 4

*Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej
Politechniki Wrocławskiej*

Krzysztof Rohleder

**MODELOWANIE NIEPORZĄDKU
W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH**

Praca doktorska wykonana w
Zakładzie Fizyki Chemicznej
pod kierunkiem
dr hab. Bogdana Kuchty

Wrocław 1994

Spis Treści

1. Wstęp	4
2. Oddziaływania międzycząsteczkowe.	6
3. Dynamika sieci krystalicznej.	13
4. Metoda podatności uogólnionej.	18
5. Modelowanie nieporządku	21
5.1 Metoda Monte Carlo	21
5.2 Metoda Dynamiki Molekularnej	23
5.3 Metoda pseudospinu.....	25
6. Struktura modelowanych kryształów	27
7. Model nieporządku w oparciu o formalizm pseudospinowy.	36
8. Przykłady zastosowania modelowania nieporządku.	44
8.1 Kryształy F-TCNB	44
8.2 Kryształy A-TCNB.....	46
8.3 Kryształy N-TCNB.....	58
8.4 Kryształy mieszane.....	64
8.5 Symulacje Monte Carlo dla kryształu azotu	69
9. Podsumowanie	75
10. Uzupełnienia	77
10.1 Definicja układów współrzędnych.....	77
10.2 Struktury związków cytowanych w pracy.	81
10.3 Schemat blokowy programu.....	83

Autor pracy pragnie serdecznie podziękować dr hab. Bogdanowi Kuchcie za życzliwą pomoc w przygotowywaniu niniejszej pracy oraz dr Andrzejowi Mierzejewskiemu za udostępnienie wyników eksperymentalnych. Szczególnie serdeczne wyrazy wdzięczności składam prof. dr hab. Tadeuszowi Lutemu za ukształtowanie moich zainteresowań naukowych.

*"Teraźniejszość - część wieczności,
która oddziela domenę rozczarowań od
królestwa nadziei".*

A. BIERCE

1. Wstęp

Próbując zrozumieć i opisać otaczającą nas przyrodę sięgamy w głąb materii by na podstawie mikroskopowej budowy przewidzieć i wytłumaczyć jej zachowanie. Szczególnie interesującym przedmiotem takich studiów są kryształy, które ze względu na swą periodyczną strukturę dają możliwość budowania prostych modeli. W większości przypadków jednak, periodyczna struktura nie jest doskonała z uwagi na występujące nieuporządkowanie. Nieporządek w kryształach może mieć różny charakter i zasięg. Nieporządkiem jest zarówno domenowa struktura kryształu, jak i statystyczny rozkład położeń cząsteczek. Przedmiotem zainteresowania poniższej pracy są kryształy, w których nieporządek polega na niejednoznaczności orientacji cząsteczek. Celem pracy jest pokazanie tego problemu na wybranych przykładach a zarazem zaproponowanie jednej z możliwych metod opisu tradycyjnego podejścia do opisu kryształów wówczas, gdy występuje nieuporządkowanie. Oprócz zdefiniowania modelu wraz z uzasadnieniem możliwości jego stosowania przedstawiono wyniki dla przypadków, w których

podejrzewa się różny charakter nieporządku. Wyniki obliczeń konfrontowane są z wynikami eksperymentalnymi na każdym poziomie modelowania.

W pierwszej części pracy przedstawiono podstawy teoretyczne obliczeń statyki i dynamiki kryształów wraz z opisem modelowania potencjału oddziaływań i sposobów traktowania nieporządku. W drugiej części przedstawione są oryginalne wyniki prac autora. Zawiera ona prezentację modelu nieporządku w kryształach, w których liczba stanów mikroskopowych jest ograniczona. Przedstawiono wyniki modelowania różnych jakościowo typów nieporządku dla wybranych kryształów molekularnych wraz z porównaniem ich z wynikami eksperymentalnymi. Zaprezentowano również przykład obliczeń symulacji Monte Carlo i ich interpretację w kryształach z nieporządkiem orientacyjnym charakteryzującym się quasi-ciągłym rozkładem mikroskopowych stanów orientacyjnych. W końcowej części pracy przedstawiono krótkie podsumowanie. Uzupełnienia zawierają definicje układów współrzędnych, budowy związków chemicznych występujących w pracy i schematu oryginalnego programu zmodyfikowanego i wykorzystywanego przez autora w trakcie przygotowywania niniejszej pracy.

2. Oddziaływania międzycząsteczkowe.

Aby cokolwiek powiedzieć o kryształach, o warunkach jego stabilności czy dynamice, trzeba znać naturę oddziaływań, zwykle opisywanych modelem potencjału. Jest rzeczą bezsporną, że potencjał taki musi zależeć zarówno od odległości pomiędzy cząsteczkami jak i od ich wzajemnej orientacji.

Oddziaływania cząsteczek w kryształach mają naturę elektronową i związane są z ich strukturą elektronową. Z kwantowo mechanicznej teorii zaburzeń wiadomo^{1,2}, że oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami A i B może być wyrażone jako:

$$U = U_{el} + U_{in}^A + U_{in}^B + U_{dysp} \quad (1)$$

U_{el} reprezentuje oddziaływania elektrostatyczne rozkładów ładunków na tych cząsteczkach. Ten człon energii wyraża się jako:

$$U_{el} = \langle 0^A 0^B | V | 0^A 0^B \rangle \quad (2)$$

gdzie 0^A i 0^B oznaczają funkcje falowe stanu podstawowego cząsteczek A i B. Powyższy zapis jest kwantowomechaniczną średnią:

$$\langle \varphi_a | \Phi | \varphi_b \rangle = \int \varphi_a^*(x) \cdot \Phi(x) \cdot \varphi_b(x) \cdot dx \quad (3)$$

W naszym przypadku funkcja ważąca $\Phi = V$ jest potencjałem

oddziaływań. Energia elektrostatyczna U_{el} jest energią z jaką oddziałują dwie cząsteczki A i B znajdujące się w stanie podstawowym tj. ze względu na swe statyczne rozkłady ładunków.

U_{in}^A i U_{in}^B są oddziaływaniami związanymi z indukowanym momentem dipolowym na obu cząsteczkach i są wyrażone odpowiednio przez:

$$U_{in}^A = - \sum_{n^A \neq 0^A} \frac{\langle 0^A 0^B | V | n^A 0^B \rangle}{E_n^A - E_0^A} \quad (4)$$

$$U_{in}^B = - \sum_{n^B \neq 0^B} \frac{\langle 0^A 0^B | V | 0^A n^B \rangle}{E_n^B - E_0^B} \quad (5)$$

Pierwszy z nich jest oddziaływaniem cząsteczki B w stanie podstawowym z cząsteczką A we wszystkich stanach wzbudzonych. Mówiąc prościej U_{in}^A odpowiada za oddziaływanie ładunku statycznego na cząsteczce B z wyindukowanym, w wyniku oddziaływania z nim, momentem dipolowym na cząsteczce A. Analogicznie U_{in}^B odpowiada za oddziaływanie ładunku statycznego na cząsteczce A z wyindukowanym momentem dipolowym na cząsteczce B.

U_{dysp} reprezentuje oddziaływania pomiędzy cząsteczkami we wszystkich stanach wzbudzonych a więc pomiędzy wyindukowanymi na nich momentami dipolowymi i może być wyrażony jako:

$$U_{dysp} = - \sum_{\substack{n^A \neq 0^A \\ n^B \neq 0^B}} \frac{|\langle 0^A 0^B | V | n^A n^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A + E_n^B - E_0^B} \quad (6)$$

Oddziaływania te, zwane dyspersyjnymi z uwagi na to, że pochodzą głównie od elektronów walencyjnych odpowiedzialnych za dyspersję światła są czysto kwantowomechanicznym efektem związanym z korelacją fluktuacji gęstości rozkładu ładunków na cząsteczce³. Oddziaływania te wnoszą ujemny, stabilizujący wkład do energii całkowitej. W rachunku zaburzeń, zakłada się, że ładunki są izolowane. Ponieważ w praktyce powłoki elektronowe nakładają się na siebie, istnieje potrzeba wprowadzenia poprawki do energii całkowitej uwzględniającej oddziaływania odpychające, wynikające zarówno z klasycznego odpychania się elektronów jak i zakazu Pauliego.

Oddziaływania elektrostatyczne U_{el} , wyrażone w ogólności przez harmoniki sferyczne poszczególnych momentów⁴, sprowadza się do oddziaływań kulombowskich o postaci $q_A \cdot q_B \cdot r_{AB}^{-1}$, gdzie q - są ładunkami szcztkowymi a r - odległością. Oddziaływania związane z indukowanym momentem dipolowym są bardzo trudne do wyliczenia. Ponadto mają one mały wkład do energii całkowitej i w większości przypadków są zaniebawane. Człon dyspersyjny wyraża się sumą szeregu $C_{2n} \cdot r_{AB}^{-2n}$, gdzie C_{2n} są współczynnikami dla $n \geq 3$. W praktyce oddziaływania dyspersyjne przybliża się pierwszym wyrazem tego szeregu dla $n = 3$. Człon odpychający przybliża się

iloczynem dwóch funkcji zależnych od odległości $f(r_{AB}) \cdot \exp(-B \cdot r_{AB})^5$, choć zwykle w miejsce funkcji f przyjmuje się stałą. Trzeba tu nadmienić, że model potencjału dla dwóch cząsteczek jest łatwy do stosowania jedynie w przypadku prostych cząsteczek. W przypadku cząsteczek wieloatomowych rozwiązania równań kwantowo mechanicznych są coraz bardziej skomplikowane i wymagają znacznych uproszczeń, aby stały się rozwiązywalne. Z uwagi na tę trudność, w wielu przypadkach, stosuje się modele potencjału zwane atom - atom, w których opisuje się oddziaływania pomiędzy cząsteczkami jako sumę oddziałujących, wchodzących w ich skład atomów⁶. Dążenie do uniwersalności sprawia, że poszukuje się takich parametrów potencjału dla poszczególnych atomów, które byłyby niezależne od rodzaju cząsteczki w ogóle lub przynajmniej dla określonej grupy związków.

Niezależnie od rodzaju modelu potencjału, występujące w nim stałe współczynniki dobiera się tak, by potencjał ten odtwarzał wielkości znane z eksperymentu (np. parametry komórki elementarnej, ciepło sublimacji) lub z niezależnych obliczeń (np. ab initio).

Najczęściej stosowanym opisem oddziaływań atom - atom jest potencjał zwany w skrócie "6 - exp" o postaci:

$$V_{\mu\nu} = A_{\mu\nu} \cdot \exp(B_{\mu\nu} \cdot r_{\mu\nu}) - C_{\mu\nu} \cdot r_{\mu\nu}^{-6} \quad (7)$$

gdzie $r_{\mu\nu}$ jest odległością pomiędzy atomami μ i ν zaś $A_{\mu\nu}$, $B_{\mu\nu}$, $C_{\mu\nu}$ empirycznymi stałymi opisującymi oddziaływanie pomiędzy nimi. Cechą charakterystyczną tego potencjału jest jego krótko-zasięgowość. Człon przyciągający jest do pominięcia już przy

odległościach kilkunastu angstromów a odpychający na jeszcze krótszych odległościach. Krótkozasięgowość potencjału, która wynika z cech oddziaływania sprawia, że jest on bardzo praktyczny z punktu widzenia obliczeń, gdyż ogranicza liczbę kontaktów atomowych, które trzeba uwzględnić przy wyliczaniu energii całkowitej.

Jest rzeczą bezsporną, że parametry potencjału "6 - exp", których dobór jest empiryczny, mogą być dowolne. Potencjał musi jednak opisywać jakieś wielkości realne, co determinuje wartości tych parametrów.

Tabela 1 Wartości (wg. Williamsa, Boeyensa i Levendisa) parametrów potencjału "6-exp" dla poszczególnych rodzajów kontaktów (A i C wyrażono w kcal/mol, B w $1/\text{\AA}$).

	A	B	C
C - C	367364	3.60	2415
C - H	65505	3.67	573
C - N	175728	3.67	1276
H - H	11680	3.74	136
H - N	149368	4.25	454
N - N	175728	3.78	1084

Dążenie do uniwersalności powoduje, że poszukuje się takich parametrów, które dobrze opisują energię oddziaływań takich samych atomów w różnych związkach. Dla związków będących przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy dobrze sprawdzonym i przetestowanym jest zbiór parametrów, zaproponowany przez Williamsa⁷, Boeyensa i Levendisa⁸ przedstawiony w tabeli (tab.1).

Niezależnie od typu potencjału pierwszym testem jego poprawności ze względu na użyte parametry jest by energia kryształu osiągała minimum dla parametrów kryształu takich, jakie znane są z eksperymentu. W większości przypadków, jeśli jest to uzasadnione, przyjmuje się, że cząsteczki tworzące strukturę są sztywne a energia pomiędzy cząsteczką na i-tym i j-tym węźle sieci jest sumą energii pomiędzy wszystkimi tworzącymi je atomami. Dodając wskaźniki numerujące cząsteczki do oznaczenia potencjału możemy zapisać:

$$V_{ij} = \sum_{\mu, \nu} V_{ij\mu\nu}(r_{\mu\nu}) \quad (8)$$

Minimalizacja energii oznacza, że poszukujemy takiego rozkładu przestrzennego cząsteczek, który daje najmniejszą energię

$$V_s = \sum_{i < j} V_{ij} \quad (9)$$

Minimalizację energii sieci można przeprowadzić różnymi metodami numerycznymi. Jedną z metod minimalizacji energii sieci jest metoda wariacyjna zaproponowana przez Kitajgrodzkiego⁹. Metoda ta polega na wariacyjnym poszukiwaniu minimum energii po każdym z parametrów kryształu z osobna. Ustala się wartość wszystkich parametrów kryształu i zmieniając wartość jednego minimalizuje się energię. Po uzyskaniu minimum względem tego parametru ustala się jego wartość i minimalizuje się po innym. Po zminimalizowaniu energii względem wszystkich parametrów rozpoczyna się następny cykl minimalizacyjny aż do momentu, kiedy

wartości parametrów nie będą się zmieniały przy kolejnych iteracjach. Jest to metoda prosta choć nie zawsze daje bezwzględne - najniższe minimum. Inną metodą, dającą dobre rezultaty jest metoda gradientów, której algorytm został zawarty w standardowym module fortranowym z biblioteki programów CERN pod nazwą MINUIT. Podprogram ten został użyty do minimalizacji energii w niniejszej pracy. Metoda ta polega na równoczesnej zmianie wartości wszystkich parametrów sieci kryształu zgodnie z wyliczonym uprzednio wpływem ich zmian (gradientów) na zmianę wartości energii całkowitej. Program MINUIT¹⁰ składa się z szeregu podprogramów pozwalających na wybór optymalnej metody minimalizacji konkretnych struktur w zależności od ich specyfiki.

Dobra zgodność parametrów sieci krystalicznej z wartościami eksperymentalnymi upoważnia do użycia go do przewidywania własności kryształu np. do policzenia wzbudzeń w tym kryształe.

3. Dynamika sieci krystalicznej.

Klasyczna dynamika sieci, opisuje jedynie kryształy idealne, uporządkowane. Stanowi ona jednak punkt odniesienia dla bardziej skomplikowanych modeli, w których uwzględnia się dodatkowe efekty (modelowanie nieporządku, metoda podatności uogólnionej opisane w dalszej części pracy).

Dysponując potencjałem oddziaływań można policzyć dynamikę kryształu przy najprostszym założeniu, że cząsteczki mogą wykonywać drobne oscylacje harmoniczne wokół swych położeń równowagowych we wszystkich stopniach swobody. Niech dla translacyjnych stopni swobody wychylenia względem osi układu współrzędnych będą T_x , T_y , T_z a dla rotacyjnych obroty wokół trzech osi R_x , R_y , R_z . Równania ruchu można zapisać jako^{11,12}:

$$M \cdot \frac{\partial^2 T_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial U}{\partial T_i} \quad , i = 1, 2, 3 \quad (10)$$

dla translacyjnych stopni oraz

$$I_i \cdot \frac{\partial^2 R_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial U}{\partial R_i} \quad , i = 1, 2, 3 \quad (11)$$

dla rotacyjnych. M oznacza masę cząsteczki, I_i wartości momentu bezwładności a U - potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego. Wygodnie jest zapisać powyższe równania w przenormalizowanych zmiennych u_i , $i = 1 \div 6$ zdefiniowanych jako¹³:

$$u_i = \sqrt{M} \cdot T_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (12)$$

oraz

$$u_{i+3} = \sqrt{I_i} \cdot R_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (13)$$

wtedy równania ruchu zapiszemy następująco:

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial U}{\partial u_i}, \quad i = 1 \div 6 \quad (14)$$

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że równania ruchu zapisane powyżej są równaniami ruchu tylko jednej cząsteczki. Analogicznie zapiszemy równania ruchu dla każdej cząsteczki w komórce elementarnej. W praktyce zmienna u_i winna mieć jeszcze jeden wskaźnik numerujący komórki elementarne, który dla przejrzystości zapisu pominięto.

Ponieważ potencjał oddziaływań U zależy od wszystkich stopni swobody, możemy go rozłożyć w szereg Taylora wokół położenia równowagi względem tych stopni swobody¹⁴:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \cdot \sum_i \Phi_i \cdot u_i + \sum_{i,j} \Phi_{ij} \cdot u_i \cdot u_j + \dots \quad (15)$$

gdzie Φ_i i Φ_{ij} określone są jako:

$$\Phi_i = \left(\frac{\partial U}{\partial u_i} \right)_0, \quad \Phi_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j} \right)_0 \quad (16)$$

Wskaźnik 0 oznacza, że jest to wartość pierwszej i drugiej pochodnej

w stanie równowagi. W przybliżeniu harmonicznym pomija się wyższe niż druga pochodne rozwinięcia.

Drugi człon rozwinięcia (15) określa wypadkową siłę działającą na cząsteczkę i zgodnie z poczynionymi założeniami (rozwijaliśmy potencjał względem wychyleń wokół położenia równowagi) jest równy zero. Równania ruchu (14) będą więc miały następującą postać:

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = - \sum_j \Phi_{ij} \cdot u_j, \quad i = 1 \div 6 \quad (17)$$

Rozwiązań powyższych równań należy poszukiwać wśród równań opisujących fale płaskie. Biorąc pod uwagę periodyczność struktury kryształu możemy rozwiązanie zapisać w postaci:

$$u_i = u_i(q) \cdot \exp\left[i \cdot (\underline{q} \circ \underline{R} - \omega \cdot t)\right] \quad (18)$$

gdzie $u_i(q)$ jest amplitudą, $\underline{q}$ - wektorem falowym, $\underline{R}$ - wektorem położenia środków ciężkości cząsteczek, ω - częstością a t - czasem.

Konsekwencją podstawienia takiego rozwiązania do równań ruchu (17) będzie równanie:

$$\omega^2 \cdot u_i(q) = \sum_j \Phi_{ij} \cdot u_j(q), \quad i = 1 \div 6 \quad (19)$$

lub wektorowo¹⁵:

$$\underline{\underline{D}}(\underline{q}) \cdot \underline{V}(\underline{q}) = \omega^2 \cdot \underline{V}(\underline{q}) \quad (20)$$

gdzie $\underline{\underline{D}}$ jest macierzą dynamiczną a $\underline{V}$ wektorem składającym się z amplitud wychyleń. Wektor $\underline{V}$ zawiera $6 \times Z$ elementów, gdzie Z jest liczbą cząsteczek w komórce elementarnej. Macierz dynamiczna $\underline{\underline{D}}$ ma ten sam wymiar a jawna postać jej elementów jest następująca¹⁵:

$$D_{ij} = \Phi_{ij} \cdot \exp(i \underline{q} \underline{R}) \quad (21)$$

gdzie prawa strona jest przesuwana po wszystkich komórkach elementarnych. W macierzy dynamicznej możemy wyróżnić cztery podmacierze:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{Bmatrix} \underline{\underline{D}}^{tt} & \underline{\underline{D}}^{tr} \\ \underline{\underline{D}}^{rt} & \underline{\underline{D}}^{rr} \end{Bmatrix} \quad (22)$$

które opisują odpowiednio sprzężenia translacyjno - translacyjne, translacyjno - rotacyjne, rotacyjno - translacyjne i rotacyjno - rotacyjne. Każda z tych macierzy ma wymiar $3Z \times 3Z$.

Równanie (20) jest typowym równaniem na wartości i wektory własne. Rozwiązaniem tego równania jest $6 \times Z$ rzeczywistych wartości (kwadratów częstości drgań) i wektorów własnych. Elementy macierzy dynamicznej $\underline{\underline{D}}$ są w ogólności liczbami zespolonymi z uwagi na postać rozwiązania (18). W praktyce, znając analityczną postać potencjału, można również analitycznie (poprzez różniczkowanie potencjału) wyliczyć stałe siłowe¹⁶ dla wybranych

wartości wektora falowego a potem macierz dynamiczną. Część translacyjno - translacyjną można wyliczyć dokładnie, bez czynienia dodatkowych założeń. W przypadku pozostałych trzech podmacierzy, aby uniknąć problemów z różniczkowaniem funkcji trygonometrycznych i nieprzemienności w dziedzinie obrotów przyjmuje się, że kąty obrotów są infinitezymalne. Wówczas, korzystając z zależności podanych przez Olivera¹⁷, można wyrazić stałe siłowe libracyjno - libracyjne poprzez translacyjno - translacyjne. Założenie takie, choć drastyczne, daje jednak dobre rezultaty w większości przypadków i jest zgodne z przybliżeniem harmonicznym. Rozszerzeniem przybliżenia harmonicznego jest metoda podatności uogólnionej.

4. Metoda podatności uogólnionej.

Istotnym ograniczeniem statyki i dynamiki w przybliżeniu harmonicznym jest fakt, że otrzymuje się rezultaty dla temperatury 0 K. Potencjał spełnia przybliżenie harmonicznego, gdy amplitudy wychyleń są małe co ma miejsce w temperaturach bliskich zera bezwzględnego. Nawet w przypadkach gdy wiadomo, że w niskich temperaturach jakiś kryształ, czy jego faza nie może istnieć (jest niestabilna) to prowadząc obliczenia harmoniczne dostajemy w efekcie teoretyczne częstości drgań fononowych dla tego kryształu w temperaturze zera bezwzględnego. Dynamika harmoniczna nie pozwala ponadto śledzić zjawisk krytycznych z uwagi na fakt, że założenia jest stosowana w warunkach stabilności struktury.

Jedną z metod, która pozwala wyciągać wnioski dotyczące warunków stabilności jest metoda podatności uogólnionej¹⁹. Podatność uogólniona jest miarą odpowiedzi układu - kryształu na dowolne zaburzenie zewnętrzne.

Równanie (15) będące rozwinięciem potencjału względem stopni swobody u_i można traktować jako potencjał sprzężonych oscylatorów. Częstości drgań kolektywnych (każda cząsteczka wychyla się zgodnie z falą płaską opisaną wektorem falowym q) w kryształach mogą być znalezione jako bieguny (osobliwości) uogólnionej dynamicznej podatności w przybliżeniu Hartree zdefiniowanej jako²⁰:

$$\underline{\underline{\chi}}(\underline{q}, \omega, T) = \underline{\underline{\chi}}^0(\omega, T) \cdot \left[\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\Phi}}(\underline{q}) \cdot \underline{\underline{\chi}}^0(\omega, T) \right]^{-1} \quad (23)$$

gdzie stała sprzężenia $\underline{\underline{\Phi}}$ jest transformatą Fouriera macierzy stałych siłowych Φ_{ij} opisanych w równaniu (16) a $\underline{\underline{\chi}}^0(\omega, T)$ jednocząstkową podatnością dynamiczną. $\underline{\underline{\chi}}^0(\omega, T)$ ma sens podatności lokalnej na węźle. W ogólności dynamiczna podatność jednocząstkowa jest wyrażona jako²⁰:

$$\chi_{i,j}^0(\omega, T) = i \cdot \int_0^{\infty} dt \langle [u_i(t) \cdot u_j(t=0)] \rangle \cdot \exp(i\omega t) \quad (24)$$

gdzie ω jest częstością, u_i - wychyleniem w i -tym stopniu swobody a t - czasem. Podatność ta może być wyznaczona kwantowo, poprzez rozwiązanie równania Schrödingera dla zadanego potencjału²¹, lub klasycznie. W niektórych przypadkach można tę podatność przybliżyć poprzez model efektywnego oscylatora harmonicznego:

$$\underline{\underline{\chi}}^0(\omega, T) = \left[\left\{ \underline{\underline{\chi}}^0(0, T) \right\}^{-1} - \underline{\underline{M}} \cdot \omega^2 \right]^{-1} \quad (25)$$

gdzie M oznacza uogólniony tensor masowy zawierający oprócz masy momenty bezwładności.

W wysokiej temperaturze, kiedy istnieje continuum stanów energetycznych, jednocząstkową podatność statyczną można wyliczyć klasycznie jako²³:

$$\chi_{i,j}(T) = \beta \cdot \left\{ \langle u_i, u_j \rangle - \langle u_i \rangle \cdot \langle u_j \rangle \right\} \quad (26)$$

gdzie β jest odwrotnością energii termicznej ($\beta^{-1} = k \cdot T$) a u_i , u_j zmiennymi translacyjnymi i rotacyjnymi stopni swobody. Nawiasy kwadratowe określają średnią termodynamiczną liczoną klasycznie jako:

$$\langle f(x) \rangle = Z^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot \exp(-\beta \cdot V(x)) \cdot dx \quad (27)$$

gdzie $V(x)$ jest tak zwaną funkcją wazącą, a stała Z we wzorze jest funkcją normującą i wyraża się następującą całką:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta \cdot V(x)) \cdot dx \quad (28)$$

Przedstawiona metoda podatności uogólnionej daje większe możliwości niż przybliżenie harmoniczne, bo - choć sprzężenia pomiędzy węzłami są w dalszym ciągu harmoniczne - to potencjał lokalny jest anharmoniczny. Model podatnościowy pozwala na interpretację przejść fazowych z miękkim drganiem²³. Można pokazać²⁴, że w przypadku ciągłej przemiany fazowej, zwanej przemianą drugiego rodzaju, musi wystąpić drganie kolektywne, którego częstość zmierza do zera w miarę zbliżania się do temperatury krytycznej²⁵. Łatwo pokazać, iż wówczas podatność (23) ma osobliwość (jej wartość dąży do nieskończoności), co wskazuje na niestabilność układu²⁶. Fakt ten może być wykorzystany do badania warunków stabilności kryształów i określania temperatury przemiany fazowej.

5. Modelowanie nieporządku

Najdokładniejszy opis nieporządku można otrzymać z modelowania komputerowego, w którym uwzględnia się dużą liczbę cząsteczek, a tym samym dużo niezależnych stopni swobody. Pozwala to dobrze uśrednić własności mikroskopowe z uwagi na statystycznie dużą liczbę możliwych konfiguracji mikroskopowych.

Modelowanie komputerowe jest metodą, która łączy w sobie elementy teorii i eksperymentu i z tego względu nazywane jest często eksperymentem numerycznym. Wszystkie tego typu eksperymenty są wariantami dwóch metod (Monte Carlo i Dynamiki Molekularnej)^{27,28}, które zostaną omówione poniżej.

5.1 Metoda Monte Carlo

Symulacje komputerowe polegają na wyliczeniu statystycznie średnich wartości wielkości fizycznych danego układu. Mając model potencjału możemy, dla dostatecznie dużego zespołu cząsteczek (rzędu kilkuset) wyliczyć jego energię. W następnych krokach zmieniamy położenie lub orientację kolejno wszystkich cząsteczek, wyliczając za każdym razem energię tak zmodyfikowanego układu²⁹. Ze statystycznego punktu widzenia zajmie on wszystkie możliwe stany energetyczne, w tym również stan, w którym energia jest najniższa. Aby jednak spełnić warunek wiarygodności statystycznej należy wykonać dużą liczbę takich kroków. W praktyce wykonanie wystarczającej liczby iteracji dla dużych cząsteczek jest niemożliwe. Przy wykonywaniu kolejnych kroków energia, w zależności od konfiguracji może się zwiększać lub zmniejszać. Można poprawić

statystykę i zmniejszyć liczbę koniecznych do wykonania obliczeń postulując, by bardziej preferowane były stany konfiguracyjne o niższych energiach przez ważenie stanów zależnie od ich energii z preferencją stanów niskoenergetycznych. Takie kryterium w sposób oczywisty przyspieszy ewolucję układu do stanu najniższej energetycznego. Jednak wymóg ten jako bardzo drastyczne ograniczenie rodzi niebezpieczeństwo, że układ zatrzyma się w lokalnym minimum energii nie mając możliwości przekroczenia nawet niskiej bariery energetycznej nie mając żadnych możliwości zwiększenia swej energii. By ominąć tą istotną niedogodność stosuje się metodę znaną pod nazwą Monte Carlo²⁸. Polega ona na tym, że akceptuje się każdą konfigurację o energii niższej od poprzedniej ale również akceptuje się z pewnym prawdopodobieństwem konfigurację o energii wyższej. W metodzie Monte Carlo miarą prawdopodobieństwa zwiększenia energii układu jest rozkład Boltzmana²⁹. Niech różnica energii pomiędzy kolejnymi krokami wynosi ΔE . Jeśli losowo wybrana liczba z zakresu od zera do jedności jest mniejsza od $\exp(-\Delta E/kT)$ wówczas krok jest akceptowany, jeśli większa - odrzucany. Gdy wzrost energii jest niewielki, wartość funkcji Boltzmana jest bliska jedności a zatem prawdopodobieństwo zaakceptowania tego kroku jest duże, bowiem prawdopodobieństwo wylosowania liczby mniejszej jest również duże. Jeśli zmiana energii jest duża, wówczas wartość funkcji Boltzmana jest bliska zeru i wówczas prawdopodobieństwo zaakceptowania takiego kroku jest małe.

Przy tak skonstruowanych kryteriach ewolucji układu liczba potrzebnych do wykonania kroków, by spełnić wymóg wiarygodnej statystyki, zmniejsza się znacznie. W praktyce wystarcza wykonanie

liczby kroków rzędu $10^3 \div 10^6$ - zależy to jednak od konfiguracji początkowej i szybkości zmian energii w poszczególnych krokach^{30,31,32,33,34,35}.

Rejestrując położenia cząsteczek i ich orientacje w kolejnych krokach, po osiągnięciu przez układ stanu równowagi (energia w kolejnych krokach fluktuuje wokół energii średniej, nie wykazując zmian systematycznych), możemy po wykonaniu symulacji wyliczyć średnie statystyczne np. położenia, orientacje, lub wzbudzenia^{26,36}. Przykład zastosowania symulacji Monte Carlo i wyników jakie pozwala otrzymać został zawarty w dalszej części pracy.

5.2 Metoda Dynamiki Molekularnej

Inną niż Monte Carlo metodą eksperymentu komputerowego jest metoda dynamiki molekularnej. Mimo swej ogólności metoda Monte Carlo ma istotne ograniczenie w stosunku do dynamiki molekularnej, gdyż nie pozwala modelować ewolucji układu w czasie. Dynamika molekularna polega na rozwiązywaniu niutonowskich równań ruchu w układzie wielu ciał²⁶. Dla każdej cząsteczki w rozpatrywanym układzie można zapisać równania ruchu w postaci:

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i \quad (29)$$

$$\frac{dv_i}{dt} \equiv a_i = m^{-1} \cdot \sum_{j \neq i} F_{ij}(x_i, x_j) \quad (30)$$

Istotą metody jest wprowadzenie skończonych przyrostów czasu

$\Delta t^{26,27}$. W pierwszym przybliżeniu, zakładając, że znamy położenie, prędkość i przyspieszenie w chwili $t^{(n-1)}$ i t^n możemy przewidzieć, że położenie w chwili $t^{(n+1)}$ będzie:

$$\bar{x}_i^{(n+1)} = x_i^{(n-1)} + 2 \cdot \Delta t \cdot v_i^{(n)} \quad (31)$$

Znając przewidywane położenie, możemy przewidzieć przyspieszenie w chwili $t^{(n+1)}$, a następnie, w drugim kroku wyliczyć prędkość i położenie jako:

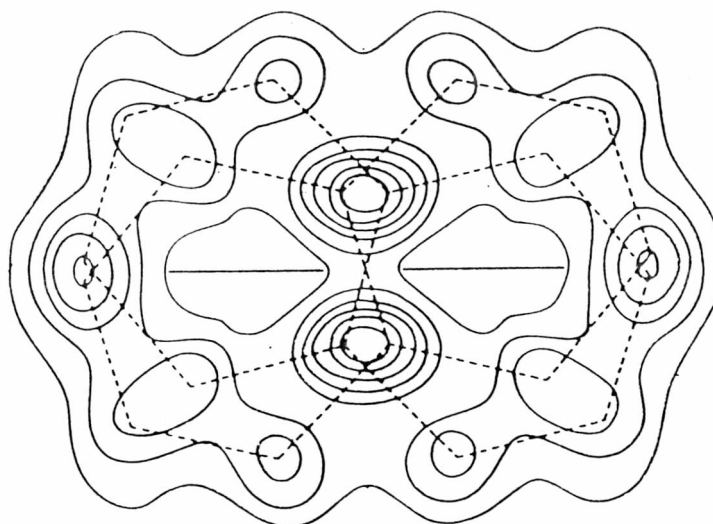
$$v_i^{(n+1)} = v_i^{(n)} + \frac{1}{2} \cdot \Delta t \cdot \left(\bar{a}_i^{(n+1)} + \bar{a}_i^{(n)} \right) \quad (32)$$

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n)} + \frac{1}{2} \cdot \Delta t \cdot \left(v_i^{(n+1)} + v_i^{(n)} \right) \quad (33)$$

Procedurę iteracyjną należy prowadzić tak długo, aż wyliczone wielkości nie będą się różniły od przewidywanych o więcej, niż założony poziom dokładności. Prowadząc takie obliczenia dla kolejnych momentów czasu, dostaniemy w rezultacie pełną informację na temat modelowanego układu. Taka informacja może być użyta na wiele sposobów^{26,27}. Można na przykład badać korelację ruchów cząsteczek i porównywać ją z eksperymentem.

5.3 Metoda pseudospinu

Niedogodnością metod symulacyjnych takich jak Monte Carlo czy dynamiki molekularnej jest fakt, że nawet dla prostych rzeczywistych układów molekularnych trzeba wykonać bardzo dużą liczbę obliczeń.



Rysunek 1. Mapa gęstości elektronowej cząsteczki naftalenu w kryształ N-TCNB³⁸.

Dla bardziej skomplikowanych układów, symulacje mogą być niemożliwe, gdyż wymagają nierealnie długich obliczeń, nieosiągalnych nawet na najszybszych komputerach. Niedogodność ta zachęca do poszukiwania pośredniej metody, która potrafiłaby modelować nieporządek bez konieczności wykonywania pełnych symulacji Monte Carlo. Można na przykład użyć model z ograniczoną liczbą stopni swobody układu, co w zdecydowany sposób

przyspiesza obliczenia³⁸.

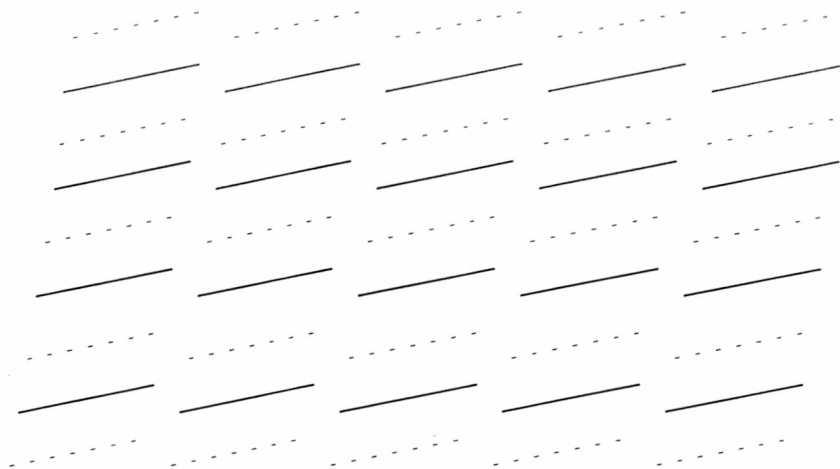
Dość powszechnym rodzajem nieporządku jest sytuacja w której cząsteczki zajmują z równym prawdopodobieństwem dwie różne orientacje w sposób statystyczny. Taki obraz nieporządku można zaobserwować na mapach rozkładu gęstości elektronowej związków takich jak A-TCNB⁴⁵, N-TCNB³⁷ (rysunek 1), F-TCNB⁴⁸ czy innych. Jest to sytuacja, w której niekoniecznie trzeba stosować zaawansowane i czasochłonne obliczenia Monte Carlo. Można wówczas skorzystać na przykład z formalizmu pseudospinowego^{39,40}.

W terminologii fizyki cząstek elementarnych pokazne miejsce zajmuje pojęcie spinu do określania ich własności. W mechanice kwantowej wprowadza się do opisu spinu trzy macierze spinowe Pauliego⁴¹. Pojęcie spinu, którego wartości równe są $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$, posłużyło do budowania i opisu wszelkich układów dwustanowych o innych niż spinowe wartościach. Modele te zwane są modelami pseudospinowymi i służą np. do opisu tunelowania protonu w wiązaniu wodorowym⁴². Idea ta może być także zastosowana w modelach klasycznych. Można pokazać (w dalszej części pracy będzie o tym mowa)⁴³, że wprowadzenie operatora pseudospinowego pozwala rozdzielić hamiltonian na część niezależną od pseudospinu, na część zależną od pseudospinu tylko jednej cząsteczki oraz zależną od pseudospinów oddziałujących cząstek. Idea pseudospinu posłużyła do modelowania nieporządku w kryształach, w których nieuporządkowanie ma charakter dwustanowy, np. są możliwe dwie statystycznie równoważne orientacje.

6. Struktura modelowanych kryształów

Przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy jest modelowanie nieporządku ilustrowane układami molekularnymi, w skład których wchodzi antracen, naftalen, fenantren i czterocyjanobenzen oraz azot (Uzupełnienie 1).

Kryształy antracen - (A-TCNB), naftalen - (N-TCNB) i fenantren - czterocyjanobenzen (F-TCNB) stanowią interesującą reprezentację grupy kryształów z przeniesieniem ładunku (CT) w których akceptorem jest TCNB. Strukturę A-TCNB jako pierwsi wyznaczyli Tsuchiya⁴⁵ i Stezowski⁴⁶, jednak szczegółowe i kompleksowe pomiary rentgenowskie wraz z opisem nieporządku zostały wykonane przez Lefebvre⁴⁷ w 1989 roku. Lefebvre wyznaczył również strukturę kryształu N-TCNB^{48,49}. Strukturę F-TCNB wyznaczył Wright⁵⁰.

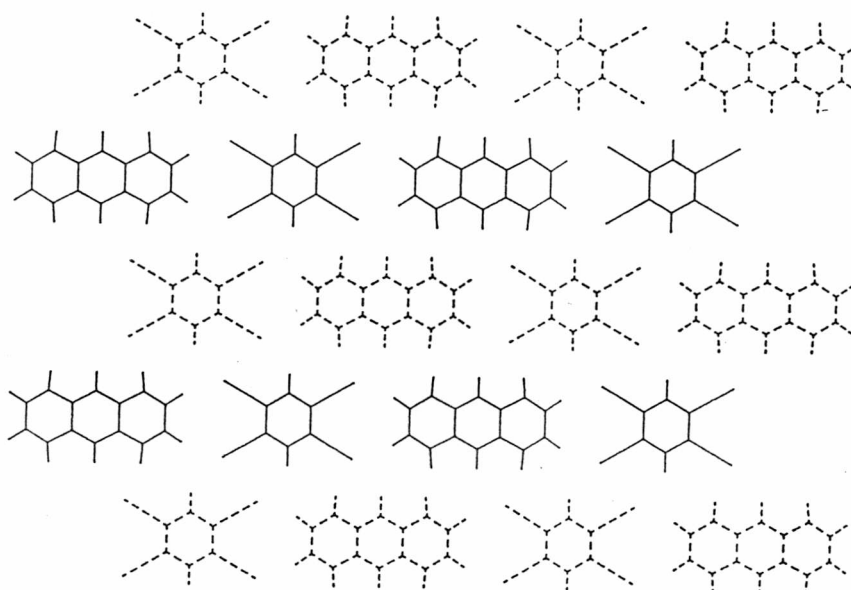


Rysunek 2. Rzut struktury kryształu A-TCNB na krystalograficzną płaszczyznę *ac* (cząsteczki ułożone są w kolumnach wzdłuż osi *c*).

Wymienione kryształy organiczne krystalizują w kolumny, w

których na przemian znajdują się płaskie cząsteczki akceptora i donora.

W temperaturze pokojowej wszystkie trzy kryształy należą do grupy przestrzennej $C2/m$. Rzut struktury na krystalograficzne płaszczyzny ac i $(1\ 0\ 2)$ zaprezentowano na rysunkach 2 i 3. Interesująca cecha tych układów jest wyraźnie widoczna w krystalograficznej płaszczyźnie $(1\ 0\ 2)$, w której leżą cząsteczki w fazie wysokotemperaturowej.

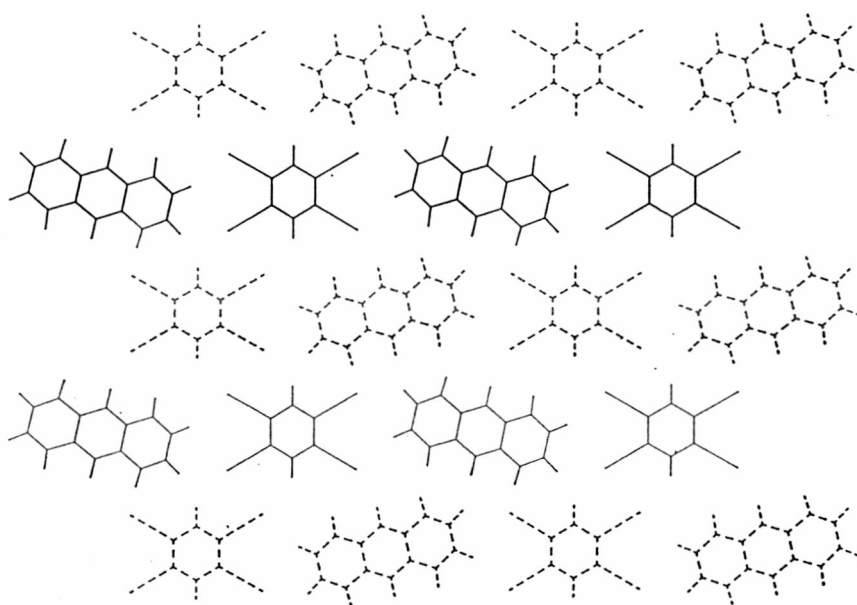


Rysunek 3. Rzut struktury kryształu A-TCNB w fazie wysokotemperaturowej - HT na krystalograficzną płaszczyznę (102) (cząsteczki ułożone w płaszczyźnie o pół periodu niżej zaznaczono linią przerywaną).

Podobieństwo struktury krystalograficznej tych związków wynika z faktu, że we wszystkich trzech przypadkach cząsteczki donora wbudowują się właśnie w tej płaszczyźnie w sztywną sieć

TCNB, który tworzy praktycznie taką samą strukturę w każdym z tych kryształów.

Zarówno w przypadku A-TCNB jak i N-TCNB mamy do czynienia z orientacyjnym przejściem fazowym (zachodzi odpowiednio w temperaturach 210K i 70K)⁴⁶, które związane jest ze zmianą symetrii węzła z $C2/m$ w fazie wysokotemperaturowej (HT) do C_1 w fazie niskotemperaturowej (LT). Faza LT obu tych kryształów ma jednoskośną komórkę prymitywną, należącą do grupy przestrzennej $P2_1/a$.



Rysunek 4. Rzut struktury kryształu A-TCNB na krystalograficzną płaszczyznę (102) w fazie niskotemperaturowej - LT (cząsteczki ułożone w płaszczyźnie o pół periodu niżej zaznaczono linią przerywaną).

Rzut struktury na krystalograficzną płaszczyznę (1 0 2) dla A-TCNB w fazie LT przedstawia rysunek (rys.4). Niższa symetria fazy

LT polega na tym, że cząsteczki obu tworzących te kryształy podsieci nie posiadają elementu symetrii jakim jest płaszczyzna *ac*. Brak tego elementu symetrii sprawia, że cząsteczki antracenu są zreorientowane w fazie LT w stosunku do fazy HT.

Orientację cząsteczki względem krystalograficznego układu współrzędnych możemy opisać poprzez trzy kąty obrotu R_x , R_y , R_z wokół trzech osi cząsteczki. Oś cząsteczki definiuje się zazwyczaj zgodnie z osiami jej głównych momentów bezwładności; oś *x* zgodnie z kierunkiem największego momentu bezwładności, oś *z* z kierunkiem najmniejszego (Uzupełnienie 2). Przemiana fazowa w przypadku obu kryształów polega na zmianie orientacji cząsteczek z $(0, R_y, 0)$ w HT na (R_x, R_y, R_z) w LT. W przypadku F-TCNB przejścia fazowego nie obserwuje się. Faza niskotemperaturowa dla A-TCNB i N-TCNB jest uporządkowana, a faza wysokotemperaturowa dla wszystkich trzech kryształów jest nieuporządkowana⁵⁰. Nieporządek ten ma różny charakter w każdym przypadku, choć struktury są izomorficzne.

Nieuporządkowanie fazy HT w przypadku A-TCNB i N-TCNB choć ma tą samą przyczynę - potencjał oddziaływań z otoczeniem - ma różny charakter. Potencjał oddziaływań zarówno cząsteczki antracenu jak i naftalenu z podsiecią TCNB w funkcji kąta obrotu wokół osi normalnej, charakteryzuje się jednym minimum. Potencjał oddziaływań obu cząsteczek w obrębie swych podsieci ma dwa minima w funkcji tego kąta. Różna jest jednak głębokość tych minimów w obu przypadkach. Sumaryczna, całkowita energia kryształu jest wynikiem konkurencji oddziaływań z tymi podsieciami i w kryształach A-TCNB ma jedno minimum (przeważa oddziaływanie

z TCNB) a w N-TCNB dwa minima (przeważa oddziaływanie w podsięci naftalenu)⁵⁰. Istotnym czynnikiem wpływającym na taką sytuację wydaje się być owalny, lekko spłaszczony kształt wnęki tworzonej przez podsięć TCNB i wielkość a głównie długość cząsteczek donora.

Nieporządek we wszystkich trzech układach ma jeszcze jedną wspólną cechę. Cząsteczki donora pod presją sąsiadów z kolumn leżą w płaszczyźnie, specyfika oddziaływań z podsięcią akceptora uniemożliwia praktycznie ruch translacyjny pozostaje więc tylko jeden stopień swobody, niesprzeczny z symetrią - libracja bądź reorientacja wokół osi normalnej do płaszczyzny (1 0 2).

Pomimo izomorficzności tych kryształów i podobieństwa przemiany charakter nieporządku jest inny. Dane strukturalne⁴⁶ zaczerpnięte z eksperymentów rentgenowskich nie są w stanie rozstrzygnąć szczegółów nieporządku gdyż pokazują obraz uśredniony po czasie (czas trwania eksperymentu jest znacznie dłuższy niż czas ewentualnych reorientacji cząsteczek) i po przestrzeni (obraz rentgenowski daje informację uśrednioną po wielu węzłach w makrokryształach). Tak więc na przykład w kryształach A-TCNB, gdzie obserwuje się zbyt duże rozmycie położeń atomów cząsteczki antracenu w jego płaszczyźnie⁴⁵, nie można powiedzieć, czy jest to spowodowane libracją cząsteczki czy dwupołożeniowym nieporządkiem w podsięci antracenu. Jeszcze wyraźniej sytuacja ta występuje w kryształach N-TCNB. Cząsteczka naftalenu, mniejsza od antracenu, ma większą swobodę we wnęce pomiędzy TCNB. Obraz rentgenowski wskazuje wręcz na istnienie dwóch orientacji cząsteczki naftalenu na każdym węźle (rys.1). Oczywiście taka sytuacja jest

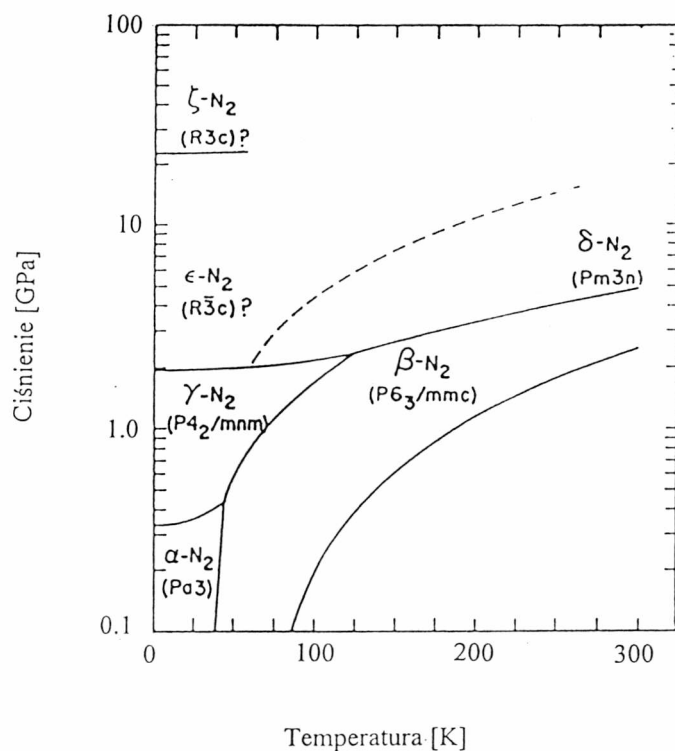
niemożliwa w realnym kryształach. Próbuje się obraz ten tłumaczyć jako średni obraz, w którym cząsteczki naftalenu w dwóch różnych orientacjach statystycznie okupują węzły w sieci z równym prawdopodobieństwem. Podobnie wygląda sytuacja w kryształach F-TCNB, w którym cząsteczka fenantrenu wykazuje centrum inwersji, podczas gdy izolowana cząsteczka nie posiada tego elementu symetrii. W tym przypadku można pośrednio wnioskować o rodzaju nieporządku: z uwagi na przeszkody steryczne można wykluczyć reorientację cząsteczek w sieci co prowadzi do wniosku, że cząsteczki zajmują w sieci dwie równoważne pozycje w sposób statystyczny.

Przedstawiona charakterystyka kryształów A-TCNB, N-TCNB i F-TCNB, ich podobieństwa w budowie i oczekiwane różnice w charakterze nieporządku, predestynują te układy jako testowe przy modelowaniu nieporządku orientacyjnego.

Kryształ azotu charakteryzuje się bardzo ciekawym i bogatym polimorfizmem fazowym⁵¹. Ponadto kryształ ten składa się z cząsteczek dwuatomowych a więc znacznie prostszych niż opisywane poprzednio. Cechy te sprawiają, że kryształ azotu jest przedmiotem intensywnych studiów nie tylko teoretycznych ale i eksperymentalnych, pomimo iż niektóre jego fazy występują w bardzo niskich temperaturach i wysokich ciśnieniach^{52,53}. Wykres fazowy dla azotu prezentuje rysunek (rys.5).

Faza α jest fazą regularną uporządkowaną (grupa przestrzenna $Pa3$), faza β jest nieuporządkowaną heksagonalną ($P6_3/mmc$), γ - uporządkowaną tetragonalną ($P4_2/mnm$), δ - nieuporządkowaną regularną⁵⁴ ($Pm3n$), ϵ - (zwana również $\delta(LT1)$) prawdopodobnie

romboedryczną⁵⁶ ($R3c$) oraz faza ξ - (zwana również $\delta(LT2)$) też prawdopodobnie romboedryczną ($R3c$).

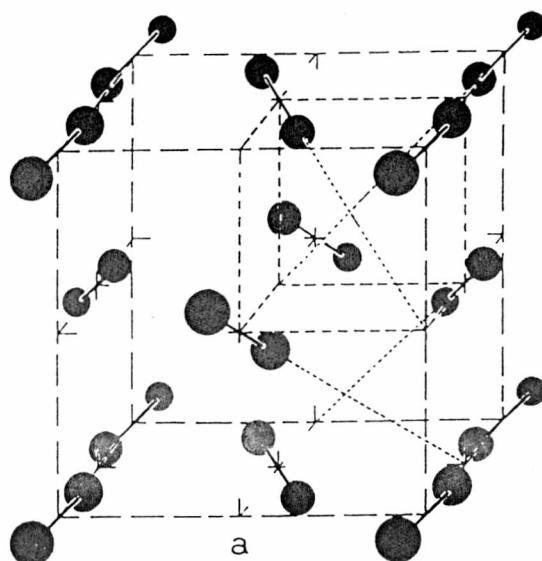


Rysunek 5. Wykres fazowy kryształu azotu.

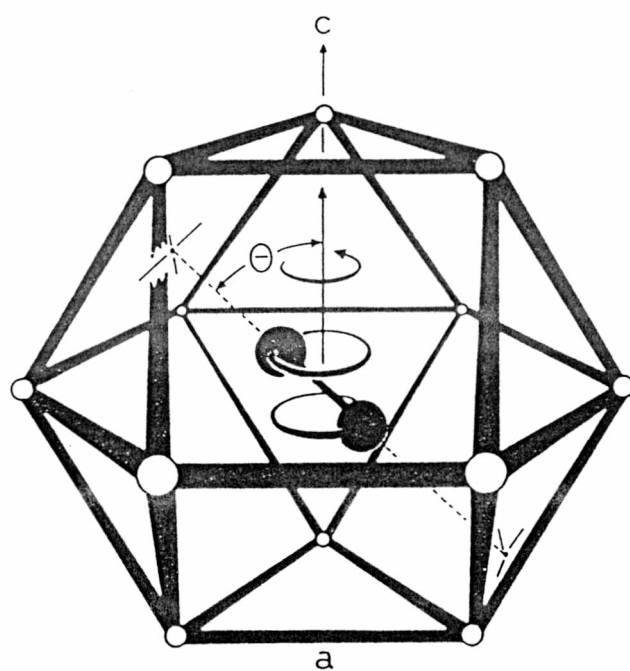
Z punktu widzenia tematyki niniejszej pracy interesujące są fazy α i β , a także przejście fazowe pomiędzy nimi^{57,58,59}, z uwagi na nieuporządkowanie fazy β ⁶⁰. Faza α , jak wskazują dane z eksperymentów rentgenowskich i kalorymetrycznych^{61,62,63}, charakteryzuje się symetrią należącą do grupy przestrzennej $Pa3$. W komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki azotu jak pokazano na rysunku (rys.6).

Faza β należy do grupy przestrzennej $P6_3/mmc$ a jej strukturę prezentuje rysunek (rys.7). W tej fazie cząsteczki azotu są swobodnymi rotatorami. Nieporządek fazy β ma odmienny charakter

od nieporządku w dotychczas omawianych przykładach.



Rysunek 6. Struktura fazy α kryształu azotu.



Rysunek 7. Struktura fazy β kryształu azotu.

Istotna różnica polega na tym, że w przypadku fazy β stałego azotu mamy do czynienia z ciągłym rozkładem prawdopodobieństwa orientacji cząsteczek.

Z uwagi na ten fakt nie można stosować modelowania nieporządku opartego na formalizmie pseudospinowym. W takich przypadkach należy stosować metody statystycznego modelowania - np. Monte Carlo.

7. Model nieporządku w oparciu o formalizm pseudospinowy.

Korzystając ze specyfiki nieporządku, można zaproponować^{63,64} sposób opisu pseudospinowego w kryształach dwuskładnikowych, składających się z cząsteczek dwóch typów (A, D), w których jedna z podsieci jest nieuporządkowana.

Rozpatrzmy węzeł sieci krystalicznej, w którym cząsteczka D może zajmować jedną z dwóch równieprawdopodobnych orientacji i przypiszmy tym stanom oznaczenia $\alpha = (+, -)$ odpowiadające tym orientacjom. Niech średnie położenie i orientacja i -tej cząsteczki będzie opisana zbiorem φ_i ; φ_i zawiera parametry komórki elementarnej (periody a, b, c , oraz kąty α, β, γ) oraz położenie (T_x, T_y, T_z) i orientację (R_x, R_y, R_z) tej cząsteczki w komórce elementarnej. Należy podkreślić, że przez średnie położenie i orientację rozumiemy zbiór φ_i opisujący położenie i orientację wynikającą np. z symetrii węzła zajmowanego przez tą cząsteczkę.

Zdefiniujmy nowy, dodatkowy stopień swobody dla tej cząsteczki Φ_0^α - zmienną nieporządku. Zmienna nieporządku określa jak cząsteczka jest zreorientowana na i -tym węźle w stosunku do średniej φ_i i w ogólności jest również zbiorem zawierającym tą samą liczbę stopni swobody co φ_i . Położenie i orientację cząsteczki w stanie α możemy wówczas opisać jako

$$\Phi_i = \varphi_i + \sum_{\alpha} \sigma_i^{\alpha} \cdot \Phi_0^{\alpha} \quad (34)$$

gdzie σ_i^{α} jest operatorem rzutowym o wartościach 1 lub 0 i określa czy cząsteczka na i -tym węźle jest w stanie (+) czy (-). Notacja taka

pozwała opisać położenie i orientację nieuporządkowanych cząsteczek niejako wspólnie, tzn. jednym wyrażeniem. Zauważmy, że jeśli cząsteczka znajduje się w stanie $\alpha = +$ będziemy mieli:

$$\Phi_i = \varphi_i + 1 \cdot \Phi_0^+ + 0 \cdot \Phi_0^- \quad (35)$$

a gdy w stanie $\alpha = -$

$$\Phi_i = \varphi_i + 0 \cdot \Phi_0^+ + 1 \cdot \Phi_0^- \quad (36)$$

Operator rzutowy może być wyrażony poprzez operator pseudo-spinowy jako:

$$\sigma_i^\alpha = \frac{1}{2} \cdot (1 + \alpha \cdot \sigma_i) \quad (37)$$

Energia kryształu dwuskładnikowego jest połową sumy energii oddziaływań pomiędzy wszystkimi cząsteczkami tej sieci :

$$V = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} (V_{ij}^{DD} + V_{ij}^{DA} + V_{ij}^{AD} + V_{ij}^{AA}) \quad (38)$$

gdzie V_{ij}^{nm} oznacza energię oddziaływania pomiędzy cząsteczką ($n = A$ lub D) w węźle i -tym a cząsteczką ($m = A$ lub D) w węźle j -tym. Można teraz wyrazić energię jako jawną funkcję położenia i orientacji:

$$V = \frac{1}{2} \cdot [V_{ij}^{DD}(\Phi_i, \Phi_j) + V_{ij}^{DA}(\Phi_i, \varphi_j) + \\ + V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \Phi_j) + V_{ij}^{AA}(\varphi_i, \varphi_j)] \quad (39)$$

Przeanalizujemy poszczególne składniki tej energii biorąc pod uwagę założenia modelu pseudospinowego opisane powyżej. Ostatni człon nie zależy od zmiennej nieporządku, gdyż opisuje energię oddziaływania wewnątrz podsieci cząsteczek A, a ta jest uporządkowana. Człony drugi i trzeci opisują energię podsieci D z A i A z D i mają podobny charakter. Podstawiając do drugiego członu równania (39) równanie (34) otrzymujemy:

$$V_{ij}^{DA}(\Phi_i, \varphi_j) = V_{ij}^{DA} \left(\varphi_i + \sum_{\alpha} \sigma_i^{\alpha} \cdot \Phi_0^{\alpha}, \varphi_j \right) \quad (40)$$

Oznacza to, że zgodnie z (35) i (36) jest to energia oddziaływania cząsteczki D w stanie $\alpha = +$ (jeżeli zajmuje ona taki stan) z cząsteczką A lub cząsteczki D w stanie $\alpha = -$ (jeżeli jest ona w tym stanie) z cząsteczką A. Z uwagi na powyższe zapis taki jest równoważny z zapisem:

$$V_{ij}^{DA}(\Phi_i, \varphi_j) = \sum_{\alpha} \sigma_i^{\alpha} \cdot V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^{\alpha}, \varphi_j) \quad (41)$$

Podstawiając w miejsce operatora rzutowego σ_i^{α} wyrażenie (37)

otrzymujemy:

$$V_{ij}^{DA}(\Phi_i, \varphi_j) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \cdot (1 + \alpha \cdot \sigma_i) \cdot V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^{\alpha}, \varphi_j) \quad (42)$$

lub inaczej, rozdzielając sumę na część niezależną od operatora pseudospinowego i od niego zależną, jako:

$$\begin{aligned} V_{ij}^{DA}(\Phi_i, \varphi_j) = & \frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha} V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^{\alpha}, \varphi_j) + \\ & + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha} \alpha \cdot \sigma_i \cdot V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^{\alpha}, \varphi_j) \end{aligned} \quad (43)$$

Podobnie postępując możemy doprowadzić do rozdzielenia względem operatora pseudospinowego trzeci składnik równania (39), skąd otrzymamy:

$$\begin{aligned} V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \Phi_j) = & \frac{1}{2} \cdot \sum_{\beta} V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \varphi_j + \Phi_0^{\beta}) + \\ & + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\beta} \beta \cdot \sigma_j \cdot V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \varphi_j + \Phi_0^{\beta}) \end{aligned} \quad (44)$$

W przypadku pierwszego członu energii (39), po podstawieniu (34) i

(37) otrzymamy nieco bardziej skomplikowane wyrażenie⁶⁷:

$$\begin{aligned}
V_{ij}^{DD}(\Phi_i, \Phi_j) = & \frac{1}{4} \cdot \sum_{\alpha, \beta} V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^\alpha, \varphi_j + \Phi_0^\beta) + \\
& + \frac{1}{4} \cdot \sum_{\alpha} \alpha \cdot \sigma_i \cdot V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^\alpha, \varphi_j + \Phi_0^\beta) + \\
& + \frac{1}{4} \cdot \sum_{\beta} \beta \cdot \sigma_j \cdot V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^\alpha, \varphi_j + \Phi_0^\beta) + \\
& + \frac{1}{4} \cdot \sum_{\alpha, \beta} \alpha \cdot \beta \cdot \sigma_i \cdot \sigma_j \cdot V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^\alpha, \varphi_j + \Phi_0^\beta) \quad (45)
\end{aligned}$$

Z powyższych rozważań widać, że całkowitą energię oddziaływań w tym układzie można wyrazić poprzez człon, który nie zależy od operatora pseudospinowego (jest to statyczna część tej energii), oraz pozostały człon, który zależy od operatora pseudospinowego liniowo i kwadratowo (jest to dynamiczna część energii). Nie wnikając w szczegóły można powiedzieć, że dynamiczna część energii opisuje zależność jednocząstkową, średniopolową (człon liniowy) i energię korelacji pomiędzy węzłami (człon kwadratowy). Z uwagi na to, że chcemy wyniki naszego modelu porównywać z eksperymentem rentgenowskim interesować nas będzie tylko energia oddziaływań V_s , która nie zależy od operatora pseudospinowego i wynosi:

$$V_s = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} \left[\frac{1}{4} \cdot \sum_{\alpha, \beta} V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^\alpha, \varphi_j + \Phi_0^\beta) + \right.$$

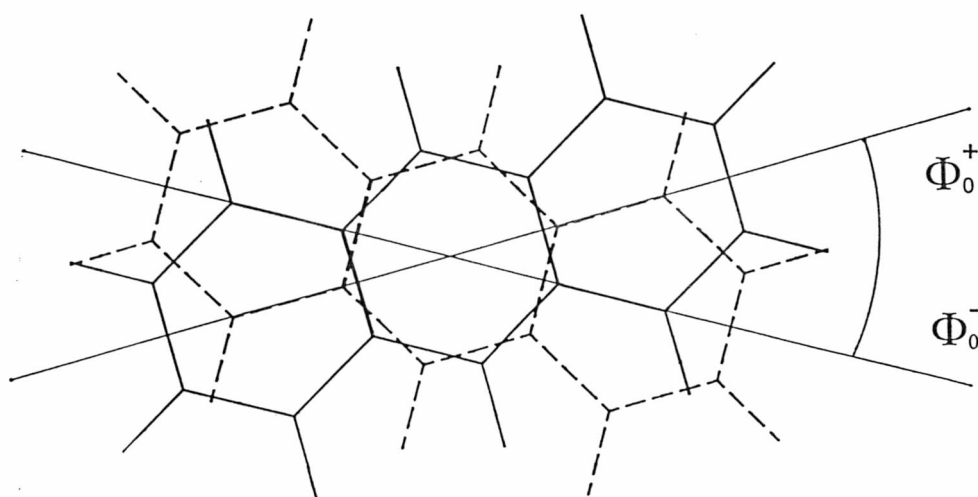
$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha} V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^{\alpha}, \varphi_j) + \\
& + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\beta} V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \varphi_j + \Phi_0^{\beta}) + \\
& + V_{ij}^{AA}(\varphi_i, \varphi_j) \Big] \tag{46}
\end{aligned}$$

lub - rozpisując sumy:

$$\begin{aligned}
V_s = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} & \left[\frac{1}{4} \cdot V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^+, \varphi_j + \Phi_0^+) + \right. \\
& + V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^+, \varphi_j + \Phi_0^-) + \\
& + V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^-, \varphi_j + \Phi_0^+) + \\
& + V_{ij}^{DD}(\varphi_i + \Phi_0^-, \varphi_j + \Phi_0^-) \Big) + \\
& + \frac{1}{2} \cdot \left(V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^+, \varphi_j) + V_{ij}^{DA}(\varphi_i + \Phi_0^-, \varphi_j) \right) + \\
& + \frac{1}{2} \cdot \left(V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \varphi_j + \Phi_0^+) + V_{ij}^{AD}(\varphi_i, \varphi_j + \Phi_0^-) \right) + \\
& \left. + V_{ij}^{AA}(\varphi_i, \varphi_j) \right] \tag{47}
\end{aligned}$$

Równanie powyższe określa przepis na liczenie statycznej energii oddziaływań w przybliżeniu pseudospinowym tzn. takim, w którym przyjęto dyskretny rozkład prawdopodobieństwa orientacji

cząsteczek podsieci D. Wynik ten można interpretować jako średnią arytmetyczną oddziaływań pomiędzy węzłami, przy czym każdy węzeł podsieci D zajmuje teraz supercząsteczka będąca złożeniem dwóch cząsteczek D zreorientowanych o Φ_0^+ i Φ_0^- względem położenia średniego. Utworzenie średniego węzła sprawia, że sieć krystaliczna staje się periodyczna ponieważ każdy węzeł obsadzony uprzednio przez cząsteczkę D w położeniu i orientacji (+) albo (-) jest teraz taki sam.



Rysunek 8. Definicja kąta nieporządku (DA).

Rozwiązanie modelu pseudospinowego zaproponowane powyżej jest całkiem ogólne gdyż zawiera wszystkie stopnie swobody nieuporządkowanych cząsteczek D. W przypadku materiałów zaproponowanych uprzednio, model ten upraszcza się znacznie gdyż redukuje się do jednego stopnia swobody. Jak zaznaczono wcześniej wspólną cechą zarówno A - TCNB, N - TCNB jak i F - TCNB jest nieuporządkowanie podsieci donora (A, N, F)

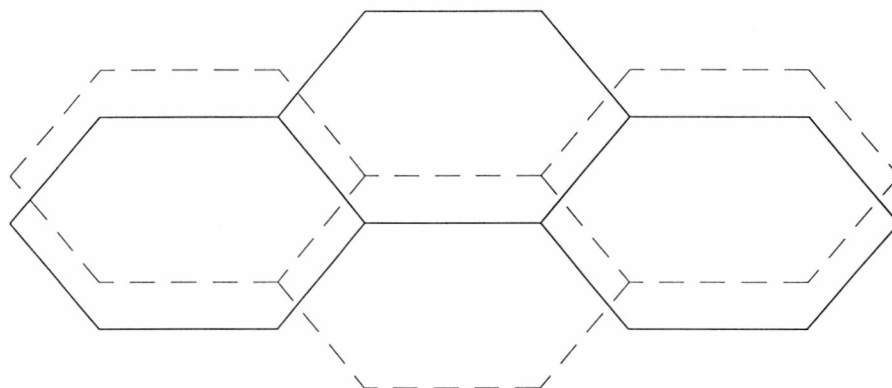
względem osi obrotu prostopadłej do cząsteczki. Zapostulujemy naszą zmienną nieporządku Φ_0^α jako reorientację w prawo i w lewo cząsteczki donora właśnie wokół osi normalnej do jej płaszczyzny i nazwijmy ją kątem nieporządku DA. Kąt nieporządku jest więc w przypadku tych trzech kryształów dodatkowym aktywnym stopniem swobody, który jest miarą "rozszczerzenia" cząsteczki na średnim węźle.

Rysunek (rys. 8) definiuje kąt nieporządku względem położenia średniego na węźle na przykładzie cząsteczki antracenu w kompleksie A - TCNB. Trzeba podkreślić, że DA jest miarą reorientacji cząsteczki względem jej orientacji średniej R_z (która nie koniecznie musi wynosić zero). Orientacje obu części składowych supercząsteczki są odpowiednio $(R_x, R_y, R_z + DA)$ i $(R_x, R_y, R_z - DA)$, natomiast położenia są takie same.

8. Przykłady zastosowania modelowania nieporządku.

8.1 Kryształy F-TCNB

Pierwsze próby modelowania nieporządku w kryształach F-TCNB polegały na minimalizacji energii kryształu, w którym pseudolosowo umieszczano na każdym węźle cząsteczkę fenantrenu w jednej z możliwych orientacji. Pseudolosowość polegała na wymuszeniu znanej z eksperymentu równej proporcji cząsteczek w jednym i drugim położeniu. Obliczenia miały pokazać dla jakiego rozkładu cząsteczek energia jest najniższa.



Rysunek 9. Supercząsteczka będąca złożeniem dwóch cząsteczek fenantrenu (F) użyta do modelowania nieporządku w kryształach F-TCNB.

Po wykonaniu szeregu serii obliczeń wyniki wskazywały, że najniższą energię otrzymuje się dla struktury regularnej, w której na kolejnych węzłach cząsteczki są przeciwnie zorientowane. Taki wynik nie był oczywiście zgodny z eksperymentem rentgenowskim gdyż oznaczał podwojenie komórki elementarnej, którego w

eksperymentcie nie obserwuje się.

Tabela 2 Porównanie wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi⁴⁸
dla kryształu F-TCNB.

parametr	eksp.	oblicz.
a	9.413	9.468
b	13.104	13.271
c	7.260	7.217
β	93.06	85.13
$\varphi_x(F)$	0	0
$\varphi_y(F)$	20.86	20.48
$\varphi_z(F)$	0	0
$\varphi_x(TCNB)$	0	0
$\varphi_y(TCNB)$	17.86	18.82
$\varphi_z(TCNB)$	0	0
E[kcal/mol]	-	-39.17

W następnym etapie wprowadzono model nieporządku w tym kryształcie postulując, że na każdym węźle w obrębie podsieci fenantrenu mamy do czynienia z supercząsteczką zawierającą dwie cząsteczki fenantrenu w dwóch możliwych orientacjach, stanowiących dwa stany pseudospinowe rysunek (rys.9). Utworzona supercząsteczka spełnia wymóg centrosymetryczności narzucony, przez eksperyment rentgenowski. Wyniki minimalizacji dla takiego kryształu prezentuje tabela (tab.2). Widać, że parametry komórki elementarnej i orientacje cząsteczki są w dobrej zgodności z

eksperymentalnymi.

8.2 Kryształy A-TCNB

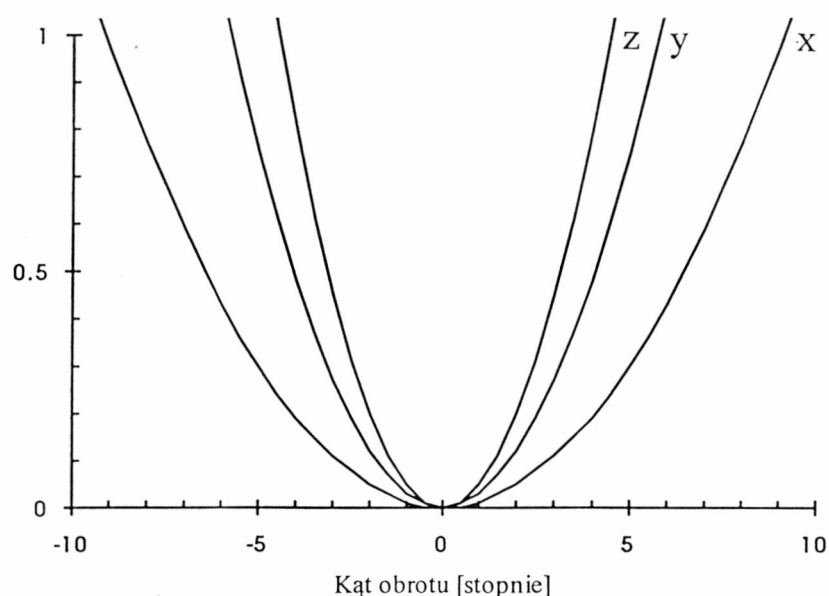
Dla kryształu A-TCNB przeprowadzono minimalizację energii zarówno w fazie HT jak i LT przy użyciu potencjału atom - atom typu "6-exp" z parametrami Williamsa⁶. Potencjał tego typu ma bezwzględne minimum dla fazy LT, stąd obliczenia dla fazy HT przeprowadzono narzucając warunki symetrii fazy HT.

Tabela 3 Porównanie wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi⁴⁶ dla kryształu A-TCNB.

	LT		HT	
	eksp.	obl.	eksp.	obl.
a	9.457	9.701	9.519	9.457
b	12.689	12.900	12.730	13.027
c	7.325	7.152	7.384	7.418
β	92.98	84.44	92.57	90.64
$\phi_x(A)$	3.37	8.9	0	0
$\phi_y(A)$	19.34	16.7	19.93	19.7
$\phi_z(A)$	8.34	15.1	0	0
$\phi_x(TCNB)$	-1.40	1.0	0	0
$\phi_y(TCNB)$	17.48	16.8	17.90	18.5
$\phi_z(TCNB)$	1.47	0.2	0	0
E[kcal/mol]	-	-40.28	-	-38.11

Orientacje obu podsieci, kąt obrotu wokół osi długiej cząsteczek (R_X), oraz wokół osi normalnej do cząsteczek (R_Z)

przyjęto zero. Minimalizacja odbywała się po wszystkich pozostałych stopniach swobody. Zestawienie wyników obliczeń prezentuje tabela (tab.3). Przedstawione wyniki wskazują na dobrą zgodność parametrów komórki elementarnej z eksperymentalnymi. Przeprowadzono również minimalizację energii sieci z uwzględnieniem oddziaływań kulombowskich z ładunkami na atomach, wyliczonymi metodą INDO⁶⁶. Wyniki tych obliczeń wskazują, że wkład energii elektrostatycznej do energii sieci jest mały (około 2%) i nie zmienia w sposób istotny minimalizacji. W dalszych obliczeniach nie uwzględniano energii elektrostatycznej.



Rysunek 10. Potencjał jednocząstkowy dla obrotów cząsteczki antracenu wokół jej trzech osi w kryształ A-TCNB.

Wyniki eksperymentów w kryształ A-TCNB wskazują, że jest ten kryształ przykładem, w którym przemiana ma charakter ciągły⁶⁷. Ponadto wyniki eksperymentalne wskazują również, że odpowiedzialnym za przemianę fazową jest tylko jeden, aktywny stopień

swobody - reorientacja cząsteczki antracenu wokół osi normalnej⁶⁸. Różnica pomiędzy strukturą tego kryształu w obu fazach jest bowiem najistotniejsza właśnie w tym stopniu swobody. Kryształ ten jest więc dobrym przykładem, w którym można rozszerzyć obliczenia dynamiki harmoniczej poprzez zastosowanie opisanego wyżej modelu podatności uogólnionej.

W przypadku A-TCNB wskaźniki i, j we wzorze na jednocząstkową podatność statyczną (26) dotyczą jedynie rotacyjnych stopni swobody. Funkcja $V(x_i)$ w naszym przypadku jest lokalnym potencjałem jednocząstkowym dla obrotu cząsteczki antracenu wokół jej trzech osi.

Potencjał ten wyliczano jako sumę potencjałów oddziaływań cząsteczki antracenu w różnych orientacjach z cząsteczkami będącymi w niezmiennym otoczeniu. Wykres takiego potencjału przedstawia rysunek (rys.10). Można pokazać, że w przypadku kiedy funkcja wążąca $V(x_i)$ jest harmoniczną wówczas statyczna podatność jednocząstkowa χ nie jest funkcją temperatury bowiem człon temperaturowy - β skraca się w wyniku analitycznego policzenia całek. Niech $V(x_i) = a_i \cdot x_i^2$ wówczas:

$$Z_i = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta \cdot a_i \cdot x_i^2) \cdot dx = \left(\frac{\pi}{\beta \cdot a_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

gdy $a_i > 0$. Zwróćmy teraz uwagę na całkę we wzorze (28). Przy całkowaniu poprzez całą dziedzinę rzeczywistą, całka ma wartość zerową, gdy funkcja podcałkowa jest funkcją antysymetryczną.

Wobec powyższego, w przypadku liczenia średnich typu $\langle u_i \rangle$ (wzór (27)), gdy funkcja $f(x_i) = u_i$ jest antysymetryczna, otrzymujemy wynik zerowy co zgodne jest z intuicją, bo średnie wychylenie oscylatora harmonicznego jest równe zero. Podobnie jest, gdy liczymy średnie mieszane $\langle u_i \cdot u_j \rangle$ dla $i \neq j$. Widać więc, że macierz podatności statycznej, będąca dla rotacyjnych stopni swobody tensorem 3x3, będzie miała niezerowe wartości dla elementów przekątniowych. Wówczas dla $f(x_i) = x_i^2$ mamy:

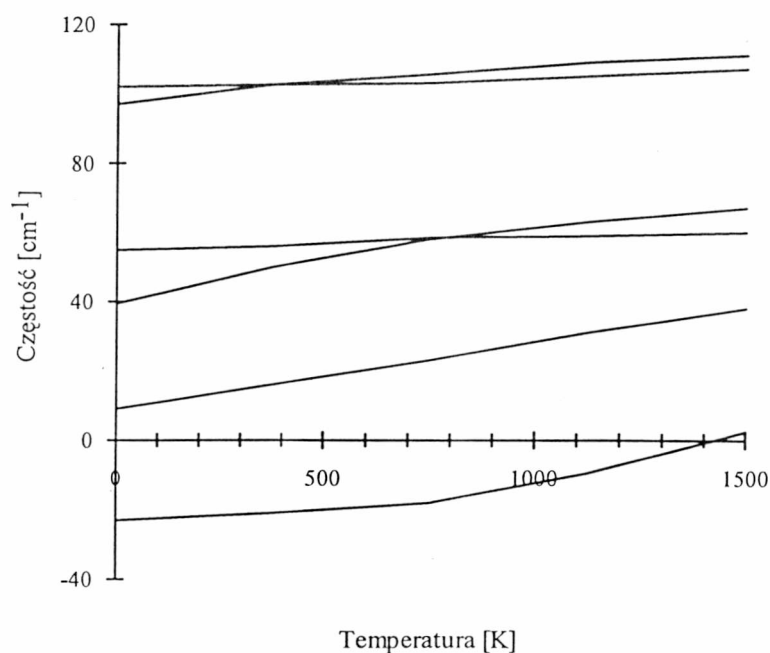
$$\begin{aligned} \langle x_i^2 \rangle &= Z_i^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x_i^2 \exp(-\beta \cdot a_i \cdot x_i^2) \cdot dx = \\ &= Z_i^{-1} \cdot \left(\frac{\pi}{4 \cdot (\beta \cdot a_i)^3} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2 \cdot \beta \cdot a_i} \end{aligned} \quad (49)$$

Po podstawieniu do wzoru (26) otrzymujemy:

$$\chi_{ii}^0(T) = \beta \cdot \langle u_i^2 \rangle = \frac{1}{2 \cdot a_i} \quad (50)$$

Uwzględnienie anharmonicznego potencjału sprawia, iż niemożliwe staje się znalezienie analitycznego rozwiązania tych całek. Należy wobec tego stosować metody numeryczne całkowania tym bardziej, że postać potencjału $V(x_i)$ nie jest funkcyjna tylko numeryczna (znamy wartości potencjału dla określonych kątów orientacji cząsteczki).

Przy analizowaniu wyrażenia na statyczną podatność jedno-cząstkową warto zwrócić uwagę na dwie trudności w trakcie jej obliczania. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie udział czynnika eksponencjalnego dla większych wychyleń. Ta własność zmusza do uwzględniania coraz większych amplitud, co jest w sprzeczności z założeniem małych drgań poczynionym w tym przybliżeniu. Drugim ważnym elementem, który wydatnie wpływa na jakość obliczeń jest wkład anharmoniczny do potencjału jednocząstkowego. Gdy wkład ten jest mały, wówczas zależność temperaturowa podatności jest słaba, bliska stałej (równanie (50)).



Rysunek 11. Zależności temperaturowe częstości rotacyjnych drgań fononowych w kryształach A-TCNB w przybliżeniu podatności uogólnionych.

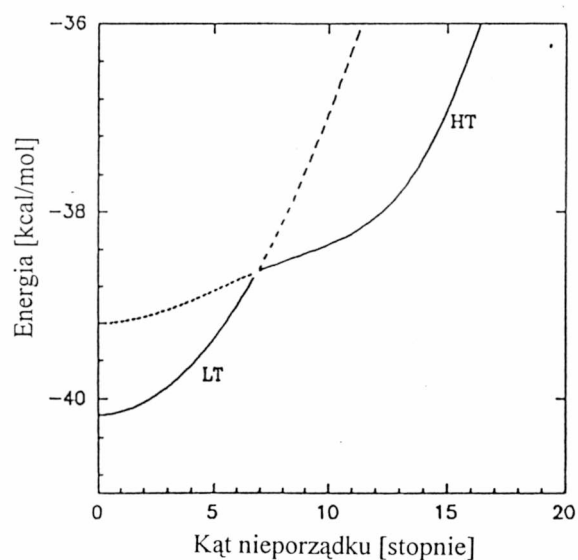
Wyliczona w podany powyżej sposób podatność została zasto-

sowana do zbudowania efektywnych stałych siłowych, które uwzględniają własności jednocząstkowego potencjału. Ponieważ podatność w tym przybliżeniu jest zależna od temperatury więc i wyliczone z równania (23) częstości drgań są zależane od temperatury. Przeprowadzono obliczenia częstości drgań dla wektora falowego $q = M$ (granica strefy Brillouina) w funkcji temperatury. Wyniki tych obliczeń dla drgań, które związane są z rotacyjnymi stopniami swobody przedstawiono na rysunku (rys.11).

Jak widać z rysunku interesującym wynikiem jest "miętkość" najniższego drgania. Jego częstość rośnie wraz ze wzrostem temperatury aż staje się ona dodatnia. Ponadto, wartości wektora własnego tego drgania wskazują, iż jest to drganie związane z reorientacją cząsteczki antracenu wokół osi prostopadłej do jej płaszczyzny. Jest to zgodne z, wynikającą z eksperymentu, sugestią, że aktywnym, odpowiedzialnym za przemianę fazową, jest właśnie ten stopień swobody. Nie do przyjęcia jest jednak wartość temperatury, przy której to następuje (ok. 1500K). Tak duże odstępstwo wyliczonej od eksperymentalnej temperatury stabilności fazy wysokotemperaturowej (częstość ujemna oznacza brak stabilności) wynika z znikomego wkładu członu anharmonicznego w porównaniu z wkładem harmonicznym (o blisko trzy rzędy). Tak duża dysproporcja pomiędzy tymi członami, a w jej efekcie błędne oszacowanie temperatury przemiany fazowej, wskazuje na niedostatki zastosowanego modelu potencjału, bądź jego parametrów.

W następnym kroku przeprowadzono obliczenia minimalizacji energii sieci modelując nieporządek w podsieci antracenu. Obliczenia polegały na minimalizacji energii dla różnych wartości kąta

nieporządku DA. Rysunek (rys.12) przedstawia wyniki tych obliczeń. Ciągła krzywa przedstawia minimalną energię sieci. Przerywana część krzywej HT jest wynikiem wymuszonej w obliczeniach symetrii HT dla małych kątów DA. Przerywana część krzywej LT jest wynikiem ekstrapolacji, gdyż nie można wymusić na układzie niższej symetrii dla dużych kątów DA. Energia sieci rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem kąta rozszczepienia cząsteczki antracenu aż do pewnej krytycznej wartości $DA = 7.2$. Powyżej tej wartości kąt nieporządku, pomimo utrzymywania wyjściowych parametrów jak dla fazy niskosymetrycznej, symetria spontanicznie staje się wyższa (faza HT) co oznacza, że krzywa energii dla fazy HT jest niżej energetyczna, niż krzywa dla fazy LT. Uwidacznia to fakt załamania się narysowanej linią ciągłą funkcji na rysunku (rys.11).

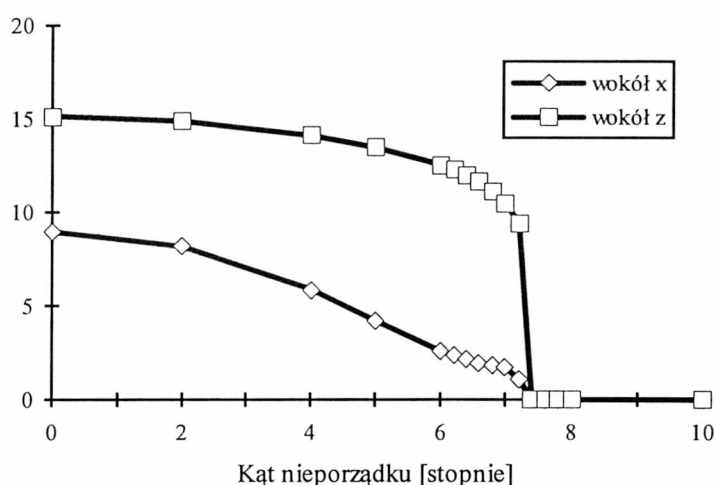


Rysunek 12. Zależność energii od kąta nieporządku dla kryształu A-TCNB.

Wartość krytycznego kąta nieporządku jest w dobrej zgodności

z eksperymentalnym kątem amplitudy libracji cząsteczki antracenu w fazie HT. Powyżej krytycznego kąta DA kąty obrotu cząsteczki wokół osi x oraz z są równe zero. Ewolucję orientacji wokół tych dwóch osi wraz ze wzrostem kąta nieporządku przedstawiono na rysunku (rys.13). Ponieważ przemiana fazowa uwidacznia się najwyraźniej w tych właśnie dwóch orientacjach, interesującym wydawało się prześledzenie ewolucji powierzchni energetycznej w funkcji obu orientacji.

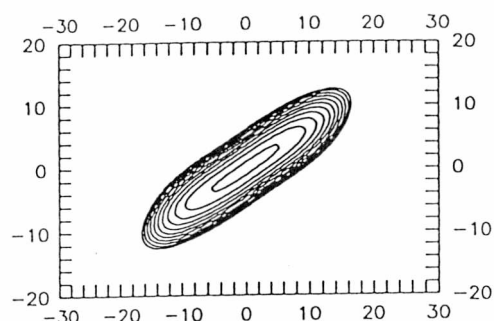
Rysunki (rys.14) przedstawiają linie ekwipotencjalne uzyskane z obliczeń, w których obie orientacje jak również kąt nieporządku traktowano jako parametry a minimalizacja energii odbywała się po pozostałych parametrach.



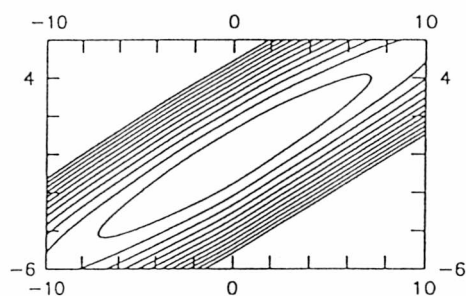
Rysunek 13. Zależność orientacji cząsteczki antracenu od kąta nieporządku dla kryształu A-TCNB.

Wraz ze wzrostem kąta nieporządku powierzchnia, w której dwa minima odpowiadają wartościom obu kątów w fazie LT dla obu domen podsieci antracenu staje się coraz bardziej płaska lecz

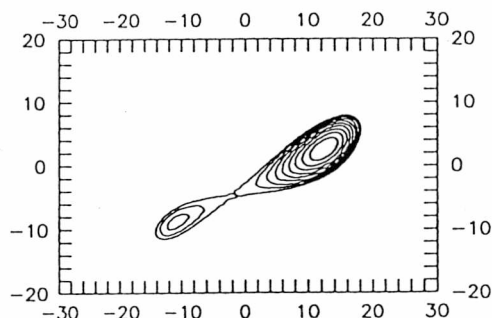
położenia minimów zmieniają się (oba kąty orientacji maleją dla rosnących wartości kąta nieporządku (rys.13)). Przy $DA = 7.2$ powierzchnia energetyczna staje się całkiem płaska w przekroju wzdłuż doliny o najniższej energii, a następnie, przy dalszym wzroście kąta nieporządku wykształca się centralne minimum odpowiadające orientacji w fazie HT.



$DA = 10.0$ (faza HT)



$DA = 7.2$ (kąt krytyczny)



$DA = 6.0$ (faza LT)

Rysunek 14. Linie ekwipotencjalne dla wybranych wartości kąta nieporządku dla kryształu A-TCNB (oś pozioma - kąt obrotu wokół z, pionowa - wokół x).

Cząsteczki w fazie LT nie mogą pokonać bariery energetycznej pomiędzy oboma minimami lecz wraz ze wzrostem kąta pomiędzy

oboma częściami supercząsteczki bariera ta staje się coraz mniejsza aż w końcu pojawia się minimum energetyczne dla $R_X = 0$ i $R_Z = 0$, które stabilizuje orientację fazy HT.

Faktem, na który warto zwrócić uwagę, jest istnienie dwóch minimów w fazie LT na płaszczyźnie R_X i R_Z , których nie zaobserwowano wcześniej analizując energię w funkcji tylko jednej orientacji - R_Z ; przekrój płaszczyzną $R_X = 0$ ma tylko jedno minimum dla $R_Z = 0$. Na podstawie tych wyników można postulować dynamiczny charakter nieporządku w kryształach A-TCNB a przemianę fazową określić jako ciągłą.

Tabela 4 Porównanie wyników obliczonych częstości fononowych (1 - bez modelu nieporządku, 2- z modelem nieporządku) z danymi eksperymentalnymi⁶⁹ dla kryształu A-TCNB w fazie HT.

eksp. (q=0)	1 (q=0)	2 (q=0)	1 (q=M)	2 (q=M)
-	0 Au	0 Au	i24.7 Bg	13.3 Bg
-	0 Bu	0 Bu	i12.8 Bu	24.0 Au
-	0 Bu	0 Bu	4.7 Bg	34.9 Ag
25.6	19.3 Bg	24.7 Bg	38.0 Ag	43.6 Bu
-	33.4 Au	35.2 Au	50.3 Bu	48.2 Au
-	55.8 Bu	56.2 Bu	56.3 Bg	54.3 Bg
75.2	59.6 Ag	65.1 Ag	59.1 Au	64.9 Ag
64.4	63.0 Bg	62.1 Bg	61.9 Bu	70.2 Bu
74.1	78.1 Bg	73.4 Bg	66.8 Au	76.3 Bg
103.6	100.3 Ag	101.1 Ag	98.7 Ag	82.4 Bg
-	116.0 Bu	113.5 Bu	107.2 Bg	101.8 Bu
120.2	136.1 Bg	145.1 Bg	119.8 Bu	110.8 Bu

Przeprowadzone obliczenia dynamiki fononowej dla fazy HT przy użyciu oryginalnego programu dla tego kryształu zarówno w przybliżeniu harmonicznym⁷⁰ jak i w przypadku wprowadzenia modelu nieporządku wskazują na dobrą zgodność częstości i wektorów własnych z doświadczeniem co przedstawia tabela (tab.4). Ponadto dzięki zamodelowaniu nieporządku drgania dla wektora falowego $q=M$, które w przypadku harmonicznym miały częstości urojone (z uwagi na niestabilność struktury), stają się drganiami o częstościach rzeczywistych. Z powyższej prezentacji widać, że kąt nieporządku jest bardzo czułym miernikiem przemiany fazowej i może być w pierwszym przybliżeniu jej parametrem. Zgodnie z prostym rozumowaniem termodynamiki statystycznej można traktować obie funkcje energetyczne na rysunku (rys.12) jako kontinuum stanów energetycznych dla każdego poziomu z osobna i policzyć ich sumę stanów jako:

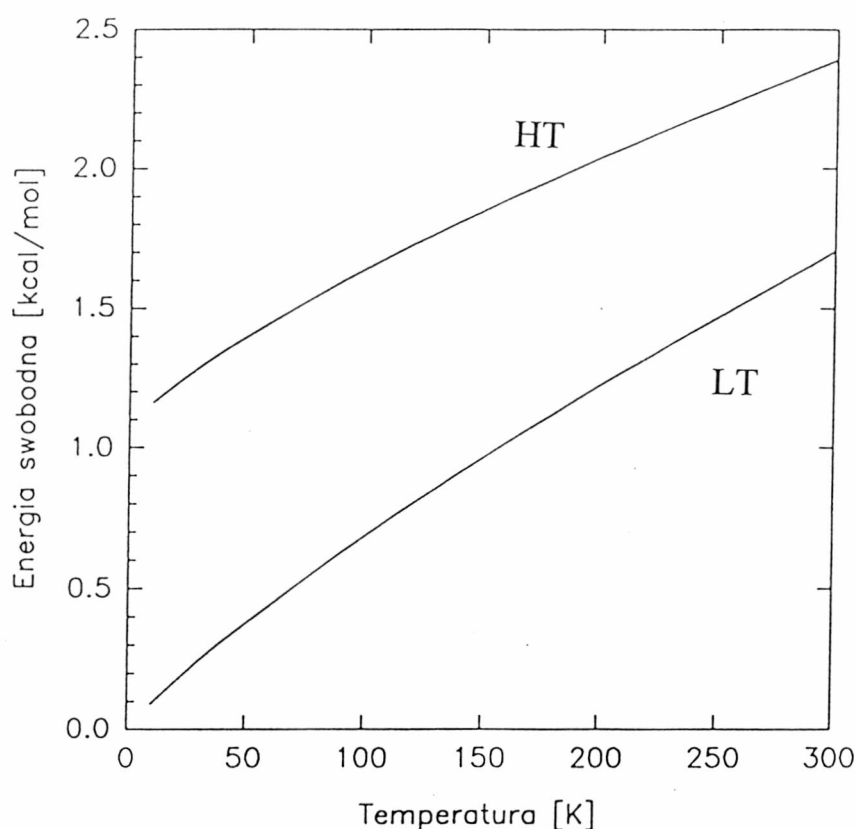
$$\Omega_i = \int_{-\pi}^{\pi} e^{-\beta \cdot V_s^i(\Phi_0)} d\Phi_0 \quad (51)$$

gdzie i jest wskaźnikiem funkcji energii od kąta nieporządku dla fazy LT i HT, a $\beta = (kT)^{-1}$; k - stała Boltzmana, T - temperatura, oraz energię swobodną A jako:

$$A_i = -\beta \cdot \ln(\Omega_i) \quad (52)$$

Zależność energii swobodnej dla obu faz w funkcji temperatury przedstawia rysunek (rys.15).

Warto skomentować fakt, że bardzo prosty model i duże przybliżenia poczynione w obliczeniach, mimo iż nie dają przecięcia krzywych energii swobodnych w oczekiwanym zakresie temperatur, to jednak dają jakościowo poprawny wynik; energia swobodna dla fazy LT jest niższa od energii dla fazy HT oraz fakt, że funkcje te są zbieżne. Wydaje się, że - podobnie jak w przybliżeniu podatnościowym - istnieje potrzeba uwzględnienia dodatkowych czynników, bez których temperatura przejścia fazowego zarówno w przybliżeniu



Rysunek 15. Zależność energii swobodnej od temperatury dla kryształu A-TCNB.

podatnościowym jak i przy modelowaniu nieporządku jest

nierozsądnie wysoka.

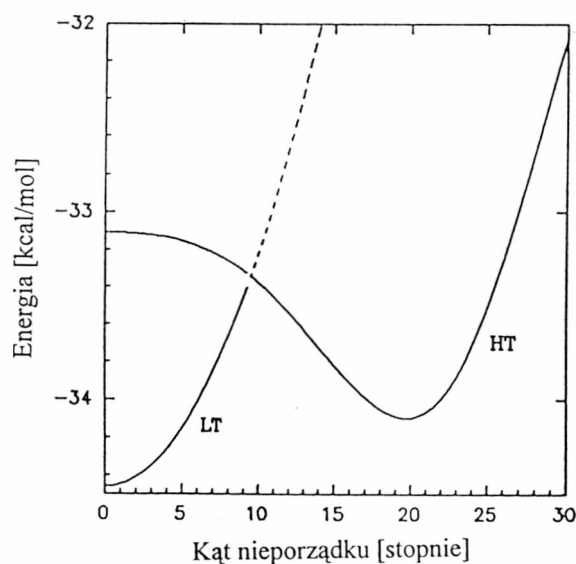
8.3 Kryształy N-TCNB

Minimalizacja energii sieci dla kryształu N-TCNB w fazie niskotemperaturowej dobrze odtwarza strukturę eksperymentalną w tej fazie. W przypadku fazy wysokotemperaturowej wyniki minimalizacji bez modelowania nieporządku gorzej odtwarzają strukturę eksperymentalną. Zestawienie wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi przedstawiono w tabeli (tab.5).

Tabela 5 Porównanie otrzymanych po minimalizacji parametrów komórki elementarnej z danymi eksperymentalnymi⁴⁶ dla obu faz kryształu N-TCNB (1 - bez modelu nieporządku, 2- z modelem nieporządku).

Parametr	LT		HT		
	eksp.	obl.	eksp.	1	2
a	9.337	9.077	9.420	9.866	9.264
b	12.554	12.694	12.684	11.842	12.738
c	6.738	7.010	6.880	7.028	6.980
β	107.4	106.6	107.46	111.8	108.2
$\varphi_x(N)$	-7.66	-8.2	0	0	0
$\varphi_y(N)$	-17.19	-18.3	-18.3	-16.6	-19.3
$\varphi_z(N)$	18.04	18.7	0	0	0
$\varphi_x(TCNB)$	0.13	5.5	0	0	0
$\varphi_y(TCNB)$	-17.75	-19.3	-18.5	-17.7	-19.4
$\varphi_z(TCNB)$	0.98	-0.7	0	0	0
E[kcal/mol]	-	-34.46	-	-32.68	-34.09

Największe odstępstwo od parametrów eksperymentalnych wykazuje period b sieci. Jest to zrozumiałe gdy porównać strukturę eksperymentalną tego związku w fazie HT ze strukturą jaką uwzględnia się w obliczeniach. Z warunków symetrii dla fazy HT wynika, że cząsteczka naftalenu jest symetryczna względem płaszczyzny ac zaś eksperyment wskazuje, że mamy do czynienia z dwoma orientacjami, które średnio spełniają ten warunek symetrii. Jest to sytuacja podobna do tej w kryształach F-TCNB z tym, że w przypadku N-TCNB obie domeny różnią się orientacją względem położenia średniego. Zrozumiała jest wobec tego kontrakcja periodu b w obliczeniach w stosunku do rzeczywistej struktury, w której dwie domeny powodują "rozepchnięcie" w tym właśnie kierunku. Modelowanie nieporządku w tym kryształach można oprzeć na tej samej koncepcji, którą użyto w przypadku kryształu A-TCNB.



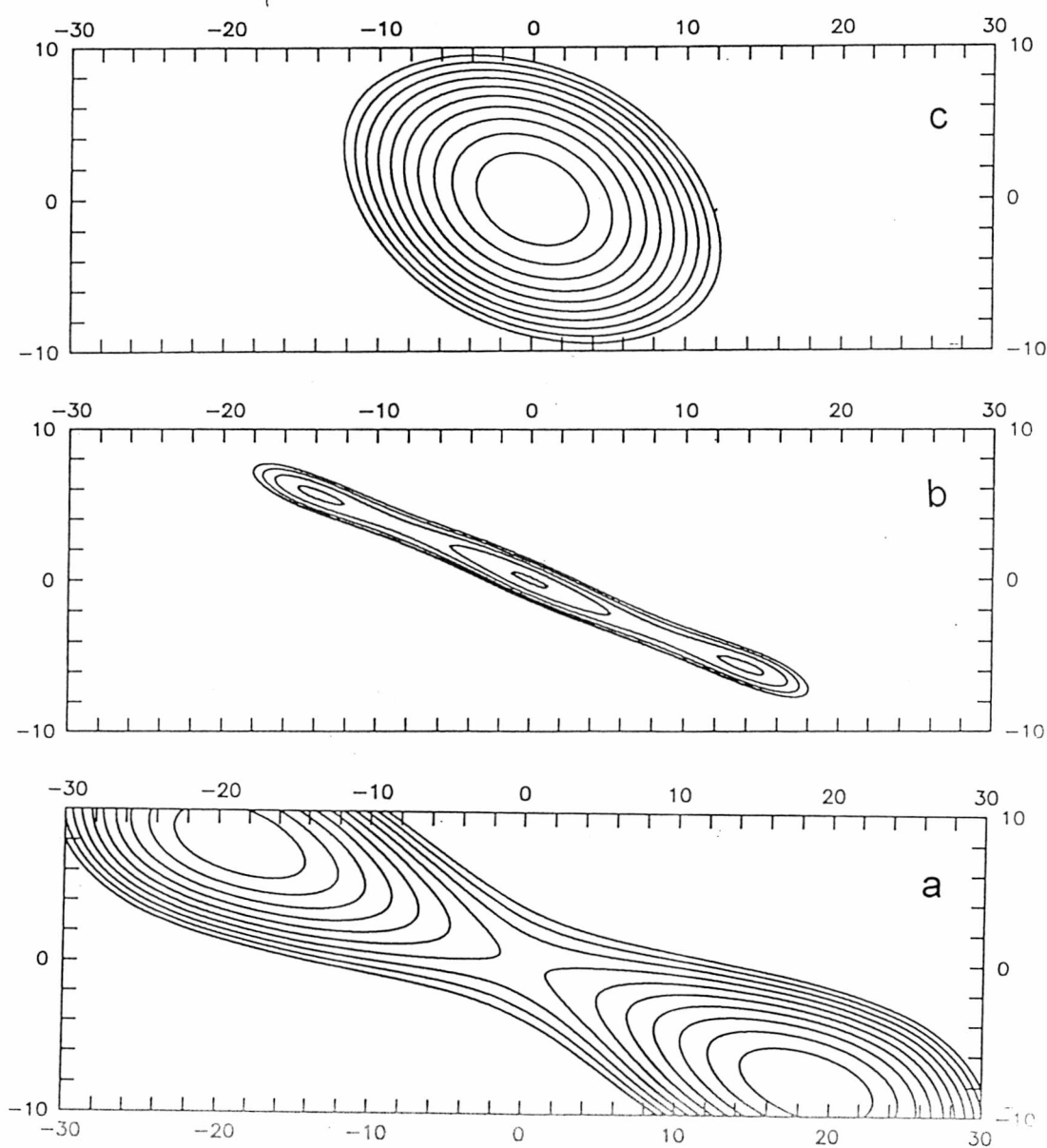
Rysunek 16. Zależność energii od kąta nieporządku dla kryształu N-TCNB.

Wprowadzając kąt nieporządku w tej samej konwencji przeprowadzono obliczenia statyki dla tego kryształu, minimalizując

energię sieci z kątem rozszczepienia cząsteczki jako parametrem. Wykres otrzymanych rezultatów przedstawiono na rysunku (rys.16).

Podobnie jak w przypadku A-TCNB, wraz ze wzrostem kąta nieporządku rośnie energia sieci aż do wartości krytycznej tego kąta $\Delta\alpha = 9.2$. Podobnie jak w przypadku A-TCNB powyżej krytycznego kąta nieporządku symetria spontanicznie staje się wyższa (kąty R_X i R_Z stają się zero po minimalizacji zarówno dla podsieci naftalenu jak i TCNB). Znaczącą różnicą jest, iż energia sieci maleje wraz z dalszym wzrostem kąta nieporządku. Dla kąta nieporządku równego 19.8 energia osiąga minimum. Jest to punkt stabilności fazy HT tego kryształu. Należy w tym miejscu podkreślić, że parametry komórki elementarnej dla tego kąta nieporządku bardzo dobrze odtwarzają parametry eksperymentalne, w tym również b . Innym, równie ważnym faktem jest, że uzyskany z obliczeń kąt nieporządku dla stabilnej fazy HT jest w idealnej niemal zgodności z eksperymentalnym kątem reorientacji cząsteczki naftalenu na węzle, wynoszącym ok. 20 stopni. Przy dalszym wzroście kąta nieporządku energia sieci rośnie szybko i monotonicznie. Różnica wykresów energii w funkcji kąta nieporządku dla tych dwóch kryształów wskazuje na jakościowo różny charakter nieporządku. Na podstawie wykresu dla N-TCNB można stwierdzić, że po pokonaniu pewnej bariery energetycznej możliwa jest stabilizacja fazy wysokotemperaturowej, w której cząsteczki naftalenu są losowo zreorientowane w prawo i w lewo w stosunku do położenia średniego. Taki nieporządek nazwać można statycznym⁷¹ w przeciwieństwie do dynamicznego w A-TCNB^{72,73}. Dla wybranych wartości kąta nieporządku po minimalizacji sporządzono mapy linii

ekwipotencjalnych na płaszczyźnie orientacji cząsteczki naftalenu względem dwóch osi x i z (rys.17). Dla kąta równego zero (minimum fazy LT) mamy dwa minima, które odpowiadają orientacjom cząsteczek w tej fazie (rys.17a).



Rysunek 20. Kontury stałych energii dla wybranych wartości kąta nieporządku dla kryształu N-TCNB (oś pozioma - kąt obrotu wokół z , pionowa - wokół x).

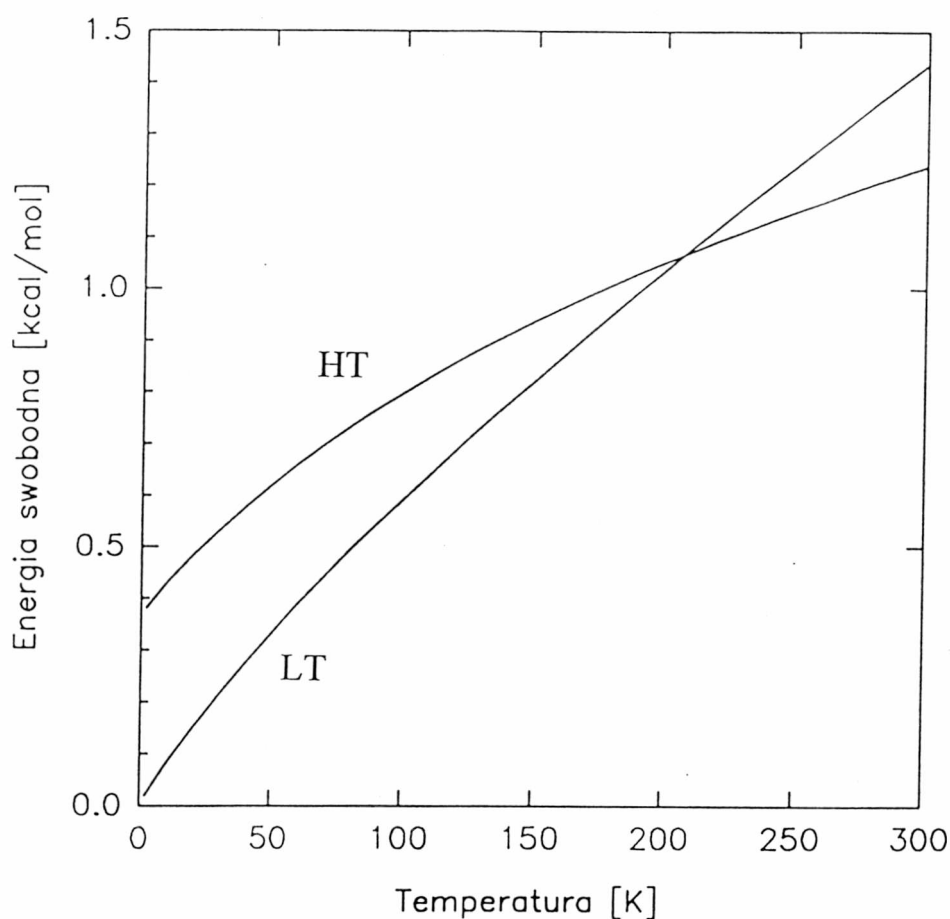
Wraz ze wzrostem kąta nieporządku minima te stają się coraz płytsze lecz nie zmieniają swego położenia na płaszczyźnie $R_X R_Z$ w przeciwieństwie do analogicznej ewolucji w A-TCNB. Takie zachowanie oznacza, że w przypadku N-TCNB wraz ze wzrostem kąta nieporządku stale preferowana jest orientacja fazy LT. W pobliżu krytycznego kąta nieporządku zaczyna wykształcać się minimum dla orientacji $R_X = 0$ i $R_Z = 0$. Minimum to odpowiada orientacji cząsteczek naftalenu w fazie wysokotemperaturowej.

Tabela 6 Porównanie wyników obliczonych częstości drgań fononowych z danymi eksperymentalnymi⁷⁴ dla kryształu N-TCNB ($q=0$).

eksp.	1	2
-	0.0 Bu	0.0 Bu
-	0.0 Bu	0.0 Bu
-	0.0 Au	0.0 Au
38.0 Bg	125.6 Bg	39.9 Bg
36.8 Ag	65.3 Ag	45.2 Ag
-	45.8 Au	50.0 Au
-	59.1 Bu	55.6 Bu
66.0 Bg	82.0 Bg	62.8 Bg
73.7 Bg	113.2 Bg	84.0 Bg
68.7 Ag	126.9 Ag	95.8 Ag
108.4 Bg	140.6 Bg	114.8 Bg
-	129.9 Bu	119.5 Bu

Wraz z dalszym wzrostem kąta rozszczepienia cząsteczki zmieniają się proporcje pomiędzy głębokością tych trzech minimów.

Centralne minimum pogłębia się, zaś minima fazy niskotemperaturowej stają się coraz płytsze. Dla krytycznego kąta nieporządku wszystkie trzy minima są równej głębokości a bariera pomiędzy nimi jest znikoma rysunek (rys.17b). Mamy wtedy do czynienia z prawie dowolną reorientacją cząsteczek pomiędzy minimami. Jest to typowy przykład nieciągłego przejścia fazowego zwanego również przejściem pierwszego rodzaju.



Rysunek 18. Zależność energii swobodnej od temperatury dla kryształu N-TCNB.

Przy dalszym wzroście kąta nieporządku tendencja zmian głębokości minimów utrzymuje się stabilizując orientację fazy HT aż

do całkowitego zaniku bocznych minimów. Przy kącie nieporządku odpowiadającym minimum energetycznemu fazy HT mamy już do czynienia tylko z jednym, bardzo głębokim minimum fazy wysokotemperaturowej rysunek (rys.17c).

Korzystając z zaproponowanego wcześniej formalizmu przeprowadzono również obliczenia dynamiki fononowej zarówno bez stosowania modelu nieporządku jak i z jego zastosowaniem. Wyniki obliczeń, zestawione z danymi eksperymentalnymi przedstawia tabela (tab.6). Policzono, jak w przypadku A-TCNB, zależność energii swobodnej dla tego kryształu. Rezultaty tych obliczeń zaprezentowano na rysunku (rys.18).

Wykres energii swobodnej dla obu faz ma przebieg podobny do tego jaki otrzymano dla A-TCNB. Mniejsza różnica energii swobodnych w temperaturze $T = 0K$ sprawia jednak, że w przypadku tego kryształu krzywe energii swobodnych przecinają się w rozsądnej temperaturze. Temperatura ta choć różna od eksperymentalnej jest do zaakceptowania, biorąc pod uwagę prostotę modelu i poczynione założenia, o których mówiliśmy przy okazji A-TCNB. Rezultat ten w porównaniu z otrzymanym dla A-TCNB wskazuje na bardziej "czysty" charakter przemiany fazowej w N-TCNB jako przemiany typu porządek nieporządek w przeciwieństwie do złożonego charakteru przemiany fazowej w A-TCNB, dla którego uwzględnienie tylko efektów związanych z nieporządkiem dało nienajlepsze rezultaty.

8.4 Kryształy mieszane

Nadspodziewanie dobre wyniki, uzyskane przy modelowaniu nieporządku w prostych przypadkach, zachęciły do zastosowania tej

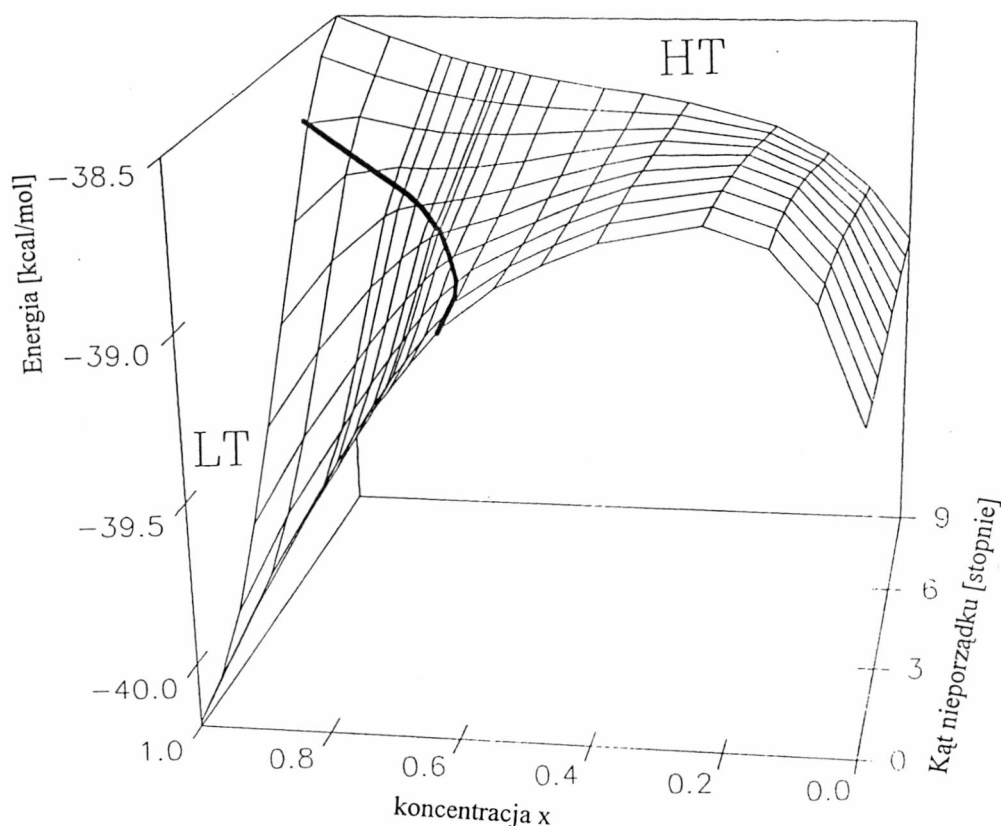
koncepcji w sytuacjach, gdzie nieporządek jest bardziej skomplikowany. Kryształ mieszany antracen - fenantren - czterocyjanobenzen (A-F-TCNB) jest przykładem, w którym mamy do czynienia z trzema rodzajami nieporządku⁷⁶. Pierwszym jest nieporządek orientacyjny w podsieci fenantrenu nazwany, przy okazji omawiania kryształu F-TCNB, statystyczno - statycznym. Drugi rodzaj nieporządku to nieporządek dynamiczny występujący w podsieci antracenu. Trzeci, to nieporządek substytucyjny, którego istota polega na zmiennym składzie w podsieci donora i zależy od koncentracji x . Istotnym rozszerzeniem przy modelowaniu nieporządku substytucyjnego jest wprowadzenie koncentracji, która sprawia, że obsadzenie dwóch stanów w wykorzystywanym formalizmie pseudospinowym nie jest równocenne.

Kryształ mieszany A-F-TCNB jest zbudowany podobnie jak trzy uprzednio omawiane związki i ma izomorficzną z nimi strukturę⁷⁵. Sztywna i analogicznie zbudowana sieć TCNB zawiera w swych wnękach cząsteczki bądź to antracenu bądź fenantrenu w średniej ilości x i $1-x$ odpowiednio.

Kryształy mieszane kompleksu A-F-TCNB są bardzo interesujące z punktu widzenia polimorfizmu. Jak to zaznaczono wcześniej kryształ A-TCNB wykazuje przemianę fazową, zaś kryształ F-TCNB nie. Musi więc istnieć pewna krytyczna koncentracja dla której przemiana fazowa w kryształach mieszanym zanika.

Stosując model nieporządku w tym kryształach budujemy na każdym węźle obsadzonym przez donor, supercząsteczkę⁷⁵, na zasadach opisanych uprzednio. Jest to w tym przypadku obiekt bardzo skomplikowany, gdyż zawiera dwie cząsteczki fenantrenu w

obu możliwych orientacjach ze współczynnikiem koncentracji $1-x$ oraz nieuporządkowaną cząsteczkę antracenu w dwóch orientacjach scharakteryzowanych kątem nieporządku jako parametrem ze współczynnikiem koncentracji x .



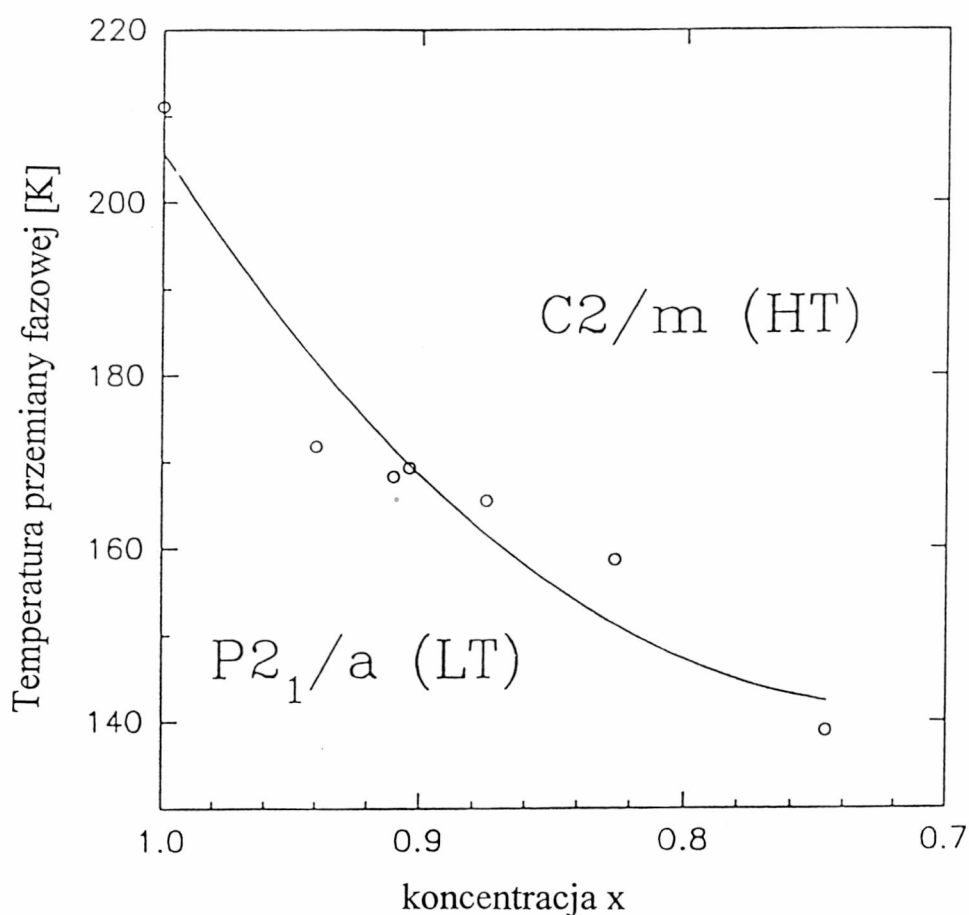
Rysunek 19. Zależność energii od kąta nieporządku i koncentracji x dla kryształu mieszanego A-F-TCNB.

Podobnie jak w poprzednich przypadkach taka supercząsteczka, choć skomplikowana sprawia, że każdy węzeł podsięci donora jest taki sam będąc węzłem średnim. Dla tak skonstruowanego kryształu przeprowadzono obliczenia statyki

minimalizując energię sieci w funkcji dwóch parametrów. Jednym z parametrów jest kąt nieporządku w podsieci antracenu drugim zaś koncentracja x. Obliczenia minimalizacji energii prowadzono wprowadzając jako wyjściową strukturę fazy niskotemperaturowej - LT tak jak w poprzednich przypadkach. Rezultaty tych obliczeń przedstawia rysunek (rys.19), na którym przestrzennie zaznaczono powierzchnię energii w funkcji koncentracji i kąta nieporządku. Linia ciągłą zaznaczono granicę występowania fazy niskotemperaturowej w tym kryształ. Z rysunku wynika, że w miarę wzrostu koncentracji fenantrenu, krytyczny kąt nieporządku, przy którym następuje spontaniczna zmiana symetrii kryształu na symetrię fazy HT, maleje. Dla czystego A-TCNB kąt ten wynosi około 7 stopni. Dla koncentracji przekraczającej 40% fenantrenu niezależnie od kąta nieporządku niższą energię otrzymuje się dla symetrii fazy LT. Oznacza to, że przy tych koncentracjach, z punktu widzenia energii, faza HT jest niestabilna. Wynik taki jest jakościowo zgodny z wynikiem eksperymentalnym w którym stwierdzono, iż przemiana fazowa w kryształ mieszanym zanika jeśli koncentracja fenantrenu przekracza 25%⁷⁷.

Niestabilność w czystym kryształ A-TCNB jest spowodowana orientacyjnym sprzężeniem antyferro wewnątrz podsieci antracenu, które preferuje niższą niż C₂/m (HT) symetrię, a zatem nieporządek. W miarę wprowadzania fenantrenu w węzły uprzednio obsadzone przez antracen sprzężenie to maleje a nieporządek zmienia charakter z dynamicznego na substytucyjny. Powoduje to obniżenie temperatury przemiany fazowej obserwowane eksperymentalnie (rys.20). Zależność temperatury przemiany od koncentracji może być

opisana przy użyciu koncepcji "ciśnienia chemicznego"⁷⁷. Sugeruje ona liniową zależność dla małej koncentracji fenantrenu, zmieniającą się w kwadratową dla większych, aż do krytycznego. Przy krytycznym stężeniu sprzężenie wewnątrz podsieci antracenu jest zbyt słabe by skompensować oddziaływanie w podsieci fenantrenu, preferującego symetrię fazy HT, co powoduje zaniknięcie przemiany fazowej.



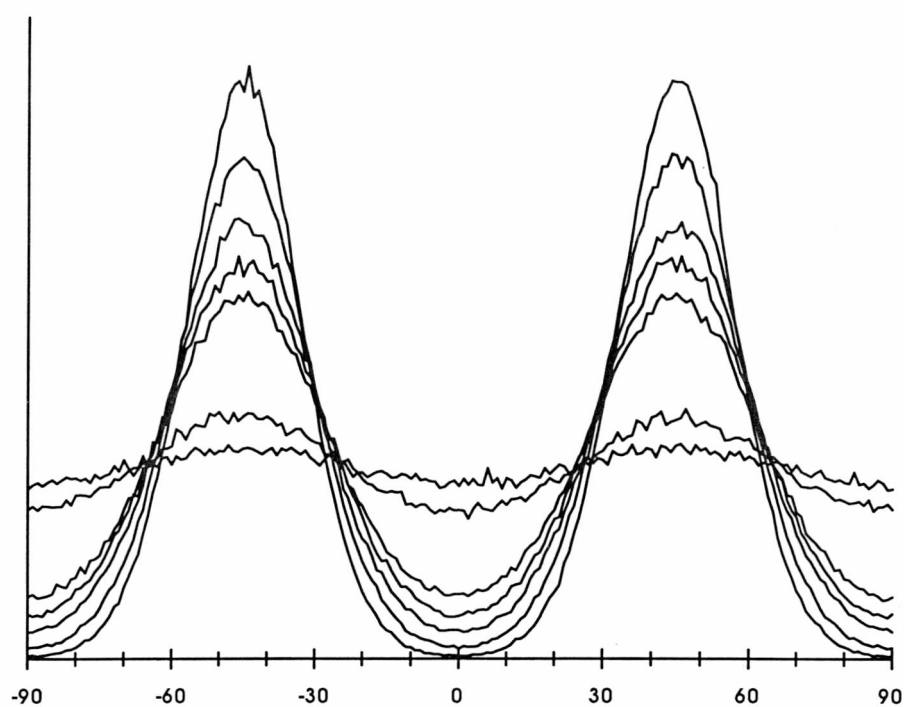
Rysunek 20. Wykres fazowy dla kryształu mieszanego A-F-TCNB⁷⁵.

Przy wyższych koncentracjach fenantrenu kryształ mieszany jest szkłem molekularnym ze średnią symetrią C2/m. Lokalne

naprężenia, spowodowane przez obecność statystycznie nieuporządkowanych cząsteczek fenantrenu odgrywa ważną rolę w tworzeniu szkielek krystalicznych i decyduje o średniej symetrii tego kryształu.

8.5 Symulacje Monte Carlo dla kryształu azotu

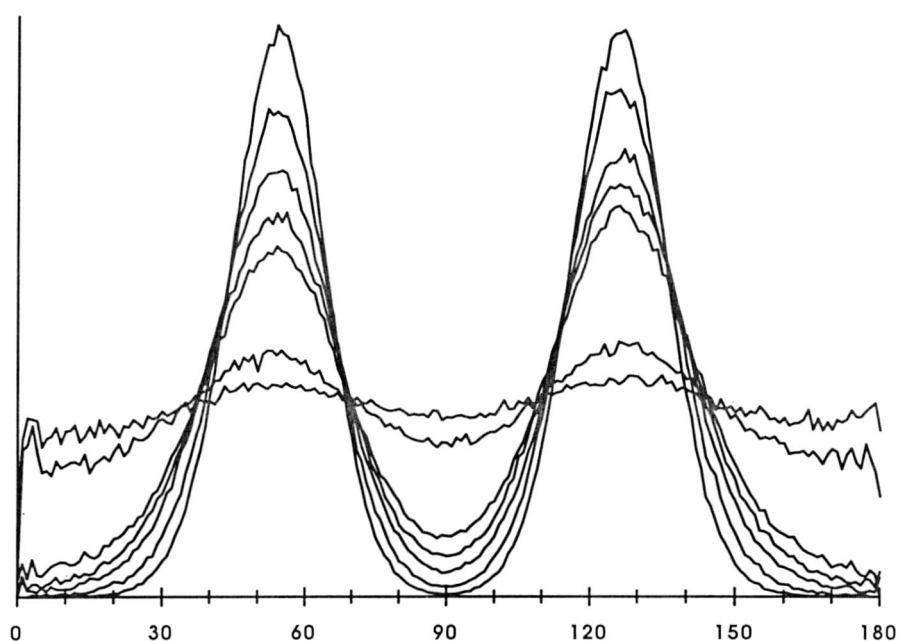
Przeprowadzono symulacje Monte Carlo dla fazy α i β azotu w siedmiu różnych temperaturach.



Rysunek 21. Rozkład orientacji cząsteczek azotu w funkcji kąta φ (faza regularna; temperatury 25, 30, 35, 38, 40, 42 i 50K).

Dla każdej temperatury wykonano pół miliona kroków dla ustabilizowanej struktury w danej temperaturze. W każdym kroku rejestrowano położenia i orientacje cząsteczek. Rozkład orientacji cząsteczek w zakresie dwóch kątów układu cylindrycznego φ i θ

prezentują rysunki (rys.21 i 22). Z obu rysunków wynika, że dla niskich temperatur struktura kryształu jest uporządkowana a orientacje cząsteczek są zgodne z danymi eksperymentalnymi⁷⁹. Wraz ze wzrostem temperatury rozkład orientacji staje się coraz bardziej płaski wskazując na wzrost stopnia nieuporządkowania.



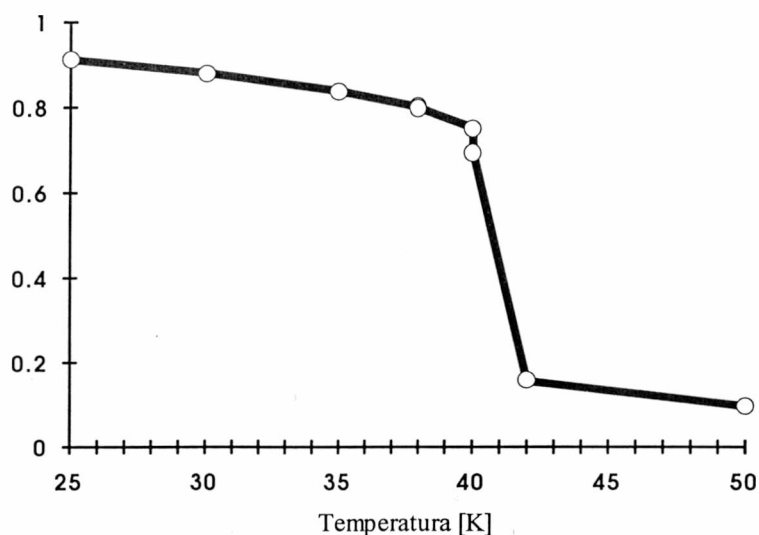
Rysunek 22. Rozkład orientacji cząsteczek azotu w funkcji kąta θ (faza regularna; temperatury 25, 30, 35, 38, 40, 42 i 50K).

W temperaturze 50K kryształ wykazuje cechy całkowitego nieuporządkowania; prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki jest praktycznie takie samo dla każdej orientacji.

Do opisu stopnia uporządkowania stosuje się parametr porządku⁸⁰. Skonstruowano taki parametr, który jest miarą odstępstwa struktury w danej temperaturze od perfekcyjnej, regularnej. Parametr ten ma postać:

$$P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sin(2 \cdot \varphi_i) \cdot \cos[2 \cdot (\theta_i - \theta_0)] \quad (53)$$

gdzie φ_i i θ_i są kątami orientacji i-tej cząsteczki w układzie biegunowym, θ_0 - kątem orientacji pierwszej podsieci a N jest liczbą wykonanych kroków Monte Carlo. Dla struktury idealnej parametr P jest równy 1, gdyż dla każdej z czterech cząsteczek w komórce elementarnej wartość iloczynu funkcji trygonometrycznych pod znakiem sumy jest równa 1. W idealnej strukturze regularnej cztery podsieci mają orientacje $\varphi_i = 45$ lub $\varphi_i = -135$ i $\theta_i = \theta_0$ lub $\theta_i = \theta_0 + 180$.

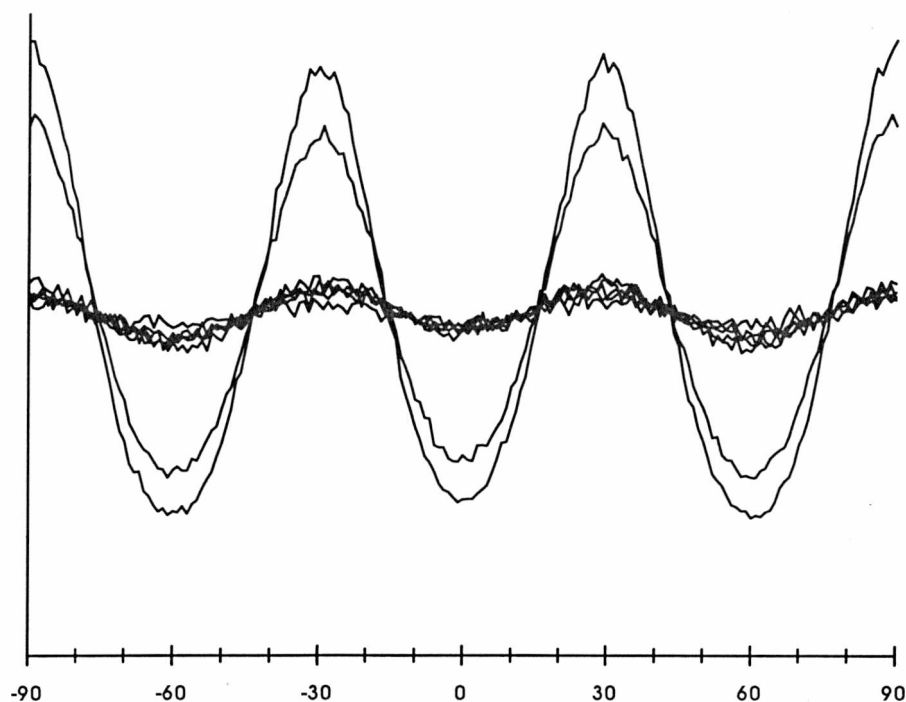


Rysunek 23. Zależność parametru porządku od temperatury (faza regularna).

Wraz z rosnącym odstępstwem od idealnej struktury tak skonstruowany parametr porządku maleje. Wykres zależności parametru porządku od temperatury dla fazy α azotu przedstawiono na rysunku (rys.23). Z rysunku widać, że struktura uporządkowana w

niskiej temperaturze staje się całkowicie nieuporządkowana w wysokiej temperaturze (parametr porządku bliski jest zeru).

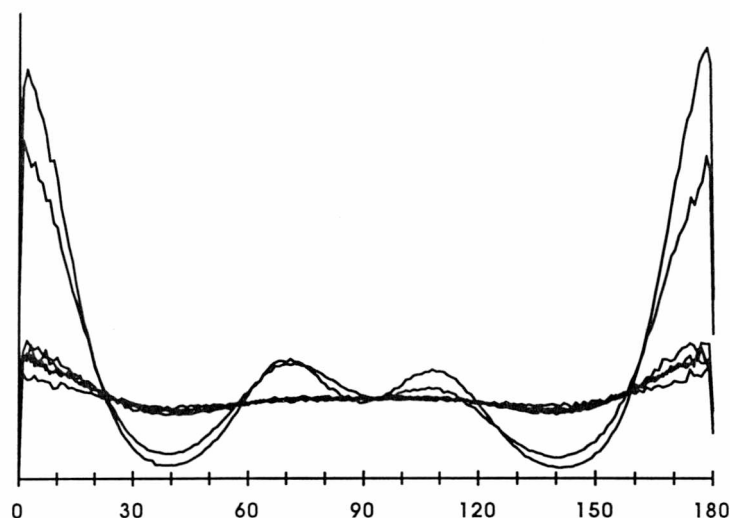
Przedstawione wyniki obliczeń, wskazują na dobrą zgodność przeprowadzonego modelowania z eksperymentem. Jest jednak pewna niezgodność jeśli chodzi o symetrię. Faza β jest fazą nieuporządkowaną, heksagonalną natomiast z obliczeń wynika, że faza jest nieuporządkowana ale ciągle regularna - wykres prawdopodobieństwa wykazuje ciągle słabe maksimum dla orientacji zgodnej z fazą α nawet przy temperaturze 50K.



Rysunek 24. Liczba cząsteczek azotu w funkcji kąta ϕ (faza heksagonalna; temperatury 25, 30, 35, 38, 40, 42 i 50K).

Aby uzupełnić modelowanie tej przemiany fazowej, przeprowadzono dodatkowe symulacje Monte Carlo dla fazy heksagonalnej, nieuporządkowanej w funkcji temperatury. Tak jak w

przypadku fazy regularnej wykonano obliczenia dla szeregu temperatur, poczynając od 50K, aż do 25K. Wyniki rozkładu orientacji dla obu kątów, analogicznie jak dla fazy regularnej prezentują rysunki (rys.24 i 25). Z rysunków tych wynika, że całkowicie nieuporządkowana struktura staje się uporządkowana w niskich temperaturach. Widoczny jest efekt "przechłodzenia" fazy nieuporządkowanej polegający na tym, że temperatura przy której następuje uporządkowanie jest niższa niż temperatura, w której faza regularna (α) staje się nieuporządkowana.

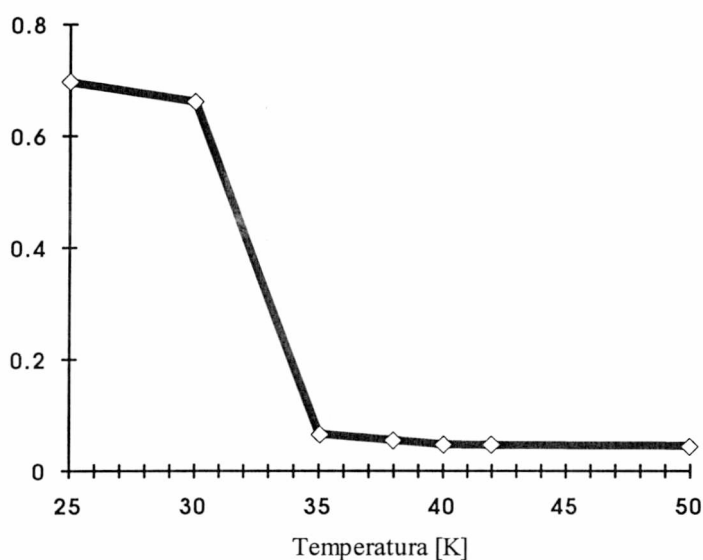


Rysunek 28. Liczba cząsteczek azotu w funkcji kąta θ (faza heksagonalna; temperatury 25, 30, 35, 38, 40, 42 i 50K).

Podobnie jak uprzednio, zbudowano parametr porządku, który teraz ma postać:

$$P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos[2 \cdot (\varphi_i - \varphi_0)] \quad (54)$$

Należy zaznaczyć, że kąt orientacji φ_i jest kątem orientacji cząsteczki i-tej po zrzutowaniu jej na pierwszą podsieć zgodnie z operacjami symetrii. Zależność tego parametru od temperatury przedstawiono na rysunku (rys.26).



Rysunek 26. Zależność parametru porządku od temperatury (faza heksagonalna).

Należy zaznaczyć, że choć w wyniku obniżenia temperatury otrzymaliśmy fazę uporządkowaną to ma ona symetrię fazy heksagonalnej. Na obecnym etapie nie można rozstrzygnąć, która struktura w danej temperaturze jest stabilna a która metastabilna. Istnieje potrzeba policzenia zależności energii swobodnych obu faz od temperatury co wymaga wykonania dalszych obliczeń. Prace nad tym problemem są kontynuowane.

9. Podsumowanie

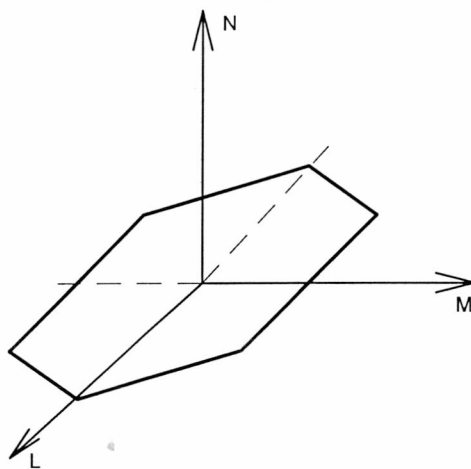
Przedstawiony w pracy sposób podejścia do kryształów charakteryzujących się nieporządkiem daje możliwość lepszego zrozumienia ich natury. Zilustrowane przykładami modelowanie w oparciu o model pseudospinowy wykazuje na dobrą zgodność jakościową z eksperymentem. Pozwala również na poznanie charakteru przemian fazowych w prezentowanych układach. Proponowany sposób modelowania jest cennym narzędziem wspomagającym dla eksperymentatorów wówczas, gdy istnieją wątpliwości w interpretacji wyników eksperymentalnych. Oczywiście jest, że ilościowa zgodność modelowanych wielkości z eksperymentalnymi zależy od jakości modelu oddziaływań. Gdy model oddziaływań dobrze odtwarza energię realnego kryształu wówczas zgodność ilościowa z eksperymentem jest dobra. Pokazano na przykładzie A-TCNB jak istotne jest prawidłowe odtworzenie lokalnego potencjału i jego anharmoniczności. Właśnie w przypadku tego kryształu, który wydawał się modelowym do opisu nieporządku orientacyjnego i był od dawna studiowany zarówno teoretycznie jak i eksperymentalnie, istotną przeszkodą w uzyskaniu prawidłowych oszacowań jest bardzo słaba anharmoniczność potencjału lokalnego co jest cechą modelu oddziaływań. Przedstawiona idea modelowania nieporządku jest prosta i charakteryzuje się jasną interpretacją fizyczną użytych parametrów. Koncepcja supercząsteczki, zgodna z obrazem eksperymentalnym, pozwala traktować kryształ jako uporządkowany na poziomie mikroskopowym. Zastąpiono przy tym statystycznie nieuporządkowany węzeł przez wynikającą z

eksperymentu średnią statystyczną węzła. Takie modelowanie daje dobre rezultaty nawet dla złożonych układów molekularnych takich jak kryształy mieszane. Zalety powyższego modelowania widać w układach, w których mamy do czynienia z nieporządkiem opisanym małą liczbą stanów orientacyjnych (rotacyjnych). W przypadkach, gdy nieporządek charakteryzuje się dużą liczbą takich stanów należy stosować symulacje na przykład typu Monte Carlo. Zaletą metod symulacyjnych jest generowanie mikroskopowych stanów układu, które są bliskie kryształowi rzeczywistemu. Sumując, proponowana koncepcja modelowania nieporządku w oparciu o ideę pseudospinu jest prostym i wygodnym narzędziem poznawczym w kryształach, które z jednej strony nie mogą być traktowane jako całkowicie uporządkowane, z drugiej zaś, ze względu na duże cząsteczki i skomplikowane modele oddziaływań, są zbyt wymagające dla zaawansowanych metod symulacyjnych.

10. Uzupełnienia

10.1 Definicja układów współrzędnych.

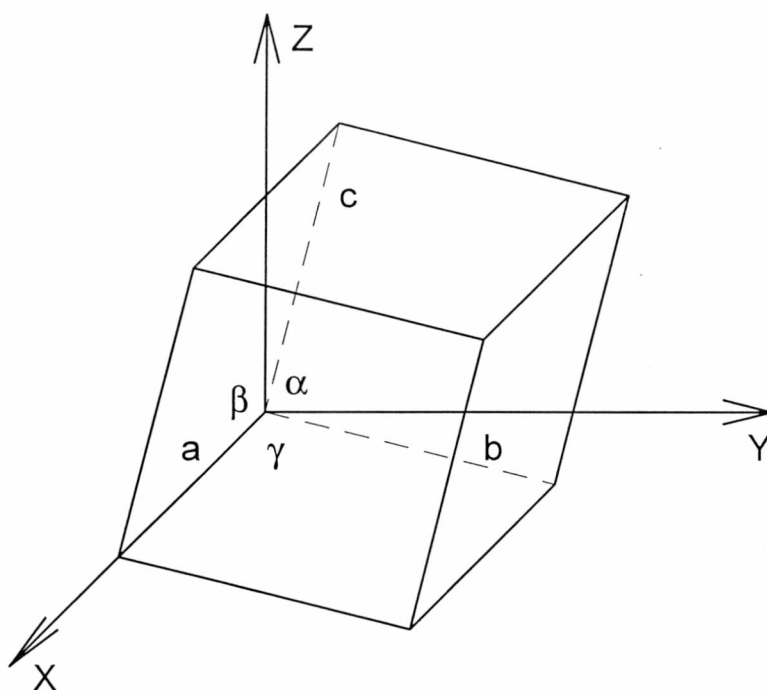
W kryształach molekularnych mamy zwykle do czynienia z kilkoma kategoriami organizacji przestrzennej, które zależą od natury oddziaływań międzyatomowych. Atomy są pogrupowane w cząsteczki, które traktuje się często jako obiekty sztywne, gdy oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe są znacznie silniejsze od międzycząsteczkowych. Jest to pierwszy stopień zorganizowania. Z uwagi na fakt sztywności cząsteczki wygodnie jest określać położenia wchodzących w jej skład atomów w układzie współrzędnych związanym z jej środkiem ciężkości. Osie takiego układu, nazwijmy go LMN, są wyznaczone przez osie główne



Rysunek 1. Definicja układu współrzędnych LMN, związanego z momentami bezwładności cząsteczki.

momentu bezwładności cząsteczki: oś L zgodnie z kierunkiem

najmniejszego momentu bezwładności, oś N w kierunku największego (rys. 1). Innym stopniem organizacji w kryształach jest rozkład przestrzenny cząsteczek w komórce prymitywnej, która stanowi również kategorię umowną i określa najmniejszą niepowtarzalną objętość kryształu, z której poprzez operacje translacji można zbudować cały kryształ. Położenia środków ciężkości i orientacje cząsteczek określa się zwyczajowo w układzie krystalograficznym abc



Rysunek 2. Definicja krystalograficznego (abc) i zortogonalizowanego (XYZ) układu współrzędnych.

(rys. 2) lub zortogonalizowanym prostokątnym układzie współrzędnych XYZ. Układ krystalograficzny definiuje się tak, aby jego osie były zgodne z kierunkami trzech periodów charakteryzujących komórkę elementarną kryształu a kąty pomiędzy osiami tego układu odpowiadały kątom pomiędzy krawędziami

komórki elementarnej. Ponadto przyjmuje się w układzie krystalograficznym znormalizowanie jednostek na jego osiach do długości odpowiadających im periodów. Układ XYZ jest przetransformowanym układem krystalograficznym, w którym osie są wzajemnie prostopadłe a jednostki na wszystkich osiach są wyrażane w typowych jednostkach długości. Jeżeli współrzędne atomu p_a , p_b , p_c (odpowiednie współrzędne ułamkowe wzdłuż periodów a , b , c) oznaczmy przez wektor $\underline{p}_{abc}$, a kąty pomiędzy osiami b i c , a i c , a i b odpowiednio przez α , β , γ to operacja transformacji z tego układu do układu współrzędnych prostokątnych będzie miała następującą postać⁸⁰:

$$\underline{p}_{XYZ} = \underline{ROT} \cdot \underline{p}_{abc}$$

gdzie

$$\underline{ROT} = \begin{pmatrix} a & b \cdot \cos \gamma & c \cdot \cos \beta \\ 0 & b \cdot \sin \gamma & c \cdot \xi \\ 0 & 0 & c \cdot \sqrt{\sin^2 \beta - \xi^2} \end{pmatrix}$$

$$\xi = \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma}{\sin \gamma}$$

Wybór układu XYZ nie jest jednoznaczny choć w niektórych przypadkach istnieją reguły na sposób ortogonalizacji. W układzie jednoskośnym, w którym tylko jeden kąt pomiędzy osiami a i c jest różny od prostego ortogonalizuje się oś a lub c . W takim układzie krystalograficznym operacja transformacji do układu współrzędnych

prostokątnych będzie miała następującą postać:

$$p_x = p_a \cdot a + p_c \cdot c \cdot \sin(\beta),$$

$$p_y = p_b \cdot b,$$

$$p_z = p_c \cdot c \cdot \cos(\beta),$$

przy ortogonalizacji osi c lub

$$p_x = p_a \cdot a \cdot \cos(\beta),$$

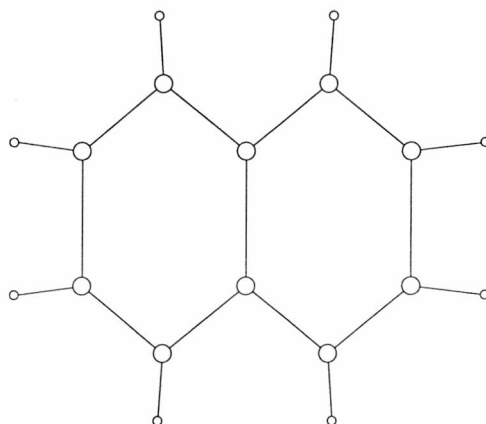
$$p_y = p_b \cdot b,$$

$$p_z = p_c \cdot c + p_a \cdot a \cdot \sin(\beta)$$

przy ortogonalizacji osi a. Ortogonalny układ współrzędnych, choć z fizycznego punktu widzenia mniej uzasadniony, bowiem krystalograficzny wygodnie opisuje położenia cząsteczek w jego węzłach, jest jednak przydatny w szczególności do liczenia odległości między atomami różnych cząsteczek.

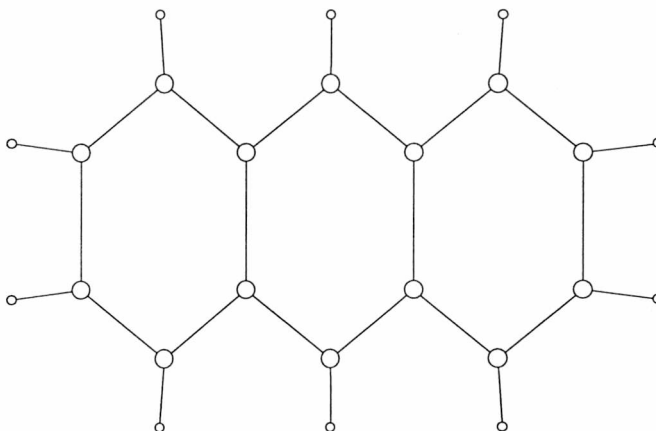
10.2 Struktury związków cytowanych w pracy.

Poniżej zamieszczono schematyczne struktury związków tworzących kryształy, w których modelowano nieporządek orientacyjny (antracenu, naftalenu, fenantrenu i czterocyjanobenzenu).



Rysunek 3. Struktura cząsteczki naftalenu (N)

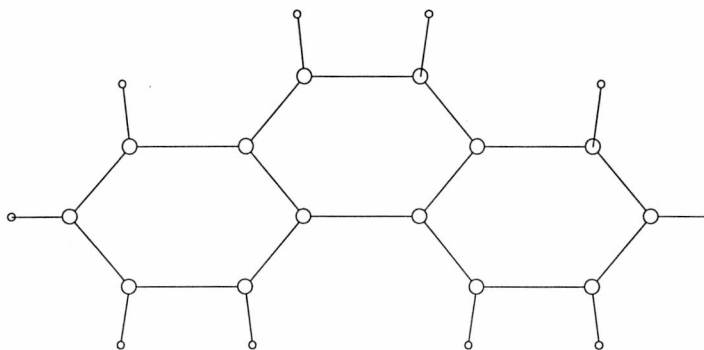
Cząsteczkę naftalenu o wzorze chemicznym $C_{10}H_8$ tworzą dwa pierścienie aromatyczne (rys. 3).



Rysunek 4. Struktura cząsteczki antracenu (A)

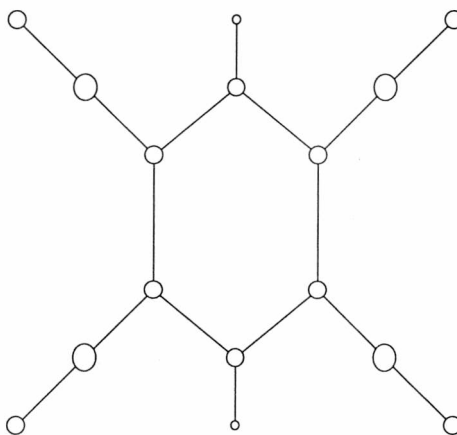
Cząsteczka antracenu jest następnym z kolei węglowodorem o

wzorze chemicznym $C_{14}H_{10}$ i składa się z trzech pierścieni (rys. 4).



Rysunek 5. Struktura cząsteczki fenantrenu (F)

Fenantren, którego wzór chemiczny jest taki sam jak antracenu też składa się z trzech pierścieni ale inaczej połączonych jak przedstawiono to na rysunku 5. Rysunek 6 przedstawia cząsteczkę

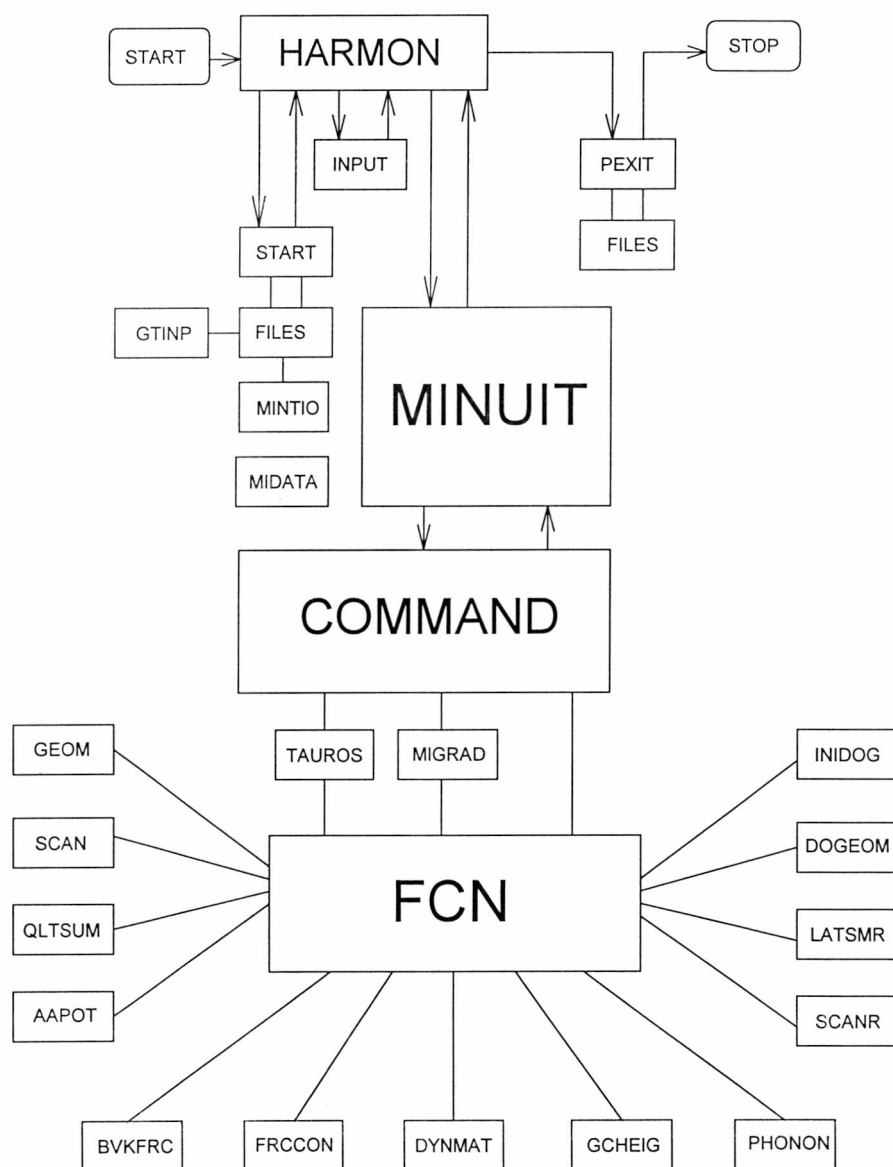


Rysunek 6. Struktura cząsteczki czterocyjanobenzenu (TCNB)

czterocyjanobenzenu ($C_6H_2(CN)_4$)

10.3 Schemat blokowy programu

Program HARMON jest pakietem podprogramów napisanych w fortranie. Składa się z dwóch części.



Rysunek 7. Schemat blokowy programu HARMON.

Pierszą część stanowią podprogramy zgrupowane w pakiecie CERN⁹

służące do minimalizacji struktury kryształu. Druga część to modyfikacja oryginalnego programu napisanego przez T. Lutego i A. van der Avoirda do obliczania dynamiki kryształów w przybliżeniu harmonicznym. Modyfikacja dokonana przez autora pracy polegała na dostosowaniu programów do modelowania nieporządku. Część podprogramów uległa przy tym zmianie (np. ROTAT, MITENS, MINV, ORTHOG, FRCCON), niektóre są zupełnie nowe (np. SCANR, LATSMR, DOGEOM, INITDOG, PRTDOG).

Idea programu polega na tym, że zbiór danych zawiera oprócz danych liczbowych przepis na działanie programu w konkretnym przebiegu np. jak ma przebiegać minimalizacja, jak liczyć dynamikę, czy i jak uwzględniać ładunki elektrostatyczne. Funkcje te są kontrolowane przez wywołania podprogramu sterującego (FCN). Opis parametrów tego podprogramu przedstawiono na poniższym wydruku:

C FCN CALLS:

<i>C</i>	<i>1. INPUT DATA</i>
<i>C</i>	<i>2. CALCULATE LATTICE ENERGY</i>
<i>C</i>	<i>3. NOT IMPLEMENTED</i>
<i>C</i>	<i>4. CALCULATE LATTICE ENERGY (AS 2.)</i>
<i>C</i>	<i>6. N. M. LATTICE DYNAMICS CALCULATION</i>
<i>C</i>	<i>N CONTROLS FORCE CONSTANTS PROCESSING</i>
<i>C</i>	<i>NEGATIVE N TURNS OFF PRINTING OF FRC'S</i>
<i>C</i>	<i>6. 0. CALCULATE FORCE CONSTANTS</i>
<i>C</i>	<i>6. 1. AS 0. AND WRITE FORCE CONSTANTS TO FILE</i>
<i>C</i>	<i>in binary format</i>
<i>C</i>	<i>6. 3. AS 0. AND WRITE FORCE CONSTANTS TO FILE</i>
<i>C</i>	<i>in ASCII format</i>
<i>C</i>	<i>6. 2. READ FORCE CONSTANTS FROM FILE</i>
<i>C</i>	<i>in binary format</i>

```

C          6. 4. READ FORCE CONSTANTS FROM FILE
C
C                      in ASCII format
C      M CONTROLS PHONON CALCULATION
C          6. N. 1. DO STANDARD OLD PHONON CALCULATION
C          6. N. 2. CALCULATE PHONON DENSITY OF STATES FUNCTION
C          6. N. 3. PREPARE DATA FOR ELASTIC CONSTANT CALCULATION
C                      (NOT IMPLEMENTED)
C          7. PRINT PARTITIONING OF THE LATTICE ENERGY
C          8. N. PRINTS MOLECULAR AND ATOM COORDINATES,
C      N IS NO. OF MOLECULES TO PRINT
C          9. N. PUNCH THE FRACTIONAL ATOM COORDINATES OF
MOLECULE N
C      ON UNIT 11
C          10. N. X1. X2. XD. SCAN A PARAMETER FROM X1 TO X2 BY XD
C          11. M. N. X1. X2. XD. SCAN ROTATION ANGLE N=1,2,3 OF MOLECULE M
C          12. ivar imol nat mir      Enable disordered molecule model
C                      |      |      | 1. reflect in y
C                      |      |      | 2. reflect in y and x
C                      |      |      no. of atoms in non-disordered molecule
C                      |      molecule type (coordinate set no.)
C                      no. of external Minuit variable
C          14. Turn on logging of fcn 2. and 4. function calls on unit 14
C          15. Turn on Ewald summation

```

Poniżej zamieszczono spis nazw ważniejszych podprogramów z krótkim ich opisem:

INPUT - czyta dane wyjściowe

INPPOT - czyta dane dotyczące potencjału

GEOM - oblicza położenia i orientacje cząsteczek i atomów

SCAN - oblicza potencjały jednocząstkowe

QLTSUM - sumuje energię kryształu

AAPOT - funkcja, która wylicza energię pary atomów

BVKFRC - oblicza stałą siłową pary atomów
FRCCON - oblicza stałe siłowe
DYNMAT - oblicza macierz dynamiczną
GCHEIG - oblicza wektory i wartości własne macierzy
PHONON - oblicza częstotliwości drgań fononowych dla
zadanego wektora falowego
FILES - obsługuje współpracę ze zbiorami danych i wyników
SCANR - oblicza minimalizację w funkcji kąta nieporządku
LATSMR - oblicza energię sieci krystalicznej przy
modelowaniu nieporządku
DOGEOM - nowy GEOM dla modelowania nieporządku
INIDOG - inicjuje modelowanie nieporządku

Spis literatury:

-
- ¹ - C.R.A. Catlow, S.C. Parker, M.P. Allen, "Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London (1990)
 - ² - A.J. Stone, R.J.A. Tough, Chem. Phys. Letts., **110**, 123 (1984)
 - ³ - A.D. Buckingham, Adv. Chem. Phys., **12**, 107 (1967)
 - ⁴ - E.A. Mason, L. Monchick, Adv. Chem. Phys., **12**, 329 (1967)
 - ⁵ - A.J. Pertsin, A.I. Kitajgorodski, "Springer Series in Chemical Physics", **43** (1987)
 - ⁶ - T.L. Starr, D.E. Williams, Acta Cryst., **33**, 771 (1977)
 - ⁷ - J.C.A. Boeyens, D.C. Levendis, J. Chem. Phys., **80**, 2681 (1984)
 - ⁸ - A.J. Kitajgorodski, "Kryształy molekularne", PWN (1976)
 - ⁹ - F.E. James, M. Roos, Program MINUIT (D506), CERN Computer Center Library.
 - ¹⁰ - W. Cochran, G.S. Pawley, Proc. Roy. Soc., **A280**, 1 (1964)
 - ¹¹ - M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattice", Oxford University Press, 1954
 - ¹² - T. Yildirim, A.B. Harris, Phys. Rev., **B46**, 7878 (1992)
 - ¹³ - H. Hahn, W. Biern, Phys. Stat. Solidi, **3**, 1911 (1963)
 - ¹⁴ - G. Venkataraman, C. Sahni, Rev. of Mod. Phys., **42**, 409 (1970)
 - ¹⁵ - N. Neto, R. Righini, S. Califano, S.H. Walamsley, Chem. Phys., **29**, 167 (1978)
 - ¹⁶ - G. S. Pawley, Phys. Stat. Solidi, **20**, 347 (1967)
 - ¹⁷ - D.A. Oliver, S.H. Walamsley, Mol. Phys., **15**, 141 (1968)
 - ¹⁸ - T. Schneider, G. Srinivasan, C.P. Enz, Phys. Rev. A, **5**, 1528 (1972)
 - ¹⁹ - J.C. Raich, H. Yasuda, E.R. Bernstein, J. Chem. Phys., **78**, 6209 (1983)
 - ²⁰ - J. Naudts, Z. Phys., **B52**, 231 (1983)
 - ²¹ - H. Yasuda, J.C. Raich, Mol. Phys., **47**, 647 (1982)
 - ²² - W.C. Kerr, A.R. Bishop, Phys. Rev., **B34**, 6295 (1986)
 - ²³ - R. J. Elliott "The Pseudo-spin Formalism for Displacive Transitions", "Structural Phase Transitions and Soft Modes", Universitetsforlaget, Oslo (1971)
 - ²⁴ - H. Thomas, "Structural Phase Transitions and Soft Modes", Universitetsforlaget, Oslo (1971)
 - ²⁵ - H. Thomas, IEEE Trans., Magnetics MAG-5, 874 (1969)

-
- ²⁶ - M.P. Allen, D.J. Tildesby, "Computer Simulations at Liquids", Clarendon Press, Oxford (1987)
- ²⁷ - J.M. Haile, "Molecular Dynamics Simulations", John Wiley and Son inc., New York (1992)
- ²⁸ - D.W. Heermann, "Computer Simulation Methods", Springer, New York (1986)
- ²⁹ - N. Metropolis, A.W. Rosenblath, M.N. Rosenblath, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953)
- ³⁰ - B. Kuchta, R.D. Etters, Phys. Rev., **B45**, 5072 (1992)
- ³¹ - S. Kumar, M. Roth, B. Kuchta, R.D. Etters, J. Chem. Phys., **95**, 3744 (1992)
- ³² - B. Kuchta, R.D. Etters, R. LeSar, J. Chem. Phys., **97**, 5662 (1992)
- ³³ - R.D. Etters, B. Kuchta, J. Belak, Phys. Rev. Lett., **70**, 826 (1993)
- ³⁴ - B. Kuchta, R.D. Etters, J. Comp. Phys., **108**, (1993)
- ³⁵ - B. Kuchta, R.D. Etters, Phys. Rev., **B47**, 14691 (1993)
- ³⁶ - T.G. Gibbons, M.L. Klein, J. Chem. Phys., **60**, 112 (1974)
- ³⁷ - S. Kumakura, F. Iwasaki, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jap., **40**, 1826 (1967)
- ³⁸ - T. Luty, B. Kuchta, R.D. Etters, J. Chem. Phys., **93**, 5935 (1990)
- ³⁹ - Y. Yamada, M. Mori, Y. Noda, J. Phys. Soc. Jap., **32**, 1565 (1972)
- ⁴⁰ - Y. Yamada, H. Takatera, D.L Huber, J. Phys. Soc. Jap., **36**, 641 (1974)
- ⁴¹ - P.G. de Gennes, Solid State Comm., **1**, 132 (1963)
- ⁴² - R. Blinc, B. Zeks, "Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics", American Elsevier Publishing Co. - New York, (1974)
- ⁴³ - K-H. Brose, T. Luty, C.J. Eckhard, J. Chem. Phys., **93**, 2016 (1990)
- ⁴⁴ - H. Tsuhiya, F. Marumoto, Y. Saito, Acta Cryst., **B28**, 1935 (1972)
- ⁴⁵ - J. Stezowski, J. Chem. Phys., **73**, 1935 (1972)
- ⁴⁶ - J. Lefebvre, G. Odou, M. Muller, A. Mierzejewski, T. Luty, Acta Cryst., **B45**, 323 (1989).
- ⁴⁷ - U. Shmueli, I. Goldberg, Acta Cryst., **B30**, 573 (1974)
- ⁴⁸ - J.D. Wright, K. Yakushi, H. Kuroda, Acta Cryst., **B34**, 1934 (1978)
- ⁴⁹ - T. Luty, ODIS Newslett., **6**, 27 (1988)
- ⁵⁰ - T. Luty, B. Kuchta, J. Chem. Phys., **85**, 4032 (1986).

-
- ⁵¹ - R.L. Mills, B. Olinger, D.T. Cromer, J. Chem. Phys., **84**, 2837 (1986)
- ⁵² - R.L. Mills, B. Olinger, D.T. Cromer, J. Chem. Phys., **85**, 2837 (1986)
- ⁵³ - W.L. Vos, J.A. Schouten, J. Chem. Phys., **91**, 6302 (1989)
- ⁵⁴ - D.T. Cronen, R.L. Mills, D. Schiferl, L.A. Schwalbe, Acta Cryst., **B37**, 8 (1981)
- ⁵⁵ - K. Kobashi, A.A. Helmy, R.D. Etters, I.L. Spain, Phys. Rev., **B26**, 5986 (1982)
- ⁵⁶ - R.H. Tipping, Phys. Rev., **39**, 2522 (1989)
- ⁵⁷ - W.F. Giague, J.O. Clayton, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4875 (1933)
- ⁵⁸ - L. Vergard, Z. Physik, **88**, 240 (1934)
- ⁵⁹ - B.M. Powell, G. Dolling, H.F. Nieman, J. Chem. Phys., **79**, 982 (1983)
- ⁶⁰ - C.A. Swenson, J. Chem. Phys., **23**, 1963 (1955)
- ⁶¹ - A.F. Schuch, R.L. Mills, J. Chem. Phys., **52**, 6000 (1970)
- ⁶² - E.M. Horl, L. Marton, Acta Cryst., **14**, 11 (1961)
- ⁶³ - K. Rohleder, K-H. Brose, T. Luty, 2eme "Meeting on Disorder in Molecular Solids", Garchy, France (1991)
- ⁶⁴ - K. Rohleder, T. Luty, B. Kuchta, J. Chem. Phys., **100**, 1573 (1994)
- ⁶⁵ - S. Stamenkovic, N.M. Plakida, V.L. Aksienov, T. Siklos, "The Unified Theory of Ferroelectric Phase Transitions",
- ⁶⁶ - J. Lipiński, Int. J. Quantum Chem., **107**, 117 (1985)
- ⁶⁷ - A. Mierzejewski, C. Ecolivet, G.S. Pawley, T. Luty, A. Girard, M.H. Lemee, Solid State Comm., **65**, 431 (1988)
- ⁶⁸ - P. Bourges, M.H. Lemee-Cailleau, P. Launois, F. Moussa, H. Cailleau, C. Ecolivet, A. Mierzejewski, Ferroelectrics, **109**, 69 (1990)
- ⁶⁹ - C. Ecolivet, M.H. Lemee, Y. Delugeard, A. Girard, M. Bertault, A. Colet, A. Mierzejewski, "Proceedings of ERPOS-V International Conference", Szklarska Poręba (1987)
- ⁷⁰ - T. Luty, K. Rohleder, A. Mierzejewski, K-H. Brose, Ferroelectrics, **79**, 47 (1988)
- ⁷¹ - K. Czarniecka, J.M. Janik, J.A. Janik, J. Krawczyk, I. Natkaniec, J. Wąsicki, R. Kowal, K. Pigoń, K. Otnes, J. Chem. Phys., **85**, 7289 (1986)
- ⁷² - T. Luty, J. Lefebvre, J. Chem. Phys., **90**, 7346 (1989)
- ⁷³ - P. Bourges, Thesis, University of Rennes, (1990)
- ⁷⁴ - A. Mierzejewski, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **229**, 63 (1993)

-
- ⁷⁵ - K. Rohleder, T. Luty, K.-H. Brose, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **229**, 59 (1993)
- ⁷⁶ - J. Lefebvre, K. Rohleder, A. Mierzejewski, T. Luty, J. Chem. Phys., (w druku)
- ⁷⁷ - T. Luty, R. Fouret, J. Chem. Phys., **90**, 5696 (1989)
- ⁷⁸ - J.K. Kjems, G. Dolling, Phys. Rev., **11**, 1639 (1975)
- ⁷⁹ - L.D. Landau, E.M. Lifshits, "Statistical Physics", Addison-Wesley, Reading, MA, 1958
- ⁸⁰ - H. Goldstein, "Classical Mechanics", Addison-Wesley, Reading, MA, 1953

Modelling of disorder in molecular crystals

The dissertation presents a simple model to mimic orientational disorder in molecular solids. The model is based on the concept of split molecule, an object which is a superposition of two molecules in orientation which are supposed to mimic orientational distribution. The split molecule is characterized by a disorder angle, an extra degree of freedom which labels disorder states and allows to calculate free energy of the crystal. The model is simple for applications illustrated by numerical calculations for two-component (1:1) organic charge-transfer crystals. In the family of crystals with TCNB molecules, the following ones form a rigid network for donors and different orientational disorder: dynamical A-TCNB, static N-TCNB, and statistical P-TCNB. Results of disorder modelling are in good agreement with structural and Raman experiments. Dissertation presents also results of the Monte Carlo simulations for the nitrogen crystal and the α - β phase transitions modelling as an example of quasi-continuous distribution of orientations.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	* N *									
	Rozpocz. pr.	Zakończ. pr.	Opubl. pr.		Instytut		Nr tematu.			
	Nr zlecenia.	Nr archiwalny								
		I.3.0 / P - 0.0.1 / 9.4 *								
	Symbol UKD.									

Opis bibliograficzny.

Rohleder Krzysztof
Modelowanie nieporządku w kryształach
molekularnych.
Raporty Inst.Chem.Fiz.PWroc. 1994
Ser. PRE nr 1
90 s. 33 rys. 5 tabl. bibliogr. 80 poz.
Rozprawa doktorska
Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii
Fizycznej i Teoretycznej, Wrocław
Promotor: dr hab. Bogdan Kuchta

Charakter pracy:
Materiały odpłatne:

Rozpowszechnianie:



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

2865134/1

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
MAGAZYN
KOWALEAnaliza dokumentacyjna
<D>

Praca prezentuje koncepcję modelowania nieporządku orientacyjnego, bazującą na pojęciu pseudospinu. Uśrednienie węzła sieci pozwala traktować kryształ jak uporządkowany przez wprowadzenie pojęcia supercząsteczki. Jest ona złożeniem orientacyjnie niezrównoważonych cząsteczek nieuporządkowanych. Wprowadzony kąt nieporządku jest dodatkowym stopniem swobody, pozwalającym modelować orientacyjną przemianę fazową. Pokazano na przykładach kompleksów A-, N- i Ph-TCNB i kryształów mieszanych przydatność metody. Wyniki modelowania wykazują dobrą zgodność z doświadczeniem. Zaprezentowano również wyniki modelowania nieporządku przy użyciu metody Monte Carlo dla kryształu azotu.

Imię i Nazwisko autora analizy

Krzysztof Rohleder

Słowa kluczowe

<S nieporządek orientacyjny, kryształ CT, energia swobodna, model pseudospinowy, dynamika fononowa, metoda Monte Carlo, kryształ azotu

**0480*00*

<A.....*B.....*C.....*D.....

*E.....*F.....*G.....*H.....

Tylko PRL	CINTE	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań	Potwierdzenie przyjęcia poprawki	Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji
Wpisać TAK lub NIE						